

RONEI EZEQUIEL DA PAIXÃO

**AVALIAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DO GRAU DE MATURIDADE  
DO COMPOSTO DE RESÍDUOS DE PODAS E LODO DE ESGOTO  
INDUSTRIAL EM ESCALA DE LABORATÓRIO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

CURITIBA

2003

TERMO DE APROVAÇÃO

**AVALIAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DO GRAU DE MATURIDADE  
DO COMPOSTO DE RESÍDUOS DE PODAS E LODO DE ESGOTO E  
INDUSTRIAL EM ESCALA DE LABORATÓRIO**

por

**RONEI EZEQUIEL DA PAIXÃO**

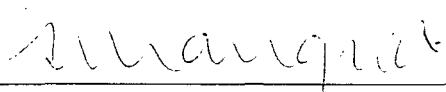
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

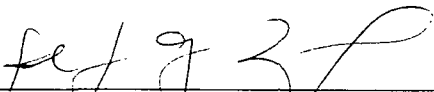
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich  
Deptº de Química – UFPR

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Beatriz Monte Serrat Prevedello  
Deptº de Solos - UFPR

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin  
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 09 de dezembro de 2003.

Dedico esta dissertação a minha esposa e aos meus pais que sempre souberam entender meu lado “cientista maluco”.

## AGRADECIMENTOS

Apreendi nestes dois últimos anos que uma dissertação não é trabalho de um aluno e seu orientador, mas sim uma colaboração de várias pessoas que diretamente e indiretamente tem um pedacinho de “culpa” no resultado final. Gostaria de agradecer a todos e peço desculpas por ter esquecido de alguém.

A Deus.

Ao Professor Antonio Salvio Mangrich, pela paciência, sabedoria e pela oportunidade de ser seu orientado, me aceitando mesmo com meus “defeitos” (físico e trabalhando em tempo integral).

À Professora Nádia Krieger e ao Professor Aldo Zarbin pelas valorosas contribuições a este trabalho na banca de qualificação e por participarem da banca na defesa.

A Professora Beatriz Monte Serrat Prevedello por participar da banca de defesa.

Ao Professor J. Mattos da USP pelas valorosas análises de TG e DTG.

Aos meus colegas do Laboratório de Microbiologia do TECPAR, Marta (chefinha querida), Natália, Dalila, Fafá, Zé, Furquim, Peixoto, Izabel, Carmen, Vera, Ivete, Akira e seu filho Roberto. Em especial queria agradecer ao Marco, Maria Paula, Siumara e Wellington que fizeram o trabalho “sujo” enquanto eu “voava” na UFPR.

Aos colegas de TECPAR: César, Marcelo, Éder, Amanda, Lúcio, Laurentino, Suzete, Jair, Natalício, Marco, Norma, Clóvis, que emprestaram equipamentos de seus laboratórios ou simplesmente ouviram minhas divagações.

Aos novos amigos que fiz no LabPPAm, Tatiane, Rodrigo, Cláudia, Isis, Fábio, Elisete, Betânia e em especial à Kátia, Júlio e Cristiane que aturaram minhas perguntas.

Ao Cabeça e ao Sargento Lopes pela amizade.

Aos meus irmãos Tânia, Sidão, Adilson e Roger (que me ajudou na construção do compostor).

A minha sogrinha Cecília e a cunhada Carol.

E por ultimo ao Barney e ao Freddy que com sua ternura e energia contagiantes me ajudavam a esquecer um pouco do trabalho com seus latidos, lambidas e passeios.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	viii
<b>LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS</b> .....	xi
<b>RESUMO</b> .....	xiii
<b>ABSTRACT</b> .....	xiv
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Resíduos Orgânicos .....	1
1.2 Compostagem .....	2
1.3 Fatores que influenciam a compostagem.....	5
1.3.1 Temperatura .....	5
1.3.2 Relação Carbono: Nitrogênio (C/N).....	6
1.3.3 Aeração e granulometria.....	7
1.3.4 Umidade.....	8
1.3.5 Microrganismos .....	9
1.4 Compostagem em laboratório.....	11
1.5 Substâncias Húmicas (SH) .....	13
1.6 Metais Pesados .....	14
1.7. Estudos Espectroscópicos.....	15
1.7.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	15
1.7.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	18
1.7.3 Espectroscopia no de UV-Vis.....	20
1.7.4 Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma de Acoplamento Induzido (ICP-AES) .....	22
1.8 Outras Técnicas .....	22

1.8.1	Difração de Raios-X (drx) .....	22
1.8.2	Análise Elementar (C,H,N,S) .....	23
1.8.3	Acidez Carboxílica e Fenólica, total.....	24
1.8.4	Análise Térmica TG e DTG .....	26
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>27</b>
<b>3</b>	<b>MATÉRIAS E MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
3.1	Descrição do experimento e amostragem .....	28
3.1.1	Construção do reator. ....	28
3.1.2	Realização da compostagem.....	28
3.2	Determinação do pH.....	31
3.3	Matéria Orgânica, Carbono Orgânico e Cinzas.....	31
3.4	Nitrogênio.....	32
3.5	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	33
3.6	Espectroscopia de Infravermelho (IVTF).....	33
3.7	Espectroscopia UV-Vis .....	34
3.8	Difração de Raios-X(DRX) .....	34
3.9	Metais .....	34
3.10	Extração dos Ácidos Húmicos .....	35
3.11	Análise Elementar.....	37
3.12	Acidez Total ,Carboxílica e Fenólica .....	37
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>39</b>
4.1	Resultados: Composto . ....	39
4.1.1	Temperatura.....	39

4.1.2 Índice de pH.....	40
4.1.3 Matéria Orgânica, Carbono, Nitrogênio e Cinzas .....	40
4.1.4 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletronica (EPR) .....	42
4.1.5 Espectroscopia de Infravermelho(IVTF).....	44
4.1.6 Difração de Raios-X (DRX) .....	46
4.1.7 Espectroscopia de UV-Vis.....	47
4.1.8 Teores de Metais.....	48
4.2 Resultados para os Ácidos de Húmicos.....	50
4.2.1 Análises Elementar ... ..	50
4.2.2 Espectroscopia de Ressonância paramagnética eletronica (EPR) .....	51
4.2.3 Espectroscopia de UV-Vis.....	51
4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho (IVTF).....	56
4.2.5 Difração de raios-X .. ..	56
4.2.6 Acidez total, carboxílica e fenólica .....	58
4.2.7 Metais .....	59
4.2.8 Análise Termogravimétrica TG e DTG .....	61
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>ANEXO1.....</b>	<b>66</b>
<b>ANEXO2.....</b>	<b>68</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>



**LISTA DE TABELAS**

	páginas
<b>TABELA 1.1</b> ESPECIFICAÇÕES DE FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS E COMPOSTO.....	7
<b>TABELA 1.2</b> LIMITES DE METAIS PESADOS EM VÁRIOS PAÍSES EM COMPOSTOS E LODO DE ESGOTO .....	16
<b>TABELA 1.3</b> TRANSIÇÕES $n \rightarrow \pi^*$ DE ALGUNS COMPOSTOS CARBONÍLICOS SIMPLES .....	21
<b>TABELA 3.1</b> TABELA SIMPLIFICADA DA DISTRIBUIÇÃO DE t .....	32
<b>TABELA 4.1</b> TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA, CARBONO ORGANICO, CINZAS, NITROGENIO, RELAÇÃO C/N .....	42
<b>TABELA 4.2</b> TEORES DE METAIS NO COMPOSTO .....	48
<b>TABELA 4.3</b> RESULTADOS DA ANALISE ELENTAR DOS ÁCIDOS HÚMICOS .....	50
<b>TABELA 4.4</b> TEORES DE METAIS NO ÁCIDO HÚMICO .....	60

## LISTA DE FIGURAS

	páginas
<b>FIGURA 1.1</b> O PROCESSO DE COMPOSTAGEM SEGUNDO ITAVAARA .....	3
<b>FIGURA 1.2</b> PILHA ESTÁTICA AERADA .....	4
<b>FIGURA 1.3</b> (A) CURVA PADRÃO TEMPERATURA DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM [9]. (B) CURVA DE VARIAÇÃO DA TEMPERATURA, RESULTANTE DA COMPOSTAGEM DE LODO DE FABRICA DE PAPEL E SERRAGEM, PELO PROCESSO KNEER.....	6
<b>FIGURA 1.4</b> FUNGOS QUE DESENVOLVERAM NA COMPOSTAGEM DE PODAS E LODO DE ESGOTO INDUSTRIAL (7 DIAS DE COMPOSTAGEM) (A). BACTÉRIAS E FUNGOS QUE DESENVOLVERAM EM UMA TENTATIVA DE COMPOSTAGEM DE CAPIM + CAMA DE COELHOS (8 DIAS DE COMPOSTAGEM) (B). ISOLAMENTO DE ESPÉCIES DE FUNGOS NO COMPOSTO DE PODAS E LODO ( <i>Aspergillus</i> , <i>Penicilium spp</i> , <i>Rhizopus</i> e <i>Paecilomyces spp</i> . C e D).....	10
<b>FIGURA 1.5</b> ALGUNS MODELOS DE REATORES DE COMPOSTAGEM DISCUTIDOS DA LITERATURA. REATOR DE 105 LITROS DE CAPACIDADE EM (A) [18], REATOR DE 18 LITROS DE CAPACIDADE EM (B)[17], REATORES DE 10 E 0,4 LITROS EM (C)[21], E EM (D) 208 LITROS DE CAPACIDADE.....	12
<b>FIGURA 1.6</b> MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO [30] .....	14
<b>FIGURA 1.7</b> EFEITO DA APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO SOBRE OS NÍVEIS DE ENERGIA DE UM ELÉTRON ( $S=1/2$ ) E O SINAL DE ABSORÇÃO EM PRIEMIRA OBSERVADA NO EPR.....	16
<b>FIGURA 1.8</b> DIFERENTES ESPECTROS DE EPR DE MATERIAIS CONDENSADOS COM RELAÇÃO AO RESPECTIVOS g .....	18
<b>FIGURA 1.9</b> ALGUMAS VIBRAÇÕES DE UM GRUPO METILENO .....	19
<b>FIGURA 1.10</b> ENERGIAS RELATIVAS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO GRUPO CARBONILA NO $H_2CO$ .....	21
<b>FIGURA 1.11</b> REAÇÕES DE ÁCIDOS HÚMICOS COM $Ba(OH)_2$ E $Ca(CH_3COO)_2$ .....	25

<b>FIGURA 3.1</b> DESENHO ESQUEMÁTICO DO REATOR COM AS MEDIDAS DA CAIXA DE COMPENSADO E DO TUBO. A EXTREMA DIREITA O DESENHO ORIGINAL DE KURODA.....	29
<b>FIGURA 3.2</b> FOTOS DO REATOR VISTA DA TAMPA COM ISOLAMENTO E GRADE INFERIOR(B), VISTA GERAL (C).....	29
<b>FIGURA 3.3</b> FLUXOGRAMA DA REALIZAÇÃO DA COMPOSTAGEM E AMOSTRAGEM.....	30
<b>FIGURA 3.4</b> ETAPAS DA EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS. AGITAÇÃO COM NaOH (A), PRECIPITAÇÃO EM pH<2 (B), DIÁLISE (C), SECAGEM EM ESTUFA A VÁCUO (D).....	36
<b>FIGURA 4.1</b> GRÁFICO DA TEMPERATURA DURANTE A COMPOSTAGEM.....	39
<b>FIGURA 4.2</b> GRÁFICO DO pH DURANTE A COMPOSTAGEM.....	41
<b>FIGURA 4.3</b> ESPECTROS DE EPR DO COMPOSTO .....	43
<b>FIGURA 4.4</b> NÚMERO DE SPINS POR GRAMA DE COMPOSTO E DOS ÁCIDOS HÚMICOS .....	44
<b>FIGURA 4.5</b> ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO.....	45
<b>FIGURA 4.6</b> DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X NOS DIFERENTES DIAS DE COMPOSTAGEM.....	46
<b>FIGURA 4.7</b> ESPECTROS DE UV-Vis (190nm A 900 nm ) DO COMPOSTO NO ESTADO SÓLIDO (reflectância).....	47
<b>FIGURA 4.8</b> VARIAÇÃO DOS TEORES DE METAIS NO COMPOSTO EM RELAÇÃO AO TEMPO DE COMPOSTAGEM .....	49
<b>FIGURA 4.9</b> ESPECTROS DE EPR DOS ÁCIDOS HÚMICOS EM ~ 300K.....	52
<b>FIGURA 4.10</b> ESPECTROS DE EPR EM DETALHE DO ESPECTROS DE Cu <sup>+2</sup> -PORFIRINAS EM g~2. ....	53
<b>FIGURA 4.11</b> INCORPORAÇÃO DO Cu <sup>+2</sup> EM UMA MOLÉCULA DE CLOROFILA .....	54
<b>FIGURA 4.12</b> ESPECTROS DE UV-Vis DOS ÁCIDOS HÚMICOS E A RELAÇÃO DAS ABSORBÂNCIAS 465nm E 665 nm (RAZÃO E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> ).....	55
<b>FIGURA 4.13</b> ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS ÁCIDOS HÚMICOS ESTUDADOS.....	57

<b>FIGURA 4.14</b> DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ÁCIDOS HÚMICOS E A RELAÇÃO DAS INTENSIDADES RELATIVAS A C <sub>ALIFÁTICOS</sub> E C <sub>AROMÁTICOS</sub> .....	58
<b>FIGURA 4.15</b> GRÁFICO DA VARIAÇÃO DE ACIDEZ CARBOXILICAS E FENÓLICAS.....	59
<b>FIGURA 4.16</b> BIODEGRADAÇÃO DAS LIGNINAS E A QUELAÇÃO DE FERRO PELAS ESTRUTURAS OXIGENADAS .....	60
<b>FIGURA 4.17</b> SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE TG/DTG.....	62
<b>FIGURA 5.1</b> MOLÉCULA PERCURSORA DA LIGNINA E EQUILIBRIO CATECOLATOS E QUINONAS .....	64
<b>FIGURA 5.2</b> DEPOLIMERIZAÇÃO E DESMETILAÇÃO DAS LIGNINAS .....	64

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AH=ácido húmico

AF=ácido fúlvico

A-COOH= composto hipotético ácido húmico e sua função carboxílica

Å= angstrom ( $10^{-10}$  m)

BaA<sub>2</sub>= composto hipotético "humato" de bário

C/N= Relação carbono/ nitrogênio

TGD= termogravimetria diferencial

D<sub>3</sub>/D<sub>4</sub>=Relação da intensidade de difração em 0,35 nm e 0,4 nm.

E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>=relação das absorbâncias em 465nm e 645 nm

EUA= Estados Unidos da América

RPE= espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

IVTF= infravermelho com transformada de Fourier

G= Gauss unidade de medida de campo magnético

g<sub>e</sub>= fator g do elétron livre

H=Campo magnético

H/C= relação hidrogênio/carbono

HU= humina

PAI-EEA= ICP-AES =espectrometria de emissão atômica pelo plasma de argônio induzido

LANARV= Laboratório Nacional de Referencia Vegetal

M<sub>s</sub>=número quântico magnético de spin

MO= matéria orgânica

MO<sub>60</sub>= Matéria orgânica (base sobre a amostra seca a 60°C)

N/C= relação nitrogênio/carbono

NK=nitrogênio e potássio

NH<sub>3</sub>= amônia

nm= nanômetro (10<sup>-9</sup> m)

NPK= nitrogênio, fósforo e potássio

NP=nitrogênio e fósforo

O/C=relação oxigênio carbono

PK=potássio e fósforo

ppb= parte por bilhão

RLO= radical livre orgânico

SH = substâncias húmicas

S= spin

T= Tesla, unidade de mediada de campo magnético

TG= termogravimetria

UV-VIS= espectroscopia de ultravioleta visível

DRX= difração de raios-X

## RESUMO

A compostagem é uma das técnicas mais empregadas para o tratamento de resíduos orgânicos de diversas origens. Neste estudo a compostagem de lodo de esgoto industrial, problemático por conter metais pesados em níveis altos, junto com podas de jardim, foi caracterizada química e espectroscopicamente com o objetivo de se obter conhecimentos referentes à transformação ocorrida durante o tratamento.

Construiu-se um reator em escala de laboratório com 50 litros de capacidade, com agitação manual, isolamento térmico, controle de volume de ar e monitoramento manual da temperatura, para a realização do tratamento. Os resíduos de podas e lodo de esgoto industrial foram misturados e compostados, inicialmente no reator durante 3 semanas. Posteriormente o material foi retirado do reator, e disposto em pátio coberto por 6 semanas. Durante o experimento amostragens foram realizadas semanalmente, no período em que o material esteve no reator, e a cada duas semanas no pátio coberto.

A compostagem evoluiu na primeira semana com temperaturas entre 45-50 °C correspondentes a fase termófila. Do 8º dia até o 17º dia o composto permaneceu em temperatura acima da ambiente correspondente a fase mesófila, e finalmente esta se igualou a temperatura ambiente. As propriedades do composto e dos ácidos húmicos extraídos foram avaliadas utilizando-se diversas técnicas como: espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), de ultravioleta-visível (UV-VIS); e difração de raios-X (DRX). As maiores transformações da matéria orgânica ocorreram durante a primeira semana correspondente a fase termófila correlacionando-se com a maior concentração de metais, redução da relação C/N e o aumento de cinzas. A variação dos números de spins por massa de material e a ligação da matéria orgânica com os metais foi observada por EPR, e o teor de metais determinado por espectrometria de emissão atômica. O composto produzido apresentou teor elevado de cromo e zinco inviabilizando o uso como fertilizante.

Os ácidos húmicos mostraram, durante a fase termófila, aumento dos teores de funções oxigenadas, carboxílicas e fenólicas, o que resultou no aumento dos teores de íons  $Fe^{+3}$  ligados a essas estruturas, inversamente ao ocorrido com os teores de cobre e cromo, evidenciados pelos resultados de EPR e análises dos metais. Sugere-se a transformação da lignina com reações de polimerização e desmetilação, como precursora dos ácidos húmicos e a quelação dos metais por estas estruturas confirmando os resultados da literatura.

## ABSTRACT

The composting is one of the most used techniques in the treatment of organic residues from different sources. On this research, the composting of the mud from the industrial drain, problematical for the heavy metals in high levels, as well as pruning of yards, was characterized spectroscopic and chemically, aimed at of obtaining knowledge related to changes during the process of treatment.

A reactor was built in the laboratory with capacity of 50 liters, manual agitation, thermal insulation, control of air volume and manual monitoring of temperature for the treatment realization. The residues of pruning and mud from industrial drain have been mixed and composted, initially in the reactor for 3 weeks. The material was taken from the reactor and disposed in a covered patio for 6 weeks. During the process, the experimentation, samplings were made weekly, in the period that the material was in the reactor, and each 2 weeks times in the covered place.

A composting evolved in the first week with the temperatures between 45 – 50°C, corresponding to the termofilic phase. From the 8° day to the 17° day, the compost stayed in a temperature higher than the environment, corresponding to the mesofilic phase, matching the environmental temperature, at last. The properties of the compost and the humic acids were evaluated using many spectroscopic techniques such as: EPR, IVTF, UV-VIS AND DRX.

The major changes of the organical material occurred during the first week, corresponding to the termofilic phase, related to the biggest concentration of metals, reduction of the relation C/N and the increase of the ashes. The variation of number of spins per matter and the bonding between the organical matter with the metals were observed by EPR and the quantity of metals determined by the spectroscopic of atomic emission. The produced compost presented high level of chromium and zinc becoming not viable to use as a fertilizer.

The humic acids showed, during the termofilic phase, increase of oxygen-rich groups which have resulted in the increase of ions  $Fe^{+3}$  linked to these structures. On the other hand, the quantity of copper and chromium, were noticed by the results from EPR and the analysis of the metals. It is implied the changing of lignin with the reactions of polymerization and the desmetilation, as the precursory of humic acids and the chelating of metals by these structures, confirming the results of literature.



## 1 INTRODUÇÃO

A intensificação das atividades humanas no século XX, com o aumento da população e suas necessidades crescentes de alimento, água e energia, têm gerado uma grande quantidade de resíduos. A disposição inadequada dos mesmos, além de representar um potencial de poluição ambiental, pode também ser um desperdício de recursos, uma vez que os resíduos poderiam ser reutilizados ou tratados para adquirir maior valor agregado.

Idealmente, as atividades humanas deveriam parecer com as dos ecossistemas na natureza, onde o resíduo gerado por uma espécie tem utilidade para outra, de modo a serem reciclados continuamente [1]. Isto é pouco viável com a tecnologia existente nos dias atuais, pois muitas vezes a eliminação dos resíduos exige modificações de produtos e processos e até um novo padrão de consumo da sociedade, com a substituição de hábitos e aumento de custos. Desta forma, a minimização dos resíduos e a reciclagem desempenham papel fundamental nas práticas de gerenciamento de resíduos, e quando possível, a obtenção de um destino “nobre” aos resíduos gerados com o tratamento adequado. Estes tratamentos têm sido objeto de estudo e pesquisa buscando melhor adequação econômica, técnica e ambiental.

### 1.1 Resíduos Orgânicos

Os restos de plantas e vegetais representam boa parte dos resíduos gerados pela agricultura e agroindústria. Nos grandes centros urbanos representam uma porcentagem apreciável do lixo comum, e também são gerados da manutenção do paisagismo de ruas, bosques, praças e jardins. Na cidade de São Paulo, por exemplo, os resíduos orgânicos representam cerca de 50 a 70% em peso do lixo [2].

Outro resíduo comum nos grandes centros urbanos é o lodo gerado pelo tratamento de efluentes industriais ou municipais. Este material possui um bom potencial

para ser utilizado como fertilizante na agricultura [3], pois geralmente contém quantidades apreciáveis de nitrogênio. Por outro lado, o lodo pode possuir metais pesados, substâncias orgânicas lábeis e substâncias orgânicas persistentes [4].

Há um interesse crescente na utilização destes resíduos como condicionadores ou fertilizantes na agricultura, mas a aplicação direta ao solo leva a fatores negativos como: fitotoxicidade, imobilização de nitrogênio, inibição da germinação de sementes e modificação da microflora do solo [5].

A compostagem é uma alternativa para o reaproveitamento de resíduos orgânicos oferecendo a vantagem de obter rapidamente, e em melhores condições, a estabilização da matéria orgânica desejada [6], além de agir de forma eficiente na eliminação de microorganismos patogênicos, levando a um produto final de boa qualidade agrônômica [07].

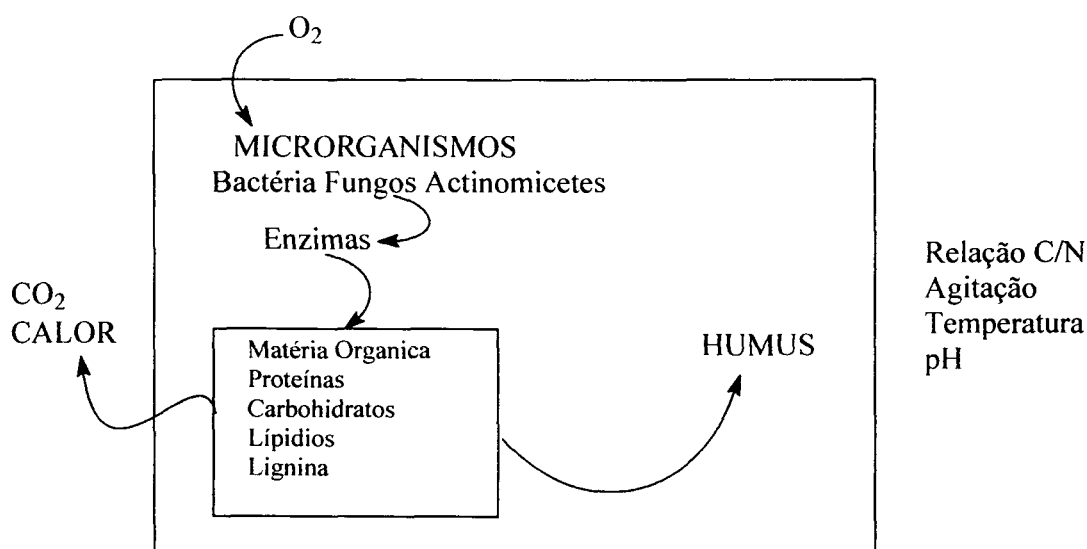
Quando a compostagem é usada no tratamento de resíduos orgânicos com grande potencial de toxicidade, como lixo urbano e lodo de esgoto, deve haver estudos aprofundados desta técnica, buscando a reciclagem correta e minimizando os efeitos danosos ao meio ambiente que estes materiais teriam se fossem dispostos sem nenhum tratamento. No Brasil estes estudos são mais necessários para adequar a técnica às nossas condições, pois a compostagem é pouco utilizada ( não atingindo 1% no uso para tratamento de lixo), enquanto que na França e Alemanha , por exemplo , estes valores atingem 3% e 9% respectivamente [8].

## 1.2 Compostagem

O vocábulo “compost”, da língua inglesa, deu origem à palavra “composto”, em português, para indicar o fertilizante orgânico preparado a partir de restos vegetais e animais, através do processo denominado compostagem [09]. A compostagem não é uma prática nova sendo aplicada há séculos no Oriente. Essa técnica começou a ser estudada cientificamente, provavelmente, a partir das observações feitas pelo Professor F.H. King

do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos em 1909, e pelos experimentos de Sir Albert Howard, inglês que trabalhou vários anos na Índia nas primeiras décadas do século XX [10], considerado o criador da compostagem moderna.

A compostagem pode ser definida como uma decomposição e estabilização biológica de substratos sob condições que permitam o desenvolvimento de temperaturas termofílicas, ou seja, temperaturas onde há um predomínio de microrganismos termófilos, cerca de 50-55 °C [09], como resultado da atividade microbiana. O material formado é suficientemente estável para o armazenamento e aplicação agrícola sem efeitos adversos ao meio ambiente [11]. Uma representação esquemática do processo de compostagem é mostrada na Figura 1.1.



**FIGURA 1.1** O PROCESSO DE COMPOSTAGEM SEGUNDO ITAVAARA [12]

Pode-se afirmar, de forma simplificada, que existem dois processos de compostagem: os sistemas com reatores e sem reatores [11]. Os sistemas com reatores são aqueles em que o material a ser compostado é colocado neste equipamento que também é denominado digestor [9] (ex. Dano, Kneer). Estes sistemas possuem a desvantagem do

custo elevado da instalação, tendo como vantagens a duração da fase termófila reduzida, produto final com maior segurança sanitária e o tempo de compostagem menor.

Na compostagem em reator, o operador pode ter maior controle dos parâmetros importantes da compostagem, como umidade, temperatura e aeração, podendo montar reatores em pequenas e grandes escalas. De qualquer forma após a passagem do material no reator este deve seguir geralmente ao chamado pátio de cura onde a fase de maturação do composto é realizada.

Os sistemas sem reator não utilizam o digestor, como por exemplo, as leiras reviradas (*widrow*) e a pilha estática aerada (Figura 1.2).



Arquivo Pessoal

FIGURA 1.2 PILHA ESTÁTICA AERADA [13]

A compostagem de leiras reviradas é mais simples de ser operada e implantada, porém, apresenta homogeneização menos eficiente e tempo maior de fase termófila em comparação com o sistema que utiliza reatores. No sistema de pilha estática aerada não é necessário o revolvimento periódico, sendo somente a leira montada sobre tubos perfurados e a aeração é forçada sob a pilha [14]. Como na compostagem em leiras o tamanho e a quantidade dos materiais devem ser controladas para manter a porosidade da pilha assegurando o fluxo adequado do ar.

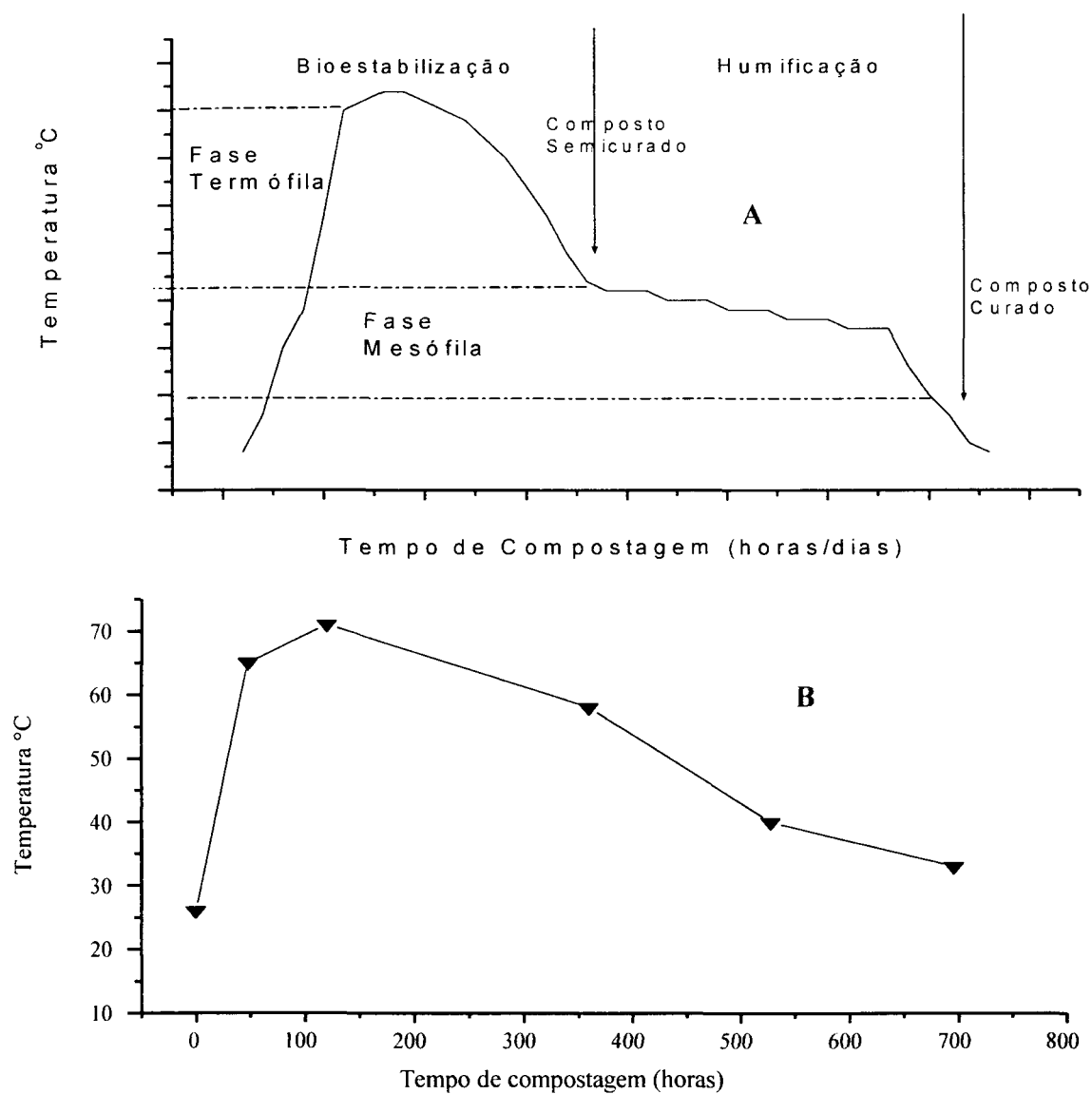
### 1.3 Fatores que influenciam a compostagem

O desenvolvimento da compostagem está relacionado com processos químicos e bioquímicos responsáveis pela geração de calor. Depende dos tipos de microrganismos, umidade, aeração, granulometria e matéria prima. A seguir são descritos os fatores mais importantes e sua relevância no processo.

#### 1.3.1 Temperatura

A compostagem bem realizada desenvolve um padrão de temperatura gerada por microrganismos em suas diferentes fases. Esta energia resulta do metabolismo aeróbio que os microorganismos utilizam para o seu desenvolvimento.

No início, o substrato em decomposição se aquece e entra na fase mesófila, ou seja, temperaturas onde há um predomínio de microrganismos mesofílicos (cerca de 25-40 °C [9]). Se as condições forem favoráveis a temperatura vai se elevar e com o passar dos dias o processo entra na fase termófila. Prosseguindo a decomposição, se não faltar umidade nem oxigênio, a temperatura irá baixar e o processo entra na fase mesófila novamente, devido à diminuição do carbono facilmente assimilável como o de carboidratos. Isto é visualizado na Figura 1.3 onde se percebe a fase mesofílica rápida entre 0 e 100 horas, passando pela fase termófila (100 a 500 horas) e novamente da fase mesofílica (500 a 700 horas) em uma compostagem realizada na usina piloto da TIBAGI SISTEMAS AMBIENTAIS utilizando o processo *kneer*[13].



**FIGURA 1.3 (A)** CURVA PADRÃO TEMPERATURA DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM [9]. **(B)** CURVA DE VARIAÇÃO DA TEMPERATURA, RESULTANTE DA COMPOSTAGEM DE LODO DE FABRICA DE PAPEL E SERRAGEM, PELO PROCESSO KNEER. [13].

### 1.3.2 Relação Carbono: Nitrogênio (C/N)

A relação C/N é um importante índice para avaliar o grau de maturidade da compostagem e o nível de fertilidade do composto obtido. De maneira geral tem-se o valor médio adequado para uma compostagem eficiente entre 26 e 35 partes em peso de

carbono para cada parte de nitrogênio, pois os microorganismos metabolizam bem compostos que possuem carbono e nitrogênio nesta faixa de relação [10]. Após a compostagem a relação C/N de um composto bem “maturado” deve ser menor que 18, segundo a legislação que é apresentada na Tabela 1.1. Maiores detalhes da legislação são apresentados no ANEXO1.

Se uma mistura possuir relação C/N muito alta (carbono em excesso), a compostagem se desenvolverá lentamente, pois os microorganismos terão que reciclar o N das células mortas até a degradação total da matéria orgânica, eliminando o excesso de carbono na forma de gás carbônico. Da mesma forma, se o nitrogênio estiver em excesso será eliminado na forma de amônia [6,7,12].

**TABELA 1.1. ESPECIFICAÇÕES DOS FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS E “COMPOSTO” [9].**

Garantia	Organomineral	“Composto”
Matéria Orgânica Total	Mínimo de 25%	Mínimo de 40%
Nitrogênio Total	Conforme registrado	Mínimo de 1%
Umidade	Máximo de 20%	Máximo de 40%
Relação C/N	-----	Mínimo de 18/1
Índice de pH	-----	Mínimo de 6,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e K <sub>2</sub> O	Conforme registrado	-----
Soma de NPK, NP, PK ou NK	Mínimo de 12%	-----

Quando não se tem a relação C/N ideal, deve-se misturar diferentes materiais para obtê-la. Para compostagem de resíduos ricos em celulose/lignina, como serragem de madeira, é necessário adicionar materiais ricos em nitrogênio, como esterco de animais, lodo de esgoto e uréia, para resultar em uma relação C/N adequada [6].

### 1.3.3 Aeração e granulometria

A granulometria está intimamente ligada à facilidade ou dificuldade de movimentação de gases e líquidos na leira de compostagem. Teoricamente, quanto menor

o tamanho das partículas, maior é a superfície que pode ser atacada e digerida pelos microrganismos resultando em sua degradação mais rápida. Contudo, a compostagem com granulometria muito fina traz sérios problemas de aeração, devido à compactação e encharcamento [6,11].

Quanto mais grosseira a granulometria mais intensa será a troca de ar saturado de CO<sub>2</sub>, nos vazios existentes no material em compostagem, pelo ar atmosférico rico em oxigênio. Na leira, a tendência do ar aquecido, mais leve, é ganhar as partes mais altas, sendo os espaços vazios preenchidos pelo ar renovado, num efeito parecido com uma chaminé [14]. Em contrapartida, granulometria grossa terá menor superfície para o ataque dos microrganismos. Diante do exposto acima, a literatura recomenda partículas com diâmetro em torno de 1 cm a 5 cm para se ter compostagem eficiente [6].

Em compostagem realizada anteriormente à citada neste trabalho [dados não publicados], de lodo de esgoto mais capim, cortado aproximadamente no tamanho recomendado, não houve aeração e a temperatura alcançou 37°C com visível encharcamento. Para a compostagem estudada neste trabalho não houve o corte do capim, sendo o mesmo somente homogeneizado com o lodo, havendo desta maneira uma boa aeração, criando as correntes de difusão e convecção.

#### 1.3.4 Umidade

A presença de água é imprescindível para as necessidades fisiológicas e difusão dos microrganismos, logo o substrato de compostagem deveria teoricamente possuir teor de umidade próximo a 100%, por que em tais condições, a decomposição biológica iria ocorrer sem qualquer limitação de umidade [11].

Por razões técnicas e econômicas a umidade deve ser bem menor, entre 40 e 60%. Em termos práticos isto é alcançado quando se segura com a mão (observando a utilização de luvas, para evitar a contaminação microbiana) o material e sente-se que esta úmido, mas não escorre água quando comprimido. Se estiver abaixo de 40% , a atividade



microbiana se reduzirá até a estagnação do processo de decomposição. Caso esteja acima de 60%, além de diminuir a temperatura, dificultará a troca de gases, transformando-se numa decomposição anaeróbia, que além de ser mais lenta, exala gases tóxicos e de odores desagradáveis[6].

Uma das dificuldades apresentadas na compostagem de lodos é a sua grande umidade, havendo a necessidade de sua mistura com resíduos que possuem teor de umidade menor para otimizar a compostagem.

### 1.3.5 Microorganismos

Os microorganismos ativos no processo de compostagem incluem as bactérias, fungos e actinomicetes, que possuem importância fundamental na degradação de compostos orgânicos de alto peso molecular como celulose, quitina, proteínas, graxas e parafinas [11].

No início da compostagem as bactérias mesofílicas são predominantes. Com a temperatura acima de 40°C, bactérias e fungos termofílicos crescem no processo. Quando a temperatura excede 60°C, a atividade microbiana diminui, o composto se resfria e há novamente o predomínio de bactérias mesofílicas e actinomicetes [12]. Na literatura os termos fase termófila e mesófila são consagrados para designar as etapas da compostagem, cabendo a observação de que os termos mesófilos e termófilos são propriedades dos microrganismos e não referentes ao processo.

Resíduos vegetais secos, pobres em microorganismos, podem ser compostados empregando-se inoculantes como esterco animal, lixo cru e lodo de esgoto [6]. Uma das funções do lodo na compostagem, além de melhorar a relação C/N, é a de trazer população microbiana necessária para realização do processo. A abundância de microrganismos e sua composição refletem a qualidade de maturação do composto [15], a figura 1.4 ilustra alguns microrganismos que desenvolvem durante o processo de compostagem.



Arquivo Pessoal

**FIGURA 1.4** FUNGOS QUE DESENVOLVERAM NA COMPOSTAGEM DE PODAS E LODO DE ESGOTO INDUSTRIAL (7 DIAS DE COMPOSTAGEM) (A). BACTÉRIAS E FUNGOS QUE DESENVOLVERAM EM UMA TENTATIVA DE COMPOSTAGEM DE CAPIM + CAMA DE COELHOS (8 DIAS DE COMPOSTAGEM) (B). ISOLAMENTO DE ESPÉCIES DE FUNGOS NO COMPOSTO DE PODAS E LODO (*Aspergillus*, *Penicilium spp.*, *Rhizopus* e *Paecilomyces spp.* C e D)

#### 1.4 Compostagem em laboratório

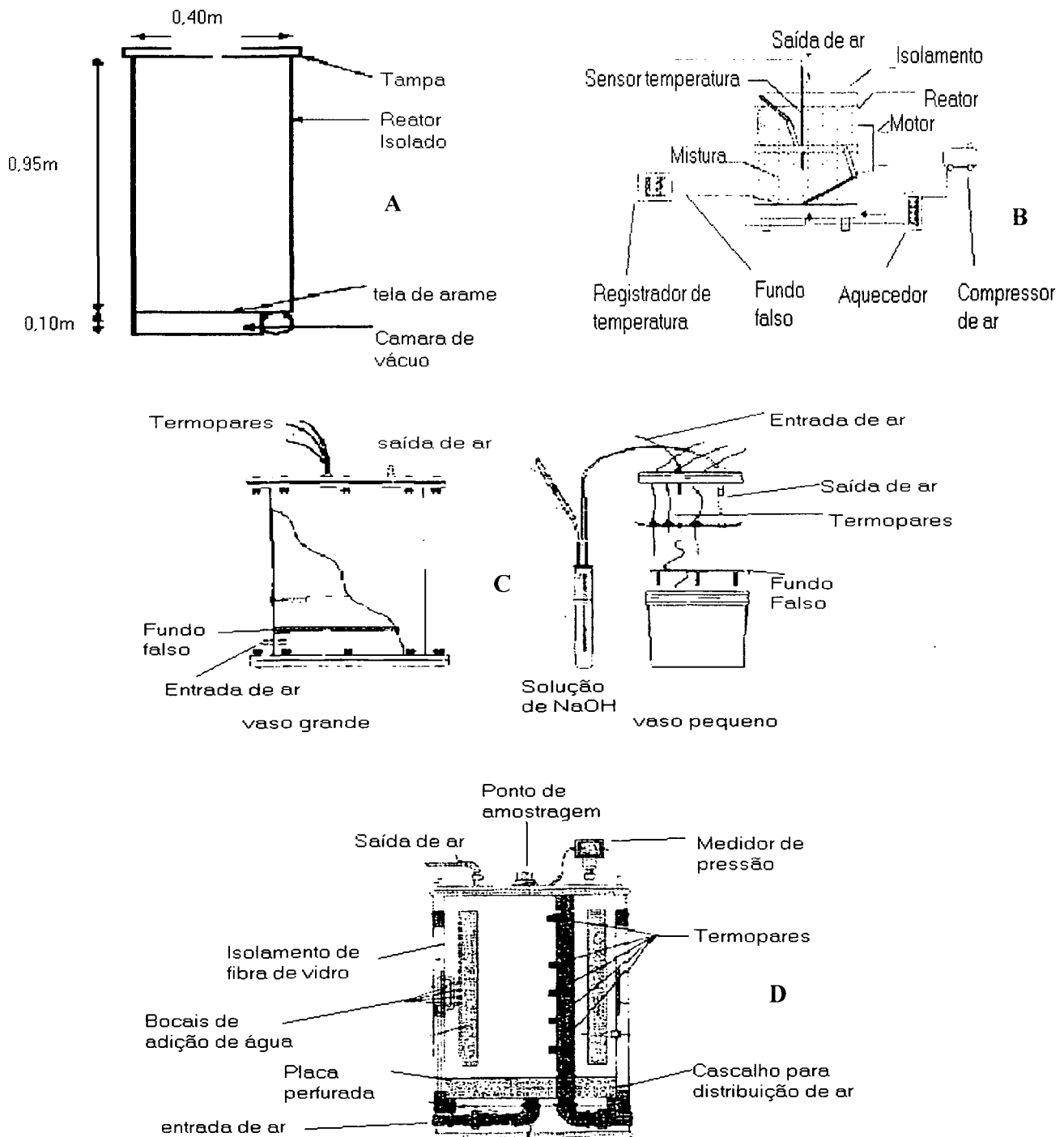
Há na literatura diversas formas de reatores para compostagem em laboratório, variando formas, capacidades, complexidades e finalidades [16,17]. Alguns modelos são representados na Figura 1.5. Os pontos críticos nos reatores são aeração, temperatura e agitação do material.

A aeração ou oxigenação é realizada de diversas maneiras. Basicamente os reatores são mantidos com aeração forçada e constante, durante a compostagem. Pode-se também variar o volume de ar injetado pelo controle de temperatura ou em função da saída de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{NH}_3$ . Recentemente, Barrinton et. al., aplicaram em um reator de laboratório a aeração passiva, que é a aeração natural decorrente da diferença de temperatura no interior do material dentro do reator [18,19]. Esta diferença gera um fluxo ascendente de ar, resultando na oxigenação do composto.

Duas estratégias são usadas para o controle de temperatura. Uma delas utiliza-se da temperatura desenvolvida espontaneamente e a outra se utiliza de aquecimento artificial controlado. A principal razão para preferir o aquecimento espontâneo é que estes sistemas imitam os sistemas naturais e economizam energia [16].

Quanto à agitação, muitos reatores descritos na literatura não possuem nenhum sistema e em outros a agitação manual é utilizada. Também existem reatores com agitação mecânica, seja por meio de braços mecânicos ou pela rotação do reator sobre seu eixo.

Além dos reatores vistos na figura 1.5, encontrou-se na literatura o reator construído por Kuroda et.al [20]. Este é um reator que utiliza materiais relativamente baratos e facilmente obtidos no comércio. Este reator será explorado com detalhes no capítulo 3.



**FIGURA 1.5** ALGUNS MODELOS DE REATORES DE COMPOSTAGEM ENCONTRADOS NA LITERATURA. REATOR DE 105 LITROS DE CAPACIDADE (A)[18], REATOR DE 18 LITROS DE CAPACIDADE EM (B) [17]. REATORES DE 10 E 0,4 LITROS EM (C) [21], E EM (D) 208LITROS DE CAPACIDADE.

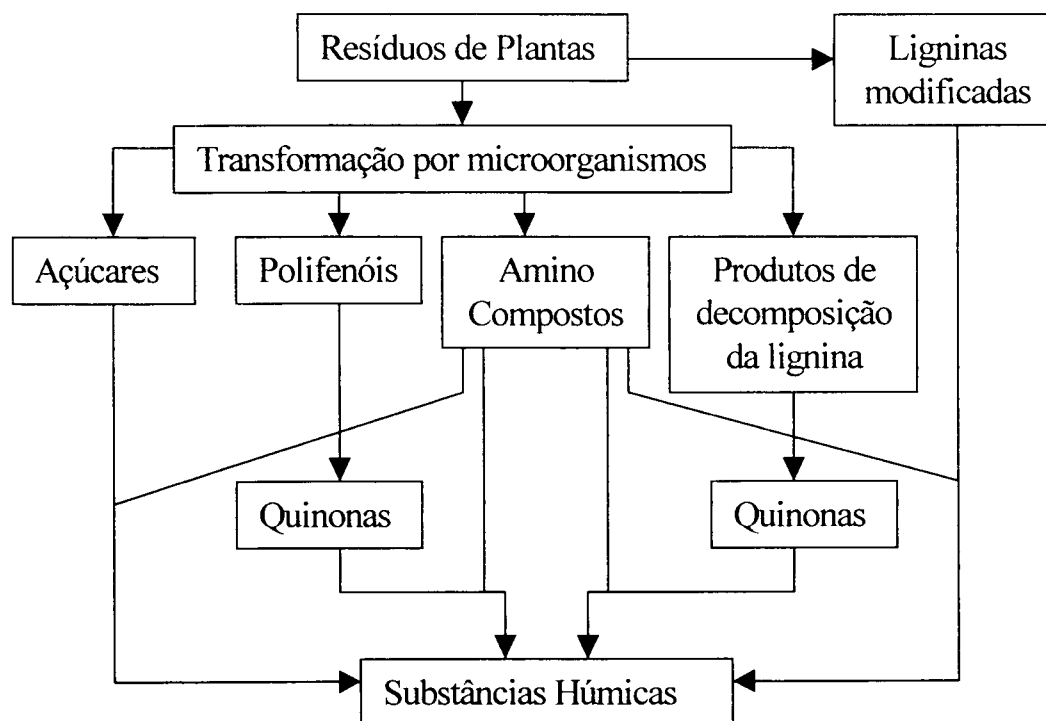
## 1.5 Substâncias Húmicas (SH)

Pode-se afirmar que a compostagem é uma versão acelerada do processo de decomposição e de humificação de restos orgânicos que ocorre no solo, através de condições mais favoráveis da atividade microbiana [23]. O solo é um sistema complexo de fases sólidas, líquidas e gasosas. A fase sólida é a parte mais heterogênea do solo, sendo composta de diferentes estruturas de partículas inorgânicas (argilas, óxidos metálicos e outros componentes) associadas à matéria orgânica [24]. O maior e mais estável constituinte da matéria orgânica dos solos e sedimentos são representado pelas substâncias húmicas. As SH são divididas em três principais frações, de acordo com sua solubilidade: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas [25]. Ácidos húmicos (AH), a fração das substâncias húmicas estudada neste trabalho, são solúveis em meio alcalino e precipitam pela acidificação ( $\text{pH} < 2$ ) do meio. Os ácidos fúlvicos (AF) são solúveis em toda a faixa de pH e as huminas (HU) são insolúveis.

Apesar de quase 200 anos de estudos das SH, o entendimento sobre sua biossíntese e de suas estruturas é pouco avançada. A teoria clássica sugere que as SH são formadas através de certas modificações da lignina (ver figura 1.6). Outra teoria em concordância com a teoria clássica sugere que os AH são derivados das quinonas, as quais são derivadas dos polifenóis ou produtos da decomposição da lignina. A terceira teoria é que os ácidos húmicos são parcialmente ou até predominantemente de origem dos carboidratos, contudo esta teoria não é tão aceita como a da biodegradação da lignina [26].

Os estudos em nível molecular das SH usadas como fertilizante / condicionador são necessários, para avaliar qual a transformação que leva a um material comparável ao húmus do solo [5,27], em especial aqueles obtidos através da compostagem, pois, como já citado, são formados dentro de um período de tempo menor do que aqueles que se formam no solo [28]. Somente quando aspectos da estrutura das SH e a natureza de suas

associações forem entendidos é que será possível dizer precisamente como as SH irão reagir para se utilizá-las apropriadamente no condicionamento do solo [29].



**FIGURA 1.6 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO [30]**

### 1.6 Metais Pesados

A concentração de metais pesados no produto da compostagem deriva dos materiais utilizados na sua composição, principalmente do lodo de esgoto industrial. No lodo de esgoto os metais podem ser encontrados em diferentes formas químicas, principalmente como íons ligados à matéria orgânica e na forma adsorvida ou “trocável” [3]. No processo de compostagem, apesar de haver mecanismos de perdas dos metais



durante o processo (lixiviação), geralmente há um aumento da concentração devido à evidente redução da massa em decomposição, sem a correspondente perda de metais [31].

O termo “metais pesados” é usado para designar os elementos metálicos cuja densidade é maior que  $6 \text{ g.cm}^{-3}$  [32], e que são tóxicos. Estes íons metálicos são importantes, tanto em seus usos na indústria, quanto porque alguns deles são essenciais para as plantas e animais. Por outro lado, constituem-se como poluentes dos ecossistemas no mundo.

Existem legislações, em diversos países, para concentração máxima de metais pesados em compostos usados como fertilizante/condicionador do solo, sendo alguns países mais rigorosos e outros mais tolerantes. Falta para o Brasil pesquisas no sentido de adequar os limites para aplicação em nossos solos, pois estes limites são relacionados aos solos de clima temperado (Europa e EUA) [33]. Na Tabela 1.2, na página 16, são apresentados valores limites para metais em composto e lodo de esgoto de alguns países.

## 1.7. Estudos Espectroscópicos

### 1.7.1. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A ressonância paramagnética eletrônica é a investigação de moléculas ou íons com elétrons não emparelhados, feita pela observação dos campos magnéticos que propiciam a ressonância, na presença de radiação eletromagnética monocromática. Os campos magnéticos são da ordem de 0,3 T e correspondem a ressonâncias com campos magnéticos de frequência de 10 GHz e comprimento de onda de 3 cm (microondas) [34].

O spin do elétron e sua associação com o momento magnético (possivelmente com a contribuição do momento angular) é a base da espectroscopia de EPR. Na presença de um campo magnético  $H$ , uma molécula ou íon tendo um elétron não emparelhado tem dois níveis de energia dados pela equação:  $E = g\mu_b H M_s$

**TABELA 1.2** LIMITES DE METAIS PESADOS EM VÁRIOS PAÍSES EM COMPOSTO E LODO DE ESGOTO. a) Legislação italiana (1981) citados por Lazzari [4], concentrações em  $\mu\text{g g}^{-1}$ . b) médias de países europeus em ppm realizado por GENEVINI et al. (1997), citado por Khiel [8]. c) Sanepar [32]  $\text{mg kg}^{-1}$ . d) Legislação Holandesa 1991 citado por Veeken [31] em  $\text{mg kg}^{-1}$ .

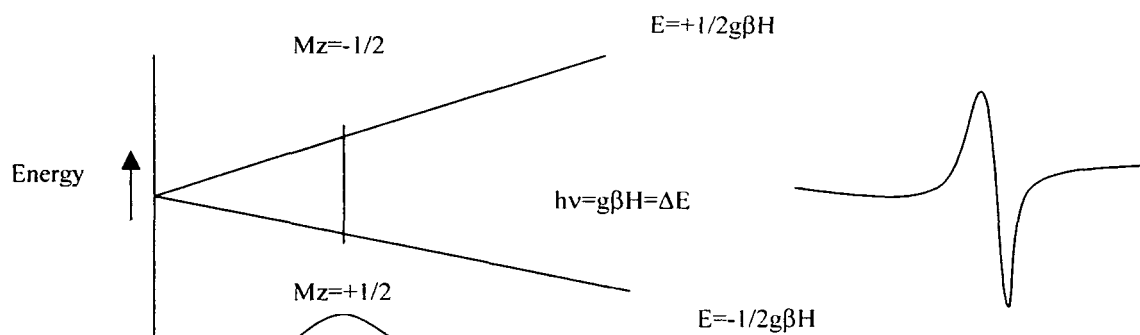
	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cr</b>
Itália Composto <sup>a</sup>	10	600	10	200	500	2500	
Composto de “qualidade muito alta” <sup>b</sup>	<1	<100		<30	<100	<200	<70
Composto de “qualidade alta” <sup>b</sup>	1-2,5	100-200		30-60	100-150	200-400	70-150
Composto com presença de contaminantes <sup>b</sup>	2,5-4	201-400		61-100	151-500	401-1000	151-200
Composto de baixa qualidade <sup>b</sup>	>4	>400		>100	>500	>1000	>200
Holanda Composto <sup>c</sup>	<1	<60	<0,3	<20	<100	<200	<50
Holanda Composto limpo <sup>c</sup>	<0,7	<25	<0,2	<10	<65	<75	<50
Espanha Lodo (pH<7) <sup>d</sup>	20	1000	16	300	750	2500	1000
Espanha Lodo (pH>7) <sup>d</sup>	40	1750	25	400	1200	4000	1500

Onde  $\mu_b$  é o magnéton de Bohr,  $M_s$  é o numero quântico de spin (+1/2 ou -1/2) e  $g$  é o fator de proporcionalidade igual a 2.00232 para o elétron livre. Para radicais este valor é muito próximo do valor do elétron livre, mas para os metais de transição os acoplamentos spin - órbita e desdobramento do campo zero podem levar a variações maiores do valor de  $g$  [36].

A equação acima se refere a uma descrição muito simples do sistema. Na realidade a expressão das energias é mais complexa devido aos acoplamentos com os dipolos magnéticos do núcleo e fatores anisotrópicos que resultam nas chamadas interações hiperfinas. O número de linhas da interação hiperfina é dado pela multiplicidade dos estados de spin nuclear :  $2I + 1$ , onde  $I$  é o numero quântico de spin



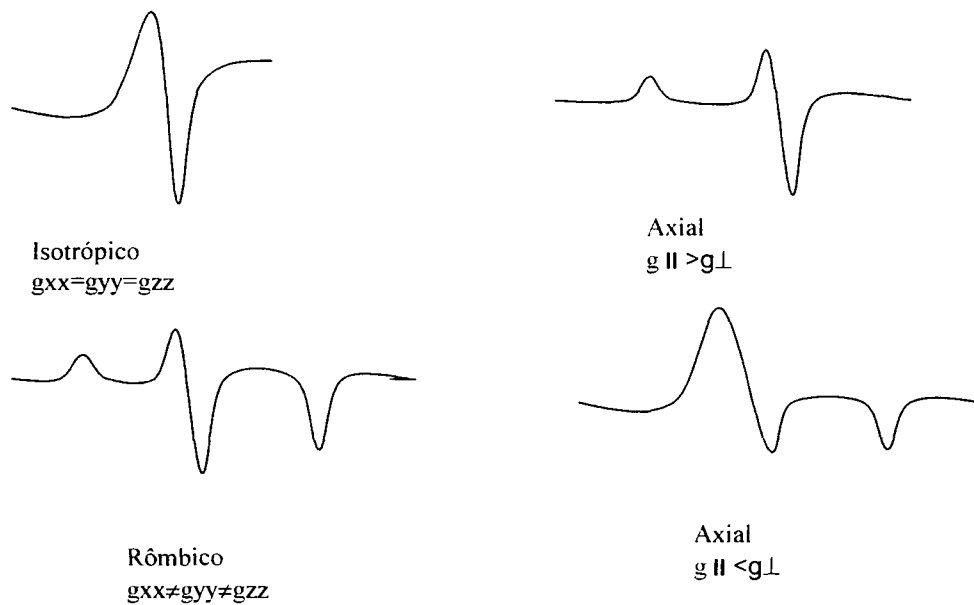
nuclear. Na figura 1.7 observa-se, um desenho esquemático da aplicação de um campo magnético sobre um elétron gerando o sinal observado no EPR.



**FIGURA 1.7** EFEITO DA APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO SOBRE OS NÍVEIS DE ENERGIA DE UM ELÉTRON ( $S=1/2$ ) E O SINAL DE ABSORÇÃO EM PRIMEIRA DERIVADA OBSERVADA NO EPR [35].

Quando se obtém os espectros de amostra sólidas ou congeladas, temos variações no fator  $g$ . Se considerarmos o fator  $g$  como um tensor ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ) que está relacionado com os eixos da molécula, em solução (sistema isotrópico) o  $g$  seria igual às componentes ( $g = g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ). Contudo para sistemas com baixa simetria,  $g$  é diferente resultando nas absorções observadas na Figura 1.8, onde para as moléculas axiais  $g_{xx} = g_{yy} \neq g_{zz}$ ;  $g_{zz} = g_{\parallel}$ ;  $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$  [36,37].

A técnica de EPR é capaz de fornecer também informações estruturais sobre a formação de complexos dos íons metálicos com as substâncias húmicas. Pode também, detectar radicais livres e o grau de humificação da matéria orgânica [38].



**FIGURA 1.8** DIFERENTES ESPECTROS DE EPR DE MATERIAIS CONDENSADOS COM RELAÇÕES AOS RESPECTIVOS  $g$  [37]

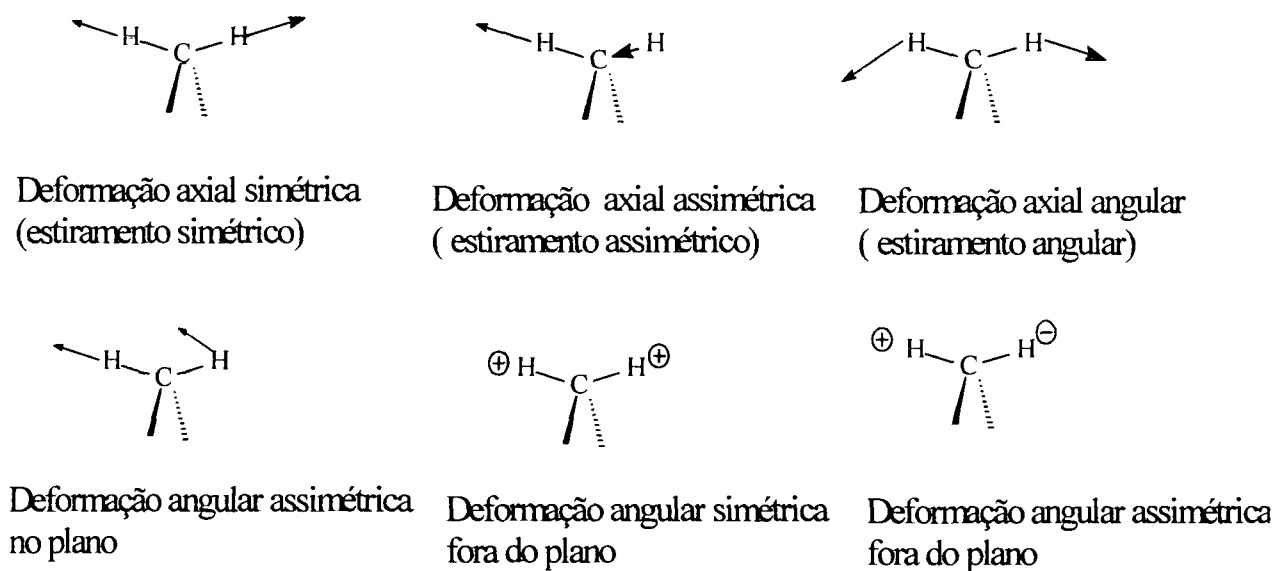
### 1.7.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF)

A interação da radiação infravermelha com uma molécula envolve a interação de um componente oscilante do campo elétrico da radiação com o momento de dipolo elétrico oscilante da molécula. Assim, para moléculas absorverem radiação infravermelha como energia de excitação vibracional é necessário haver mudança em seu momento de dipolo elétrico [39]. Quando há esta modificação, os compostos absorvem radiação em certas regiões do espectro. Conseqüentemente, moléculas diatômicas homonucleares não darão espectro de infravermelho, pois estas não possuem momento dipolo. A Figura 1.9 mostra alguns tipos de vibrações que ocorrem em moléculas simples.

As bandas na região de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  envolvem principalmente vibrações de estiramento e deformação angular, e é onde ocorre a identificação de estruturas

aromáticas, alifáticas, de hidroxilas, fenólicas, de carboxilas, de carboxilatos, de polissacarídeos, de aminas, de amidas, etc., bem como suas interações com metais.

A idéia de assinalar bandas de grupos funcionais em uma molécula complexa é chamada de conceito de “grupo vibracional”. Esta aproximação surge da observação experimental que muitos grupos funcionais absorvem em uma estreita região do espectro na molécula que possui este grupo. Por exemplo, na molécula de acetona um dos modos de vibração é devido ao estiramento C-O, do grupo carbonila. Em varias moléculas são encontradas as absorções do grupo carbonila devido as vibrações de estiramento em na região espectral de  $\sim 1700\text{cm}^{-1}$ , podendo assim atribuir a presença de carbonila nestas moléculas. A posição da banda pode variar ligeiramente ( $\pm 150\text{cm}^{-1}$ ) por causa da massa, efeitos indutivos e de conjugação de outros grupos ligados [39].



**FIGURA 1.9:** ALGUMAS VIBRAÇÕES DE UM GRUPO METILENO[40].

O espectro infravermelho é útil para caracterização dos materiais húmicos de diversas origens, para avaliação das estruturas, grupos funcionais e formação de complexos de metais com as SH [41]; efeitos de diferentes extratores, modificações

químicas tais como metilação, acetilação, saponificação e formação de derivados. A técnica também pode ser usada para detectar mudanças na estrutura química dos materiais húmicos seguintes a processos de oxidação, pirólise e outros tratamentos [25].

### 1.7.3. Espectroscopia na região do UV-Vis

A espectroscopia na região do UV-VIS constitui-se em uma técnica útil para a caracterização das mais variadas substâncias e moléculas em misturas complexas como as substâncias húmicas. A absorção da radiação se deve ao fato das moléculas terem elétrons que podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados. Estas transições eletrônicas podem ocorrer com elétrons de diferentes tipos de orbitais (ligações  $\sigma$  e  $\pi$  ligante e antiligante, por exemplo). Elétrons destes orbitais podem ser excitados a orbitais moleculares de mais alta energia, obtendo-se possíveis estados excitados. [39]

As energias requeridas para as transições eletrônicas ocorrem no UV (2000 a 3800 Å), no visível (3800 a 7800 Å), e perto das regiões do infravermelho do espectro (7800 a 20000 Å – infravermelho próximo), dependendo das energias dos orbitais moleculares da molécula. Para moléculas que possuem somente ligações sigmas fortes ( $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , por exemplo) as transições eletrônicas ocorrem na região do UV, requerendo instrumentação especializada para sua detecção, pois solventes geralmente utilizados também absorvem nesta região. A seleção de um solvente transparente adequado é um fator que limita a espectroscopia de UV-VIS. De outro modo corantes e pigmentos possuem extensos sistemas de ligações  $\pi$  e levam a transições na região visível do espectro. A Figura 1.10 mostra um diagrama de energia dos orbitais moleculares da carbonila no  $\text{H}_2\text{CO}$  e a Tabela 1.3 mostra as transições  $n \rightarrow \pi^*$  de alguns compostos simples que possuem grupo carbonila.

Varias substancias tem espectros similares, e a região do UV-VIS é pouco utilizada para a obtenção da “impressão digital” dos materiais. A informação obtida nesta região deve ser usada em conjunto com outras técnicas para confirmar a identidade dos

compostos. A evidencia da presença de grupos funcionais (cromóforos) pode ser obtida por comparação dos espectros [39]. Cromóforo refere-se à molécula, ou parte da molécula principal, responsável por uma banda de absorção particular. Auxocromo é a parte da molécula que não aumenta a absorção, mas modifica o espectro do cromóforo[40].

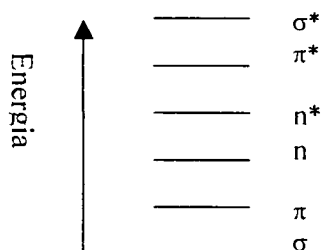


FIGURA 1.10 ENERGIAS RELATIVAS DOS ORBITAIS MOLECULARES DO GRUPO CARBONILA NO  $H_2CO$  [39]

TABELA 1.3 TRANSIÇÕES  $n \rightarrow \pi^*$  DE ALGUNS COMPOSTOS CARBONILICOS SIMPLS [40]

Composto	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	Solvente
$CH_3CHO$	293,4	11,8	Hexano
$CH_3CO_2H$	204	41	Etanol
$CH_3CO_2CH_2CH_2$	204	60	Água
$CH_3CONH_2$	214	---	Água
$CH_3COCl$	235	53	Hexano

As substâncias húmicas são conhecidas por conter sistemas de ligações duplas conjugadas aleatoriamente distribuídas nas macromoléculas, as quais são responsáveis por sua coloração marrom. A avaliação da cor marrom dos AH, baseadas em suas propriedades óticas, pode ser utilizada na indicação do grau de humificação [42]. A absorção de luz pelas substâncias parece aumentar com: (i) o grau e condensação dos anéis aromáticos que estas substâncias contém; (ii) a taxa de C em núcleo aromático e C em cadeias alifáticas laterais; (iii) conteúdo total de C; e (iv) peso molecular [25]. A taxa de densidades óticas ou absorbâncias de soluções aquosas de HA e FA em 465 nm e

665 nm (razão  $E_4/E_6$ ) é utilizada para caracterização destes materiais.

#### 1.7.4 Espectrometria de emissão atômica com plasma de acoplamento induzido

A espectrometria de emissão atômica com plasma de acoplamento induzido, (ICP-AES) (do inglês Inductively Coupled Atomic Emission Spectrometry), é uma técnica analítica que pode ser utilizada para determinação de elementos em níveis de traços, baseada nos espectros de emissão dos elementos. Resultados analíticos favoráveis são obtidos na prática para aproximadamente 70 elementos, com limites de detecção geralmente alcançando níveis de ppb (partes por bilhão) sendo a maioria das amostras introduzidas na forma de soluções aquosas [43].

Nesta técnica a solução da amostra é nebulizada em uma fonte de energia, ou seja, o plasma de argônio induzido. Esta fonte não age somente para atomizar a amostra, mas também excita os átomos assim formados para emitir suas linhas espectrais características. A intensidade das linhas emitidas é uma função da concentração de átomos na fonte excitante e do conteúdo da amostra [32]. Para operar um método analítico o analista deve escolher um nível de potência no plasma, o comprimento de onda de cada elemento e a altura de observação do plasma para cada elemento [44].

O sucesso da técnica é devido principalmente à capacidade de uma análise multielementar e a determinação com uma faixa ampla de concentração dos elementos em uma mesma amostra. A alta temperatura e a atmosfera inerte do gás argônio do plasma também diminuem as interferências químicas da matriz, resultando em boa sensibilidade com baixos limites de detecção [43].

### 1.8 Outras técnicas analíticas utilizadas

#### 1.8.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os raios X foram descobertos por Röntgen em 1885. Dezessete anos depois, Max von Laue sugeriu que poderiam ser difratados por um cristal, pois percebeu que os respectivos comprimentos de onda eram comparáveis às separações entre planos da rede do cristal. Os raios - X , radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de  $10^{-10}$  m, são gerados pelo bombardeio de um metal por elétrons de alta energia. Os elétrons são desacelerados ao penetrar no metal e geram uma radiação num intervalo contínuo de comprimento de onda , a radiação de frenamento ( bremsstrahlung).

Os máximos de difração de raios X (devido a interferência construtiva em uma família de planos de uma rede cristalina) ocorrem quando a direção de uma onda incidente, medida em relação à superfície de um plano de átomos, e o comprimento de onda da radiação obedecem a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

onde  $d$  é a distância entre os planos ,  $\theta$  é o ângulo de incidência ,  $n$  as ordens das reflexões e  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X. A lei de Bragg é usada primordialmente na determinação do espaçamento entre os planos da rede do cristal , pois a distância  $d$  pode ser calculada quando  $\theta$  for determinado experimentalmente.

A técnica de difração de pó é usada para identificar amostras de substâncias sólidas, comparando-se as posições e intensidades das linhas de difração com as de um grande número de dados devidamente registrados [34], assim a técnica é útil na identificação de minerais e elucidação de suas estruturas. Tentativas de caracterização de DRX no estudo dos AH têm sido feitas e geralmente o padrão da difração dos AH mostra bandas largas perto de  $3,5 \text{ \AA}$  . Schinitzer citado por Xing [45] empregou a técnica com sucesso para diferenciar estruturas alifática e aromática das SH .

### 1.8.2 Análise elementar (C, H, N, S).

O analisador elementar consiste em uma aplicação da cromatografia gasosa. Resumidamente as amostras são pesadas (usualmente 1 mg) num recipiente de estanho e

são lançadas em intervalos de tempo predeterminados em um tubo de quartzo vertical mantido a 1000°C, através do qual flui uma corrente de hélio gasoso. Quando as amostras entram no tubo, a corrente de hélio é momentaneamente enriquecida com oxigênio puro e ocorre uma combustão instantânea. A mistura dos gases passa por Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fim de se ter a combustão quantitativa, e depois sobre Cu a 650 °C, a fim de remover o excesso de oxigênio e reduzir os óxidos de nitrogênio a N<sub>2</sub>. Finalmente a mistura de gases que se obtêm passa por uma coluna cromatográfica, aquecida aproximadamente a 100°C. Os componentes individuais (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) são separados e eluídos até um detector de condutividade térmica. O sinal do detector entra em registrador com integrador. O instrumento é calibrado pela combustão de padrões [44].

As análises de C, H, N, e O são importantes para se inferir a respeito do tipo de estrutura e funções orgânicas das moléculas que compõem os AH de diferentes ambientes. Por exemplo, valores altos da razão atômica H/C sugerem estruturas mais alifáticas, enquanto que valores baixos podem ser devido a estruturas mais aromáticas. Como o processo de compostagem é acompanhado por processos oxidativos, valores elevados da razão atômica O/C indicam AH mais humificados e com mais funções carboxílicas e/ou fenólicas que são hábeis em formarem complexos com ácidos duros tais como os íons Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Razões N/C mais altas sugerem maiores teores de estruturas de proteínas e/ou de porfirinas nos AH que são mais hábeis em formarem complexos com ácidos mais macios como os íons Co<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> [42].

### 1.8.3 Acidez Carboxílica, Fenólica e Total

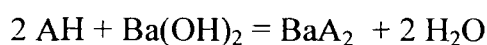
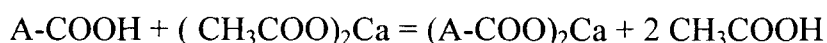
As substâncias húmicas têm sido reconhecidas pela sua capacidade de complexação e biodisponibilidade dos metais pesados, a qual é atribuída ao alto conteúdo de grupos funcionais contendo oxigênio como grupos -COOH, fenólicos, álcoois, e C=O. Grupos funcionais oxigenados e nitrogenados também podem estar envolvidos na



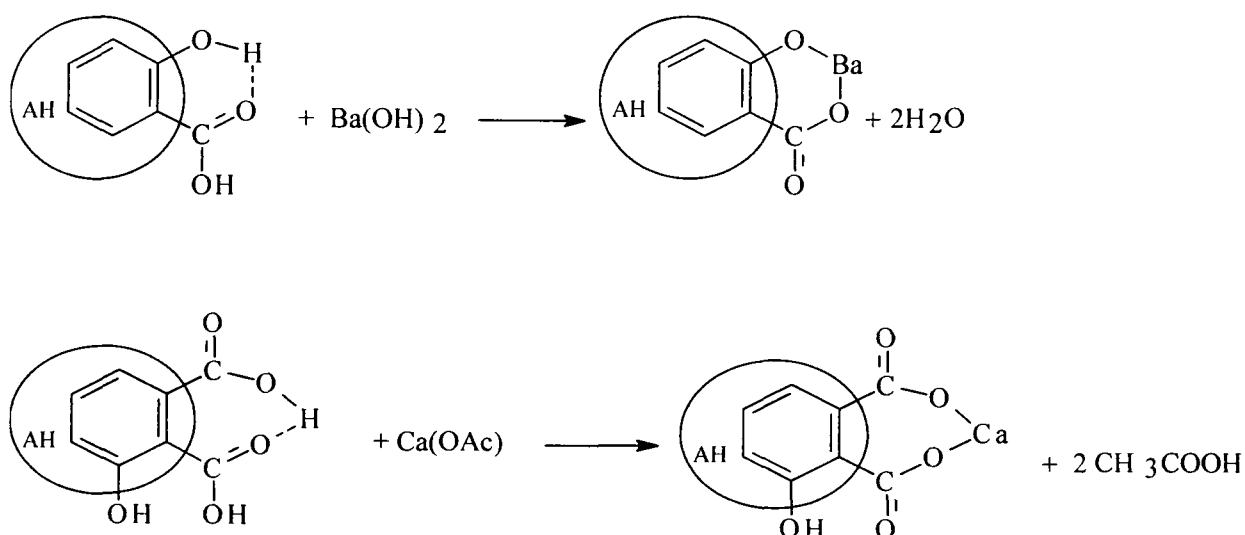
complexação dos metais [46]. A determinação da acidez dos ácidos húmicos é de suma importância visto que está relacionada com sua reatividade.

O método mais utilizado para determinação da acidez dos ácidos húmicos foi desenvolvido por Schnitzer e Gupta [42,46], que é baseado em duas reações, uma delas denominada como de acidez total e outra como de acidez carboxílica, atribuindo-se a diferença entre elas com o de acidez fenólica.

A acidez carboxílica é obtida através da reação do ácido húmico com acetato de cálcio e a acidez total pela reação do  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  com o ácido húmico. As equações abaixo e a Figura 1.10, representam respectivamente estas reações:



Embora o método seja muito criticado, principalmente pela reação do  $\text{CO}_2$  com hidróxido de bário, ele é muito utilizado em estudos de caracterização das SH.



**FIGURA 1.11** REAÇÕES DOS ÁCIDOS HÚMICOS COM  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  E  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

#### 1.8.4 Análise Térmica TG e DTG

A termogravimetria é uma técnica em que a variação da massa de uma amostra de uma substância é registrada em função da temperatura, ou do tempo. O instrumento básico da termogravimetria é uma balança de precisão com um forno programado para ter uma elevação linear da temperatura com o tempo. Os resultados podem ser apresentados como curva termogravimétrica (TG) na qual se faz o gráfico da modificação do peso em função da temperatura, ou do tempo, ou como curva termogravimétrica (DTG), na qual a derivada primeira da curva TG é colocada em forma gráfica em função da temperatura ou do tempo [44].

As principais etapas da pirólise das SH são geralmente as seguintes:

- i) Desidratação em  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  ;
- ii) Eliminação dos grupos funcionais entre  $250^{\circ}\text{C}$  -  $300^{\circ}\text{C}$ ;
- iii) Decomposição de “núcleo aromático”  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ ;
- iv) Ligações intramoleculares organo-minerais  $\sim 500^{\circ}\text{C}$  [47,48,49,50].

A termogravimetria de derivada (DTG) é útil em determinações complicadas e qualquer alteração da taxa de perda de massa pode ser facilmente identificada, assim como as modificações de massa que ocorrem em temperatura vizinhas podem ser relacionadas a eventos físicos, como fusão e sublimação [42].

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é o de estudar as mudanças na composição e estrutura do composto, e dos ácidos húmicos obtidos através da compostagem de gramíneas e lodo de esgoto industrial e a caracterização do composto e do substrato obtido.

Para a realização da compostagem construiu –se um reator em escala de laboratório. A construção de um reator, visou obter condições mais favoráveis para decomposição do substrato e o controle de seus parâmetros mais importantes, como temperatura, aeração, amostragem homogênea. As seguintes técnicas analíticas foram utilizadas para caracterizar o composto obtido :

Substrato de Compostagem: Teores de matéria orgânica, pH, cinzas, nitrogênio, teores de metais (Al, Ca, Mg, Ni, Mn, Cr, Cu, Fe, Zn), espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia de Infravermelho (IVTF), espectroscopia de ultravioleta visível (UV-VIS), difração de raios-X ( DRX).

Ácidos Húmicos: Análise elementar (C, H, N, O), acidez carboxílica, acidez fenólica e total, teores de metais (Al, Ca, Mn, Cr, Cu, Fe) espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia de infravermelho (IVTF), espectroscopia de ultravioleta visível (UV-VIS), difração de raios-X (DRX) e termogravimetria (TG e DTG).

Com base nas técnicas analíticas citadas, obteve-se dados em relação a caracterização química do composto como: grau de maturidade, potencial de nutrientes e adequação ambiental ao uso agrícola. Os ácidos húmicos observou a sua transformação em relação ao produto inicial principalmente relacionada a modificação das ligninas , formação de grupos funcionais e a interação / quelação dos metais.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Descrição do experimento e amostragem

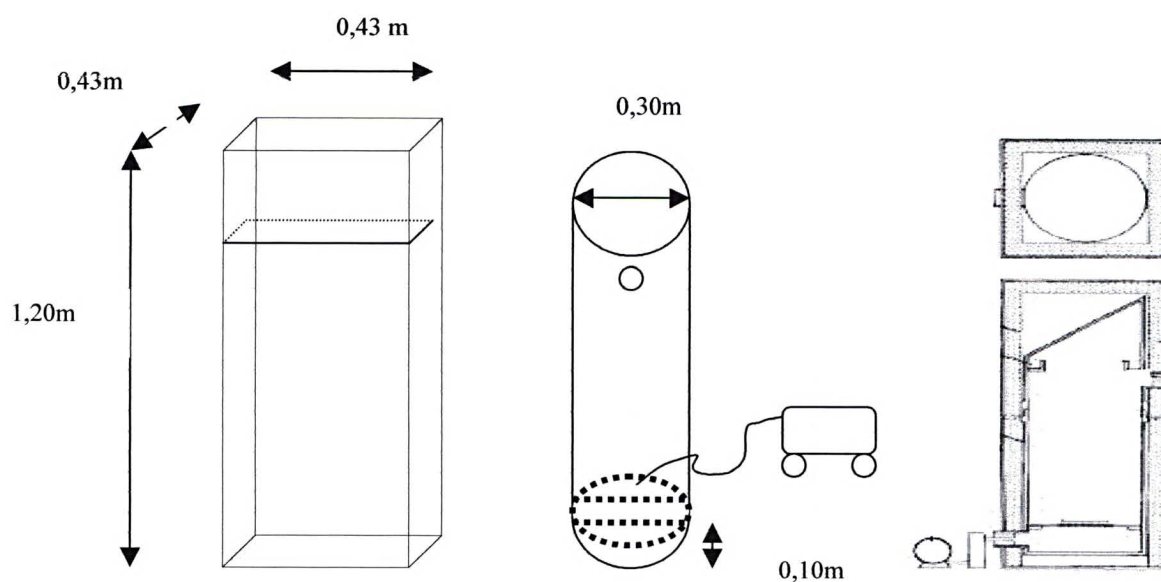
##### 3.1.1 Construção do reator

Para realização da compostagem utilizou-se reator montado de acordo com Kuroda et. al.[20] e mostrado na Figura 3.1. O reator de laboratório consiste de tubo de PVC de 30 cm de diâmetro interno e 120 cm de altura colocado em uma caixa de compensado (43 cm x 43 cm x 130 cm), isolada termicamente com isopor (placas com 4,5 cm de espessura). Dentro do tubo foi fixada uma tela de alumínio, um pouco acima da entrada de ar, onde foram instalados um medidor de fluxo, e 30 cm acima, um termômetro de bulbo (Figuras 3.1 e 3.2).

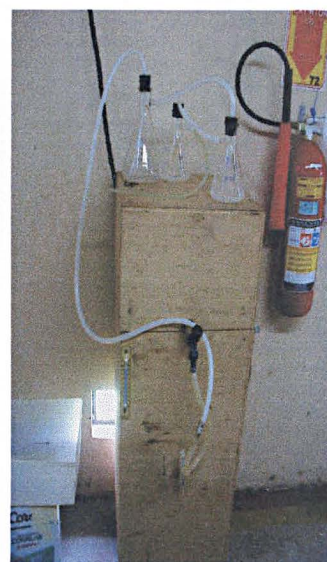
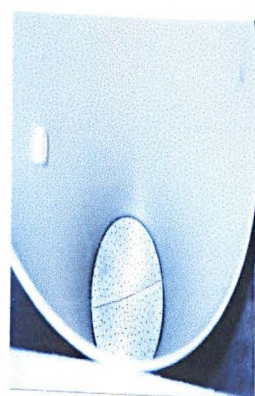
##### 3.1.2 Realização da compostagem.

Como substrato de compostagem foi utilizado lodo ativado desaguado através de centrífuga (60% biológico e 40% industrial) proveniente da estação de tratamento de efluentes de uma metalúrgica na Cidade Industrial de Curitiba - PR, e resíduo verde de jardim (podas de gramíneas). O resíduo verde foi misturado com o lodo na proporção de 2/1 (m/m) peso úmido. A cada homogeneização de 1,5 Kg do substrato eram retirados aproximadamente 200 g para amostragem. O processo foi repetido 11 vezes perfazendo o total de 16,5 Kg de substrato (~50 litros) e aproximadamente 1,5 kg de amostra. As amostras de lodo (LD), resíduo verde (RV) e lodo + resíduo verde (0 dia) foram congeladas em freezer para posterior secagem e a realização das determinações analíticas. O substrato foi colocado no reator sob aeração de  $2 \text{ L min}^{-1}$ . A cada 7 dias o substrato foi retirado do reator, homogeneizado e uma pequena parte (~0,5 kg) e foi retirada para

determinações analíticas. Estas amostras receberam as denominações de 7 dias, 14 dias e 21 dias.



**FIGURA 3.1** DESENHO ESQUEMATICO DO REATOR COM AS MEDIDAS DA CAIXA DE COMPENSADO E DO TUBO. A EXTREMA DIREITA O DESENHO ORIGINAL DE KURODA[20]

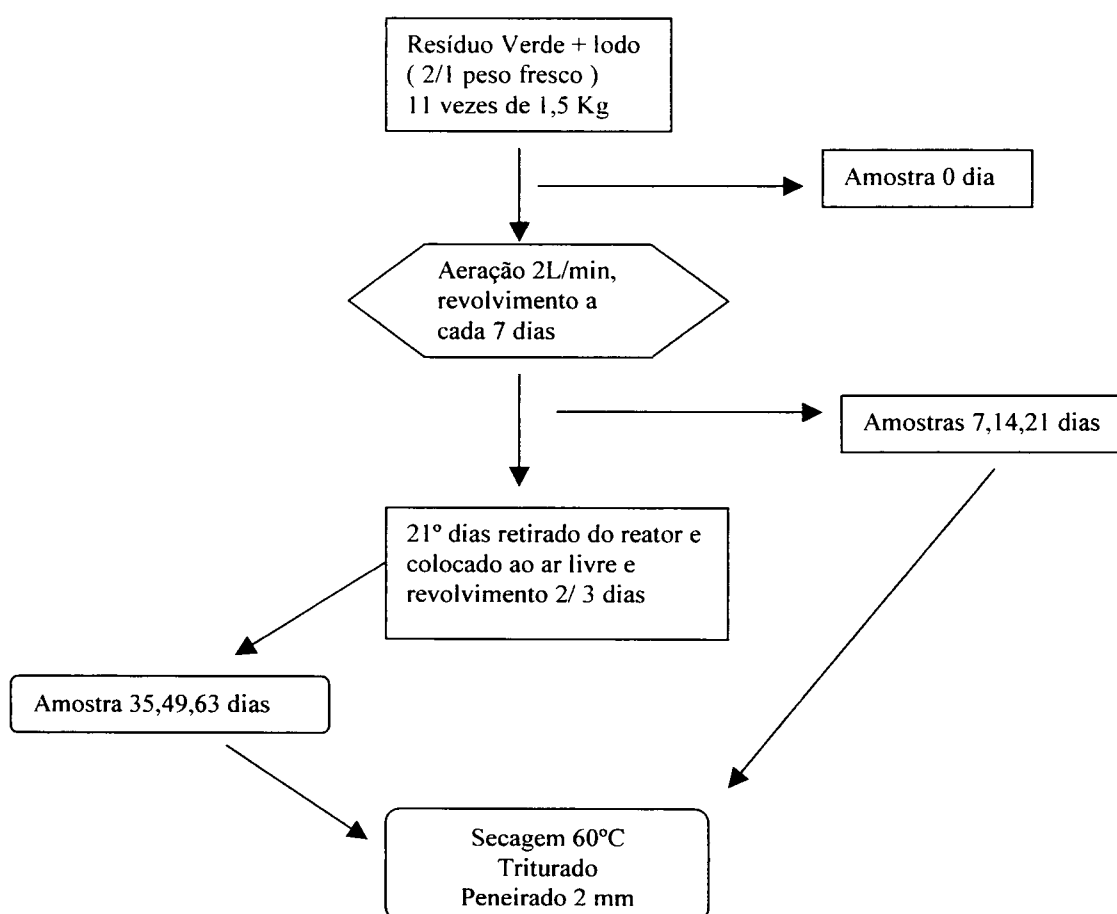


Arquivo pessoal

**FIGURA 3.2** FOTOS DO REATOR VISTA SUPERIOR TAMPA COM ISOLAMENTO (A), GRADE INFERIOR (B) , VISTA GERAL (C).

Após o 21º dia o composto foi retirado do reator, colocado em recipiente plástico e deixado ao ar livre em pátio coberto e revirado a cada dois ou três dias. A partir deste dia as amostragens foram realizadas em intervalos de duas semanas e correspondem as amostras denominadas 35 dias, 49 dias e 63 dias.

As amostras assim obtidas foram secas a temperatura de 60°C, trituradas e peneiradas com o auxílio de uma peneira de 2,0 mm de malha. Para as determinações espectroscópicas as amostras foram maceradas com o grau e pistilo. A Figura 3.3 mostra o fluxograma do processo de compostagem e da amostragem descrita acima.



**FIGURA 3.3** FLUXOGRAMA DA REALIZAÇÃO DA COMPOSTAGEM E AMOSTRAGEM

### 3.2 Determinação de pH

Para determinação do pH foram pesados 2,5 g do composto seco a 60° graus em tubo de ensaio e adicionados 25 ml de água deionizada (Milli-Q). Agitou-se esta solução vigorosamente, e em seguida deixou -a em repouso por 2 horas. Utilizando-se medidor de pH Micronal (modelo B272) foi medido o pH do sobrenadante. Também se determinou o pH de acordo com Kuroda [20]; dois gramas de amostra foram suspensas em 20 ml de KCl 2 mol l<sup>-1</sup> e agitados por 30 min, depois se centrifugou a 2000 rpm por 5 minutos, e no sobrenadante determinou-se o pH.

### 3.3 Matéria Orgânica (MO), Carbono Orgânico e Cinzas

O teor de matéria orgânica foi determinado por combustão da amostra do composto, em mufla, a 550°C, durante 1,5 hora. O teor de carbono orgânico foi calculado pela relação, teor de matéria orgânica / 1,8 [6, 51].

O teor de cinza foi determinado pelo peso do resíduo mineral que restou no cadinho após a combustão em mufla.

$$\% \text{MO}_{60} = [(P_1 - P_2) \times [100 - (U_{110})] / P_{\text{am}}]$$

$$\% \text{Cinzas} = \{ [(P_1 - P_2) / (P_1 - T_c)] \times 100 \} - 100$$

Onde P<sub>1</sub> = peso cadinho + amostra (secas a 110°C)

P<sub>2</sub> = peso do cadinho + amostra (secas a 550°C)

P<sub>am</sub> = peso da amostra seca a 60°C; U<sub>110</sub>: umidade a 110°C.

$$T_c = \text{Tara do cadinho} \quad \%C_{\text{orgânico}} = \% \text{MO}_{60} / 1,8$$

Quando se faz um pequeno número de observações, o valor do desvio padrão não mostra por si mesmo a medida da proximidade em que a média da amostra pode estar da média verdadeira, por isso calculou-se o chamado limite de confiança.

As determinações foram realizadas em triplicata e o grau de incerteza (limite de confiança) calculada de acordo com Vogel [44], usando a seguinte fórmula:

$$\mu = x \pm ts / \sqrt{n}$$

onde  $\mu$  é o limite de confiança, neste caso 95 %,  $x$  é a média das três repetições,  $t$  é um parâmetro que depende dos graus de liberdade ( $g.l$ ) e do nível de confiança que se deseja. Neste caso (três repetições) possui 2 graus de liberdade, pois  $g.l = n-1$ . Assim para 95 % de confiança e a tabela “t” de Student fornece o valor de 4.3. O parâmetro “s” é o desvio padrão e “n” é o número de repetições.

TABELA 3.1 TABELA SIMPLIFICADA DE DISTRIBUIÇÃO DE  $t$  [44]

g.l/ $\mu$	90% (0,05)	95% (0,025)	98% (0,01)
1	6,13	12,71	31,82
2	2,92	4,30	6,96
3	2,53	3,18	4,54
4	2,13	2,78	3,75

### 3.4 Nitrogênio

Os teores de nitrogênio das amostras do composto foram determinados pelo método Kjeldahl de acordo como os Métodos Padrões Oficiais – LANARV – Ministério da Agricultura [51]. Dois gramas de cada amostra (duplicata) foram colocados em um balão de Kjeldahl de 800 ml. Juntou-se 40 ml de ácido sulfúrico mais 2 gramas de ácido salicílico e deixou-se por 30 minutos em repouso. Acrescentou-se 5 gramas de tiosulfato de sódio e aqueceu-se, em fogo brando, até cessarem as espumas. Juntou-se 15 gramas de catalisador de sulfato de cobre e sulfato de potássio (50 % p/p) e levou-se à digestão por duas horas. Esperou-se esfriar e adicionou-se 200 ml de hidróxido de sódio a 40 % p/v. Conectou-se o balão em aparelho de destilação e recolheu-se o destilado em 250 ml de ácido sulfúrico 0,05 mol L<sup>-1</sup> padronizado e mais 5 gotas de indicador misto, verde de bromocresol e vermelho de metila. Os resultados da análise foram expressos em base seca a 60° C.



### 3.5 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR foram registrados na temperatura ambiente e em nitrogênio líquido (77K), em espectrômetro Bruker ESP 300E operando em banda-X (frequência de 9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação. As amostras do composto foram pesadas em tubos de quartzo e sua altura medida para possibilitar o cálculo do número de spins  $g^{-1}$  do composto e do AH.

A quantificação do número de radicais livres semiquinonas (número de spins  $g^{-1}$  do composto e do AH) foi obtida pela área dos sinais de radical livre das amostras do espectro de EPR, comparando-se com o padrão “*weak-pitch*” da Bruker. Resumidamente, o espectro de radical livre orgânico em 50 Gauss é integrado e a área calculada utilizando o software WINEPR. Também obtém-se a largura da linha ( $\Delta H_{pp}$ ), o ganho (G), intensidade (I) do sinal e compara-se esses dados com os obtidos do “*weak pitch*” pela relação:

$$S_S = S_R \{ (I_S A_R (\Delta H_{pps})^2 G_R) / (I_R A_S (\Delta H_{ppR})^2 G_S) \} \times (h / m_S)$$

Onde o subíndice S refere - se à amostra e R ao padrão, m = massa da amostra em gramas e h = altura em cm. O “*weak pitch*” possui um numero de spins de  $1,22 \times 10^{13} \pm 5\%$  spins por cm e valor  $g = 2,0028$  [35,42].

### 3.6 Espectroscopia de Infravermelho (IVTF)

Os espectros de infravermelho foram registrados em espectrômetro Bomen FTIR, série MB, na região de 400 a 4000  $cm^{-1}$  com 32 varreduras a cada registro; utilizando-se pastilhas de KBr preparadas por prensagem de misturas uniforme de 1 mg do composto ou do AH e 99 mg de KBr de grau espectroscópico.

### 3.7 Espectroscopia de Ultravioleta –Visível (UV-VIS)

Os espectros de UV-VIS foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC com varredura de 190 a 900 nm. Para o composto foram prensadas pastilhas no porta-amostra do aparelho utilizando modo reflectância. Para os ácidos húmicos seguiu-se o procedimento descrito por Schnitzer [52] de 3 mg de AH dissolvidos em 10 ml de  $\text{NaHCO}_3$  0,05 mol  $\text{l}^{-1}$ .

### 3.8 Difração de raios-X (DRX)

Obteve-se o difratograma do composto utilizando-se o difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), com tensão e corrente de fonte de 40 KV e 40 mA, varrendo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $60^\circ$ .

### 3.9 Metais (Al, Cr, Cu, Fe, Zn, Cd.)

O conteúdo de metais foi obtido através da digestão de aproximadamente 0,5 g de amostra de composto seco a  $60^\circ\text{C}$ , moído em gral e peneirado. À amostra pesada em Becker de 250 ml adicionou-se 10 ml  $\text{HNO}_3$  1:1 (v/v), em seguida aqueceu-se a  $\sim 200^\circ\text{C}$  por cerca de 15 minutos. Esfriou-se e adicionou-se 5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado e aqueceu por 40 minutos. Novamente esperou alcançar a temperatura ambiente para a adição de 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) e aqueceu-se até a redução de volume ( $\pm 5$  ml). Após esfriar filtrou-se a amostra em balão volumétrico de 100 ml utilizando-se papel de filtro faixa branca, lavando-se cerca de 4 vezes o Becker com água ultrapura (Milli-Q) e completou-se o volume do balão [53]. As amostras digeridas foram analisadas por espectroscopia de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES, Varian Vista Pro 2000).

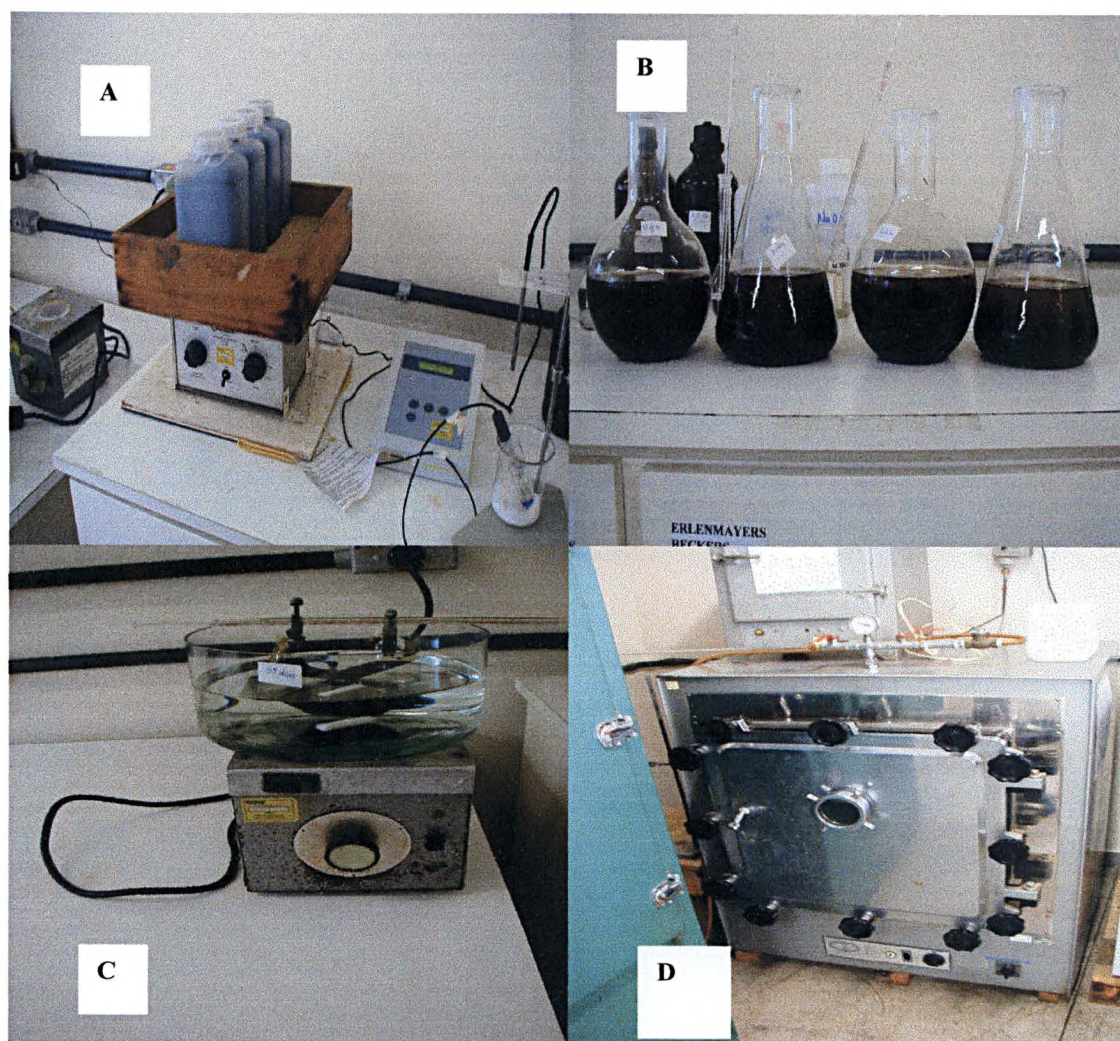
### 3.10 Extração dos ácidos húmicos

A extração dos ácidos húmicos foi realizada de acordo com o método sugerido pela IHSS (International Humic Substance Society) [54,55] com a utilização de soluções de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> em lugar do 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Em testes iniciais de extração com soluções de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> houve um rendimento baixo, uma vez que o pH do extrato era de aproximadamente 10, provavelmente devido ao efeito tampão dos sais existentes no lodo. O pH do extrato utilizando NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> chegou a 12, havendo, desta forma, melhor rendimento da extração.

Foram pesados 60 g do composto e acidificados com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> até pH 2, em temperatura ambiente, mantendo uma proporção de 10 ml de líquido por grama de composto. A suspensão foi agitada por 1 hora e deixada em repouso durante uma noite. Por sifonação o sobrenadante foi retirado e descartado.

Após este procedimento, o sólido foi neutralizado com NaOH 3 mol L<sup>-1</sup>, até pH 7,0, e depois tratado com solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio, na proporção de 10 ml de solução de NaOH mol L<sup>-1</sup>, para 1 g de composto, e agitado por 8 horas. Após uma noite, o sobrenadante foi centrifugado por 10 min a 3500 rpm. Ao sobrenadante foi acrescentado HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, até pH 1, com a finalidade de precipitar o AH. O sistema permaneceu em repouso por 24 horas. O AH precipitado foi centrifugado e o sobrenadante descartado.

O AH foi re-suspenso em aproximadamente 200 ml de solução de HF+HCl (0,3 mol L<sup>-1</sup>) e agitado durante 8 horas, deixando-o uma noite em repouso. Novamente o AH foi centrifugado (10 min a 3500 rpm) e o sobrenadante descartado. O precipitado foi dialisado em água deionizada até o teste de cloreto negativo (cerca de 10 ml da água de diálise + 1ml de AgNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, caso exista cloreto, forma-se precipitado branco de AgCl). O AH foi seco em estufa a vácuo a - 600 mmHg em 50 °C. A Figura 3.4 ilustra as etapas da obtenção dos ácidos húmicos descritas acima.



Arquivo pessoal

**FIGURA 3.4** ETAPAS DA EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS: AGITAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (A), PRECIPITAÇÃO EM  $\text{pH} < 2$  (B), DIÁLISE (C), SECAGEM EM ESTUFA A VÁCUO (D).

Os AH extraídos foram caracterizados através de espectroscopia de IVTF, UV-VIS, RPE, XRD como descrito anteriormente. Além disso, foram realizadas as análises químicas (acidez total, carboxílica e fenólica) determinações de C, H, N e S, termogravimetria e teores de metais ( Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn).

### 3.11 Análise elementar

O ensaio de análise elementar foi realizado no Instituto de Química da UNESP – Araraquara utilizando-se do analisador elementar CE Instruments EA 1110 CHNS .

### 3.12 Acidez Total, Carboxílica e Fenólica

Utilizou-se o método de Schinitzer e Gupta citado por Prado e Budziak [42,46]. Pesou-se 50 mg de ácido húmico em tubo de ensaio com tampa rosqueada e com o auxílio de uma pipeta volumétrica colocou-se 10 ml de solução de Ba (OH)<sub>2</sub> 0,063 mol L<sup>-1</sup>. Fechou-se o tubo e agitou-se por 24 horas. Da mesma maneira foram realizados o ensaio em branco (somente a solução de Ba(OH)<sub>2</sub>) e o padrão (ácido salicílico em lugar do AH). Após agitação filtrou-se o precipitado com o auxílio de papel quantitativo faixa preta (FRAMEX 389), lavou-se o tubo e o filtro diversas vezes com água deionizada (mili-Q). Titulou-se o filtrado com solução de HCl 0,0533 mol L<sup>-1</sup> até pH 8,4. O branco e o padrão de ácido salicílico foram ensaiados em triplicata e os ácidos húmicos em quatro determinações.

A acidez total foi determinada pela equação:

$$\text{mmol H}^+/\text{g de AH} = (V_b - V_{am}) \times C \times 1000 / m_{AH}$$

onde,  $V_b$  é o volume da titulação do ensaio em branco (ml),  $V_{am}$  é o volume obtido na titulação de amostra,  $C$  é a concentração do ácido e  $m_{AH}$  é a massa de ácido húmico em miligramas.

Para o ensaio da acidez carboxílica pesou-se 50 mg de ácido húmico em tubo com tampa rosqueada e adicionou-se, com pipeta volumétrica, 10 ml de solução de acetato de cálcio,  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Após 24 h, sob agitação, filtrou-se e titulou-se o material com NaOH  $0,1064 \text{ mol L}^{-1}$ .

A acidez carboxílica é obtida da equação:

$$\text{mmol H}^+/\text{g de AH} = (V_b - V_{am}) \times C \times 1000 / m_{AH}$$

onde,  $V_b$  é o volume de titulante do ensaio em branco (ml),  $V_{am}$  é o volume gasto na titulação de amostra,  $C$  é a concentração do ácido e  $m_{AH}$  é a massa de ácido húmico em miligramas. A acidez fenólica é obtida pela diferença a acidez total e a acidez carboxílica.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultados : Composto

#### 4.1.1 Temperatura

Pode-se observar, na Figura 4.1, que o substrato, no primeiro dia, entrou na fase mesófila correspondente ao aumento de 20 a 47°C. No segundo dia, até o sétimo dia, a compostagem permaneceu em fase intermediária, entre a termófila e a mesófila, que correspondeu à faixa de 45 a 50 °C [9].

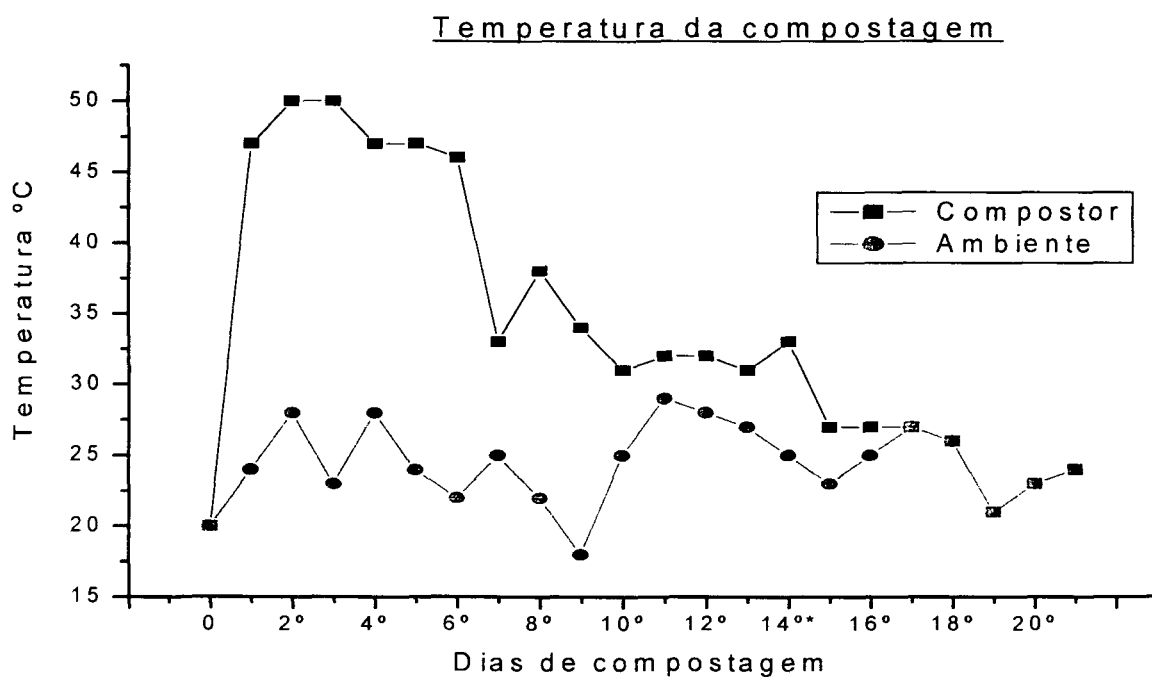


FIGURA 4.1 GRÁFICO DE TEMPERATURA DA COMPOSTAGEM

Após este período, até o 17º dia, o composto ficou acima da temperatura ambiente, mas já na fase mesófila, e posteriormente a temperatura igualou-se a do ambiente.

A literatura recomenda temperaturas ideais de compostagem na fase termófila entre 50°C - 55°C para que possa haver a eliminação de microrganismos patogênicos, provavelmente a temperatura ficou um pouco abaixo devido à umidade (cerca de 70%) um pouco acima do recomendado.

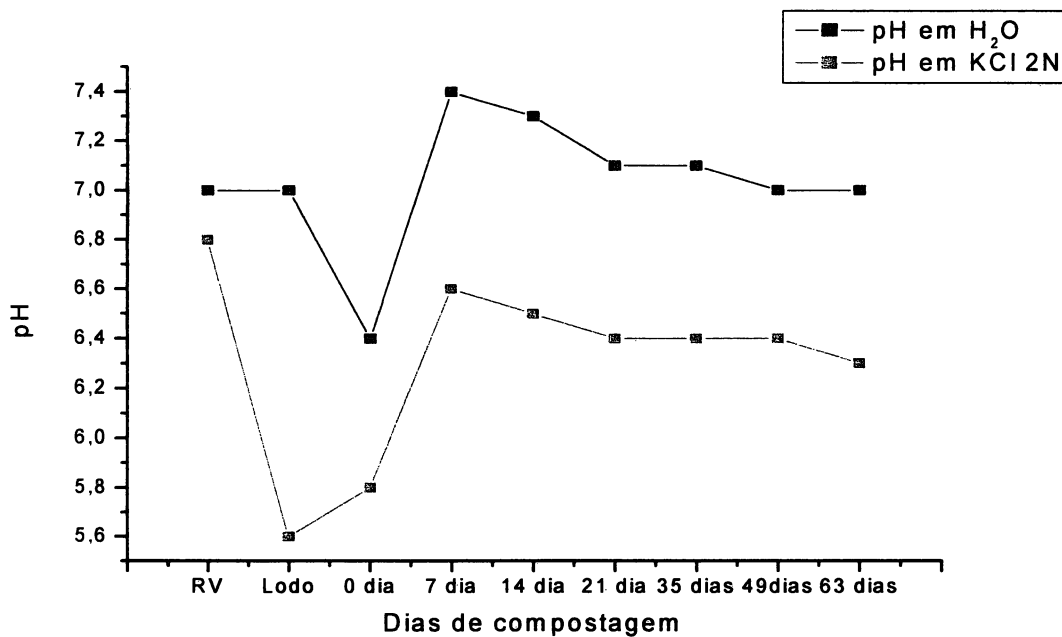
#### 4.1.2 Índice de pH

A tendência do pH do composto foi de se elevar até valor próximo a 7,4 em água deionizada durante a primeira semana de compostagem e de se estabilizar próximo a 7 com o desenvolvimento da compostagem. A mesma tendência de pH é observada no composto em KCl, com valores mais baixos em cerca de 0,7 unidades (Figura 4.2). Segundo a literatura [6, 9, 10], inicialmente a matéria orgânica apresenta uma reação geralmente ácida devido aos sucos celulares dos vegetais, fezes e urina dos animais. Com o desenvolvimento da compostagem há formação de humatos alcalinos que geram pH maior que 7. No caso aqui estudado observou-se, que devido ao lodo de origem industrial, não houve aumento significativo do pH com o decorrer da compostagem.

#### 4.1.3 Matéria Orgânica, Carbono, Cinzas , Nitrogênio

O processo de compostagem é essencialmente de reorganização químico-biológica das frações de carbono em estruturas orgânicas [10], por isso, a tendência durante a compostagem é a da redução do teor de matéria orgânica; inversamente ao teor de cinzas que aumenta, indicando a ocorrência da chamada mineralização do material [23]. Este resultado pode ser observado na Tabela 4.1.





**FIGURA 4.2 GRÁFICO DO pH DA COMPOSTAGEM**

A relação C/N é um índice clássico da atividade biótica do solo. Caso haja no solo aporte de material orgânico rico em C a relação C/N aumenta e com a introdução de material orgânico rico em N diminui a relação [56]. Por isso a necessidade do composto estar bem maturado caso o objetivo seja a utilização como fertilizante / condicionador. A relação C/N abaixo de 15 pouco altera o equilíbrio químico e microbiológico do solo [57].

Do exposto acima o declínio observado do valor inicial da relação C/N de 23 para 12 indica o avanço da decomposição da matéria orgânica e da sua estabilização [6,9,10,23,57,58] resultando em um composto bem maturado de acordo com este parâmetro.

**TABELA 4.1** TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA, CARBONO ORGÂNICO, CINZAS , NITROGÊNIO E RELAÇÃO C/N

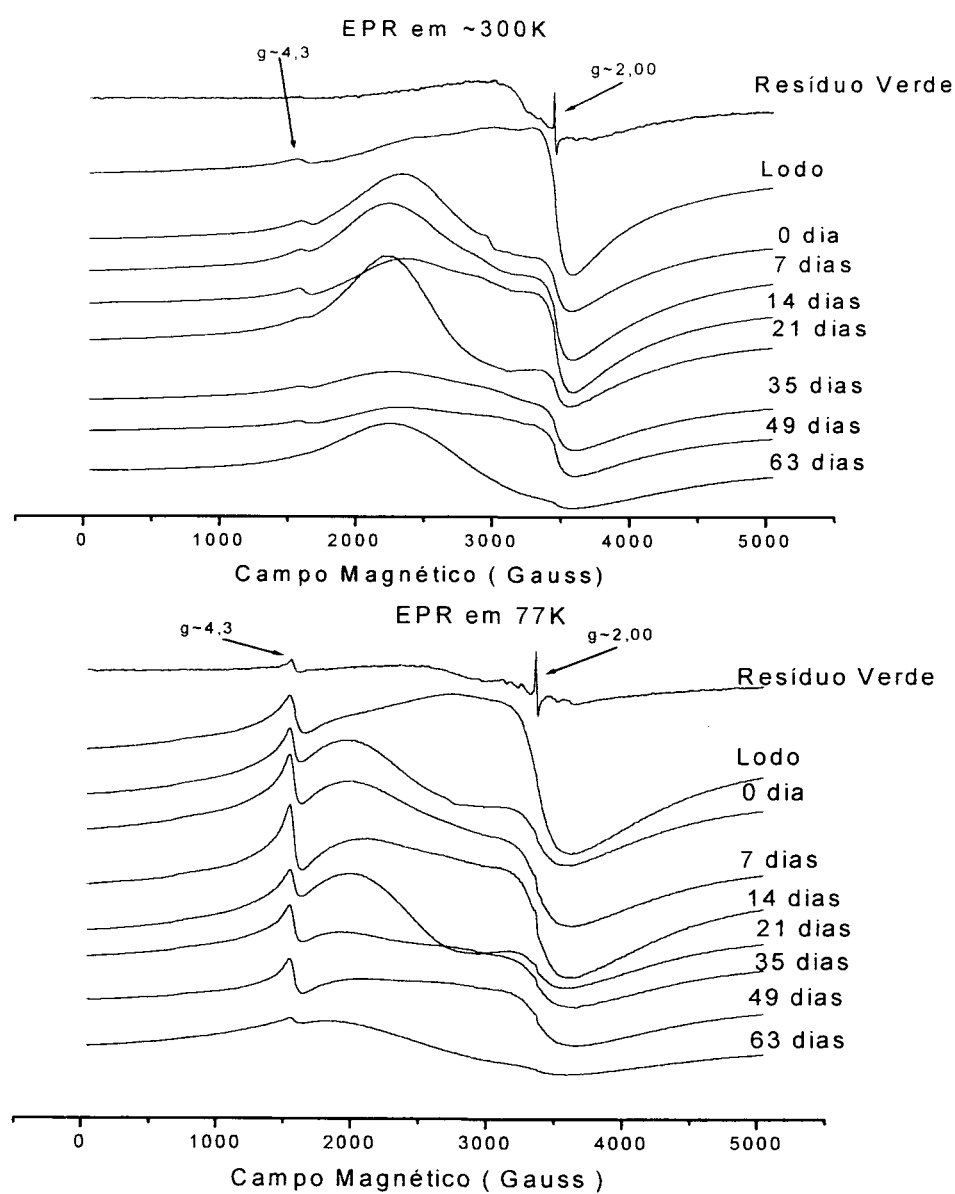
\*% da amostra seca a 60°C \*\*% da amostra seca a 110°C \*\*\*, números inteiros de acordo com Khmel [6].

	<b>Matéria Orgânica %*</b>	$\mu$ (95%)	<b>Carbono orgânico %*</b>	$\mu$ (95%)	<b>Cinzas %**</b>	$\mu$ (95%)	<b>N% <math>\pm</math>s</b>	<b>C/N***</b>
RV	82,2	1,2	45,7	0,68	12,3	0,1	1,64 $\pm$ 0,01	28
LD	32,9	0,4	18,3	0,25	59,2	0,2	1,55 $\pm$ 0,01	12
0 dia	66,5	0,9	37,2	0,48	25,4	1,3	1,63 $\pm$ 0,02	23
7 dias	54,8	3,4	30,5	1,7	36,2	3,6	1,83 $\pm$ 0,06	17
14 dias	55,6	3,7	29,9	2,03	39,3	2,6	2,04 $\pm$ 0,04	15
21 dias	54,0	2,0	29,6	1,13	41,6	1,5	2,01 $\pm$ 0,01	15
35 dias	51,4	1,3	28,3	0,72	41,4	1,5	2,15 $\pm$ 0,01	13
49 dias	48,5	1,0	26,8	0,58	44,0	1,1	2,13 $\pm$ 0,01	13
63 dias	46,8	3,0	26,4	1,65	45,8	2,7	2,15 $\pm$ 0,01	12

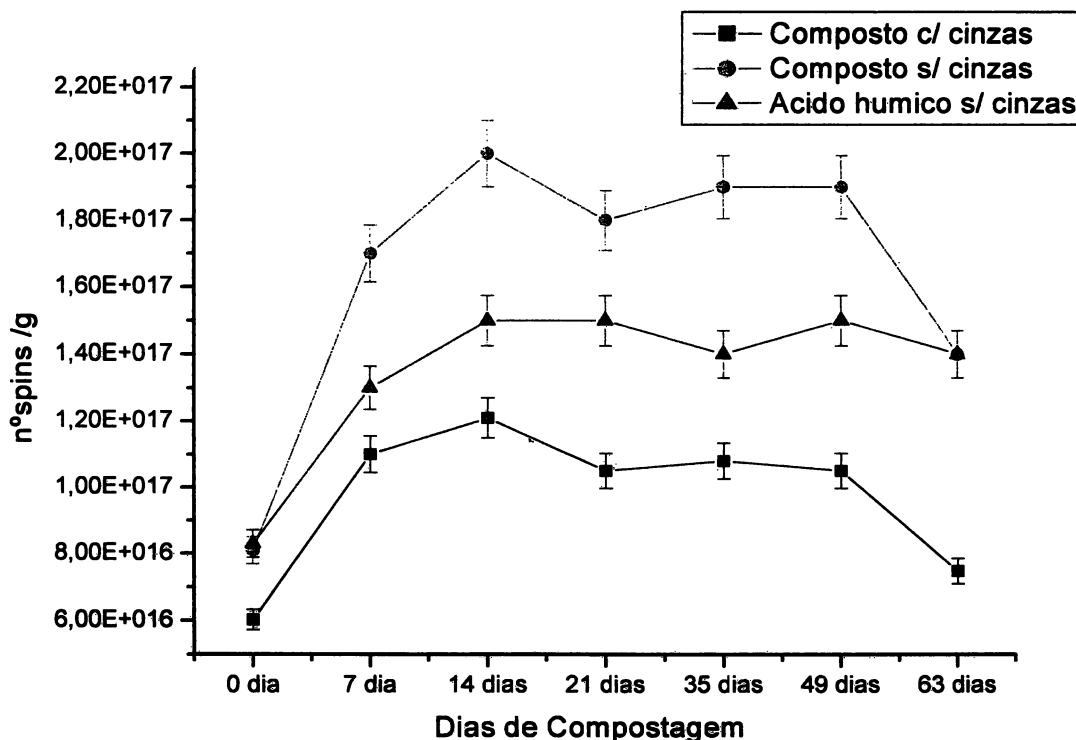
#### 4.1.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Os espectros de EPR mostram sinais típicos de radicais livres orgânicos em  $g \sim 2,00$ , que estão parcialmente superpostos em linha larga de domínios concentrados de íons de  $Fe^{+3}$  (Figura 4.3). Com o aumento do tempo de compostagem, observa-se o aparecimento e o aumento de uma linha em  $g \sim 4,3$ , atribuída a íons de  $Fe^{+3}$  em domínios diluídos, mais evidente nos espectros de EPR em nitrogênio líquido. Isto indica a quelação dos íons  $Fe^{+3}$  por estruturas orgânicas, principalmente de catecolatos, formadas

no decorrer da compostagem [42]. A tendência de aumento observada para o número de spins  $g^{-1}$  (Figura 4.4), com o decorrer da compostagem indica a formação de radicais de semiquinonas característicos da formação das SH. O alto conteúdo fenólico das SH tem sido correlacionado com valor do número de spins  $g^{-1}$  [59].



**FIGURA 4.3** ESPECTROS DE EPR DO COMPOSTO

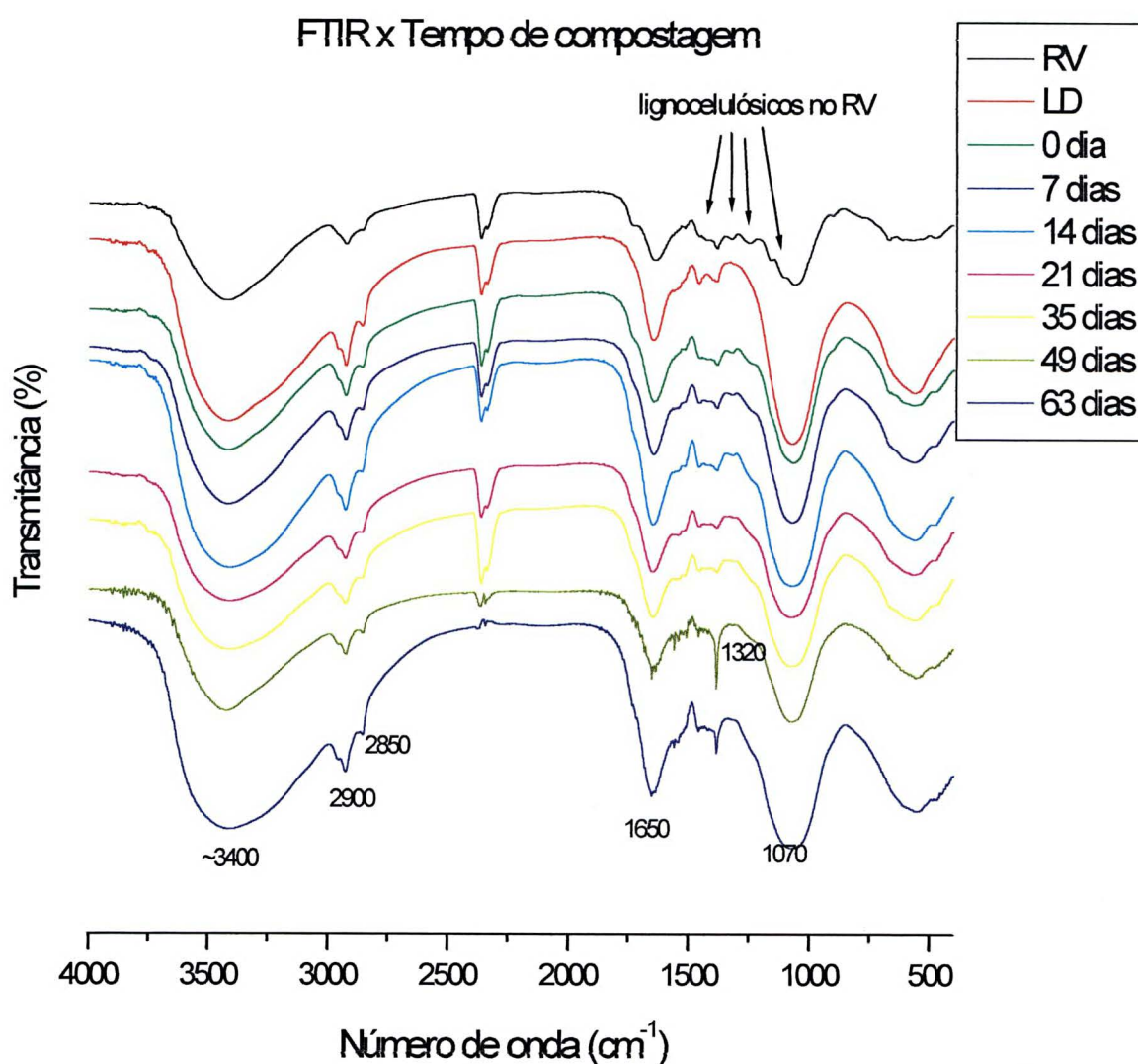


**FIGURA 4.4** TENDENCIA DO NÚMERO DE SPINS POR GRAMA DO COMPOSTO E DOS ÁCIDOS HÚMICOS

#### 4.1.5 Espectroscopia de Infravermelho (IVTF)

Os espectros de IVTF dos materiais durante a compostagem são qualitativamente similares, mas diferem das intensidades das bandas. As características principais são: em  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial de grupos OH); duas bandas distintas em  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial em C-H alifático); banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$  (C=C em estruturas aromáticas, deformação axial de C=O e deformação angular no plano simétrico de H<sub>2</sub>O), pequena banda em  $\sim 1320\text{ cm}^{-1}$  ( guaiacila-siringila , unidades precursoras da lignina); banda em  $\sim 1070\text{ cm}^{-1}$  (C-O estiramento de polissacarídeos e/ou estiramento Si-O)

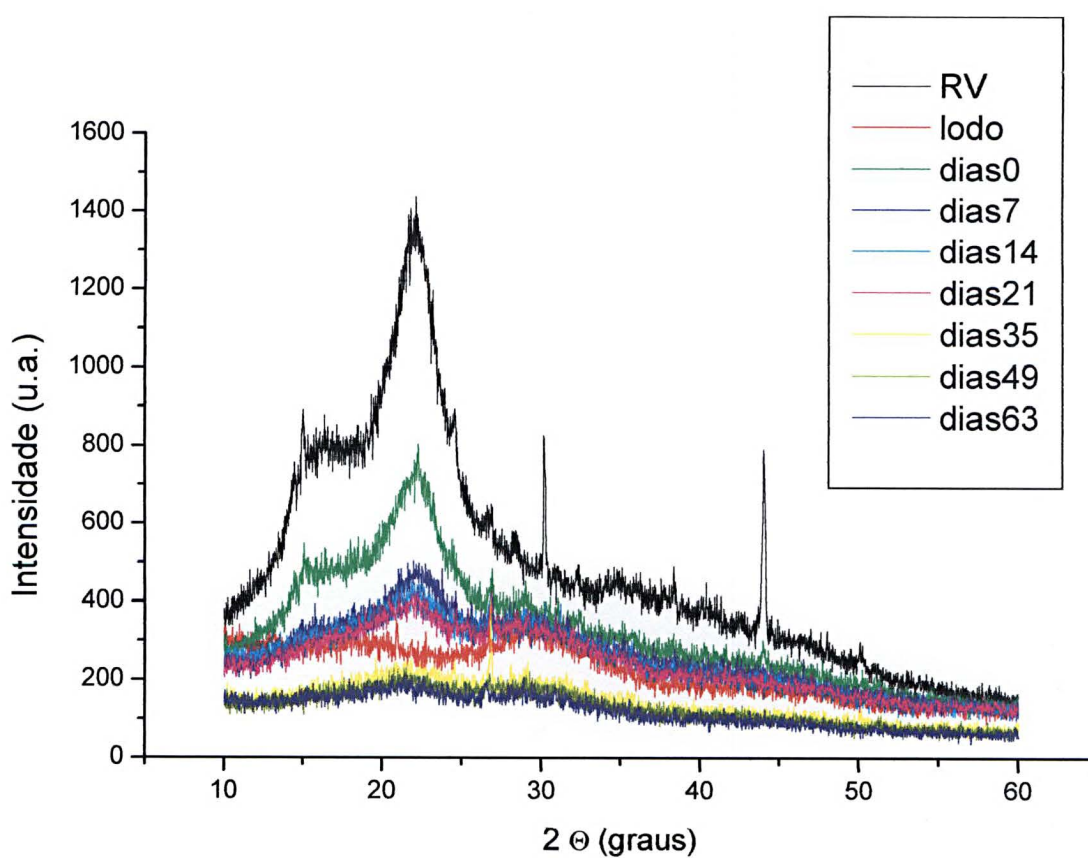
[23,60,61]. Observa-se na figura 4.5 com a mistura do lodo e do resíduo verde o desaparecimento e enfraquecimento de algumas bandas típicas de materiais lignocelulósicos do resíduo verde ( $1460, 1420, 1270, 1230$  e  $1130\text{ cm}^{-1}$ ). Provavelmente este efeito do “alisamento” do espectro se deva aos sais de metais contidos no lodo [61,62].



**FIGURA 4.5** ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO COMPOSTO

#### 4.1.6 Difração de raios - X

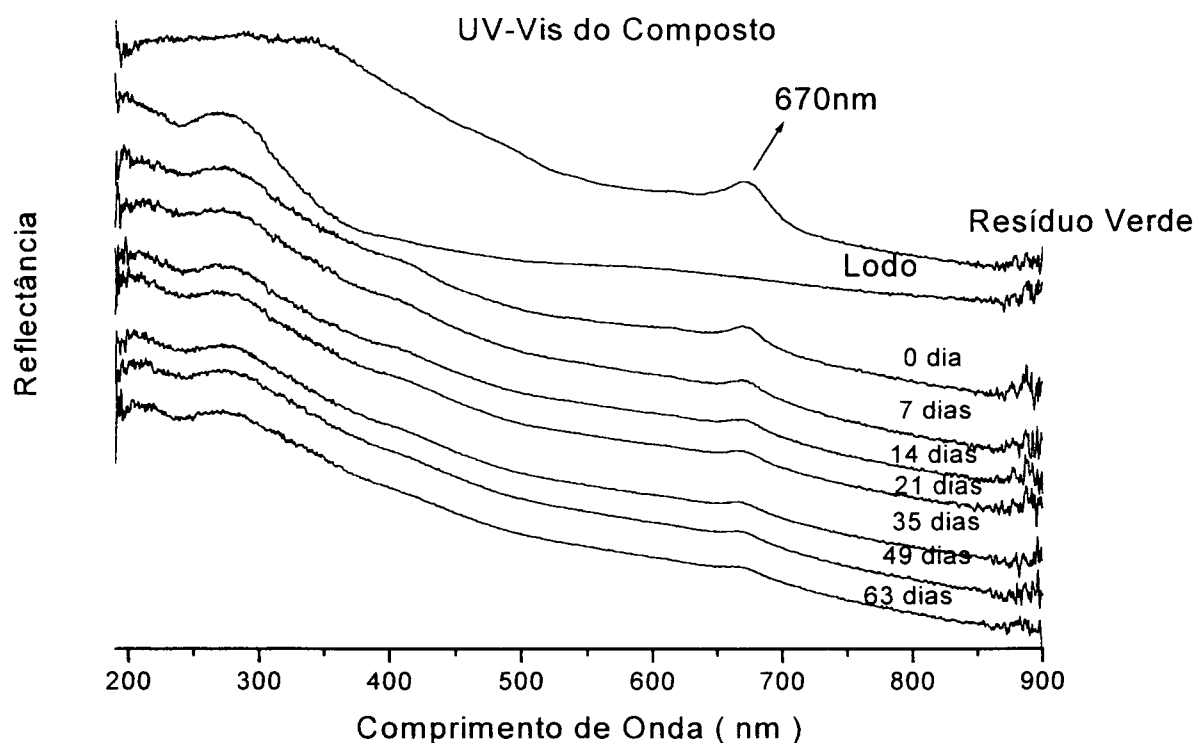
Pelos difratogramas de raios - X , na Figura 4,6 observou-se a diminuição da banda larga entre 12° e 25°, que é atribuída a degradação da celulose amorfa contida no resíduo verde [63] resultado da intensa atividade microbiana na 1ª semana de compostagem durante a fase termófila.



**FIGURA 4.6** DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO COMPOSTO NOS DIFERENTES DIAS DE COMPOSTAGEM

#### 4.1.7 Espectroscopia de UV-VIS

Os espectros de UV-Vis do composto, obtidos no estado sólido em modo reflectância, mostram a diminuição de uma banda em 670 nm. Esta banda, no visível, é referente absorção da luz na região do vermelho e pode ser atribuído à estrutura da clorofila, pigmento verde das plantas, que utiliza a energia desta radiação para a fotossíntese [64,65]. A diminuição da coloração verde indica um escurecimento do composto resultado do processo de humificação, pois as SH são conhecidas por conter duplas ligações conjugadas distribuídas aleatoriamente em suas macromoléculas responsável por sua cor escura [66].



**FIGURA 4.7** ESPECTROS DE UV-Vis (190 nm a 900 nm) DO COMPOSTO NO ESTADO SÓLIDO (reflectância)

## 4.1.8 Teores de Metais

Os teores de metais (Tabela 4.2 e Figura 4.8) refletem a origem do lodo e seu tratamento. Os elevados teores de Al e Ca sugerem o uso de Sulfato de Alumínio e Hidróxido de Cálcio no tratamento. Os teores de P, Cr, Fe e Zn provavelmente são oriundos da própria atividade industrial como processos de fosfatização e cromagem.

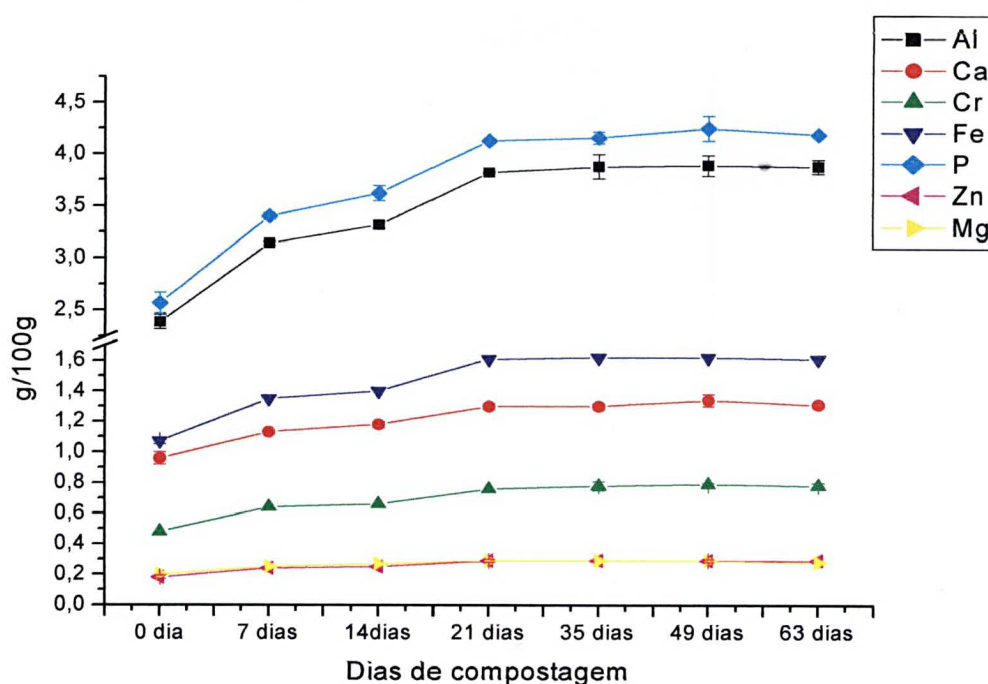
**TABELA 4.2** TEORES DE METAIS NO COMPOSTO, ENTRE PARÊNTESES O DESVIO PADRÃO DA DUPLICATA (\* não metal)

Amostra	Al (g/100g)	Ca (g/100g)	Cr (g/100g)	Fe (g/100g)	Mg (g/100g)	P* (g/100g)
0 dia	2,39 (0,07)	0,96 (0,04)	0,48 (0,00)	1,07 (0,02)	0,20 (0,00)	2,57 (0,10)
7 dias	3,14 (0,02)	1,13 (0,04)	0,64 (0,00)	1,35 (0,00)	0,25 (0,00)	3,40 (0,03)
14 dias	3,32 (0,03)	1,18 (0,02)	0,66 (0,00)	1,40 (0,00)	0,27 (0,00)	3,62 (0,07)
21 dias	3,82 (0,01)	1,30 (0,02)	0,76 (0,00)	1,61 (0,00)	0,29 (0,00)	4,13 (0,02)
35 dias	3,88 (0,12)	1,30 (0,02)	0,78 (0,03)	1,62 (0,00)	0,29 (0,01)	4,16 (0,06)
49 dias	3,89 (0,10)	1,34 (0,04)	0,79 (0,01)	1,62 (0,00)	0,29 (0,00)	4,25 (0,12)
63 dias	3,88 (0,07)	1,31 (0,00)	0,78 (0,02)	1,61 (0,00)	0,28 (0,01)	4,19 (0,02)
Amostra	Cu( mg/Kg)	Ni( mg/Kg)	Mn( mg/Kg)	Cd( mg/Kg)	Zn (g/100g)	
0 dia	22 (0,02)	9 (0,4)	148 (1)	3 (0,14)	0,18 (0,01)	
7 dias	34 (0,01)	12 (0,2)	201 (1)	3 (0,44)	0,24 (0,00)	
14 dias	37 (0,05)	16 (5,2)	209 (1)	4 (0,00)	0,25 (0,00)	
21 dias	39 (1,2)	15 (0,1)	264 (31)	4 (0,14)	0,29 (0,01)	
35 dias	37 (1,7)	15 (0,4)	246 (8)	5 (0,14)	0,29 (0,01)	
49 dias	40 (0,5)	16 (0,4)	247 (4)	5 (0,14)	0,29 (0,01)	
63 dias	37 (2,0)	16 (0,3)	246 (5)	5 (0,01)	0,29 (0,00)	



Como nos resultados anteriores, observou-se o aumento da concentração da maioria dos metais durante a compostagem principalmente nas duas primeiras semanas correlacionando com a relação C/N e a maior atividade observada pela maior temperatura durante este período.

De acordo com limites mostrados na Tabela 1.2 observa-se que o composto contém quantidade de Cromo e Zinco acima do permitido, indicando a inviabilidade do composto como condicionador/fertilizante. Para isto há necessidade de um tratamento minimizador dos teores destes metais.



**FIGURA 4.8** VARIAÇÃO DOS TEORES DE METAIS EM RELAÇÃO AO TEMPO DE COMPOSTAGEM

## 4.2 Resultados para Ácidos Húmicos

### 4.2.1 Análise Elementar

Os resultados da análise elementar, mostrados na Tabela 4.3, indicam poucas modificações das relações C/N e C/H durante a compostagem, mostrando um ácido húmico de natureza alifática ( $C/H < 1$ ) e com baixo grau de humificação (menos aromático) [66]. A relação O/C mostra aumento durante a primeira semana indicando processos oxidativos durante a fase termófila da compostagem [42], provavelmente com o aumento de grupos carboxílicos e fenólicos [67].

**TABELA 4.3** RESULTADOS DA ANALISE ELEMENTAR (BASE SECA LIVRES DE CINZAS)

E RAZÃO  $E_4/E_6$ . \*Média de 13 compostos obtidas de várias misturas de palha de trigo e aditivos de N (Almendros et. al 1983). \*\*Média de vários solos (Schinitzer 1978), citados por Senesi em [5].

AH	N%	C%	H%	S %	O%	C/H	C/N	O/C	Cinzas%	$E_4/E_6$
0 dia	4,8	56,1	6,5	0	32,7	0,72	13,78	0,44	3,2	4,9
7 dias	4,4	51,5	5,9	0	38,2	0,72	13,74	0,56	10,6	6,2
14 dias	4,4	51,5	5,7	0	38,4	0,75	13,64	0,56	15,8	6,8
21 dias	4,4	50,9	5,7	0	39,0	0,74	13,50	0,57	12,5	6,8
35 dias	4,7	52,5	6,1	0	36,7	0,72	13,00	0,53	3,8	6,8
49 dias	4,7	52,1	6,0	0	37,2	0,73	12,96	0,54	9,6	7,0
63 dias	4,5	51,4	6,0	0	38,0	0,72	13,26	0,58	5,4	7,0
*Composto	4,8	60,6	7,7	0	30	0,7	14,8	0,4	-	-
**AH de Solos	3,2	56,2	4,8	0,8	35,5	1	20,5	0,5	-	-

#### 4.2.2. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

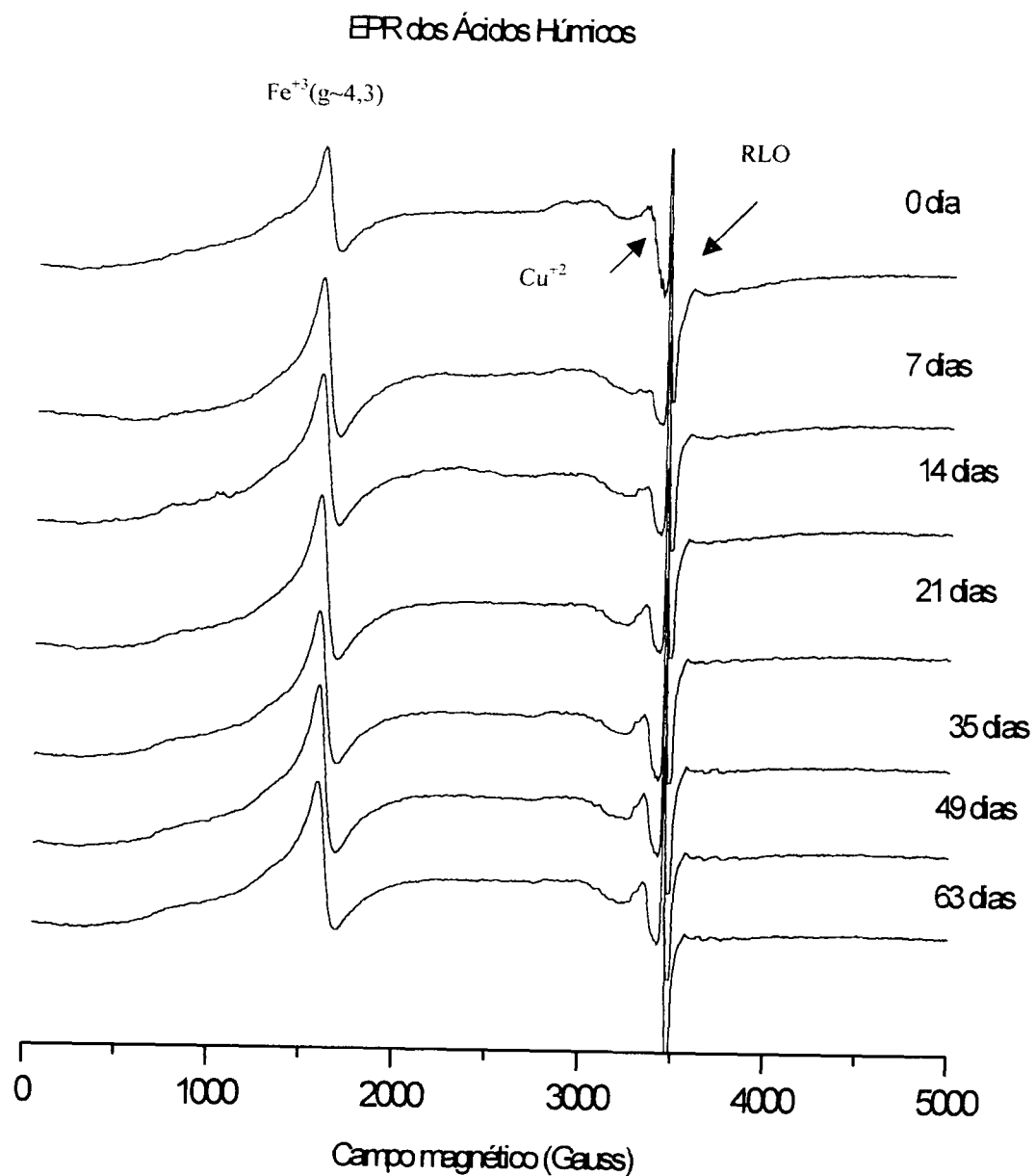
Os espectros de EPR dos AH, visualizados na Figura 4.9, mostram sinais de metais fortemente ligados a matéria orgânica, como o íon  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios diluídos ( $g = 4,3$ ), também observado no composto. No detalhe em 3400 Gauss (Figura 4.10) aparece o íon  $\text{Cu}^{2+}$  ligado a nitrogênio de estruturas de porfirinas ( $g \sim 2$ ) [37,56]. As nove linhas observadas no EPR de ácido húmico podem ser atribuídas às interações de cobre porfirina, provavelmente derivada da clorofila pela substituição do cátion  $\text{Mg}^{+2}$  pelo  $\text{Cu}^{+2}$ , (Figura 4.11) pois o magnésio é facilmente removível do anel porfirínico [68]. As diminuições posteriores da intensidade destas linhas nas outras amostras podem ser devidas à incorporação das estruturas nitrogenadas pelo AH como condensação das proteínas ou condensação de estruturas nitrogenadas com ligninas[66].

O aumento de número de spins com o decorrer da compostagem, pode ser atribuído, principalmente, a formação de radicais livres de semiquinonas, derivadas de processos oxidativos (Figura 4.4, página 43). A partir do 21º dia o número de spins por grama de AH praticamente se estabiliza indicando a maturação do composto. Enquanto o número de spins por massa do composto diminui no final da compostagem (63 dias) indicando polimerização das estruturas, isto não é observado no ácido húmico devido à insolubilidade dessas macromoléculas na solução de NaOH.

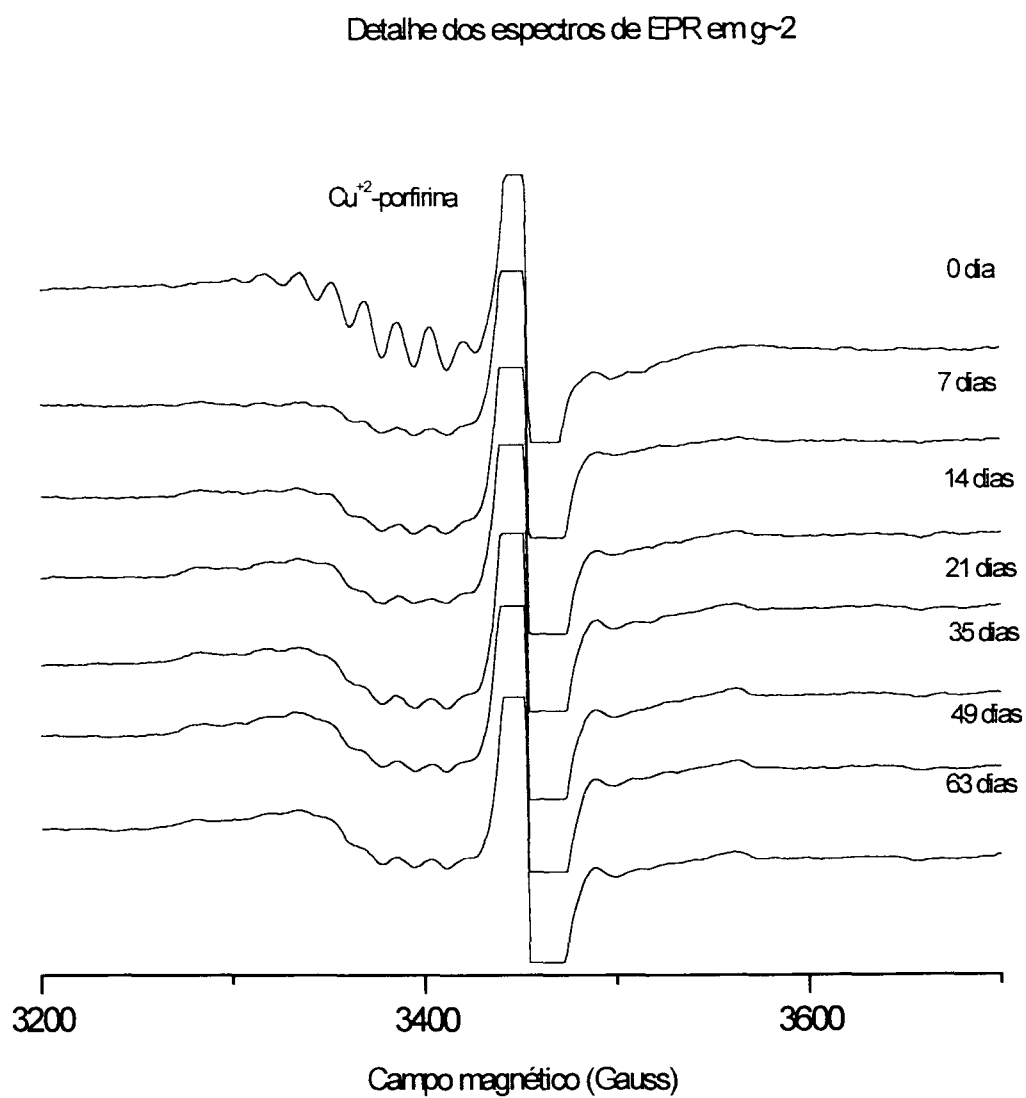
#### 4.2.3 Espectrofotometria de UV-VIS

A espectrofotometria de UV-VIS em solução de  $\text{NaHCO}_3$  (Figura 4.12, página 55) mostra espectros típicos de SH. A pequena banda em  $\sim 280$  nm e a banda com alta absorvidade molar em  $\sim 210$  nm podem ser atribuídas a compostos aromáticos que possuem substituição cromofórica e/ou moléculas que contem estruturas  $\pi \pi$

conjugadas [69].

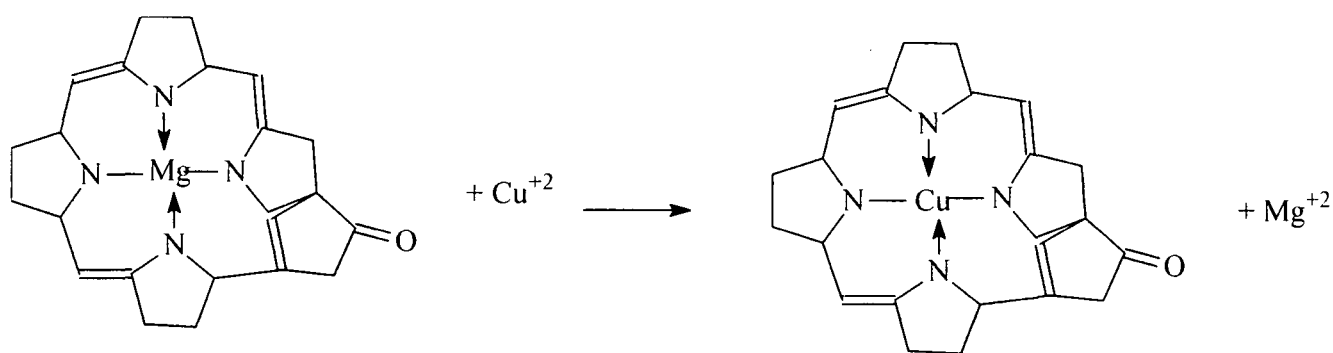


**FIGURA 4.9** ESPECTROS DE EPR DOS ÁCIDOS HÚMICOS (~300 K)



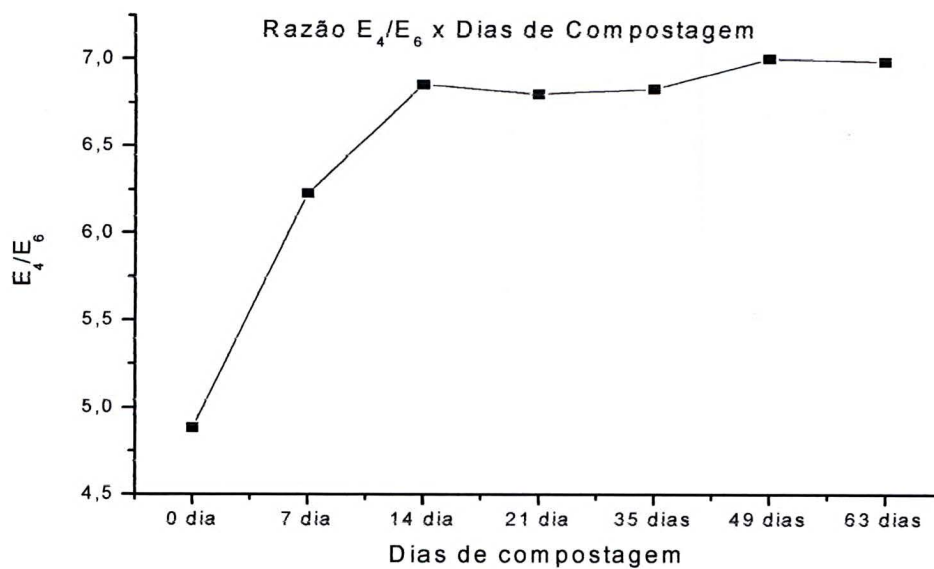
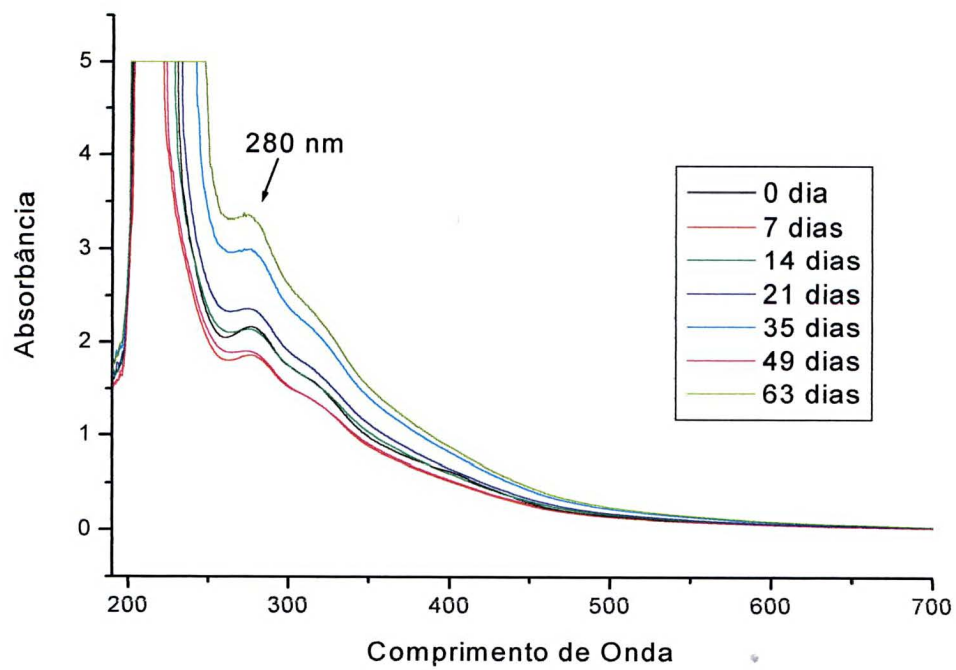
**FIGURA 4.10** ESPECTROS DE EPR COM DETALHE DAS ESTRUTURAS  $\text{Cu}^{2+}$ -PORFIRINAS EM  $G \sim 2$ .

O aumento da relação  $E_4/E_6$  poderia sugerir uma diminuição do grau de aromaticidade, mas isto é descartado devido a relação C/H ser praticamente constante. Outra hipótese seria aumento no teor de grupos oxigenados devido a processos de oxidação em pequenas moléculas [70] que é bem correlacionado com a relação O/C da análise elementar.



Porfirina de Clorofila

**FIGURA 4.11** INCORPORAÇÃO DO  $\text{Cu}^{2+}$  EM UMA MOLÉCULA DE CLOROFILA



**FIGURA 4.12** ESPECTRO DE UV-VIS PARA OS AH E A RELAÇÃO DE ABSORBÂNCIAS EM 465 nm E 665 nm, RAZÃO  $E_4/E_6$

#### 4.2.4 Espectroscopia de Infravermelho (IV-TF)

Os espectros de infravermelho (Figura 4.13, página 57) são característicos de materiais húmicos derivados de ligninas parcialmente degradadas [5]. Os espectros mostram banda larga de 3400 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos à deformação axial de grupos OH. Observam-se as bandas em 2920 e 2840  $\text{cm}^{-1}$  de deformação axial C-H alifático nota-se a diminuição destes grupos no decorrer da compostagem. A banda de 1650  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído a vibração C=C aromático, deformação axial  $\text{COO}^-$ , e/ou C=O.

Em 1510  $\text{cm}^{-1}$  (deformação angular NH de amida II), 1450  $\text{cm}^{-1}$  (deformação angular C-H alifático). As absorções em 1420  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento C=O de  $\text{COO}^-$ ), 1380  $\text{cm}^{-1}$  (deformação de fenóis),  $\sim 1220 \text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-OH de COOH) [5,23,59,70] são provavelmente vibrações de estruturas derivadas de grupos vanadila e siringila das estruturas de ligninas de gramíneas.

#### 4.2.5 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X (Figura 4.14, página 58) mostram uma grande quantidade de compostos cristalinos junto com os AH, principalmente sais de alumínio correlacionando com a análise de metais, sugerindo diálise pouco eficiente na retirada de compostos inorgânicos.

Também são evidenciados as alterações das estruturas de carbono alifático ( $20,5^\circ / 0,43 \text{ nm} / D_4$ ) irregularmente “empacotados” nas camadas de carbono aromático ( $25,5^\circ / 0,35 \text{ nm} / D_3$ ) expressas pela relação  $D_3/D_4$ . Primeiramente observa-se o aumento da relação entre o 0 dia e 14 dias indicando a perda das estruturas alifáticas. Isto é concordante com a diminuição da banda de C-H alifático observada no infravermelho [5,45]. A relação vai diminuindo gradativamente a partir da amostra 21 dias devido ao aumento e/ou polimerização das estruturas aromáticas.



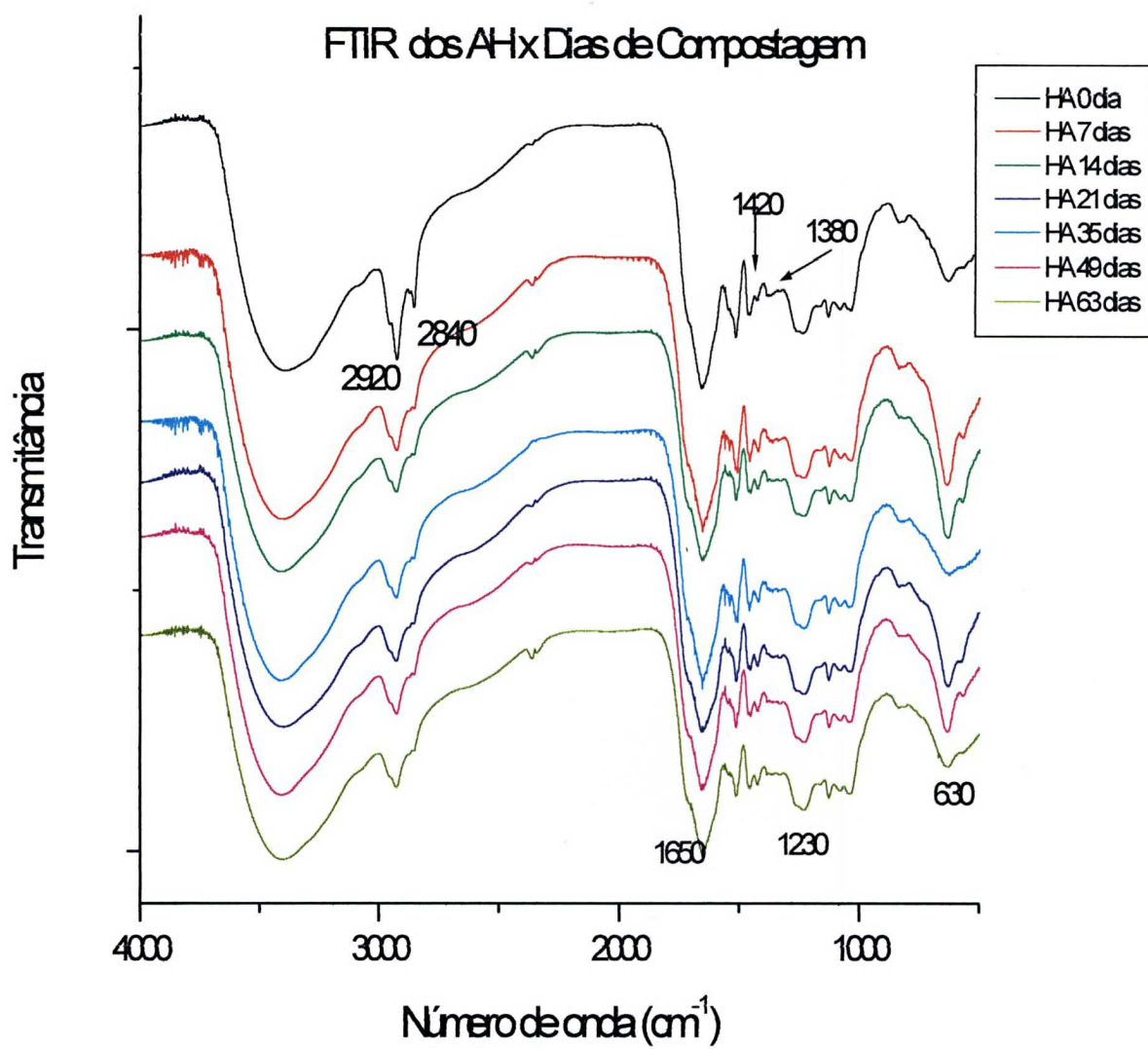
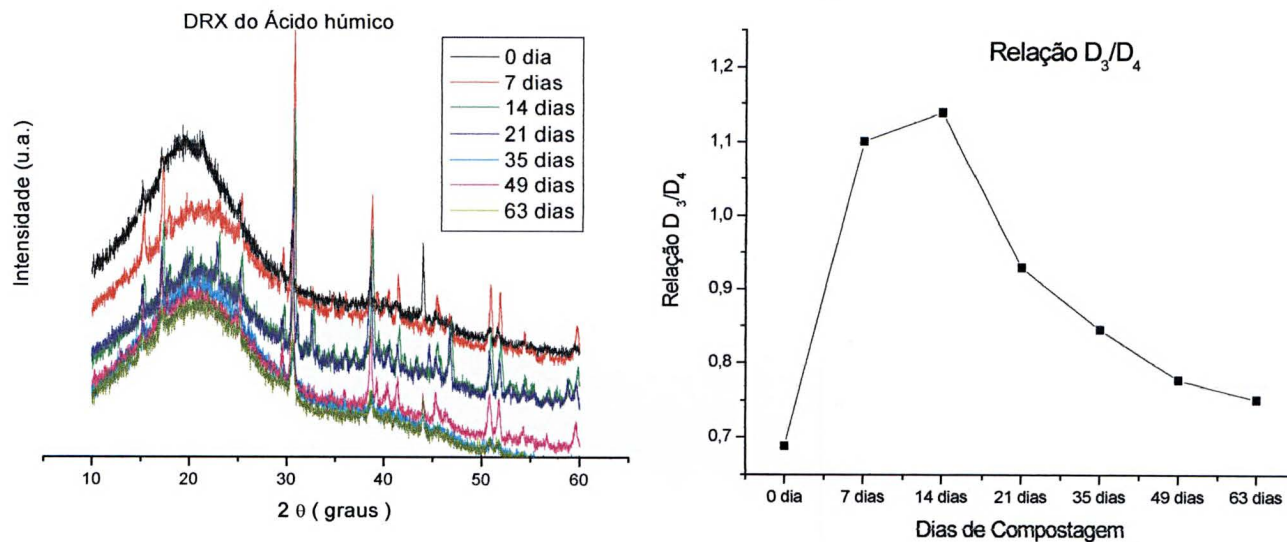


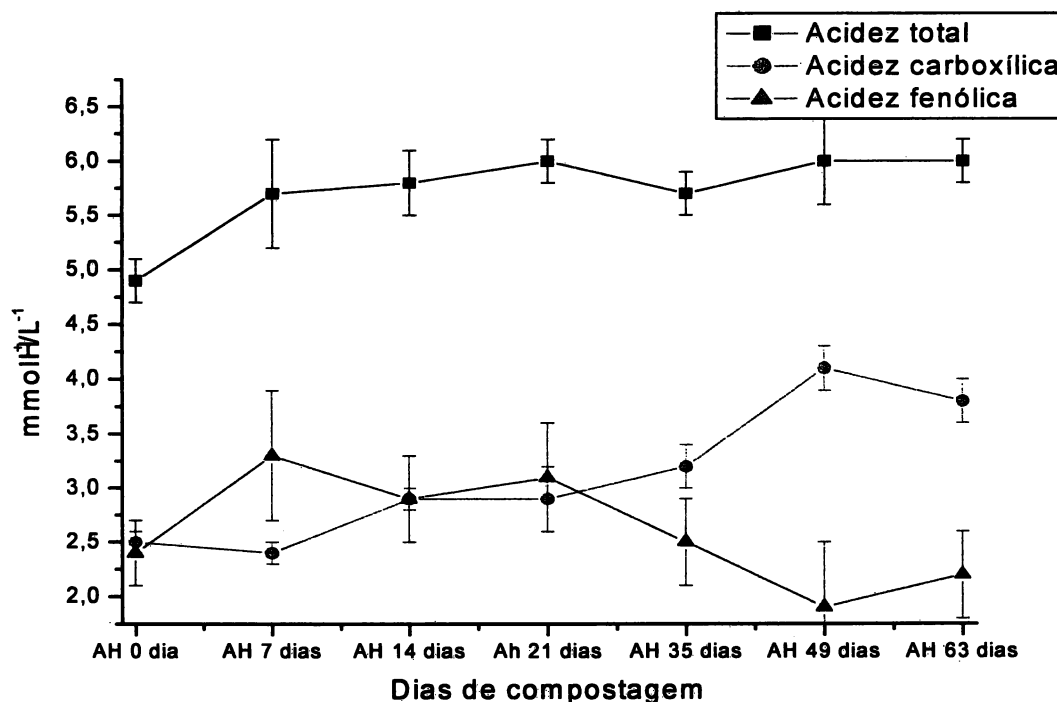
FIGURA 4.13 ESPECTROS INFRAVERMELHO DOS AH ESTUDADOS.



**FIGURA 4.14** DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ÁCIDOS HÚMICOS E A RELAÇÃO DAS INTENSIDADES RELATIVAS A CARBONO ALIFÁTICO E AROMÁTICO

#### 4.2.6 Acidez Total, Carboxílica e Fenólica

A acidez total aumenta com o decorrer da compostagem (Figura 4.15) em razão do aumento da acidez carboxílica, sendo que a fenólica parece ser constante durante a compostagem, com uma pequena redução nas semanas finais. Este comportamento está relacionado com o aumento da razão  $E_4/E_6$ , indicando os processo oxidativos ocorridos principalmente no início da compostagem [42,70,71] e estão também em concordância com observado nos parâmetros de n° de spins por grama de AH e análise elementar.



**FIGURA 4.15** GRÁFICO DA VARIAÇÃO DA ACIDEZ CARBOXÍLICA, ACIDEZ FENÓLICA E ACIDEZ TOTAL

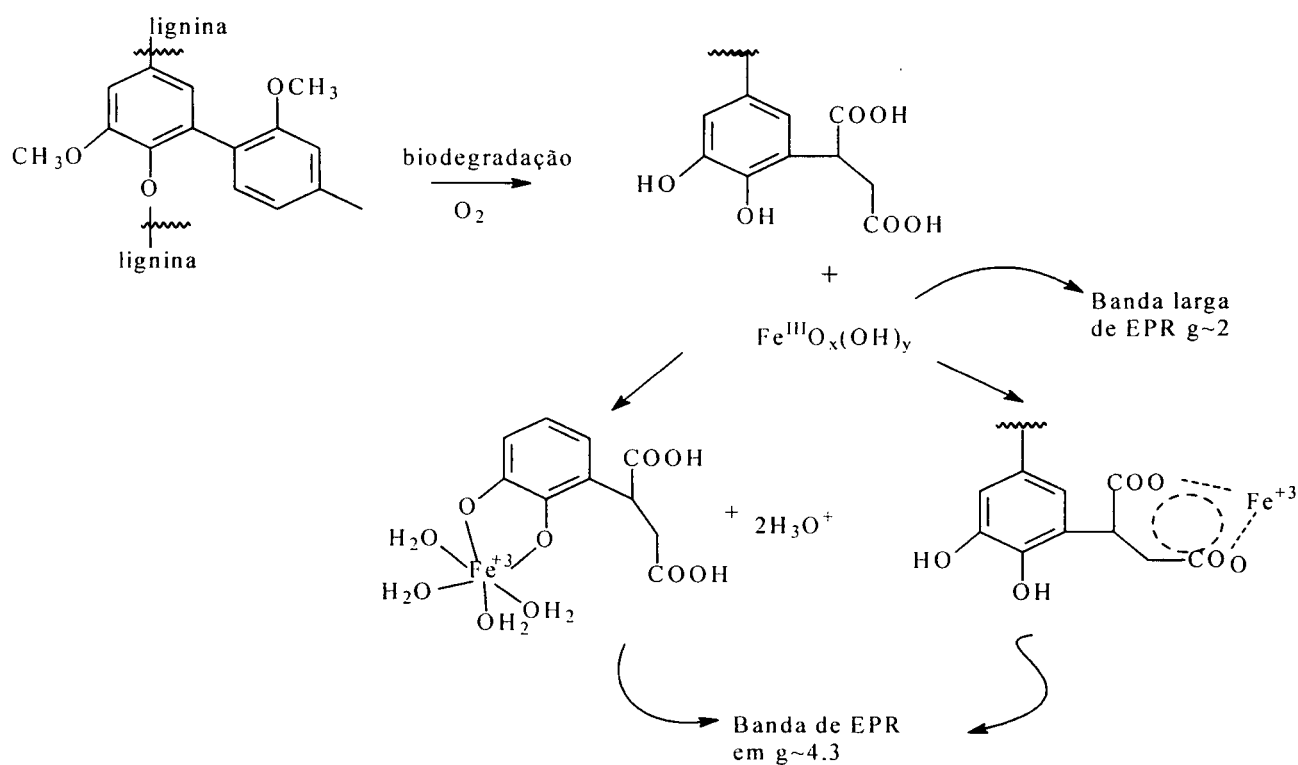
#### 4.2.7 Metais

Os teores de metais dos ácido húmicos extraídos do composto (Tabela 4.4) foram influenciados pelos teores de cinzas elevados nas amostras. Observa-se que os teores de alumínio e de cálcio acompanham o teor de cinzas. Os teores de cobre e de cromo parecem diminuir entre o AH 0 dia e as outras amostras, ao contrário dos teores de ferro que aumentam. Esta observação concorda com os espectros de EPR em que o complexo  $\text{Cu}^{2+}$  - porfirina está bem evidente no AH, e no sétimo dia em diante onde o sinal diminui de intensidade, indicando a preferência sais de  $\text{Fe}^{+3}$  pelas estruturas oxigenadas formadas

[66,79]. Uma visualização deste raciocínio é mostrada na Figura 4.16.

**TABELA 4.4** RESULTADOS DOS TEORES DE METAIS DOS AH, ENTRE PARÊNTESES O DESVIO PADRÃO DA DUPLICATA

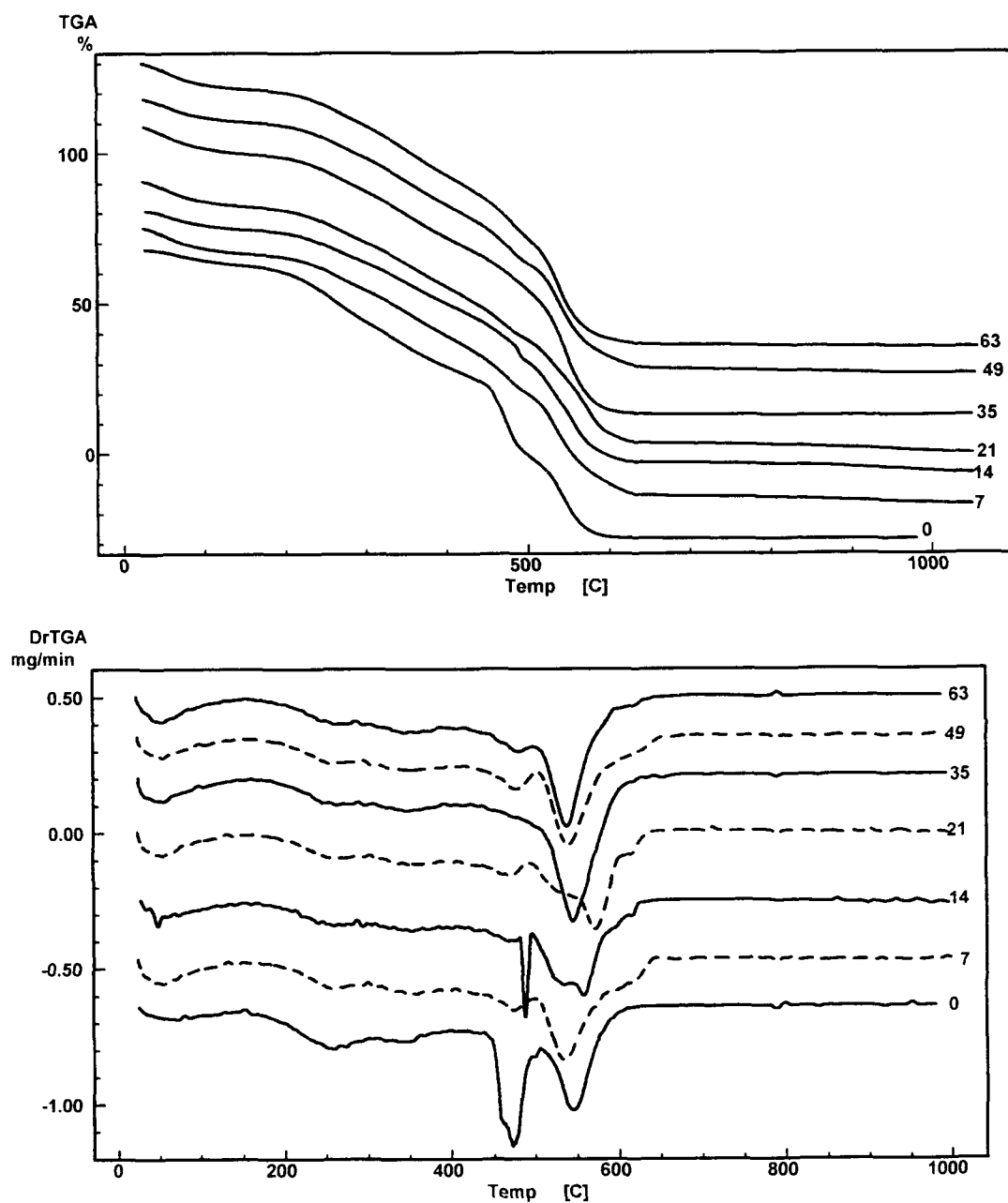
AH	Al g/100g	Ca mg/Kg	Cr mg/Kg	Cu mg/Kg	Fe mg/Kg	Mn mg/Kg	Cinzas%
0 dia	0,52 (0,01)	715(9)	263(1)	69(11)	282(35)	ND 0,5	3,2
7 dias	1,74(0,02)	870(15)	158(0)	26(1)	443(15)	ND 0,5	10,6
14 dias	2,08(0,01)	896(41)	157(4)	30(3)	537(147)	ND 0,5	15,8
21 dias	1,61(0,06)	752(16)	137(1)	25(5)	448(17)	ND 0,5	12,5
35 dias	0,59(0,05)	570(34)	168(4)	48(5)	456(38)	ND 0,5	3,8
49 dias	1,40(0,05)	798(15)	178(4)	27(1)	449(39)	ND 0,5	9,6
63 dias	0,60(0,03)	577(33)	167(16)	37(1)	441(24)	ND 0,5	5,4



**FIGURA 4.16** BIODEGRADAÇÃO DE LIGNINAS E A QUELAÇÃO DE FERRO PELAS ESTRUTURAS OXIGENADAS.

#### 4.2.8 Análise Termogravimétrica

Os termogramas apresentados na Figura 4.17 mostram similaridades com exceção da amostra 0 dia onde a curva de DTG apresenta dois eventos distintos em 470°C e 550°C enquanto os outros termogramas apresentam somente o evento em 550°C. Pode-se atribuir o evento à 470°C a decomposição da matéria orgânica e a 550°C a algum material inorgânico presente nas amostras, possivelmente a um sal de alumínio de acordo com as análises de metais e os difratogramas de raios-X. Também se obteve o teor de cinzas dos ácidos húmicos. Os termogramas em maiores detalhes são apresentados no ANEXO 2



**FIGURA 4.17** SOBREPOSIÇÃO DAS CURVAS DE TG / DTG OBTIDAS SOB ATMOSFERA DINÂMICA DE AR E 5<sup>o</sup>C/MIN DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO TRATADAS NOS DIFERENTES TEMPOS.

## 5 CONCLUSÕES

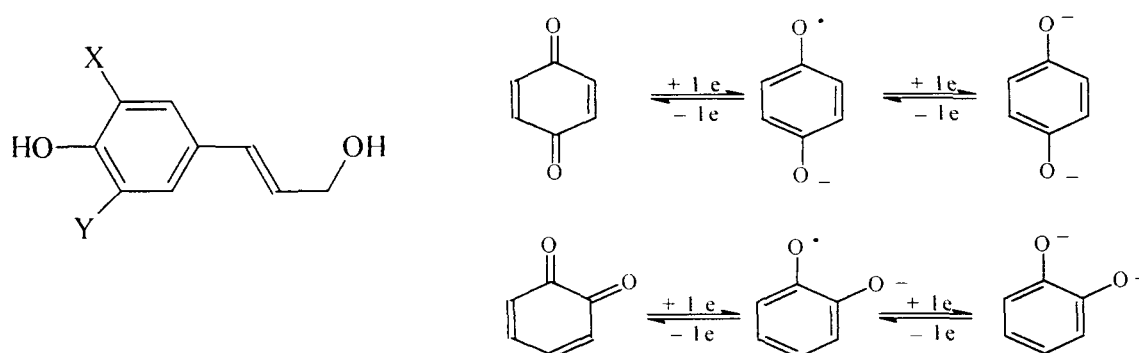
O reator mostrou-se eficiente para a compostagem quando avaliado através dos parâmetros de temperatura, C/N e cinzas. Embora em neste experimento não tenha alcançado a temperatura de 60°C característica dos processos comuns de compostagem, o reator não necessitou de aquecimento artificial [16,17,21,22], equiparando o processo ao da compostagem *windrow* (leiras reviradas).

Em relação à utilização do substrato como condicionador/fertilizante de solo, a estabilidade da matéria orgânica é adequada. Os parâmetros, pH, C/N e cinzas, MO, N estão de acordo com a legislação brasileira [9]. Os teores de metais pesados são elevados para alguns metais (cromo e zinco especificamente), segundo os padrões internacionais. Portanto seria necessário diminuir a quantidade de zinco e cromo para a utilização do “composto” como condicionador/fertilizante. Poderia estudar a viabilidade de tratamentos como biolixiviação [72] e tratamento com ETDA [73], ou estudar mudanças no processo de tratamento, pois as perdas de cromo são bastante significativas.

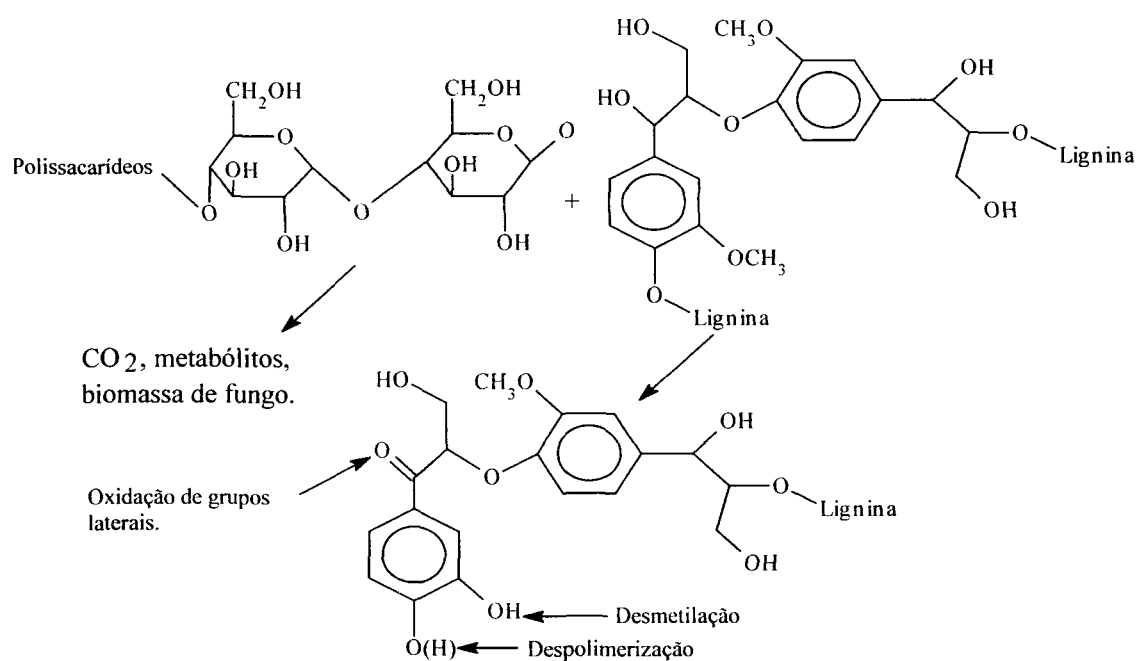
Os ácidos húmicos originados no composto mostram que as maiores modificações, como aumento das funções oxigenadas, número de spins por massa, acidez total, perda de estruturas alifáticas, ocorrem na fase termófila da compostagem com alterações em menor escala nos períodos subseqüentes.

Sugere-se a principal rota de formação dos HA na compostagem é a da degradação das biomoléculas derivadas de plantas, aqui observadas pela transformação de compostos lignocelulósicos. Esta transformação da lignina é evidenciada principalmente com os resultados espectroscópicos de EPR que mostra o valor  $g = 2,0039$ , sugerindo a formação de *o*-semiquinona no equilíbrio catecolato  $\leftrightarrow$  *o*-semiquinona  $\leftrightarrow$  *o*-quinona (Figura 5.1).

**FIGURA 5.1** MOLÉCULA PERCURSORA DE LIGNINAS ONDE X E Y PODEM SER H,CH<sub>3</sub> OU OCH<sub>3</sub>[74]. EQUILIBRIO ORTO E PARA DIFENOIS [25]



**FIGURA 5.2** DESPOLIMERIZAÇÃO E DESMETILAÇÃO DE LIGNINAS POR FUNGOS SUGERIDOS POR FILLEY[75]





Com base nos resultados que visualizam aumento de funções oxigenadas como a análise elementar e espectroscopia de UV-Vis, sugere a quelação de íons  $\text{Fe}^{+3}$  por grupos catecolatos do composto. Na literatura a degradação da lignina é proposta por Filley [75] e Marche [76], e a formação de estruturas oxigenadas por Jerzikwevics [70] e Leeneheer [77].

## ANEXO 1

### **Decreto no 86955 de 19 de fevereiro de 1982 (Ministério da Agricultura)[09;51]**

Art. 30 – Para efeito deste decreto, considera-se

1 – FERTILIZANTE- substancia mineral ou orgânica , natural ou sintética , fornecedora de um mais nutrientes das plantas;

c) Fertilizante orgânico- fertilizante de origem vegetal ou animal contendo um ou mais nutrientes da plantas;

d) Fertilizante Organo mineral – fertilizante procedente da mistura ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos;

e) fertilizante Composto – fertilizante obtido por processo bioquímico, natural ou controlado com mistura de resíduos de origem vegetal ou animal.

Item V NUTRIENTE- Elemento essencial para o crescimento e produção dos vegetais:

- a) Macronutrientes Primários- o nitrogênio, fósforo e potássio expresso nas formas de N, pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) e óxido de potássio ( $K_2O$ )
- b) Macronutrientes secundários – o cálcio , magnésio e enxofre, expressos nas formas de cálcio (Ca) , magnésio (Mg) e enxofre (S)
- c) Micronutrientes – o boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco e cobalto, expressos nas formas de B, Cl, Cu, Fe, Mn, Zn e Co, respectivamente

### **Portaria no 1 de 4 de Março 1983**

Especificações , garantias e tolerâncias dos produtos

7 FERTILIZANTES ORGÂNCOS – Os fertilizantes orgânicos terão as seguintes especificações e garantias:

7.1 Orgânicos Simples deverão apresentar garantias , no mínimo de acordo com as constantes na Tabela no 2.

7.2 Organominerais e “composto”deverão apresentar garantias no mínimo, de acordo com as constantes na tabela no 3.

TABELA Nº 3. Especificações dos fertilizantes organominerais e “composto”

Garantia	Organomineral	“Composto”
Matéria Orgânica Total	Mínimo de 25%	Mínimo de 40%
Nitrogênio Total	Conforme registrado	Mínimo de 1%
Umidade	Máximo de 20%	Máximo de 40%
Relação C/N		Mínimo de 18/1
Índice de pH		Mínimo de 6,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e K <sub>2</sub> O	Conforme registrado	
Soma de NPK, NP, PK ou NK	Mínimo de 12%	

10. TOLERANCIAS- Aos resultados analíticos obtidos serão admitidas tolerâncias em relação às garantias do produto, observados os seguintes limites:

#### 10.9 Fertilizantes orgânicos

10.9.1-nitrogênio total, pentóxido de fósforo e óxido de potássio – Até 10% ( dez por cento para menos isoladamente)

10.9.4 – Matéria Orgânica- Até 10% ( dez por cento) para menos;

10.9.5 – Umidade – Até 10% ( dez por cento) para mais

10.9.7 – Relação C/N. Até 3,0 (três) unidades para mais

#### **Portaria nº 31 de 8 de junho de 1982.**

#### 3 Análise químicas

Métodos oficiais adotados pelo LABORATÓRIO NACIONAL DE REFERENCIA VEGETAL – LANARV do MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

## ANEXO 2

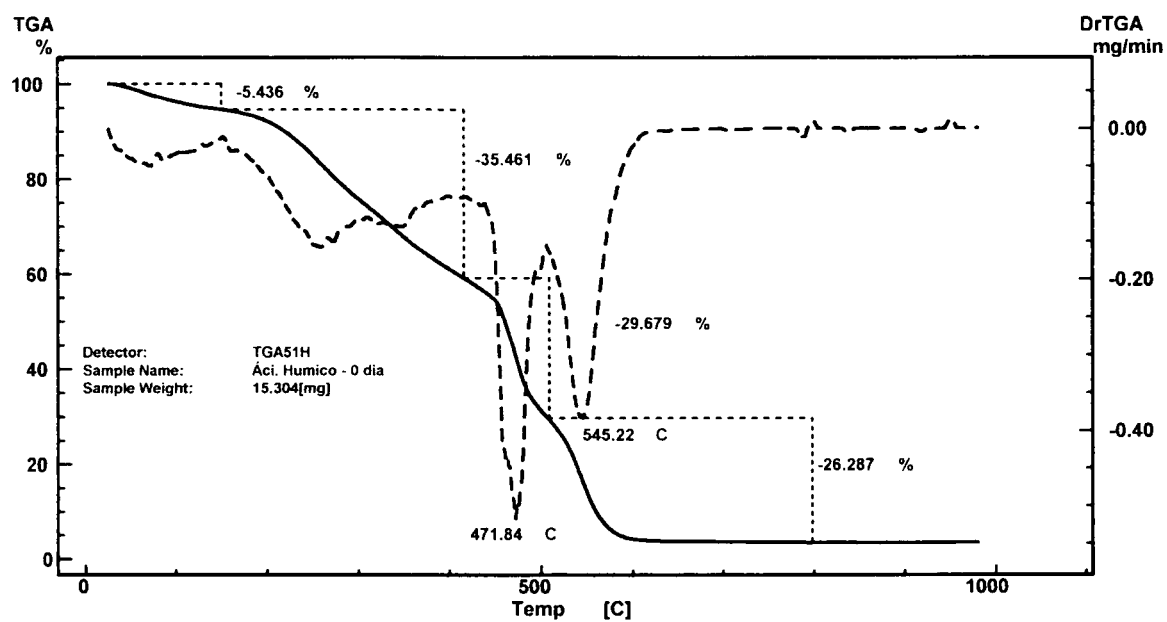


Figura 1 - Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e 5°C/min da amostra de ácido húmico (sem tratamento).

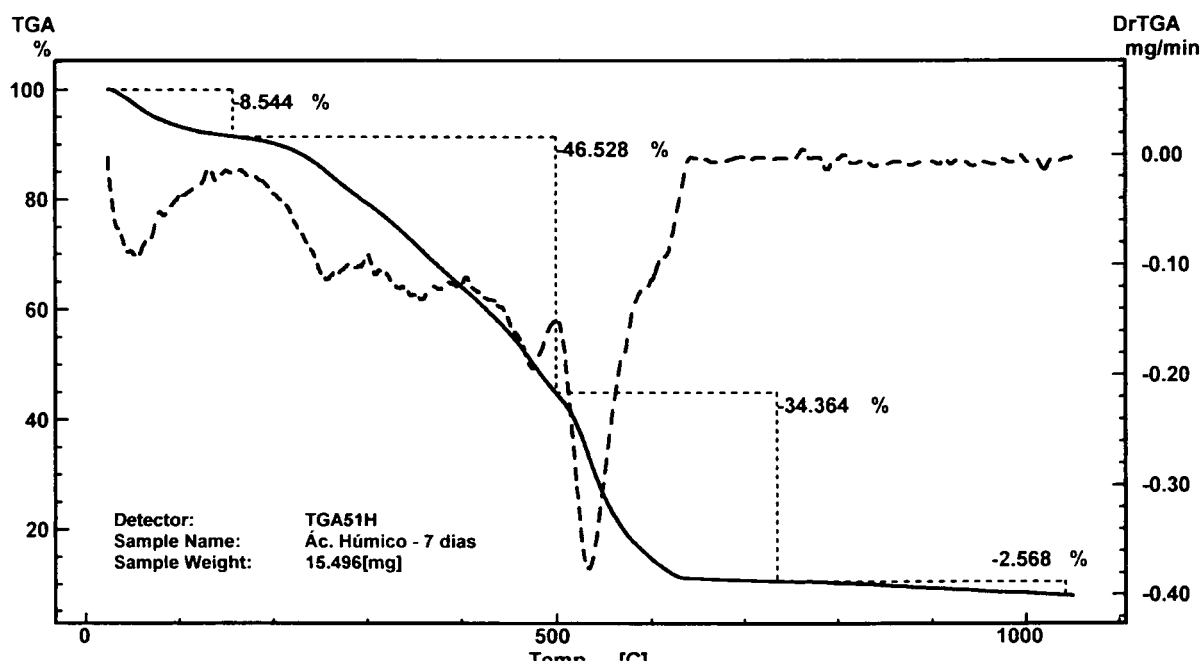


Figura 2 - Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e 5°C/min da amostra de ácido húmico (tratamento 7 dias).

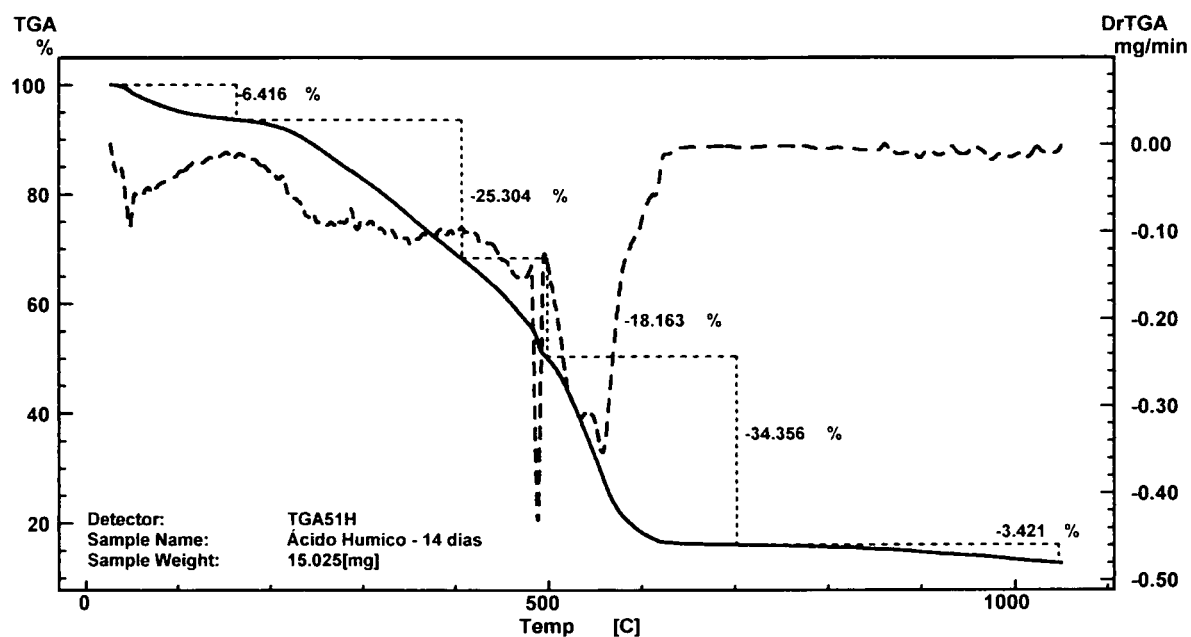


Figura 3 - Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e 5°C/min da amostra de ácido húmico (tratamento 14 dias).

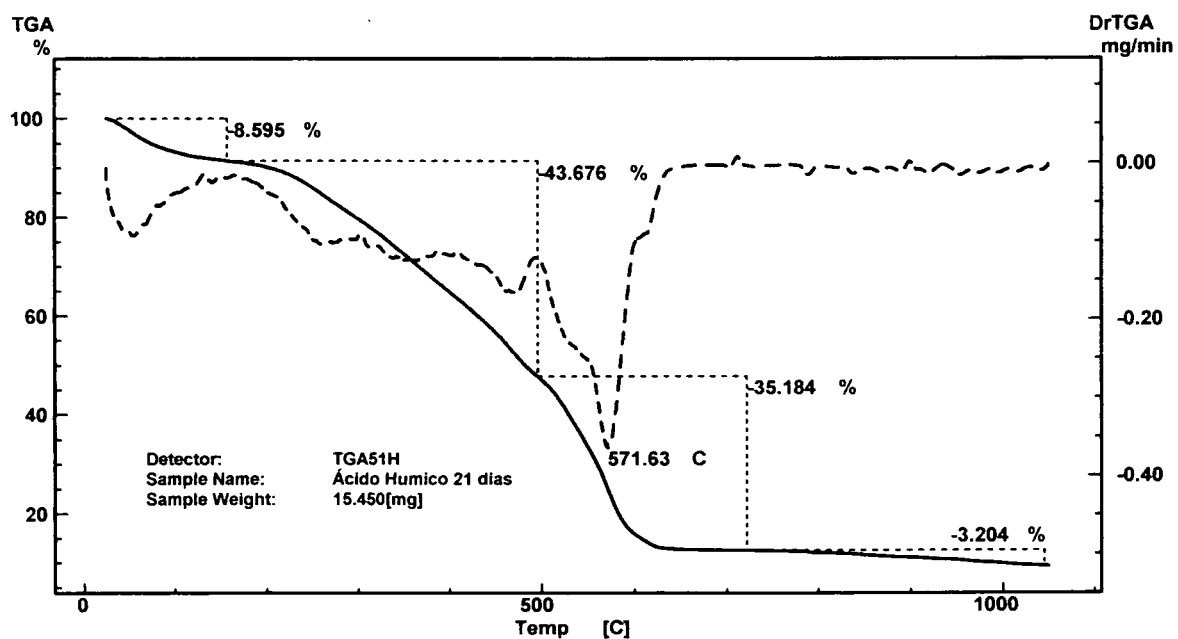


Figura 4 - Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e 5°C/min da amostra de ácido húmico (tratamento 21 dias).

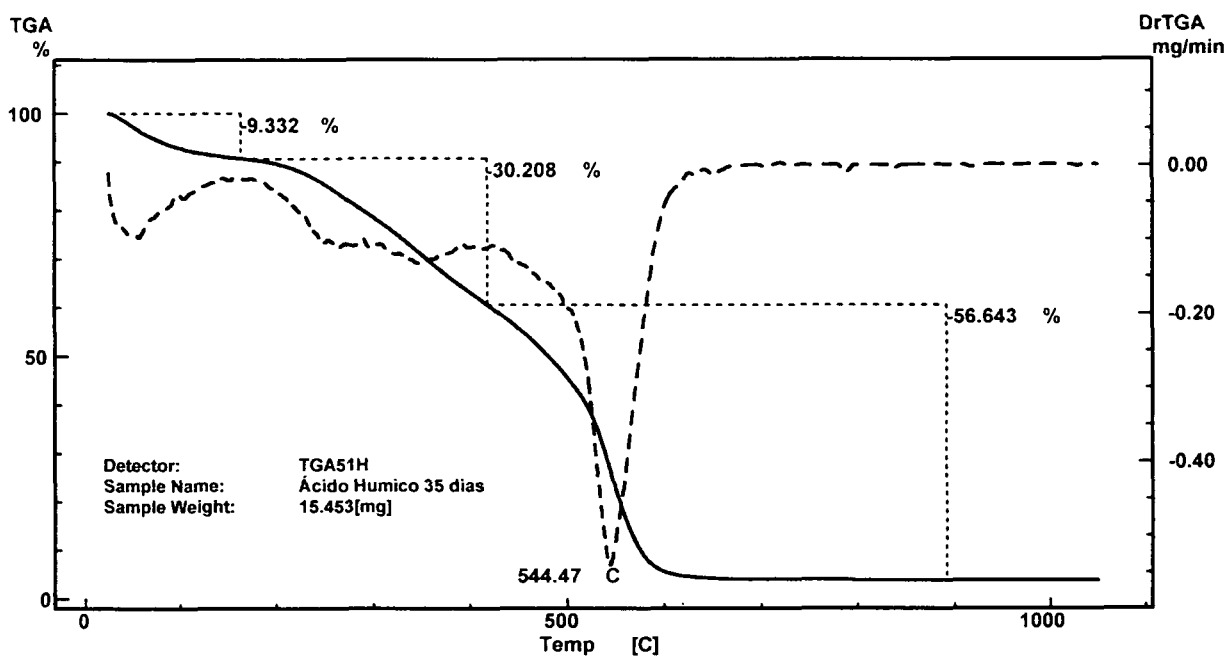


Figura 5 - Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e 5°C/min da amostra de ácido húmico (tratamento 35 dias).

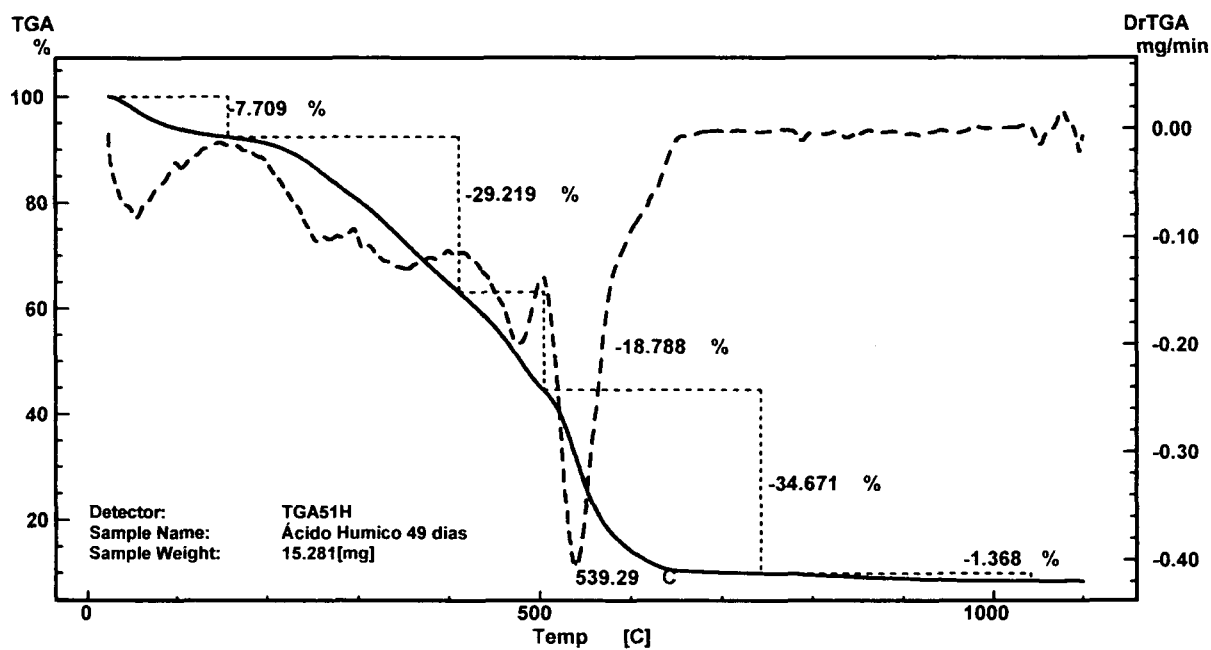


Figura 6 - Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e 5°C/min da amostra de ácido húmico (tratamento 49 dias).

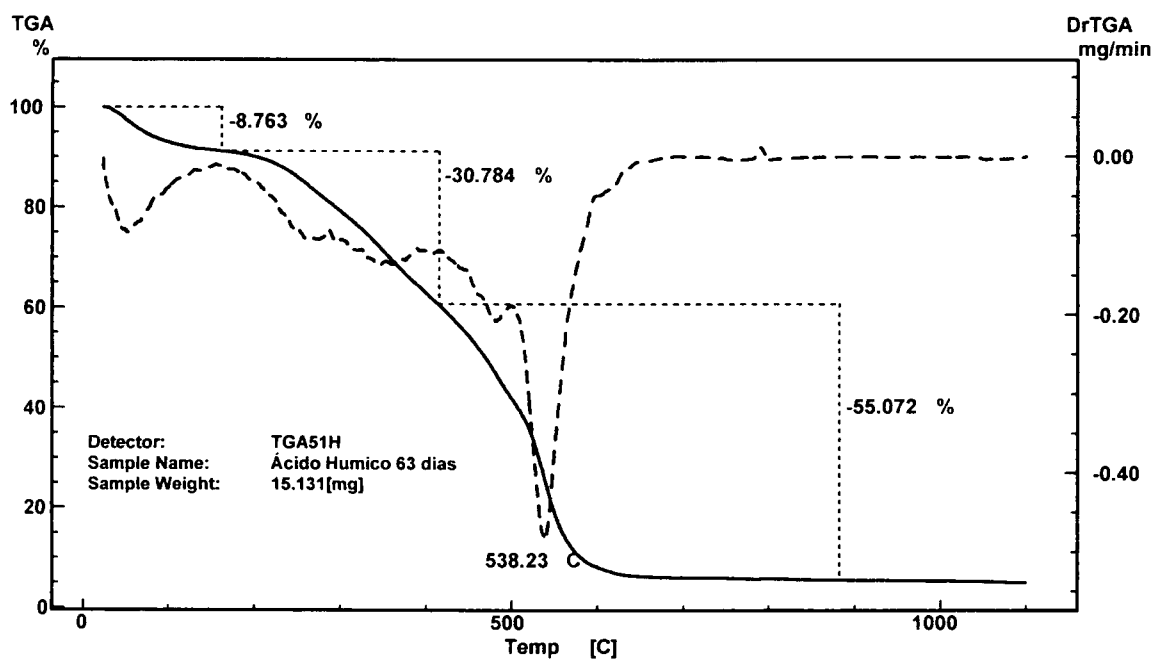


Figura 7 - Curvas TG/DTG obtidas sob atmosfera dinâmica de ar e 5°C/min da amostra de ácido húmico (tratamento 63 dias).

## 6. REFERÊNCIAS

- [01] PAULI, G. Upsizing. Como gerar mais renda , criar mais postos de trabalho e eliminar a poluição. Porto Alegre. Fundação ZERI Brasil/LZMM, 1998, p33.
- [02] UNIVERSIDADE DE STUTTGART. Gerenciamento e Tratamento de resíduos. Apostila Summer School. 2003, p15.
- [03] ANDREOLI, C.V.; BONET, B.R.P. Manual de métodos para análises microbiológicas e parasitológicas em reciclagem agrícola de lodo de esgoto 2<sup>a</sup> ed. Curitiba 2000. SANEPAR.p 11.
- [04] LAZZARI,L. ; SPERNI, L.; BERTIN, P.; PAVONI, B. Correlation between inorganic ( heavy metals and organic PCBs e PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. Chemosphere, v. 41, p.427-435, 2000
- [05] SENESI, N.; MIANO, T.M.;BRUNETTI, G. Humic-like Substances in Organic Amendments and Effects on Native Soil Humic Substances. In: PICCOLO,A. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems .Amsterdam, Netherlands. Elsevier, 1996.p.531-581.
- [06] KIEHL, E.J. Fertilizantes Orgânicos. São Paulo: Ed. Agronômica Ceres, 1985. p. 406- 443
- [07] ANDREOLI, C.V.; LARA, A. I.; FERNANDES, F. Reciclagem de Biossólidos : transformando problemas em soluções. Curitiba: Sanepar, Finep . 1999.



[08] AZEVEDO, J; SILVA FILHO, E.V.; DAMASCENO, R.N.; LIMA, M.W. Metais Pesados no Composto de Lixo Urbano da Usina de Irajá/RJ. Disponível em: <[www.uilivre.org.br/centro/textos/Forum/MetPes\\_LixoIrajaRJ.htm](http://www.uilivre.org.br/centro/textos/Forum/MetPes_LixoIrajaRJ.htm).> acesso em : 03/11/03.

[09] KIEHL, E.J. Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto. Piracicaba SP, 1998.p 1-56.

[10] PEIXOTO, R.T.G. Compostagem – Opção para o manejo orgânico do solo. Londrina PR. IAPAR, 1988.p 14.

[11] HAUG, R. T. Compost Engineering Principles e Practice. Michigan, USA, 1980. Ann Arbor Science, 1980.

[12] TUOMELA M. VIKMAN, M.; HATAKKA, A.; ITÄVAARA, M. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. Bioresourse Technology. v. 72, p. 169-183. 2000.

[13] MAIA, C.M.B.F Tese de Doutorado em andamento.Curitiba .2003. Química Orgânica Departamento de Química, UFPR.

[14] LYNCH, N.J.;CHERRY, R.S. Design of passively aerated compost piles: vertical air velocities between the pipes. Biotechnol. Prog. 1996, 12,624-629

[15]RYCKEBOER, J. et.al. Microbiological aspects of biowaste during composting in a monitored compost bin. Journal of Applied Microbiology . v.94.2003. 127-137.

- [16] SMARS, S.; BECK-FRIIS, B.; JÖNSSON, H.; KIRCHMANN, H. An advanced experimental composting reactor for systematic simulation studies. J . Agric. Engeng. Res. v.78 (4) p. 415-422. 2001
- [17] MAGALHÃES, A.M.T. Pratical simulation of composting in the laboratory. Waste Management & Research ,v. 11, p .143-154. 1993.
- [18] BARRINGTON, S.; CHOINIÈRE, D.; TRIGUI, M.; KNIGHT, W. Compost convective airflow under passive aeration. Bioresourse Technology. v. 86, p. 259-266. 2003.
- [19] BARRINGTON, S.; CHOINIÈRE, D.; TRIGUI, M.; KNIGHT, W. Compost Airflow Resistance. Biosystems Engineering. 81 (4) . p 433-441 2002.
- [20] KURODA, K.; OSADA, T.; YONAGA, M.; KANEMATO, A.; NITTA, T.; MOURI, S.;KOJIMA, T. Emissions of Malodorous compounds and greenhouse gases from composting swine feces. Bioresourse Technology. v.56, p.265-271. 1996.
- [21] HE, Y.; INAMORI, Y.; MIZUOCHI, M.; KONG, H.; IWAMI, N.; SUN, T. Nitrous Oxide Emissions from aerated composting of organic Waste. Environmental Science Tecnhology. v.35, p 2347-2351. 2001.
- [22] POTTER, C.L. Degradation of polynuclear aromatic hydrocarbons under bench scale compost conditions. Environmental Science Tecnhology. v. 33, p. 1717-1725. 1999.
- [23] PROVENZANO, M.R.;OLIVEIRA, S. C.;SILVA, M.R.S. et al. Assessment of Maturity Degree of composts from Domestic Solid Wastes by Fluorescence and Fourier

Transform Infrared Spectroscopies. J. Agriculture Food Chemistry, v.49, p. 5874-5879, 2001.

[24] HARRISON, R.M, ; MORA, S.J. Introductory chemistry for the environmental sciences. 2<sup>nd</sup> Edition. Cambridge, U.K. Cambridge University Press,. 1996. p. 326.

[25]SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. Developments in soil science : Soil Organic Matter. Amsterdam. Elsevier Scientific Publishing company, 1978. p.1-17.

[26] KOIVULA, N.; HÄNNINEM, K. Concentrations of monosaccharides in the humic substances in the early stages of humification. Chemosphere.v. 44. 2001. p . 271-279.

[27] GONZÁLES-VILA, F.J.; ALMENDROS, G. ; MADRID , F. Molecular alterations of organic fractions from urbanwaste in the course of composting and their further transformation in amended soil. The Science of the Total Environmental. 236. 1999. P 215-229.

[28] TRUBETSKAYA, O.E.; TRUBETSKOJ, O.A.; CIAVATTA, C. Evaluation of transformation of organica matter to humic substances in compost by coupling sec-page. Bioresource Technology . v77. 2002. 51-56.

[29] HAYES, M.H.B; CLAPP, C.E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. Soil Science. v.166, n 11, p.723-727.2001.

[30] STEVENSON, F. J. Biochemistry of the formation of humic substances. In: Humus Chemistry. John Wiley, New York, p. 195-219, 1982.

- [31] VEEKEN, A. ; HAMELERS, B. Sources of Cd, Cu, Pb and Zn in biowaste. The Science of the Total Environmental. 300. 2002. p 87-98.
- [32] ALLOWAY, B.J. Heavy Metals in Soils. Glasgow, UK, 1990. Blackie Academic & Professional. P
- [33] ANDREOLI, C.V.; LARA, A. I.; FERNANDES, F . Companhia De Saneamento Do Paraná. Manual técnico para utilização agrícola do lodo de esgoto no Paraná. Curitiba. p 36-40. 1997.
- [34] ATKINS, P.W.. Físico - Química. 6<sup>a</sup> edição. vol2 .LTC .Rio de Janeiro.1999.p 225-293.
- [35] SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metals ions and organic chemicals . Part I The eletron spin resonance approach. Analytica Chimica Acta. 232. 1990. p 51-75.
- [36] EBSWORTH E.A.V. ; RANKIN, D.W.H.; CRADOCK, S. Structural methods in inorganic chemistry . 2th edition. USA 1991 . CRC Press.p. 115-141.
- [37] MANGRICH, A.S. Cadernos de EPR-LABEPR, 1998. Departamento de Química Universidade Federal do Paraná.
- [38] GUIMARÃES, E.; MANGRICH, A.S.; MACHADO, V.; TRAGHETTA, D.G.; LOBO, M.A. Criterious Preparation and Characterization of Earthworm-composts in View of Animal Waste Recycling. Part II.A synergistic utilization of EPR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopies on the characterization of humic acids from vercomposts. J. Braz. Chem. Soc. v. 12, n 26, 2001 p.734-741.

- [39] DRAGO, R. S. Physical methods for chemists. 2th. Edition. Orlando. Saunders. 1992 . p 109-203.
- [40] HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D. Symmetry and spectroscopy; na a introduction to vibrational and electronic spectroscopy. Oxford University Press, 1978.p 203 .
- [41] EVANGELOU, V.P. Potentiometric-spectroscopic evaluation of metal-ion complexes por humic fractions extracted from cor tissue. Spectrochimica Acta Part A. 58 .2002. 2159-2175.
- [42] BUDZIAK, C.R. Grupos ácidos e capacidade de oxidação de ácidos húmicos como método de avaliação de processos de compostagem. Curitiba .2002. p.73. Dissertação de Mestrado ( Química Inorgânica) - Setor de Ciências Exatas, UFPR.
- [43] SANTOS, E.J. Determinação de nutrientes e contaminantes inorgânicos em café solúvel por Espectrometria de emissão Atômica com Plasma de argônio Induzido (ICP-AES). São Paulo – S.P. 1999. Dissertação de Mestrado – Química Analítica –USP.
- [44] VOGEL, A.I. Análise Química Quantitativa . 5ª Edição. Editora LTC. Rio de Janeiro 1992. p.114; 597-628.
- [45] XING, B.; CHEN, Z. Spectroscopic Evidence for condensed domains in soil organic matter. Soil Science. v.164 p. 40-47. 1999.
- [46] PRADO, G.S.A. ; SOUZA, S.M. ; DA SILVA, W.T.L. ; REZENDE, M.O.O. ; Desenvolvimento de um sistema de filtração e titulação para determinação da acidez de ácidos húmicos. Química Nova. Vol. 22, nº6, nov/dez 1999.

[47] MANGRICH, A. S. ; LOBO. M.A.; TANCK.C.B.;WYPYCH, F.; TOLEDO, E.B.S.; GUIMARÃES, E., Criterious Preparation and Characterization of Earthworm-composts in View of Animal Waste Recycling. Part I. Correlation Between Chemical, Thermal and FTIR Spectroscopic Analyses of Four Humic Acids from Earthworm-composted Animal Manure. J. Braz. Chem. Soc. v. 11, n 2 , 2000 p.164-169.

[48] BUSNOT, A.; BUSNOT, F.; LE QUERLER, F.J.; YAZBECK,J,;. Caracterization de matériel humique, d' origine terrestre de la région Bas-Normande. Thermochemica Acta. 254. 1995. 319-330.

[49]GONET, S.S.; CIESLEWICZ, J. Differential thermal analysis of sedimentary humic acids in the light of their origin. Environment International. V.24, n° 5/6 p.1998. 629-636.

[50]PEURAVUORI, J.; PAASO, N.; PIHLAJA, K. Kinetic study of thermal degradation of lake aquatic humic matte by thermogravimetric analysis. Thermochemica Acta. 325. 1999. 181-193.

[51] LANARV - Laboratório Nacional de Referencia Vegetal . Análise de Corretivos Fertilizantes e Inoculantes. Métodos Oficiais. 1983. p.12-15.

[52] SCHNITZER, M. Methods of Soil Analysis: Part 2; 2<sup>nd</sup> . Amerycan Society of Agronomy, Madison, 1985.

[53] APHA. USA. EPA SW/846 Test methods for Evaluation Solid Waste Physical Chemical Methods Method 3050B . Acid digestion of sediments , sludges, and Soils. Rev 1996

[54] Isolation of IHSS soil fulvic and humic acids. Disponível em: <[www.ihss.gatech.edu/soilhafa.html](http://www.ihss.gatech.edu/soilhafa.html).> acesso em : 28/02/02

[55] MACHADO, P. L. O. A. Método para a extração de substâncias húmicas do solo. Comunicado Técnico. Embrapa .nº1, dezembro de 1999. P. 1-4.

[56] PEREIRA, B.F. Caracterização química, térmica e espectroscópica de húmus produzidos na região de Curitiba-Pr. Curitiba .2000. Dissertação de Mestrado ( Agronomia ) - Setor de Ciências Agrárias, UFPR.

[57] BERNAL, M.P. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. Bioresouce technology. v 63 . 1998. 91 –99.

[58] JAHNEL, M.C.; MELLONI, R.; CARDOSO, E.J.B.N. Maturidade de composto de lixo urbano. Scientia Agrícola. V.56,n 2 1999.

[59] CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E.G.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional proprieties of natural organic matter fractions. Chemosphere. v. 48, p. 59-68 . 2002.

[60] MIKKI, V. ; SENESI, N. HANNINEM, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. Part2 , Spectroscopic evaluation of humic structures. Chemosphere, v. 34, (8), p.1639-1651. 1997.

[61] LIN, S. Y.; DENCE, C.W. Methods in lignin chemistry . Germany. Springer-Verlag. 1992. p. 95.

[62] SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO, D. Ligninas- métodos de obtenção e caracterização química. Ciência Rural, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

[63] TARLEY, C.R.T. ; ARRUDA, M.A.Z. Caracterização e estudos adsorptivos da bucha natural (*Luffa Cylindrica*) na remoção de Pb em efluentes aquosos. Painel apresentado no II Encontro de Química Ambiental. Março de 2003.

[64] LEE, J.D. Química Inorgânica não tão Concisa. 4ª Edição. São Paulo. Editora Edgard Bluncher LTDA. 1996. P 150.

[65] COTTON, F.A .; WILKINSON,G. Química Inorgânica, 2ª Edição. Editora Livros Técnicos.1978. Rio de Janeiro.

[66] VEEKEN, A.; NIEROP, K.;WILDE de, V.; HAMELERS, B. Characterization of NaOH-extracted humic acids during composting of biowaste. Bioresourse Technology. 72. 2000. 33-41.

[67] BARANCIKOVÁ, G.; SENESI, N.; BRUNETTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. Geoderma. 78. 1997, 251-266.

[68] COTTON, F.A .; WILKINSON,G. Advanced Inorganic Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition. John Willey

[69] SILVERSTEIN, R. M. ; BASSIER, G.C.; MORRIL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 3ª Edição . Rio de Janeiro . Editora Guanabara Dois. 1979.p 203-223



[70] JERZYKIEWICZ, M.; DROZD, J.; JEZIEŃSKI, A. Organic Radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts. Na EPR and chemical study. Chemosphere. v. 39 (2), 1999. P. 253-268.

[71] SILVERSTEIN, R. M. ; WEBSTER, F.X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6<sup>a</sup> Edição . Rio de Janeiro . Editora LTC. 2000.p 67-103.

[72] TAKAMATSU, A.A. Avaliação da Biolixiviação de Metais Pesados por bactérias do gênero *thibacillus* em lodos biológicos para utilização agrícola como fertilizante. Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. 1995. Setor de Ciências Agrárias – UFPR.

[73] KARTAL, S.N. Removal of copper, chromium, and arsenic from CCA-C treated wood by EDTA extraction. Waste Management. 23. 2003,537-546.

[74] BURDON, J. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? Soil Science. v.166, n 11, p.752-769.2001.

[75] FILLEY, T. R.; CODY, G. D.; GOODELL, B.; JELLISON, J.; NOSER, C.; OSTROFSKY, A. Lignin demethylation and polysaccharide decomposition in spruce sapwood degraded by brown rot fungi. Organic Geochemistry, v. 33, p. 111-124, 2002.

[76] MARCHE, T.; SCHNITZER, M.; DINEL, H.; PARÉ, T.; CHAMPAGNE, P.; SCHULTEN, H.R.; FACEY, G. Chemical changes during compost of paper mill sludge-hardwood sawdust mixture. Geoderma. 116. 2003. p345-356.

[77] LEENHEER, J.A.; WERSHAW, R.L.; BROWN, G.K.; REDDY, M.M. Characterization and diagenesis of strong acid carboxil groups in humic substances. Applied Geochemistry. V18, (3), 2003.p.471-482.