

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO MESQUITA FILHO”
UNESP

Instituto de Química de Araraquara

**ESTUDO DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM DE RESÍDUOS SÓLIDOS
DOMÉSTICOS:
IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE ÁCIDOS ORGÂNICOS**

Felipe Thomaz Aquino

Mestrando

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química de Araraquara como requisito do curso de pós-graduação para obtenção do título de Mestre em Química, Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Mary Rosa R.M.Santiago da Silva

2003

CURRÍCULO

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Felipe Thomaz Aquino

Nascimento: 12/01/78

Nacionalidade: Brasileiro

Naturalidade: Araraquara-SP

Estado Civil: Solteiro

Filiação: Maria Christina Pavão e Joaquim Thomaz Aquino Jr.

Profissão: Bacharel em Química Tecnológica

RG: 32.699.163-3

CIC: 267.960.598-59

Endereço: R.Dr.Amaury Pinto de Castro Monteiro,188 Cecap 1
CEP: 14808-223 Araraquara-SP, Tel: 16- 233-2292.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharel em Química Tecnológica, concluído em 2000, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

Mestre em Química, curso de Pós Graduação em Química, área de concentração:Química. Instituto de Química de Araraquara-UNESP, concluído em 26/02/2003.

Agradecimentos

Á Deus, minha eterna inspiração.

Á minha mãe e irmão, que sempre estiveram e estarão juntos comigo em todas jornadas.

Ao Edevaldo (in memorian), que sempre torceu e ainda está torcendo por mim, onde estiver.

Ao meu pai, minha irmã, tio Aldo, tia Lucirene e outros familiares que sempre apoiaram e torceram por mim.

Á Mary Rosa, Clóvis e Luís Vitor, mais que orientadores, verdadeiros amigos em todos os momentos.

Ao professor Alberto por compartilhar seu espaço e pelos conselhos valiosos durante o decorrer desse estudo.

Ao Elias, André, Helenice e Cristiano, meus queridos amigos, que continuaram comigo nesta nova jornada e cuja amizade sempre me deu forças para continuar.

Ao Sandro, Rodrigo, Ricardo, Ailton, Ademir, Sandra, Ana, Luciana, Kátia, Karina, Allynson, Roberta, Cláudia, Juliana e Adriana, meus amigos de grupo, pela amizade, ajuda e compreensão de cada um de vocês. Somos um grupo, esse trabalho é nosso.

À Capes, pela bolsa concedida e ao Instituto de Química, cuja formação e apoio me possibilitaram a realização desse trabalho.

À Construfert e Leão e Leão e seus funcionários pelo espaço físico e auxílio em uma etapa fundamental desse estudo.

“Vi, Vim e Venci” (Júlia César)

SUMÁRIO

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
OBJETIVO.....	III

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

1.1- A problemática do lixo e as soluções adotadas.....	1
1.2- Revisão Bibliográfica.....	3
1.3- Referências Bibliográficas.....	7

CAPÍTULO 2 – COMPOSTAGEM

2.1- Origem do material de estudo e montagem das leiras.....	10
2.2- Grau de maturação do composto.....	11
2.3- Monitoramento da Temperatura.....	12
2.4- Monitoramento do pH.....	16
2.5- Monitoramento da Umidade.....	18
2.6- Monitoramento do teor de matéria orgânica.....	21
2.7- Referências Bibliográficas.....	24

CAPÍTULO 3 – CROMATOGRAFIA

3.1- Otimização do Sistema Cromatográfico.....	25
3.1.1- Instrumentação e condições cromatográficas.....	25
3.1.2- Determinação do sistema cromatográfico.....	25

3.2- Análises Cromatográficas das amostras.....	34
3.2.1- Amostragem e preparo das amostras.....	34
3.2.2- Análises cromatográficas.....	35
3.3- Referências Bibliográficas.....	42

CAPÍTULO 4 – ANÁLISE TÉRMICA

4.1- Condições Experimentais.....	43
4.2- Análise dos ácidos carboxílicos por DSC.....	43
4.3- Referências Bibliográficas.....	55

CAPÍTULO 5 – TESTES DE GERMINAÇÃO

5.1- Condições experimentais.....	56
5.1.1- Instrumentação.....	56
5.1.2- Procedimento Experimental.....	56
5.2- Resultados e discussões.....	58
5.2.1- Avaliação da fitotoxicidade dos ácidos carboxílicos.....	58
5.2.2- Avaliação da fitotoxicidade do composto.....	60
5.3- Referências Bibliográficas.....	62

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO

6.1- Conclusões finais.....	63
-----------------------------	----

RESUMO

Os ácidos orgânicos de cadeia curta: acético, propiônico, butírico e valérico tem sido descritos na literatura como sendo fitotóxicos.

Esse estudo propõe o monitoramento desses ácidos durante o processo de compostagem de resíduos sólidos domésticos.

Foram monitorados três tipos de leiras: leira com revolvimento (LR), leira com material de estrutura (LMe) e leira com cobertura (LC), todas com material de partida proveniente da Usina de Compostagem da cidade de Araraquara, São Paulo.

Foram utilizadas três técnicas principais para o monitoramento desses ácidos: Cromatografia Gasosa (CG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e testes de germinação em sementes.

A cromatografia demonstrou que esses ácidos são encontrados em baixas concentrações e sua evolução foi curta, já que depois das primeiras amostragens, somente o ácido acético permaneceu, sendo que os demais não foram detectados ou estão abaixo de $5 \mu\text{g.ml}^{-1}$.

O DSC mostrou-se interessante para avaliação do comportamento da evolução desses ácidos, já que foi apresentada uma influência da matriz sobre um dos analitos. Além disso, o DSC foi uma técnica complementar, que estabeleceu melhor estudo do comportamento do ácido propiônico.

Os testes de germinação concluíram que esses ácidos não são fitotóxicos para concentrações de $5\text{-}500 \mu\text{g.ml}^{-1}$. Quanto à avaliação do composto, esse demonstrou-se apto para aplicação ao solo somente ao final do processo de compostagem.

ABSTRACT

The short chain organic acids: acetic, propionic, butyric and valeric has been reported in literature as been phytotoxic.

This study propose the monitoring these acids during the composting process.

It was monitored three types of solid waste dumps: only with turn over (LR); with structure material (LMe) and with a cover layer (LC), all of them with starter material from Composting Plant of Araraquara city, São Paulo.

It was utilized three main techniques for monitoring these acids: Gas Chromatography (CG), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and seed germination tests.

The chromatography demonstrates these acids are present at low concentrations and your evolution was short, after first sample period only acetic acid remains, and the others weren't detected, or are under $5 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$.

The DSC showed interesting for the evaluation of the occurrence of these acids, that was showed a matrix influence on these analites. Besides, DSC was a complementar technique, that established a better study of propionic acid behaviour.

The germination tests concluded these acids aren't phytotoxic for the range: $5\text{-}500 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$. To the compost evaluation, it has demonstrates that it was able to soil application only after end of the process.

OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo identificar e quantificar os ácidos: acético, propiônico, butírico e valérico durante as diversas fases de compostagem.

Para tal foram monitoradas três tipos de leiras: Leira com revolvimento (LR), leira com material de estrutura (LMe) e Leira com cobertura (LC), durante as suas fases de compostagem a fim de garantir a qualidade do material ao final do processo.

Foram utilizadas as técnicas analíticas: Cromatografia Gasosa a fim de identificação e quantificação desses ácidos, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para um estudo do comportamento térmico desses ácidos e testes de germinação para avaliar a fitotoxicidade desses ácidos.

1.1- A problemática do lixo e as soluções adotadas

O homem chega ao século XXI com o advento de tecnologias cada vez mais surpreendentes. Se o computador já foi uma utopia, hoje este se faz cada vez mais necessário ao dia-a-dia. Porém se por um lado a tecnologia evoluiu, por outro enfrenta-se ainda hoje e cada vez mais problemas que nossos antepassados já enfrentavam, como a questão do lixo.

Para sobreviver, o homem necessita de alguns requisitos básicos como uma casa, vestuário e alimentação. Para cada um destes itens básicos à sobrevivência o homem gera resíduos. Resíduos, como o próprio nome diz, são restos, descartes que não tem mais utilidade, sendo assim, o homem acaba por descartá-los. Some cada resíduo produzido em cada um destes itens, multiplique por milhões de anos e teremos milhões e milhões de toneladas de lixo, daí a sua problemática, tão discutida atualmente.

Tomemos como exemplo a cidade de São Paulo. Esta importante metrópole gera atualmente 15 mil toneladas de lixo por dia, sendo que 11 mil vêm das casas, ou seja, cada habitante produz em média de 800 a 1300 gramas por dia (GARBIN, 2002). Lembrando mais uma vez que o exemplo refere-se a apenas uma cidade. Todo esse resíduo, segundo especialistas, teria como solução inicial os 4Rs: reduzir, reutilizar, reciclar e recusar embalagens poluidoras (que não podem ser recicladas) (GARBIN, 2002).

Por fim, diante de todo o resíduo gerado há muitas soluções para destinação. A menos adequada e que ainda é uma triste realidade são os lixões que ainda são utilizados em cerca de 88% dos municípios brasileiros (CERQUEIRA, 2000). Inadequada porque a matéria orgânica perfaz cerca de 65% do lixo total (OLIVEIRA, 2001) e esse material forma um habitat natural para diversos vetores como moscas, baratas, ratos, urubus e cães.

Além disso, de acordo com o inventário de resíduos sólidos domiciliares da Cetesb – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de 2000 existem pelo menos 2.916 catadores de lixo operando nos aterros sanitários e lixões e isso gera mais uma questão, a social (CERQUEIRA, 2000).

Uma solução mais adequada seria a dos aterros sanitários que de acordo com o inventário da Cetesb já citado, nos 645 municípios apurados, existem 592 aterros operando atualmente. Porém na maioria dos casos, são apenas aterros sem controle de efluentes tóxicos ou gases. Existe também a opção da incineração, porém esta também deve ter um controle rígido dos efluentes gasosos e material particulado, para não gerar contaminação atmosférica.

Por fim, temos a compostagem que seria um método bastante adequado ao lixo doméstico que como foi dito, tem 65% de matéria orgânica em sua composição. A compostagem é um processo promovido por microorganismos que possibilita reciclar a matéria orgânica decomponível (restos de comida, folhas, cascas, etc.) em um produto denominado composto. Trata-se de uma decomposição aeróbica e termofílica por grandes populações microbianas presentes no próprio resíduo, que sob condições controladas produz um material estabilizado que pode ser aplicado na agricultura como fonte de matéria orgânica em solos deficientes na mesma. Além disso, a utilização do composto pode aumentar a retenção de água no solo (CARDOSO, 1992).

Alguns municípios como Santo André e São José dos Campos já adotaram uma política de gestão dos resíduos sólidos (FREITAS, 2001), que foi implantada aos poucos e hoje atende 95% dos domicílios destas cidades. Nesses municípios a gestão de resíduos sólidos inclui a coleta seletiva (segregação entre as frações úmida e a seca do lixo), a reciclagem das embalagens, a compostagem da fração úmida (60% do peso total), aliados à destinação da escória a aterros sanitários controlados.

Esta seria uma gestão adequada a ser adotada. Porém, o Inventário da Cetesb, já citado, relata que existem apenas quatro usinas de compostagem em funcionamento no estado de São Paulo. Além disso, há os problemas da automatização desse processo a fim de uma produção de composto mais rápida e especuladores que prometem um completo processo de compostagem em apenas quatro dias esquecendo que o processo tem uma questão microbiológica a ser respeitada, produzindo assim um material de baixa qualidade (NETO, 1996).

O processo completo de compostagem consiste de duas fases principais: estabilização e maturação. Durante a fase de estabilização, a temperatura atinge aproximadamente 70-75°C, devido à alta atividade microbiana, caindo posteriormente. No início do processo os organismos mesofílicos oxidam a matéria orgânica facilmente decomponível, gerando calor, o que favorece o desenvolvimento de microorganismos termofílicos e a inativação de microorganismos patogênicos como coliformes, *Salmonella*, *Streptococcus* e *Aspergillus fumigatis*. Com a diminuição da fonte de energia, a temperatura declina rapidamente, e a microbiota mesofílica se torna ativa novamente. Nesse estágio a matéria orgânica já está estabilizada, permanecendo somente aquela de difícil degradação. A partir daí o composto deve passar pela fase de maturação, onde ocorre uma lenta degradação da matéria orgânica remanescente, até que a parte volátil atinja aproximadamente 50 % em peso (CARDOSO, 1992).

A compostagem deve ser um processo bem controlado a fim de se eliminar todos os patógenos e contaminantes presentes no material de partida. Entre os possíveis contaminantes estão os ácidos carboxílicos de cadeia curta, por exemplo, acético, propiônico, butírico e valérico, foco principal neste estudo.

1.2- Revisão bibliográfica

Os ácidos carboxílicos de cadeia curta fazem parte dos VFA (volatile fatty acids) e são comumente encontrados durante o processo de compostagem devido à degradação da matéria orgânica. De acordo com *Domfizez et al.* (1996) e *Sánchez et al.* (1996), esses ácidos são produtos da primeira fase da compostagem, onde ocorre uma rápida degradação dos componentes insolúveis em compostos solúveis em água. Segue-se então uma segunda fase em que ocorre uma metabolização por microorganismos dos componentes menos degradáveis. Partindo desse princípio, *Domfizez et al.* (1996) utilizaram estes ácidos para monitorar a matéria orgânica durante a primeira fase de compostagem.

Além disso, são atribuídos efeitos fitotóxicos a esses ácidos por esses autores, mas não são citadas as concentrações necessárias a essa fitotoxicidade nem tampouco os testes que foram efetuados para sustentar essa afirmação. As concentrações máximas encontradas pelos autores estão na faixa de concentração de 30mg/g para ácido acético e 0-5mg/g para ácidos propiônico e butírico, nas primeiras semanas de compostagem (até 15 dias).

García et al. (1991) também citam em seu trabalho sobre compostagem de sedimentos de águas de esgoto, os efeitos fitotóxicos desses ácidos, porém não quantifica a que concentrações essa toxicidade acontece.

Outro trabalho, esse de âmbito agrônômico, é o de *Wanniarachchi e Voroney* (1997) que avaliam a fitotoxicidade de resíduos de canola aplicados à agricultura. Novamente os ácidos são citados como sendo fitotóxicos. De acordo com os autores, os níveis tóxicos destes ácidos ao crescimento das plantas em meio de ágar ou areia, reportados na literatura, são de 480-901mg.L⁻¹ para ácido acético, 130-281mg.L⁻¹ para ácido propiônico e 154-158mg.L⁻¹ para ácido butírico, mas quando aplicados ao solo os efeitos tóxicos ocorrem a 3000mg.L⁻¹.

Porém, não são citadas de que forma foram obtidas tais concentrações, pois os autores utilizam estas concentrações apenas como comparação com seus próprios resultados e concluindo que para a matriz estudada (resíduos de canola), estes níveis tóxicos reportados na literatura não ocorreram. A fitotoxicidade encontrada foi maior para os ácidos de cadeia carbônica maior, sendo o butírico, portanto, o mais tóxico dentre os estudados. As concentrações máximas encontradas foram 725mg.L⁻¹ para o ácido acético e 22,5 e 10,2mg.L⁻¹ para os ácidos propiônico e butírico, respectivamente.

Por fim vale ainda citar o trabalho de *Camargo et al.* (1993) que propões um estudo dos efeitos dos ácidos acético e butírico sobre o crescimento de plântulas de arroz. O autor parte do princípio da fitotoxicidade destes ácidos e também concluí que o ácido butírico (de cadeia alifática mais longa) teve efeito mais tóxico do que o acético.

As concentrações encontradas nestes trabalhos foram bastante variadas, já que se tratam de matrizes bem diferentes.

Dando continuidade aos estudos sobre o processo de compostagem que vem sendo desenvolvido no grupo de Resíduos Sólidos e Contaminantes Orgânicos, do IQ/UNESP, este trabalho tem por objetivo principal correlacionar o grau de maturação do composto com o teor de ácidos orgânicos no material.

Para a análise dos ácidos foram escolhidas duas técnicas analíticas principais: Cromatografia Gasosa (CG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A cromatografia gasosa é uma ferramenta útil na análise desses ácidos. No já citado trabalho de *Domfizez et al.* (1996), os autores utilizam a cromatografia gasosa para monitorar a evolução desses ácidos na compostagem, tendo assim um parâmetro de estabilidade e maturação do composto.

Além disso, outros autores têm utilizado a mesma técnica analítica na análise desses ácidos, em outras matrizes de igual ou maior complexidade que a matriz do presente trabalho. *Ábalos et al.* (2000) utilizaram a técnica na determinação desses ácidos em águas residuais urbanas com bons resultados. Outro trabalho bem sucedido da mesma linha de pesquisa é o de *Yan & Jen* (1992) na análise desses ácidos por cromatografia gasosa no chorume, o resíduo líquido proveniente do lixo durante sua decomposição. Pode-se citar ainda o trabalho de *Hordijk et al.* (1990) na determinação dos ácidos em sedimentos de ecossistemas aquáticos.

Enfim, a cromatografia gasosa diante de diferentes graus de complexidade da matriz tem demonstrado bons resultados para os analitos em questão e por isso ela será utilizada no presente trabalho para monitoramento dos ácidos em estudo.

Quanto à análise térmica, esta é uma técnica considerada ainda recente no monitoramento da compostagem. Alguns trabalhos como o de *Dell'Abate et al.* (2000) utilizaram a Termogravimetria (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para monitorar o material orgânico em diferentes períodos de compostagem com o objetivo de relacionar tempo e grau de maturação.

Blanco (1994) utilizou a TG para avaliar o grau de maturação de compostos à base de palha de trigo, e comparou com parâmetros clássicos de maturação, além de outros trabalhos. Uma linha de pesquisa de âmbito mais recente é a de *Silva* (2001), que propõe um estudo do comportamento térmico do material já compostado através de técnicas termoanalíticas, TG, DSC DTA (análise térmica diferencial). Através desse estudo obtiveram-se alguns parâmetros sobre maturação do composto, normalmente obtidos por outras técnicas clássicas (análise elementar, temperatura, etc), além de estudos cinéticos do comportamento do material sob diferentes atmosferas.

No presente trabalho será utilizada a DSC para identificar os ácidos carboxílicos através de temperatura de fusão ou temperaturas de transição de fase. Partindo de temperaturas subambientais (-50°C) efetuou-se a varredura dos pontos de fusão (Tabela 1) obtendo-se assim informações a serem comparadas com as demais técnicas.

Tabela 1: Propriedades físicas dos ácidos

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	PONTO DE FUSÃO(°C)	PONTO DE EBULIÇÃO(°C)
Acético	16,7	118
Propiônico	-21,5	141,1
Butírico	-7,9	163,5
Valérico	-34,5	186

Fonte: MERCK INDEX, 1976

Outro parâmetro obtido no presente trabalho trata dos testes biológicos do material para avaliação da fitotoxicidade. A técnica adotada foi a dos testes de germinação de sementes. Germinação de sementes em teste de laboratório é a emergência e desenvolvimento das estruturas essenciais do embrião, demonstrando sua aptidão para produzir uma planta normal sob condições favoráveis de campo (BRASIL, 1992).

Foram realizadas testes com as soluções padrão dos ácidos carboxílicos estudados a fim de avaliar em que concentrações a toxicidade era manifestada e testes com extratos aquosos do composto obtidos em diferentes épocas do processo de compostagem para atestar a qualidade do material quanto à fitotoxicidade.

1.3- Referências bibliográficas

ÁBALOS, M. et al. Development of a headspace solid-phase microextraction procedure for the determination of free volatile fatty acids in waste waters. **Journal Chromatography A**, v. 873, p. 107-115, 2000.

BLANCO, M. J. Maturity assessment of wheat straw compost by thermogravimetric analysis. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 2454-2459, 1994.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Mara/Clau, 1992. 365 p.

CARDOSO, E. J. B. N. **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira do Solo, 1992. p. 95-97.

CAMARGO, F.; SANTOS, G. A.; ROSSIELO, R. O. P. Efeito dos ácidos acético e butírico sobre o crescimento de plântulas de arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 28, n. 9, p. 1011-1018, 1993.

CERQUEIRA, L.; FREITAS, E. Lixo domiciliar: a ousadia de integrar governo, técnica e sociedade. **Saneamento Ambiental**, n. 67, p. 24-32, 2000.

DELL'ABATE, M. T.; BENEDETTI, A.; SEQUI, P. Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. **Journal Thermal Analysis Calorimetry**, v. 61, p. 389-396, 2000.

DOMFIZEL, M. et al. Monitoring of organic matter during composting. In: BERTOLDI, M. et al. (Ed.). **The science of composting**. Londres: Blackie Academic and Professional, 1996. v. 2, p. 1142-1145.

FREITAS, E. Resíduos sólidos: soluções alternativas ampliam vida útil dos aterros. **Saneamento Ambiental**, n. 77, p. 16-19, 2001.

GARBIN, L. SP joga fora 15 mil toneladas de lixo por dia. **O Estado de São Paulo**, São Paulo, 2 jun. 2002. Caderno C, p. 1.

GARCÍA, C. et al. Study on water extract of sewage sludge composts. **Soil Science Plant Nutrition**, v. 37, p. 399-408, 1991.

HORDIJK, C. et al. Trace determination of lower volatile fatty acids in sediments by gas chromatography with chemically bonded FFAP columns. **Journal Chromatography**, v. 511, p. 317-323, 1990.

MERCK INDEX: an encyclopedia of chemicals and drugs. 9th ed. Rahway: Merck & CO., Inc., 1976.

OLIVEIRA, S. C. **Estudo sobre métodos de compostagem de resíduos sólidos domésticos**: grau de maturação e qualidades do composto. 2001. 119 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

PEREIRA NETO, J. T. Composting: experiences and perspectives in Brazil. In: BERTOLDI, M. et al. (Ed.). **The science of composting**. Londres: Blackie Academic and Professional, 1996. v. 1, p. 729-735.

SÁNCHEZ, M. A. et al. Evaluation of turned and static piles systems on toxicity of water extracts of biowastes. In: BERTOLDI, M. et al. (Ed.). **The science of composting**. Londres: Blackie Academic and Professional, 1996. v. 2, p. 1316-1319.

SILVA, A. R. Estudo de resíduos sólidos urbanos através de métodos termoanalíticos. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2001. (1º Relatório de Atividades, Fapesp).

WANNIARACHCHI, S. D.; VORONEY.R. P. Phytotoxicity of canola residues: release of water-soluble phytotoxins. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 7, n. 4, p. 535-541,1997.

YAN, C. T.; JEN, J. F. Determination of volatile fatty acids in landfill leachates by gas chromatography with distillation pretreatment. **Analytica Chimica Acta**, v. 259, p. 259-264, 1992.

2.1- Origem do material de estudo e montagem das leiras

O material utilizado neste estudo foi oriundo da Usina de Compostagem de Araraquara, localizada próxima ao parque ecológico Pinheirinho, gerenciada até o final de 2001 pela empresa Construfert e a partir disso pela empresa Leão-Leão.

Nesta Usina de Compostagem, o processo adotado é o SANECON, que consiste de um fosso de recepção do lixo tal qual coletado na cidade, seguido por uma esteira onde cerca de dez funcionários separam plástico, papelão, metal e vidro, que são armazenados e depois vendidos, já que são recicláveis, e o que resta é a parte decomponível e algum material considerado refugo que é constituído de sacolas plásticas, objetos pequenos e outros resíduos.

A fração não reciclável passa então por uma peneira de malha 10 cm e os objetos retidos são levados para um aterro. A parte decomponível deste material é disposta em pilhas de cerca de dez metros de altura para sofrer a compostagem. O chorume formado é recirculado através de bombas para as próprias pilhas. Depois de permanecer por cerca de três meses nessas pilhas o composto é passado em peneira de malha 1 cm e vendido aos agricultores da região.

No presente trabalho foi utilizada a fração decomponível para a montagem de 3 leiras, com cerca de 3 toneladas de material cada uma, com dimensões de 2m de largura, 1,5 m de altura e 3 m de comprimento. A composição de cada uma, juntamente com os códigos das mesmas citados neste trabalho, está explicitada a seguir:

- **Leira com Revolvimento (LR3):** Nesta leira foi colocado apenas o material de partida sem nenhum outro acréscimo. O nome revolvimento vem do processo que é feito periodicamente para homogeneização e aeração durante o processo.
- **Leira com Material de Estrutura (LMe2):** Este outro tipo de leira consiste no material de partida com a adição de galhos de podas de árvore da própria cidade de Araraquara.

Esses galhos, picados manualmente, são misturados ao material de partida na proporção de 2:1(lixo:material vegetal) com o objetivo de acelerar a compostagem ao criar lacunas para melhor aeração.

Esse tipo de leira tem demonstrado bons resultados (OLIVEIRA, 1999) e é baseado num modelo Europeu.

Leira com Cobertura (LC2): Esta leira consiste da montagem da leira com revolvimento seguido por uma cobertura com o material final (composto) já maturado e peneirado. A proposta desse estudo visa obter um produto maturado em um menor período, com qualidade igual ou superior aos já conhecidos.

Este sistema também é baseado em um modelo Europeu muito utilizado na Alemanha. Alguns autores (KIEHL, 1998) também citam o emprego de cavacos de madeira como auxiliar na retenção do calor formado na leira e filtro para o mal cheiro que possa se desprender durante o processo.

O revolvimento das leiras foi feito semanalmente durante o primeiro mês, a cada 15 dias, no 2° e 3° mês e mensalmente a partir dos 90 dias de compostagem, com exceção da leira com cobertura que permaneceu em repouso durante três semanas, para então acompanhar a periodicidade das demais.

Após a montagem dessas leiras foi feito o acompanhamento periódico de alguns parâmetros importantes como temperatura, pH, umidade e matéria orgânica que estão ligados à qualidade do processo de compostagem, já que o objetivo deste estudo visa um grupo de analitos que podem estar presentes durante esse processo. Além disso, foram feitas amostragens periódicas a fim de se proceder as análises dos ácidos estudados posteriormente.

2.2- Grau de maturação do composto

O grau de maturação do composto é um parâmetro preponderante do sucesso na aplicação do composto ao solo e envolve um conjunto de propriedades químicas, físicas e biológicas que definem a estabilidade do produto. No pátio de compostagem, os resíduos orgânicos sofrem o processo de cura ou maturação, que se dá em três fases (KIEHL, 1998):

a) Primeira fase – Imatura: é identificada pelo despreendimento de calor, vapor d'água e dióxido de carbono no início da decomposição da matéria orgânica.

b) Segunda fase – Semicura: após 10 a 20 dias correspondentes à primeira fase, quando a decomposição pouco progride, o material entra no estágio de semicura ou mais tecnicamente, no estágio de bioestabilização. Ao completar essa fase, o composto deixa de ser danoso às plantas, porém não apresenta as características e propriedades ideais de um composto orgânico.

c) Terceira fase – Maturação: o composto nessa fase apresenta-se no estágio final da degradação da matéria orgânica, apresentando propriedades físicas, químicas, físico químicas e biológicas desejáveis, porém não necessariamente há formação de húmus.

São diversos os parâmetros que podem ser monitorados visando o acompanhamento do grau de maturação do composto. A perda de qualidade durante o processo poderia prejudicar as concentrações dos analitos em estudo encontradas, daí a necessidade desse monitoramento, cuja descrição e resultados estão dispostos a seguir.

2.3- Monitoramento da Temperatura

A medida das temperaturas foi feita com três termômetros termopares de 1,1m (MM Schmelze N 422010 12x1). Esses termômetros eram inseridos em três pontos de cada nível da leira (superior, médio e inferior) para se ter uma média dos valores e uma melhor reprodução do processo. Antes das leituras nas leiras era realizada uma leitura da temperatura ambiente a fim de posterior comparação com as leiras. Depois de cada medida, o termômetro era resfriado à temperatura ambiente antes de se efetuar uma nova medida. As medidas foram feitas diariamente durante o primeiro mês, três vezes por semana durante o segundo mês e a partir daí uma vez por semana.

Quando a medida de temperatura era realizada nos dias de amostragem, essa era realizada antes da mesma a fim de não comprometer os valores lidos.

Com os valores médios dos três pontos de cada nível, foram feitos gráficos dos valores das leituras *versus* períodos de compostagem. Os resultados do monitoramento podem ser vistos nas Figuras 1 a 3:

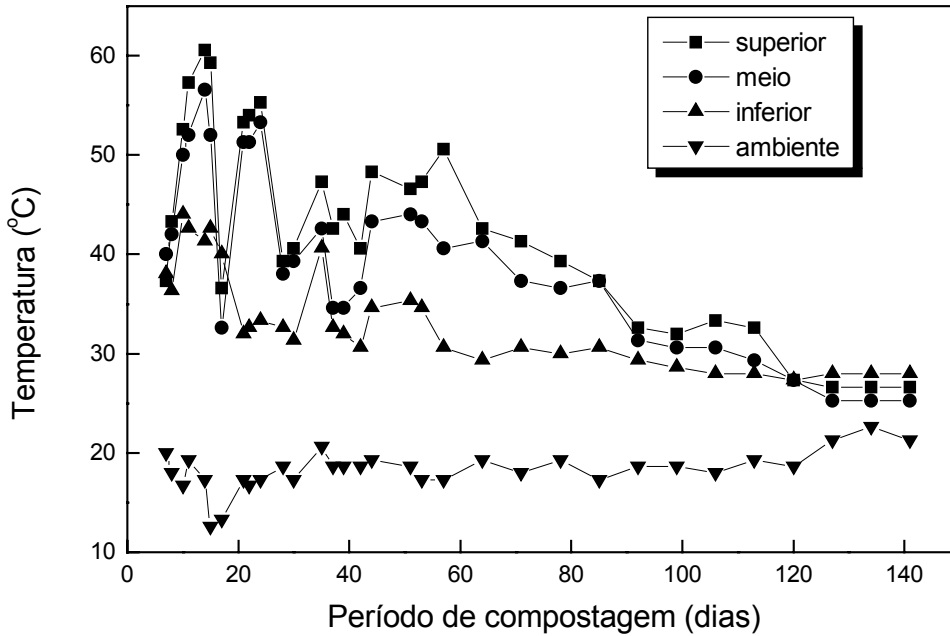


Figura 1: Monitoramento da temperatura na leira com revolvimento

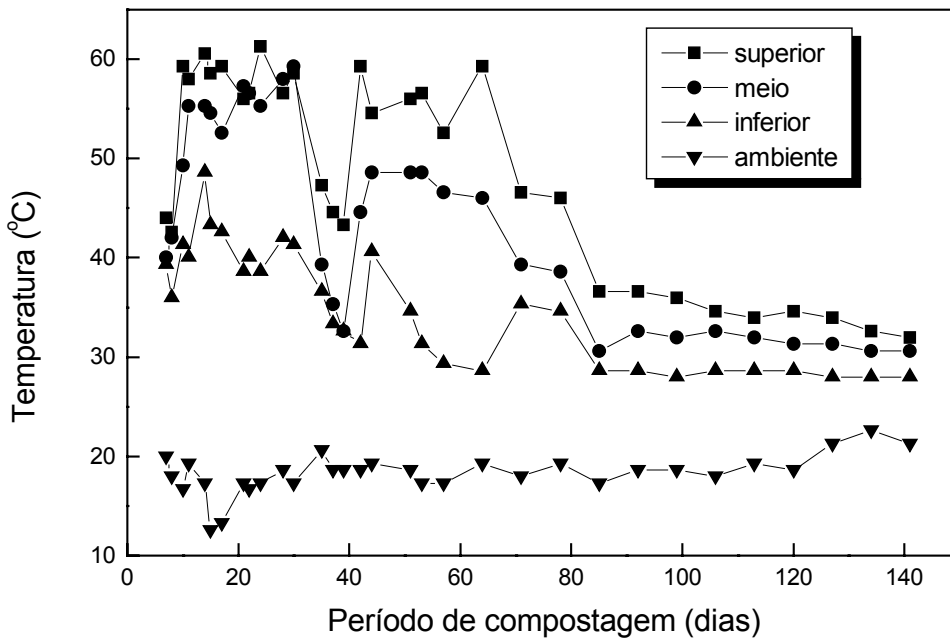


Figura 2: Monitoramento da temperatura na leira com material de estrutura

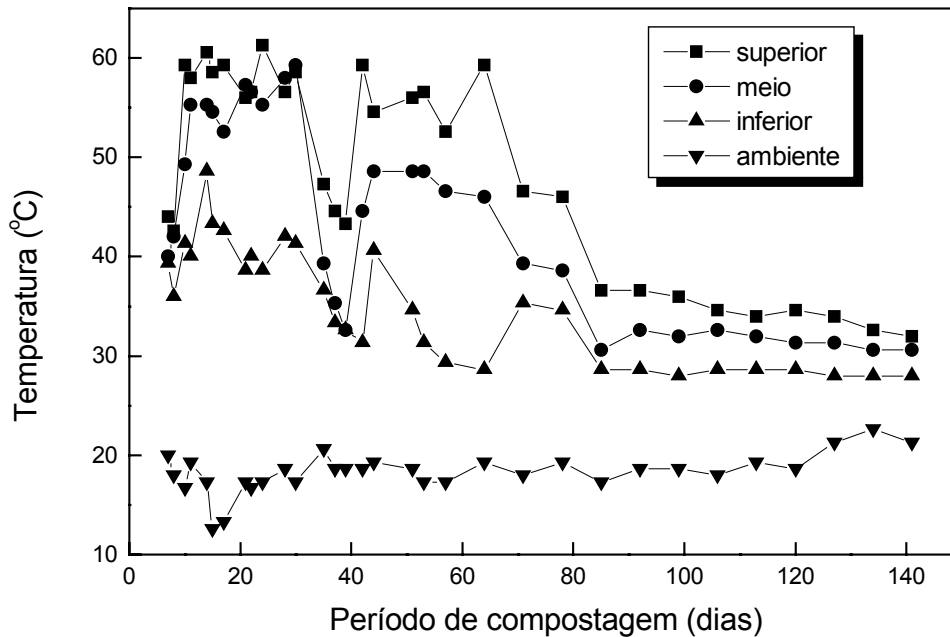


Figura 3: Monitoramento da temperatura na leira com cobertura

A temperatura do processo de compostagem pode ser dividida em três fases: *criofílica* que está abaixo dos 30°C, *fase de maturação ou mesofílica* que situa-se entre 30 e 40°C e finalmente a *fase de decomposição ou termofílica*, é caracterizada por altas temperaturas que estão entre 50 e 55°C (KIEHL, 1998).

A geração de altas temperaturas se inicia com os microorganismos denominados quimiorganotróficos (mesofílicos) que oxidam a matéria orgânica facilmente decomponível, gerando calor, o que favorece o desenvolvimento dos microorganismos termofílicos, e a inativação dos microorganismos patogênicos, como coliformes, *Salmonella*, *Streptococcus* e *Aspergillus fumigatis* (CARDOSO, 1992).

Outro fator importante é que a temperatura não deve ultrapassar os 70°C, pois, neste caso, componentes albuminóides da matéria orgânica serão coagulados, deixando de ser solúveis em água. A temperatura ótima situa-se entre 40 e 60°C. A ausência de calor no material pode ser atribuída a dois fatores: falta de microorganismos suficientes para inocular a massa e excesso ou falta de água (KIEHL, 1998).

No monitoramento foram observadas temperaturas de até 40°C nos primeiros dias de compostagem para todas as leiras, subindo rapidamente a seguir até os 60°C que é característico da fase termofílica. A leira com cobertura atingiu essa fase em um período maior, provavelmente por sofrer um revolvimento posterior às demais. Essa leira manteve essa estabilidade na temperatura, atingindo a fase termofílica somente ao redor dos 40 dias, já as outras apresentaram altas temperaturas já nas primeiras semanas, ao redor dos 20 dias.

Outra observação interessante é que aos 40 dias de compostagem, todas elas apresentaram um declínio da temperatura, para a seguir, apresentar um novo aumento e daí seguir para a estabilização da temperatura.

A leira com material de estrutura e a leira com cobertura atingiram novamente a temperatura de 60°C, já a leira com revolvimento não atingiu novamente esse patamar, provavelmente porque não tem em sua composição uma adição de material que pode ser um suporte a sobrevivência da população microbiana que seria responsável por temperaturas mais altas.

Esse declínio e posterior aumento da temperatura é atribuído provavelmente ao fato de que aos 40 dias, o material mais decomponível já foi esgotado, havendo uma queda na atividade microbiana e a seguir um aumento para um ataque a materiais mais resistentes e conseqüentes novos aumentos da temperatura. Após esse período de altas temperaturas, estas foram abaixando até haver estabilização da mesma ao final do processo, em que as temperaturas estão bem próximas à ambiente. Lembrando que esse abaixamento da temperatura caracteriza o fim da fase mesofílica (altas temperaturas) e o início da maturação do material, última fase do processo.

As leiras LMe2 e LC2 obtiveram esse abaixamento da temperatura em um período maior do que a LR3, sendo a LC2 a de maior período dentre todas. Isso se deve provavelmente à cobertura dessa leira, que faz com que a mesma mantenha temperaturas mais altas durante todo o processo. As temperaturas máximas encontradas foram 60,6; 61,3 e 61,3°C para as leiras LR3, LMe2 e LC2 respectivamente.

Também nota-se que no decorrer do processo as temperaturas do nível inferior são as menores, talvez por esse nível estar menos exposto às variações da temperatura ambiente.

2.4- Monitoramento do pH

As leituras de pH foram feitas utilizando o extrato aquoso das amostras (ver mais detalhes no capítulo 3) e papel indicador MERCK (0-14), pois a diferença do papel para as medidas potenciométricas foi de cerca de 0,5 unidade e como é um monitoramento apenas de controle, optou-se pelo papel indicador conseguindo assim uma análise mais ágil e com resultados mais confiáveis. As medidas foram realizadas imediatamente após a obtenção do extrato. Foram feitos gráficos das leituras para cada nível *versus* períodos de compostagem e os resultados podem ser vistos nas figuras de 4 a 6:

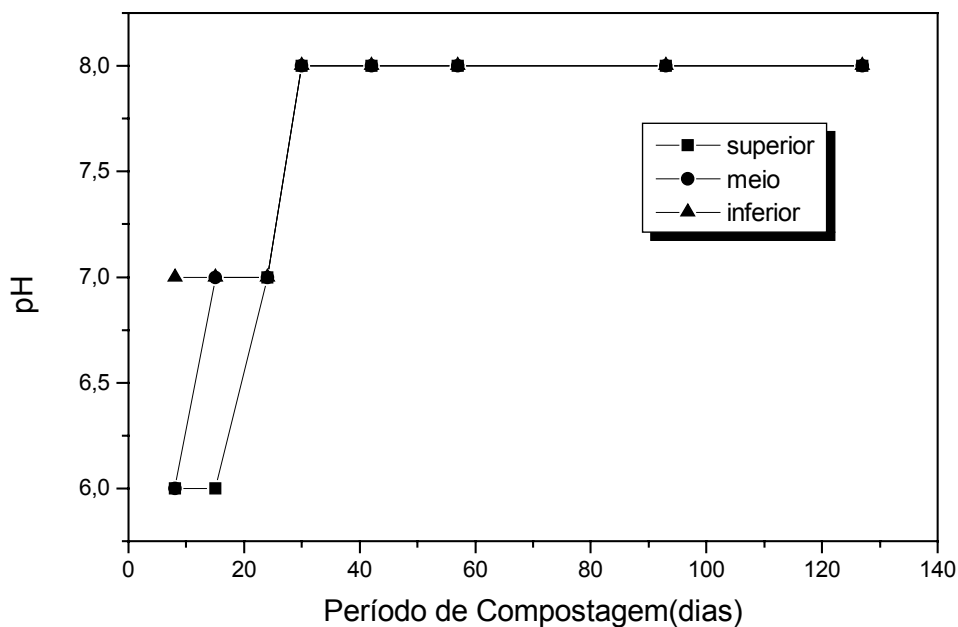


Figura 4: Monitoramento do pH para leira com revolvimento

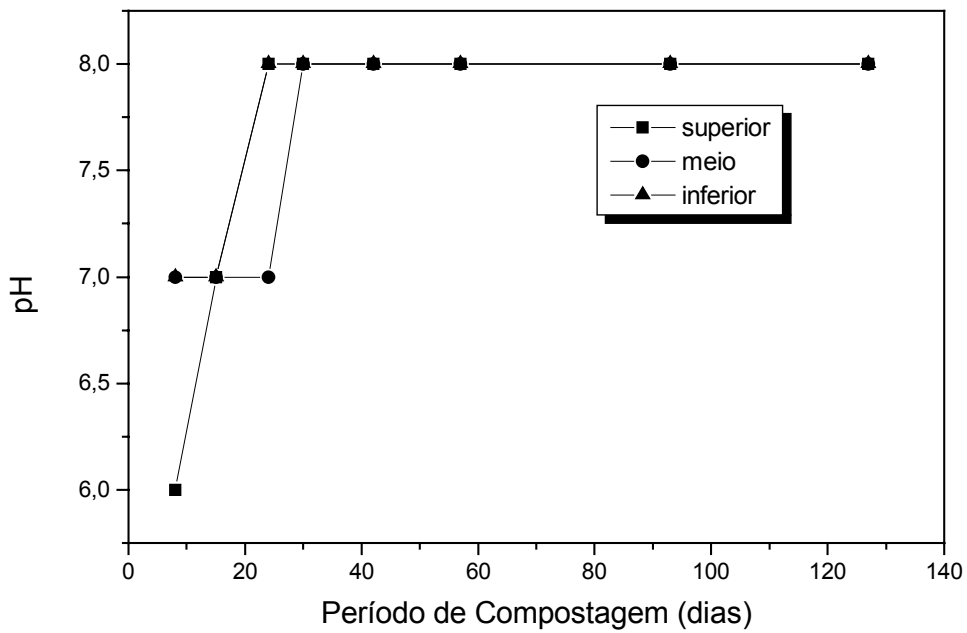


Figura 5: Monitoramento do pH para leira com material de estrutura

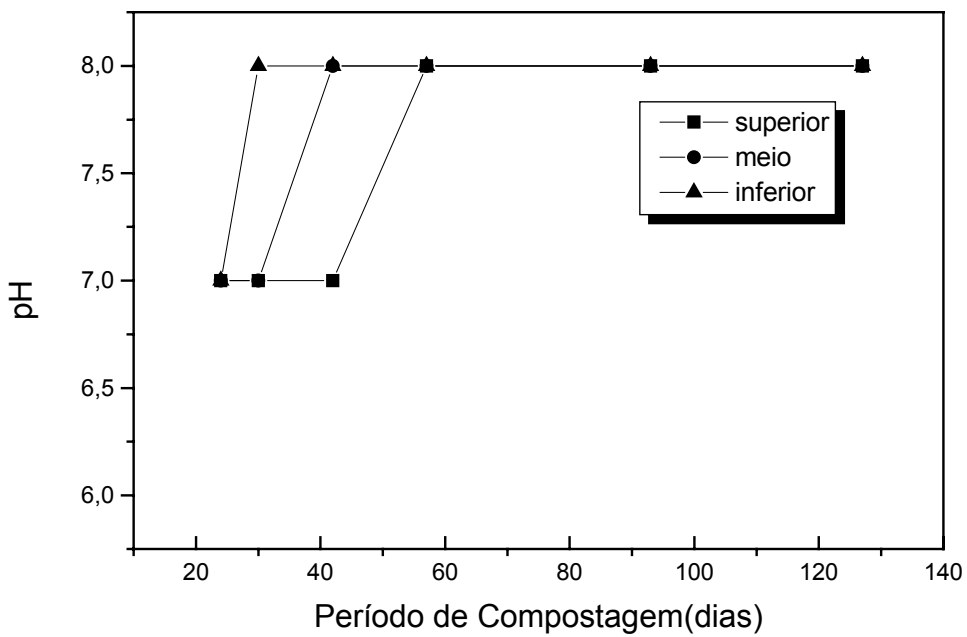


Figura 6: Monitoramento do pH para leira com cobertura

Os valores observados do pH estão de acordo com o ideal descrito na literatura (KIEHL, 1985). A tendência do pH é de estabilizar-se no decorrer das fases de compostagem até valores próximos ou iguais a 8,0. Esses valores estão associados às altas temperaturas que promovem perdas de amônia por volatilização.

No caso do monitoramento realizado, nota-se que o pH da LC2 não apresenta valores abaixo de 7,0. Isto pode ser explicado pelo fato da camada de composto adicionado à leira ter atuado como um filtro impossibilitando as eventuais perdas de amônia que resultariam em valores mais baixos.

O pH 8,0 foi alcançado por todas as leiras, sendo este mais um fator positivo na estabilização do material. O período para alcançar este valor foi de 30,30 e 42 dias para LR3, LMe2 e LC2 respectivamente. A leira com cobertura apresentou um maior período provavelmente a diferença no processo em relação às demais.

2.5- Monitoramento da Umidade

Para realização dos testes de umidade primeiramente é preciso aferir as cápsulas de porcelana. Isso é feito deixando-se as cápsulas em estufa a 105°C durante 24 horas. A seguir esfriam-se as mesmas em dessecador e pesa-se até obter peso constante de cada uma delas. Pesa-se então uma quantidade de amostra em uma das cápsulas previamente aferidas e coloca-se em estufa novamente por 4 horas a 105°C. Estando a amostra fria é feita a pesagem até obter peso constante e o cálculo da umidade é feito pela seguinte equação:

$$\text{Umidade} = \frac{Ca - Ct}{Ca - Cv} * 100 \quad \text{Eq.1: Cálculo da umidade}$$

Onde: Peso da cápsula vazia = Cv,

Peso da cápsula com amostra = Ca

Peso da cápsula com amostra depois de seca = Ct

A seguir foram feitos gráficos das medidas de umidade *versus* períodos de compostagem que estão dispostos nas figuras 7 a 9:

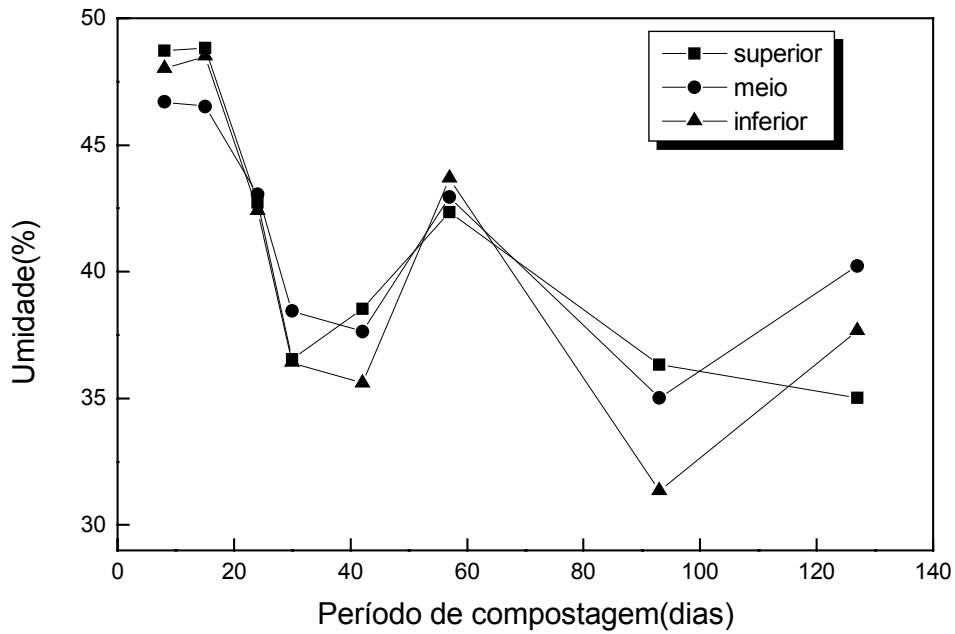


Figura 7: Monitoramento da umidade para leira com revolvimento

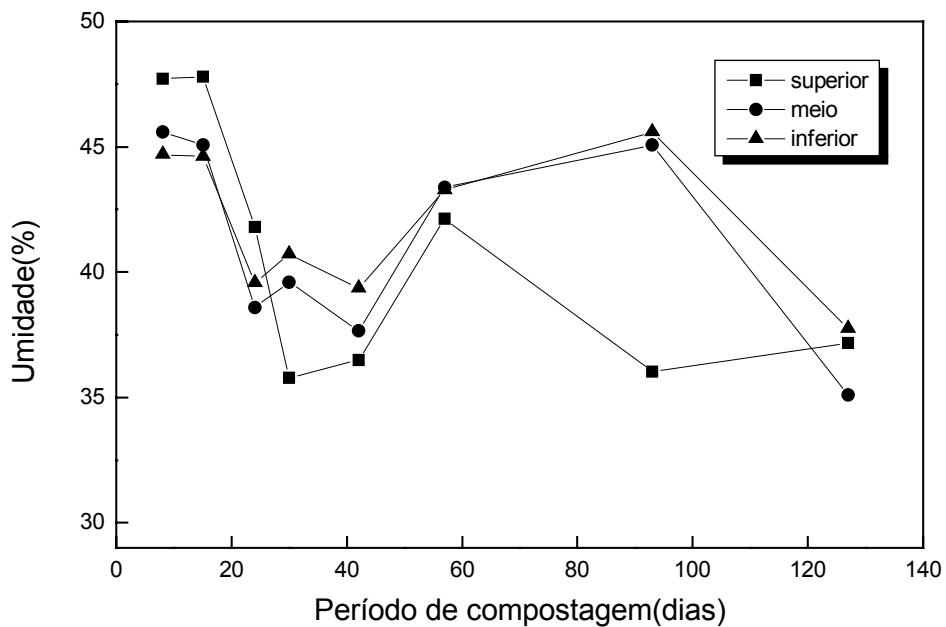


Figura 8: Monitoramento da umidade para leira com material de estrutura

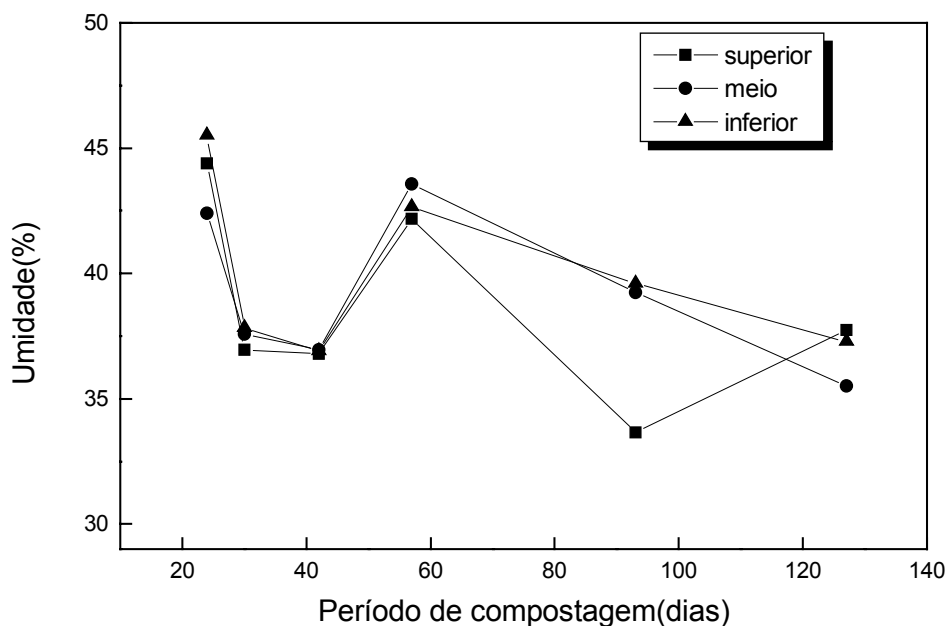


Figura 9: Monitoramento da umidade para leira com cobertura

A umidade das leiras deve ser monitorada afim de que ao final do processo se tenha um composto com no mínimo 50% de umidade para que possa ser aplicado ao solo (KIEHL, 1998).

Observou-se para todas as leiras uma queda brusca de umidade aos 20 dias de compostagem. Essa queda pode ser atribuída as altas temperaturas da fase termofílica. Depois tem-se um aumento, e a estabilização da umidade abaixo dos 40%. Infelizmente a umidade obtida não estava ideal, mas isso se deve a um longo período de estiagem observado no decorrer do monitoramento, com falta de umidade e altas temperaturas ambientes.

Durante o monitoramento a leira foi regada com jatos de água regularmente, e quando a temperatura ambiente era considerada alta ou quando visualmente a leira aparentava estar seca, a mesma era regada mais vezes.

Mesmo tomando esses cuidados, as umidades obtidas ficaram em torno de 40%, sendo que nas primeiras semanas essa era maior, provavelmente devido ao material estar “cru” e conseqüentemente muito úmido.

A umidade diminuiu ao longo do processo, sendo que no geral as leiras LMe2 e LC2 obtiveram melhor resultado. Isso pode ser explicado devido ao material de estrutura e a cobertura, respectivamente que acabam atuando como um suporte para manter a umidade mais ou menos constante.

2.6- Monitoramento do teor de matéria orgânica

O método utilizado para determinação do teor de matéria orgânica, baseia-se na destruição da matéria orgânica por ignição em mufla, sendo calculado como a diferença de peso, antes e depois da queima (calcinação). O inconveniente no método é que o resultado reflete o somatório tanto dos materiais de origem orgânica decomponíveis pela compostagem quanto outros que não seriam considerados decomponíveis, tais como pedaços de borracha, couro, plástico e outros. Segundo Kiehl (1985), sendo o composto um adubo orgânico deve-se esperar que o seu teor de matéria orgânica deva ser no mínimo igual a metade de seu peso, ou seja 50%.

O método de determinação consiste em colocar a amostra já seca, em mufla elétrica a 550°C por 4 horas e depois da amostra ser resfriada em dessecador, esta é pesada e é feito seguinte cálculo:

$$\text{Teor de matéria orgânica} = 100 * \frac{(C_c - C_v)}{C_t - C_v}$$

Eq. 2: Cálculo da matéria orgânica

Onde: Peso da cápsula vazia = C_v

Peso da cápsula com amostra depois de seca = C_t

Peso da cápsula com amostra depois da calcinação = C_c

De posse dos resultados desses cálculos foram feitos gráficos do teor de matéria orgânica *versus* período de compostagem, os quais podem ser vistos nas Figuras 10 a 12:

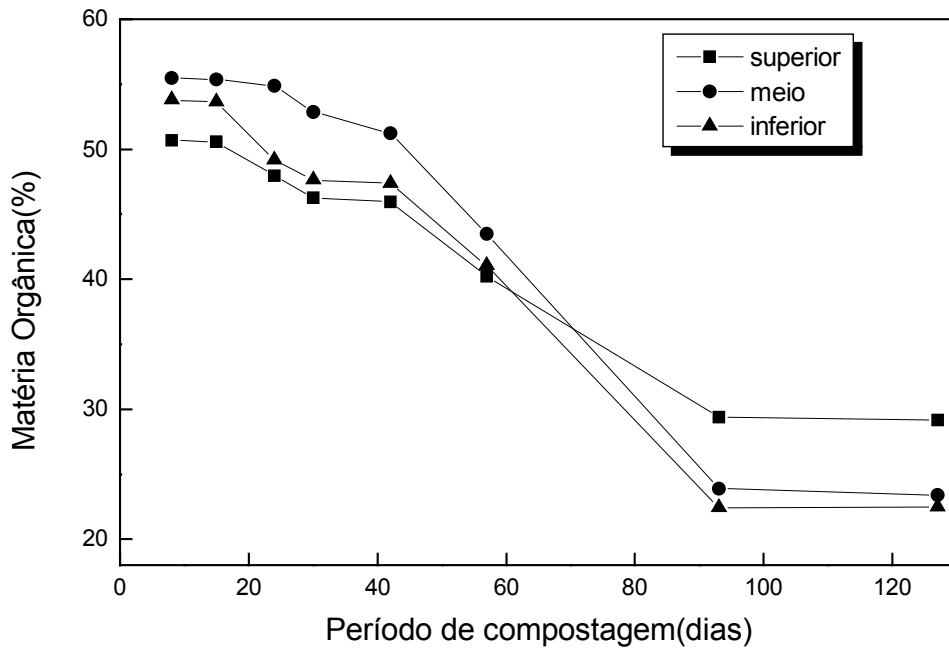


Figura 10: Monitoramento da matéria orgânica para leira com revolvimento

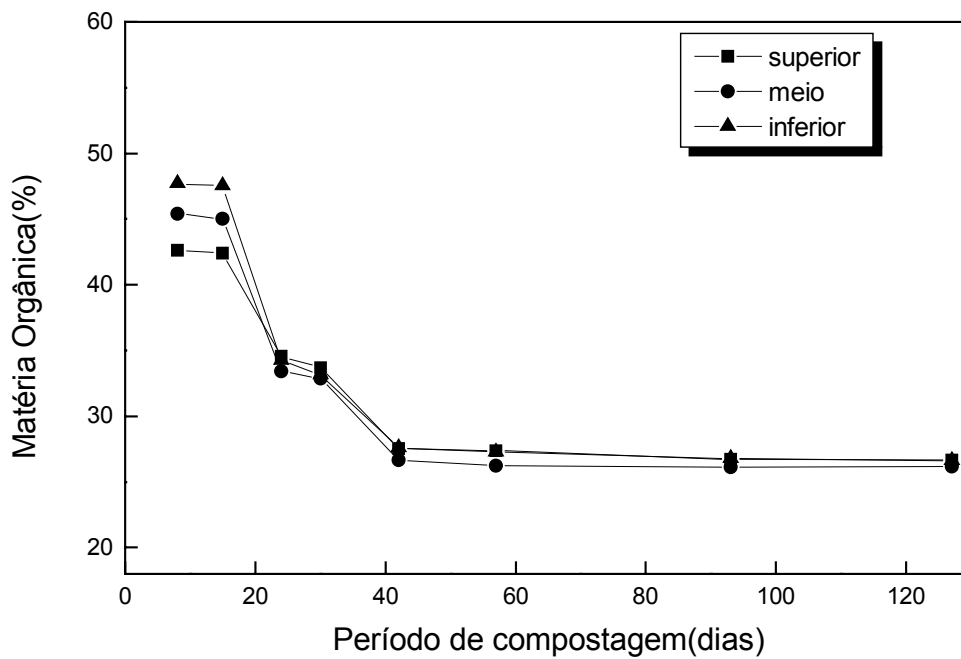


Figura 11: Monitoramento da matéria orgânica para leira com material de estrutura

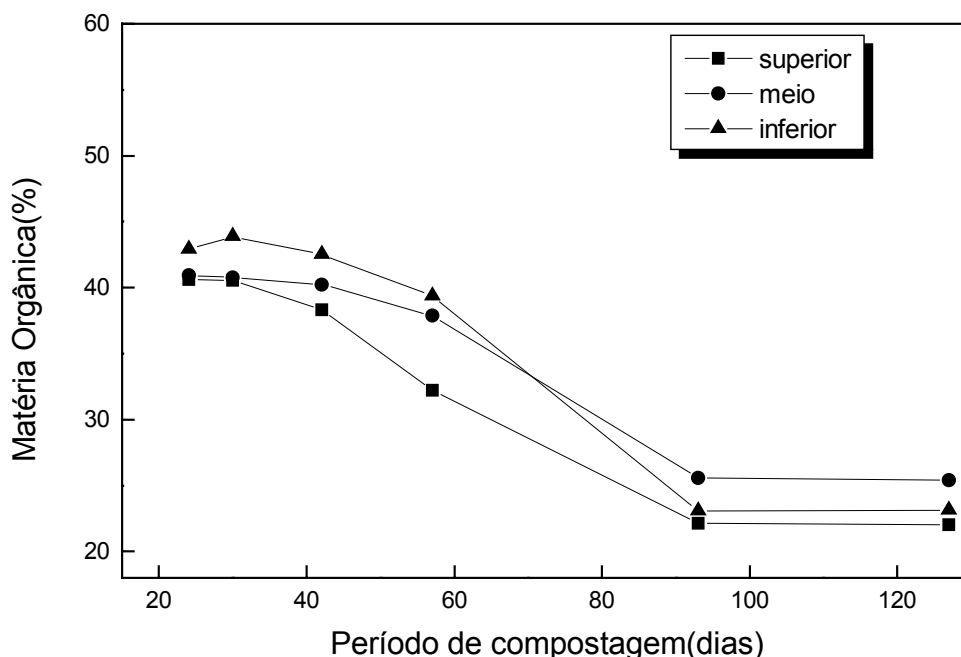


Figura 12: Monitoramento da matéria orgânica para leira com cobertura

O material de partida apresentou níveis de matéria orgânica que situaram-se próximos à 50%, ou maiores como no caso da leira com revolvimento, porém houve uma queda no decorrer do processo chegando à um produto final com um teor de matéria orgânica em torno de 22% para todas as leiras, chegando à um máximo de 30%, o que não é considerado um bom parâmetro para o composto final como mostra a Tabela 1:

Tabela 1: Teores de matéria orgânica e níveis de qualidade do lixo (RSU) e composto.

Amostras	Teor de matéria orgânica (%)	Nível
Lixo	< de 60	baixo
	60-70	bom
	>70	ótimo
Composto	< de 50	baixo
	50-60	bom
	>60	ótimo

Fonte: KIEHL, 1985

Isso se deve ao fato de haver muito material não decomponível (borracha, plástico, vidro, etc) presentes no material de partida Estes materiais acabam por atrapalhar o processo de compostagem resultando nesse baixo teor de matéria orgânica, além do inconveniente do método utilizado como já foi mencionado. Se o gerenciamento dos resíduos da cidade tivesse adotado uma coleta seletiva do material de partida, esse teor de matéria orgânica seria maior, mesmo levando-se em conta o problema do método utilizado.

2.7- Referências bibliográficas

CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo**. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p. 95-97.

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem**: maturação e qualidade do composto. Piracicaba: [s.n.], 1998. 171 p.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Ceres, 1985. p. 492.

OLIVEIRA, S. C. **Estudo sobre método de compostagem de resíduos sólidos domésticos**: grau de maturação e qualidades do composto. Araraquara: Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 1999. (3º Relatório de Atividades, Fapesp).

3.1- Otimização do Sistema Cromatográfico

3.1.1- Instrumentação e condições cromatográficas

No presente trabalho, foi utilizado um cromatógrafo Varian modelo 3800, com amostrador automático AutoSampler 8200 Chrompack., detector FID (detector de ionização em chama), coluna CPWax 52 CB (polietilenoglicol) 30m x 0,25mm d.i.; 0,25 μ m de espessura do filme.

A temperatura de trabalho foi otimizada a partir do trabalho de *Ábalos et al.* para determinação dos ácidos em águas residuais, chegando-se a melhor separação com menor tempo de análise utilizando-se a seguinte programação: 60(1') à 200°C(1') (5°C/min); temperatura do injetor: 250°C, temperatura do detector: 300°C. O volume de injeção foi 1 μ l no modo split (1:10). Os gases do sistema foram ar (300ml/min) e hidrogênio (30ml/min) para chama do detector e hélio como Make-up e gás de arraste foi He (29 + 1ml/min respectivamente). As soluções padrão usadas para otimização do sistema foram obtidas de padrões certificados obtidos comercialmente: ácido acético e butírico (Aldrich, 99%), ácido propiônico (Merck, 99%) e ácido valérico (Sigma,99%).

3.1.2- Determinação do sistema cromatográfico.

Foram preparadas soluções padrão para cada ácido estudado nas concentrações 5,10,20,40,80,100,200,300,400 e 500 μ g.mL⁻¹, obtidas a partir da diluição de uma solução estoque de 1000 μ g.mL⁻¹. O solvente usado foi água Milli-Q por sua maior pureza. A seguir procedeu-se às análises nas condições cromatográficas já mencionadas com soluções padrão dos ácidos nas diversas concentrações.

Depois de diversas tentativas de otimização do equipamento foram obtidos resultados satisfatórios, com boa separação dos picos e repetibilidade para todas as concentrações estudadas. Um exemplo dessa etapa do estudo pode ser visto na Figura 1:

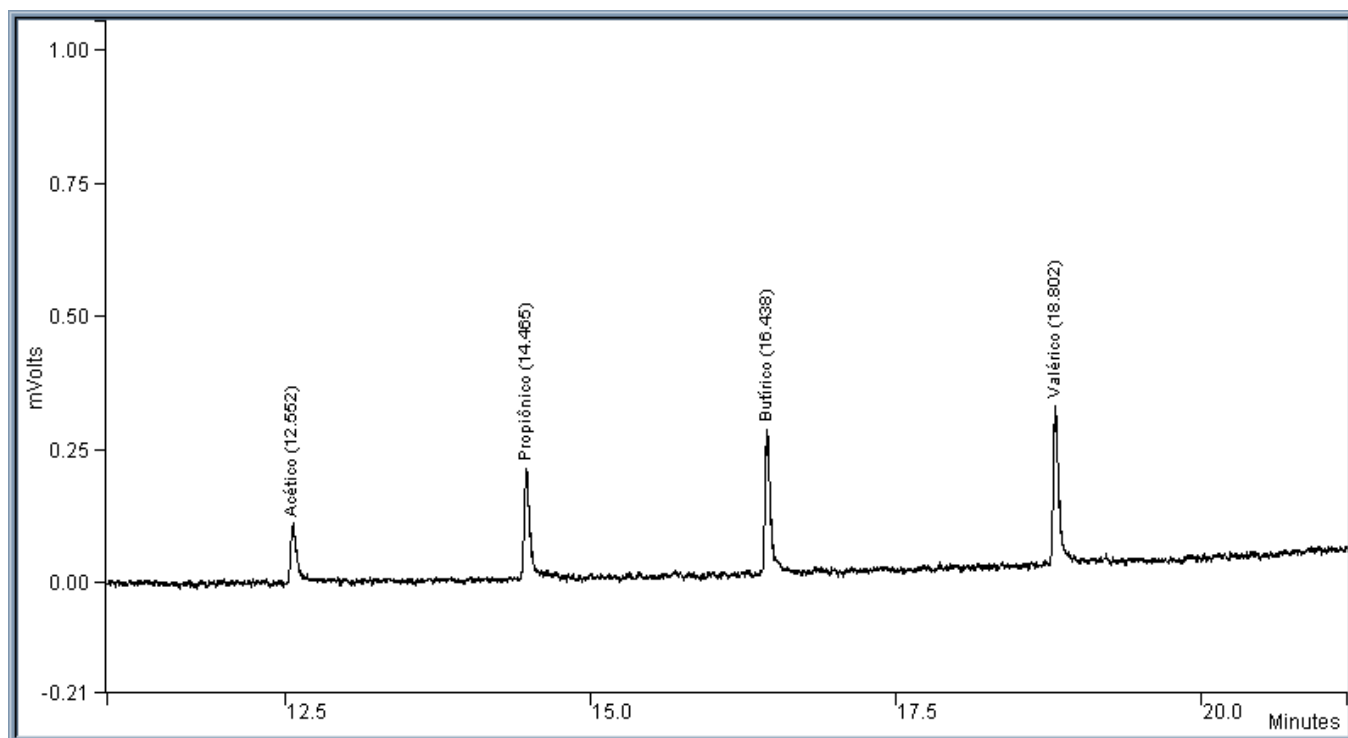


Figura 1: Cromatograma da mistura dos ácidos em concentração $5 \mu\text{g.mL}^{-1}$

Como pode ser visto na Figura 1, a separação dos picos é bem distinta, mesmo na menor concentração estudada. De posse dos cromatogramas nas diversas concentrações, foram feitos gráficos da linearidade dos ácidos estudados, ou seja, a verificação de uma relação linear entre as áreas obtidas e a concentração dos analitos. Um exemplo dessa análise pode ser visto na Figura 2:

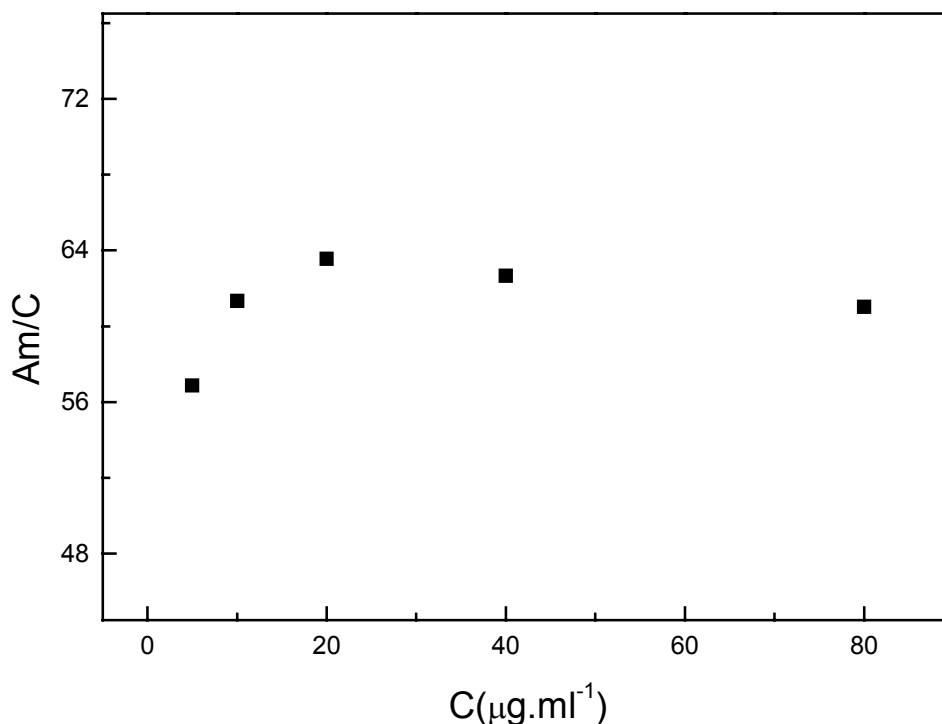


Figura 2: Linearidade para ácido acético na faixa de concentração 5-80 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Foram estudadas duas faixas de concentração: 5-80 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ e 100-500 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Para ambas as faixas de concentração, a linearidade obtida não apresentou desvios maiores que 10%, o que é considerado adequado. Na Tabela 1 são apresentados os valores das relações Am/C (Área média por concentração) e seus respectivos desvios padrão percentuais.

Tabela 1: Parâmetros para linearidade dos ácidos

Ácidos	C(μg/ml)	Am	Am/C	CV (%)
Acético	5,000	$2,8 \times 10^2$	57	1,6
	10,00	$6,1 \times 10^2$	61	1,3
	20,00	$1,3 \times 10^3$	64	0,2
	40,00	$2,5 \times 10^3$	63	6,7
	80,00	$4,8 \times 10^3$	61	0,8
	100,0	$1,1 \times 10^4$	$1,1 \times 10^2$	0,5
	200,0	$2,1 \times 10^4$	$1,0 \times 10^2$	1,2
	300,0	$3,2 \times 10^4$	$1,1 \times 10^2$	0,1
	400,0	$4,2 \times 10^4$	$1,0 \times 10^2$	1,3
	500,0	$5,1 \times 10^4$	$1,0 \times 10^2$	0,8
Propiônico	4,940	$5,1 \times 10^2$	$1,0 \times 10^2$	0,6
	9,881	$9,8 \times 10^2$	$9,9 \times 10^1$	1,5
	19,76	$2,0 \times 10^3$	$1,0 \times 10^2$	0,1
	39,53	$4,0 \times 10^3$	$1,0 \times 10^2$	1,0
	79,05	$7,9 \times 10^3$	$9,9 \times 10^1$	0,1
	100,0	$1,7 \times 10^4$	$1,6 \times 10^2$	0,3
	199,6	$3,3 \times 10^4$	$1,6 \times 10^2$	0,4
	299,4	$5,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^2$	1,6
	399,2	$6,4 \times 10^4$	$1,6 \times 10^2$	0,3
	499,0	$7,9 \times 10^4$	$1,6 \times 10^2$	0,4

* Onde C=Concentração, Am=Área média em unidades de área e CV%= desvio padrão/área média x 100.

Tabela 1(cont.): Parâmetros para linearidade dos ácidos

Ácidos Carboxílicos	C(µg/ml)	Am	Am/C	CV (%)
Butírico	4,980	$6,8 \times 10^2$	$1,4 \times 10^2$	1,0
	9,980	$1,4 \times 10^3$	$1,4 \times 10^2$	0,3
	19,94	$2,7 \times 10^3$	$1,4 \times 10^2$	0,1
	39,84	$5,6 \times 10^3$	$1,4 \times 10^2$	1,0
	79,70	$1,1 \times 10^4$	$1,4 \times 10^2$	0,1
	99,60	$1,8 \times 10^4$	$1,9 \times 10^2$	0,1
	199,4	$3,7 \times 10^4$	$1,9 \times 10^2$	0,6
	298,8	$5,5 \times 10^4$	$1,9 \times 10^2$	1,3
	398,4	$7,3 \times 10^4$	$1,9 \times 10^2$	0,3
	498,0	$9,1 \times 10^4$	$1,8 \times 10^2$	0,3
Valérico	5,040	$7,2 \times 10^2$	$1,4 \times 10^2$	0,5
	10,08	$1,5 \times 10^3$	$1,5 \times 10^2$	0,3
	20,14	$2,8 \times 10^3$	$1,4 \times 10^2$	0,6
	40,30	$5,7 \times 10^3$	$1,4 \times 10^2$	0,2
	80,60	$1,1 \times 10^4$	$1,4 \times 10^2$	1,7
	100,8	$2,0 \times 10^4$	$2,0 \times 10^2$	0,3
	201,4	$3,9 \times 10^4$	$1,9 \times 10^2$	0,8
	302,2	$5,9 \times 10^4$	$2,0 \times 10^2$	0,1
	403,3	$8,0 \times 10^4$	$2,0 \times 10^2$	0,8
	503,8	$9,7 \times 10^4$	$1,9 \times 10^2$	0,5

* Onde C=Concentração, Am=Área média em unidades de área e CV%= desvio padrão/área média x 100.

Após essa análise foram feitas as curvas de calibração para cada uma das faixas de concentração estudadas e cada ácido estudado. Na Figura 3 é

apresentado um exemplo destas curvas e nas Tabelas 2 e 2', as equações das retas obtidas.

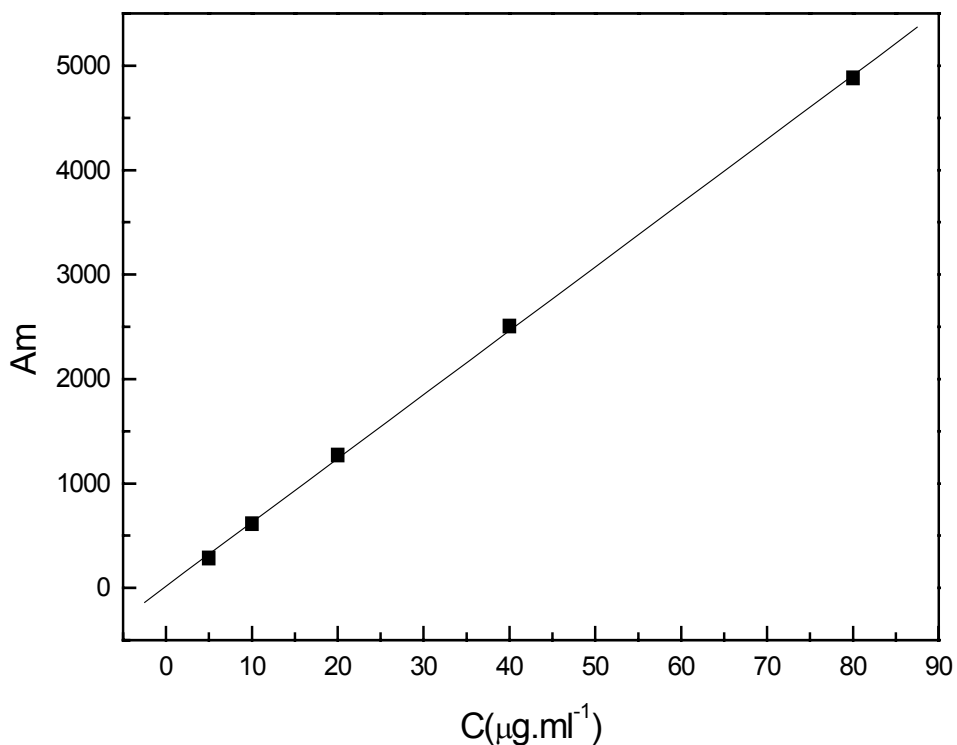


Figura 3: Curva de calibração para ácido acético na faixa de concentração 5-80 $\mu\text{g.ml}^{-1}$

Tabela 2: Equações da reta para curvas de calibração (5-80 $\mu\text{g.ml}^{-1}$)

Ácidos Carboxílicos	Equações da reta $Y=A+B.X$	Coefficientes de correlação (R^2)
Acético	$Y= 15+61 X$	0,9998
Propiônico	$Y= 16+99 X$	0,9999
Butírico	$Y= -66+1,4 \times 10^2 X$	0,9999
Valérico	$Y= 11+1,4 \times 10^2 X$	0,9999

Tabela 2': Equações da reta para curvas de calibração (100-500 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$)

Ácidos Carboxílicos	Equações da reta $Y=A+B.X$	Coefficientes de correlação (R^2)
Acético	$Y= 1,3 \times 10^3 + 1,0 \times 10^2 X$	0,9983
Propiônico	$Y= 1,6 \times 10^3 + 1,6 \times 10^2 X$	0,9992
Butírico	$Y= 9,0 \times 10^2 + 1,8 \times 10^2 X$	0,9999
Valérico	$Y= 4,6 \times 10^2 + 1,9 \times 10^2 X$	0,9996

Observou-se que, para todos os ácidos e níveis de concentração estudados, obteve-se coeficientes de correlação maiores que 99%, o que indica que há uma ótima correlação entre as áreas e as concentrações estudadas. Portanto, diante das linearidades e das curvas de calibração pode-se dizer que o sistema respondeu linearmente para as faixas de concentração estudadas. Foram feitas injeções para concentrações menores, mas não se obteve resposta linear e portanto serão usadas somente as duas faixas de concentração estudadas para a análise das amostras reais.

A próxima etapa do estudo é a determinação dos limites do sistema cromatográfico: limite de detecção e limite de quantificação. O limite de detecção que é definido pelo Comitê de Métodos Analíticos (Analytical Methods Comitee) da Sociedade Real de Química (Royal Society of Chemistry), como sendo a menor concentração do analito que pode ser distinguida da região de resposta do branco (AMARANTE et al, 2001), sendo que o branco é definido como uma amostra que hipoteticamente não possui qualquer quantidade do analito. Para o cálculo dos limites de detecção foram utilizados dois métodos: O método da IUPAC (Currie, 1999) que se baseia na equação abaixo:

$$LD = 3 \times SD / m$$

onde LD = limite de detecção, SD= desvio dos valores de y da curva de calibração, m= coeficiente angular da reta. Outro método utilizado é o método recomendado pela ASTM, que se baseia no ruído do equipamento.

Esse ruído é determinado injetando-se um branco, no caso o próprio solvente das soluções (água). Depois, basta medir a amplitude desse ruído e se determinar o limite de detecção pela equação abaixo:

$$LD = 3 \times \text{ruído}$$

Para expressar este limite de detecção em unidades de concentração, basta utilizar a curva de calibração dos ácidos. Estes são os limites de detecção calculados.

Também foi realizado um estudo do limite de detecção operacional (LOD) do equipamento, injetando-se soluções padrão em concentrações cada vez menores até não haver mais detecção de um pico distinguível da linha base.

Após essas injeções determinou-se que o limite de detecção operacional para os ácidos estudados está entre de $0,9\text{-}1\mu\text{g.mL}^{-1}$, já que ao proceder-se a injeção de uma solução $0,9\mu\text{g.mL}^{-1}$ não houveram picos assinalados e a solução de $1\mu\text{g.mL}^{-1}$ apresenta picos distinguíveis da linha base. Na Tabela 3 são apresentados os limites de detecção calculados pelos dois métodos:

Tabela 3: Limites de detecção do sistema cromatográfico

Ácidos	Limites de detecção(LD) (IUPAC) ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Limites de detecção(LD) (ASTM) ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)
Acético	2,0	0,7
Propiônico	0,8	0,4
Butírico	0,7	0,9
Valérico	0,7	0,3

Analisando-se esses valores e comparando-se com o limite de detecção operacional, pode-se dizer que o método da IUPAC é mais condizente com o observado, com exceção do ácido acético que apresenta 1 unidade de diferença.

No geral o método da ASTM não pode ser considerado um bom método no caso da cromatografia, já que o ruído não deve apresentar grandes desvios, pois se fosse esse o caso, poderia ser um indicativo de problema em algum parâmetro operacional como fluxo dos gases, por exemplo. Já o da IUPAC leva em conta os desvios dos valores da reta adotada como curva de calibração, estando, portanto mais coerente com os dados experimentais obtidos.

Outro parâmetro importante é o limite de quantificação, que corresponde ao menor valor da faixa de linearidade confiável, ou seja, é a menor concentração da linearidade que foi determinada experimentalmente. Pode-se também utilizar o método da ASTM para cálculo desse parâmetro que corresponde a seguinte equação:

$$LQ = 10 \times \text{ruído}$$

Com isso os limites de quantificação determinados para esse estudo estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4: Limites de quantificação do sistema cromatográfico

Ácidos Carboxílicos	Limites de quantificação(LQ) ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Limites de quantificação(LQ) ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) (ASTM)
Acético	5,0	3,1
Propiônico	4,9	1,8
Butírico	4,9	1,9
Valérico	5,0	1,3

Comparando-se os limites de quantificação calculados com o obtido experimentalmente nota-se uma diferença de até 4 unidades, porém o limite de quantificação observado experimentalmente pode ser considerado de maior confiabilidade, já que esse limite leva em conta a mínima concentração em que se tem uma confiança nas análises, ou seja, a mínima concentração de um limite confiável estabelecido.

3.2- Análises cromatográficas das amostras

3.2.1- Amostragem e preparo das amostras

Para cada leira, foram tomadas sub-amostras em seis pontos, sendo dois na superfície, dois no meio e dois na parte inferior de dois cortes verticais nas leiras de forma que se tenha uma melhor representatividade (Figura 1). As amostragens foram efetuadas antes do revolvimento realizado periodicamente, ou seja, semanalmente durante o primeiro mês, a cada 15 dias, no 2º e 3º meses e mensalmente a partir dos 90 dias de compostagem, com exceção da leira com cobertura que permaneceu em repouso durante três semanas, para então acompanhar a periodicidade das demais.

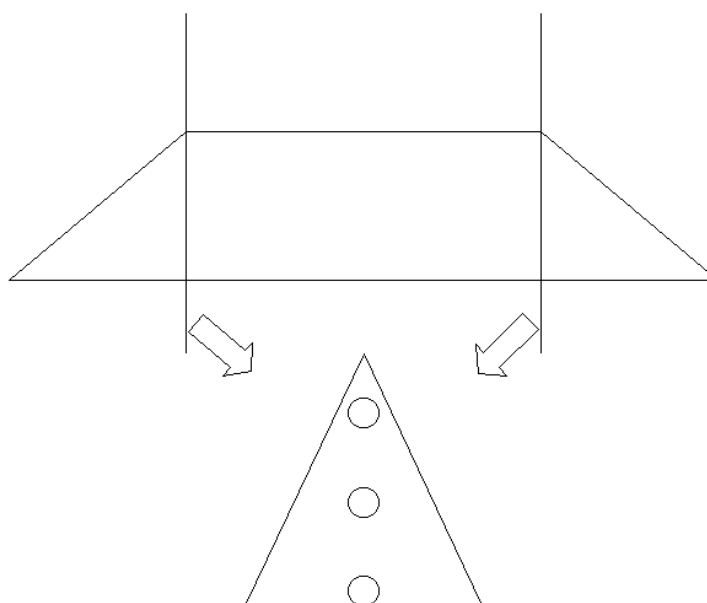


Figura 1: Amostragem nas leiras

De cada ponto foi retirado cerca de 250ml com um béquer. O material obtido de cada ponto de amostragem (inferior, mediano e superior) foi homogeneizado, obtendo-se 3 amostras de 500 ml por leira.

Após a amostragem, as leiras foram revolvidas, como explicitado anteriormente. Para se evitar perdas por volatilização dos analitos, foi adicionado 500 ml de água nos sacos plásticos das amostras na própria Usina de compostagem. As amostras foram agitadas, refrigeradas (em caixas térmicas + gelo reciclável) e transportadas imediatamente para o laboratório. No laboratório, foram cortadas as pontas dos sacos plásticos e por decantação a fração aquosa foi colocada em béqueres que eram mantidos em geladeira sofrendo nova decantação para a próxima etapa. A fração superior que já estava com menos material grosseiro foi então colocada em tubos de centrífuga. Finalmente, foi feita centrifugação por 20 minutos a 2000 rpm, os extratos foram colocados em frascos de vidro, tampados e selados com fita teflon para então serem acondicionados em freezer até o momento das análises.

3.2.2- Análises cromatográficas

O próximo passo depois dessa etapa do estudo foi a injeção das amostras. Como os extratos aquosos originaram-se de uma mistura complexa (no caso o composto), demonstrou-se necessário uma filtração ou limpeza das mesmas, para não causar danos ao injetor ou à coluna cromatográfica. Para tal procedimento adotou-se unidades filtrantes descartáveis com 25 mm de diâmetro, membrana HV, 0,45 μm de poro de filtro (Millipore®). Com auxílio de uma seringa de vidro as amostras foram submetidas a essa membrana até obtenção de um extrato límpido.

A seguir foram feitas injeções dos extratos limpos nas mesmas condições dos padrões. Um exemplo de cromatograma pode ser observado na Figura 4:

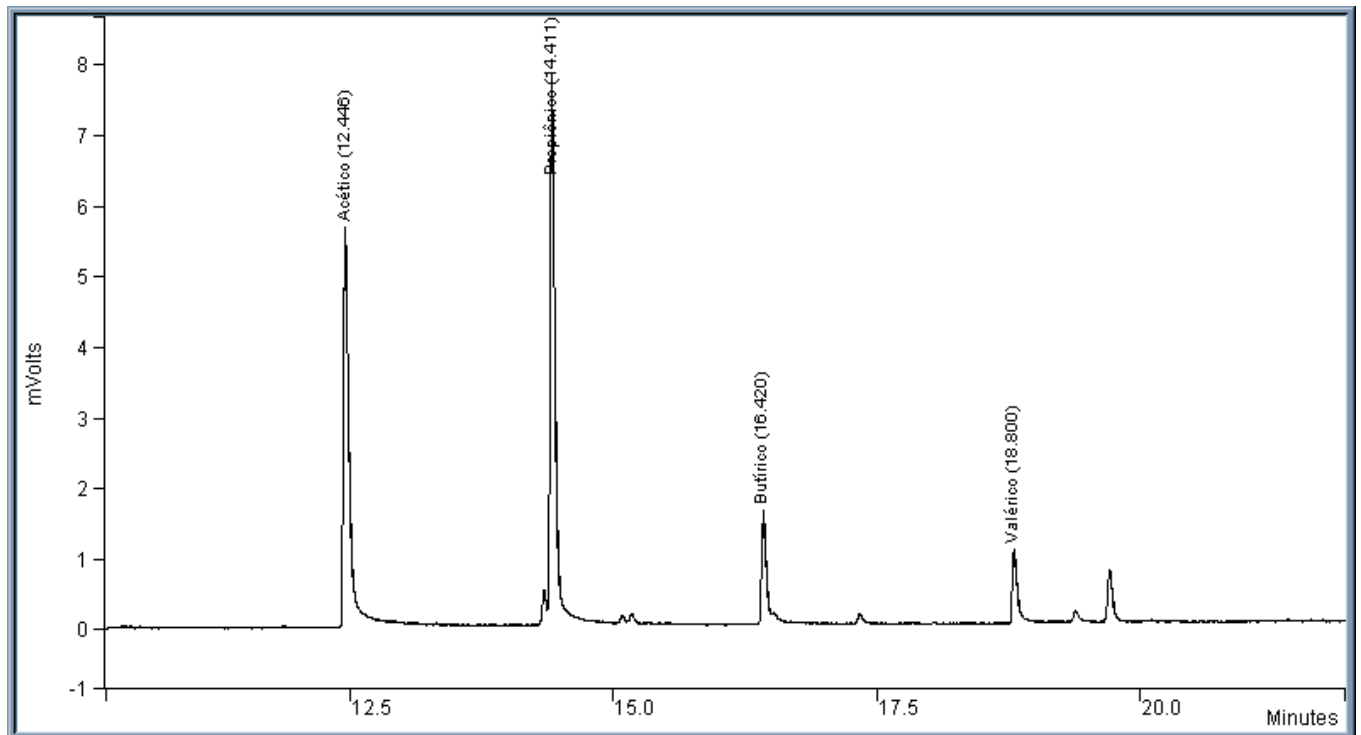


Figura 4: Cromatograma da amostra leira com material de estrutura coletada em 19 de junho de 2001

No exemplo acima se observa uma ótima separação dos picos de interesse. No decorrer dessa etapa do estudo não houve problemas instrumentais com a análise das amostras, sendo que apenas a filtração em membrana foi suficiente para a análise não havendo interferentes para a condição utilizada. De posse dos cromatogramas das análises das amostras e conseqüentemente das áreas assinaladas, dos parâmetros das curvas de calibração e das massas iniciais do material, pôde-se quantificar as amostras a fim de se obter um estudo do comportamento destes ácidos durante o processo de compostagem. Os resultados dessas análises estão apresentados na Tabela 5:

Tabela 5: Monitoramento dos ácidos durante a compostagem

Amostra	Período de Compostagem (dias)	Concentração ($\mu\text{g Ac/ g}$ composto)							
		AC1 $\times 10^2$	CV (%)	AC2 $\times 10^2$	CV (%)	AC3 $\times 10^2$	CV (%)	AC4 $\times 10^2$	CV (%)
lrs1906	8	6,2	2,9	3,2	6,1	1,3	9,1	0,16	8,8
lrm1906	8	1,2	0,4	0,75	9,8	0,31	7,2	0,064	2,4
lrb1906	8	0,29	4,2	0,30	7,2	0,11	5,6	0,10	8,0
lmes1906	8	0,28	6,7	0,23	6,8	n.d	n.d	n.d	n.d
lmem1906	8	0,81	1,6	0,45	1,7	0,061	7,3	f.l.q.	0,2
lmeb1906	8	2,0	8,5	1,9	8,6	0,38	9,3	0,24	10
lrs2606	15	3,0	1,0	1,9	0,1	0,22	6,9	n.d	n.d
lrm2606	15	1,6	8,3	1,6	3,7	0,33	2,2	n.d	n.d
lrb2606	15	2,1	5,6	2,4	8,0	0,26	5,9	n.d	n.d
lmes2606	15	5,4	0,8	5,3	7,0	0,88	7,6	f.l.q.	10
lmem2606	15	5,2	4,6	0,87	4,3	0,19	7,6	f.l.q.	7,5
lmeb2606	15	1,3	6,6	0,82	3,3	0,18	7,2	n.d	n.d
lrs0507	24	0,53	3,4	0,077	5,9	f.l.q	1,9	n.d	n.d
lrm0507	24	0,41	6,5	f.l.q	7,4	f.l.q	4,4	n.d	n.d
lrb0507	24	0,43	5,5	f.l.q	9,4	f.l.q	6,8	n.d	n.d
lmes0507	24	0,59	5,2	f.l.q	4,4	f.l.q	2,5	n.d	n.d
lmem0507	24	0,53	3,8	f.l.q	3,8	0,059	1,2	n.d	n.d
lmeb0507	24	0,63	4,7	f.l.q	4,1	f.l.q	4,5	n.d	n.d
lcs0507	24	0,21	2,0	0,13	4,4	f.l.q	2,7	n.d	n.d
lcm0507	24	0,71	2,9	0,40	8,1	0,071	8,7	n.d	n.d
lcb0507	24	0,71	0,4	0,50	5,5	0,062	3,2	n.d	n.d
lrs1107	30	0,49	2,1	f.l.q	3,9	f.l.q	6,2	n.d	n.d
lrm1107	30	0,67	8,3	f.l.q	2,8	f.l.q	n.d	n.d	n.d
lrb1107	30	0,70	6,3	5,5	1,9	f.l.q	6,9	n.d	n.d
lmes1107	30	0,65	1,5	f.l.q	0,2	0,050	4,0	n.d	n.d

lcm1109	92	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
lcb1109	92	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
lrs1610	127	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
lrm1610	127	perda	perda	perda	perda	perda	perda	perda	perda
lrb1610	127	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
lmes1610	127	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
lmem1610	127	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
lmeb1610	127	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
lcs1610	127	perda	perda	perda	perda	perda	perda	perda	perda
lcm1610	127	perda	perda	perda	perda	perda	perda	perda	perda
lcb1610	127	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d

Observações:

AC= ácidos, onde 1=acético, 2= propiônico,3=butírico, 4=valérico

Amostra: l=leira, r=revolvimento,me= material de estrutura,c= coberta,
s=superfície, m=meio, b=baixo

1906,0507...: , datas de amostragem.

CV(%)= coeficiente de variação= desviopadrão/área média x100

n.d= abaixo do limite de detecção, f.l.q= pico detectado, mas fora do limite de quantificação, perda= perda de amostra.

Analisando-se os dados de um modo geral, nota-se que o ácido acético é o ácido que teve a presença mais duradoura, tendo sua presença confirmada até os 57 dias de compostagem. Já os demais ácidos estiveram presentes apenas nas primeiras semanas e logo após ou estiveram presentes em quantidades menores que o limite de quantificação determinado experimentalmente. O ácido valérico foi o ácido que apresentou menores concentrações durante o monitoramento. Esteve presente apenas nas duas primeiras semanas de compostagem, a partir da terceira semana já não apresentou pico detectável. Para uma melhor visualização dessa discussão foram feitos gráficos da concentração de ácido por gramas de composto *versus* períodos de compostagem.

De posse desses gráficos pôde-se visualizar melhor a evolução dos ácidos durante o processo. Nas Figuras de 5 a 7 são apresentados os gráficos para o ácido acético que apresentou os resultados mais interessantes, pois como já foi dito teve sua presença confirmada durante todo o processo de compostagem:

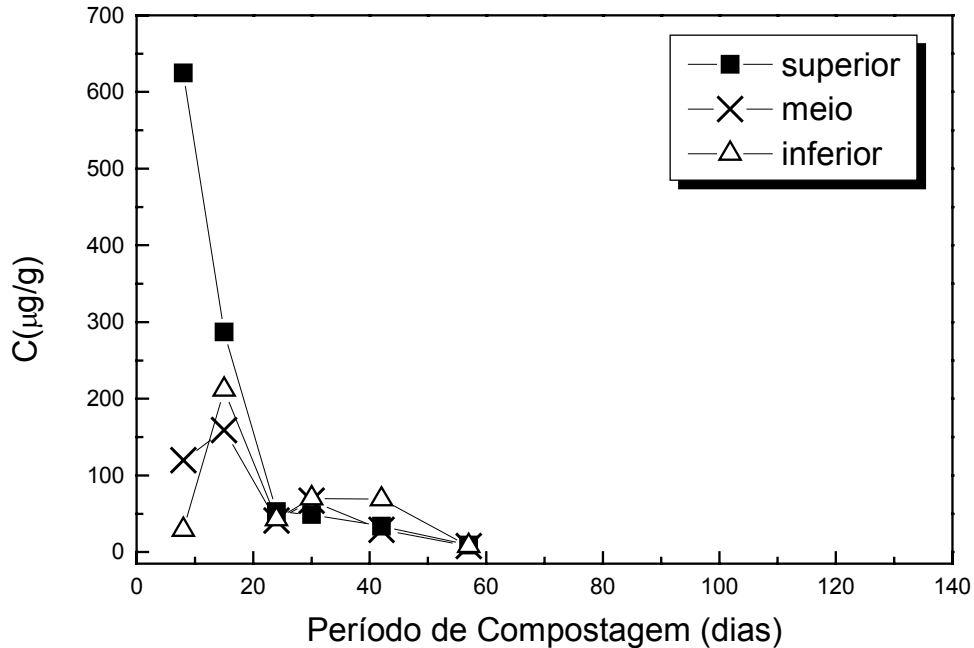


Figura 5: Monitoramento do ácido acético para leira com revolvimento

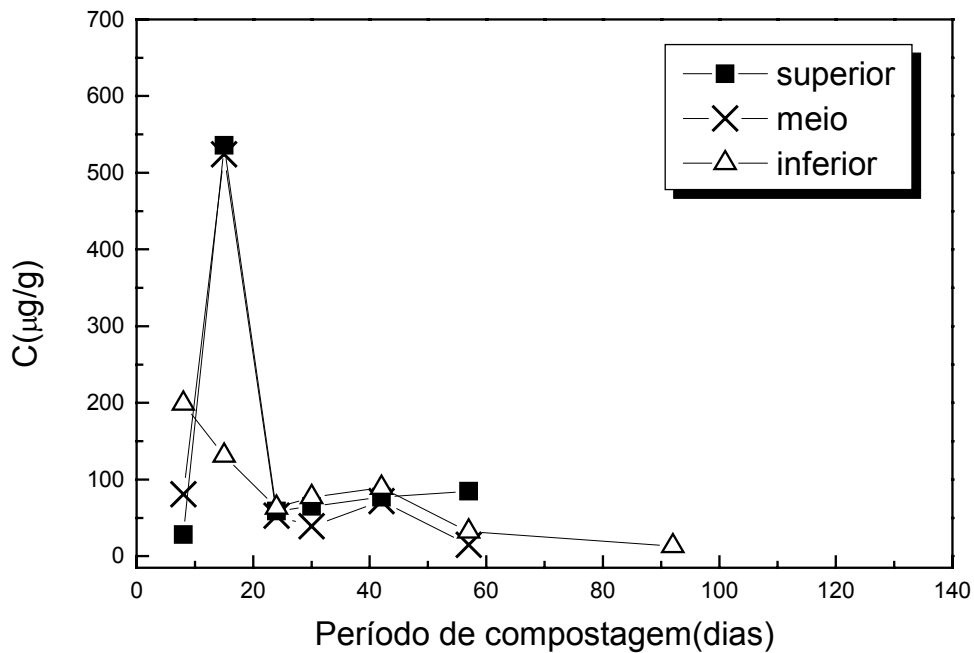


Figura 6: Monitoramento do ácido acético para leira com material de estrutura

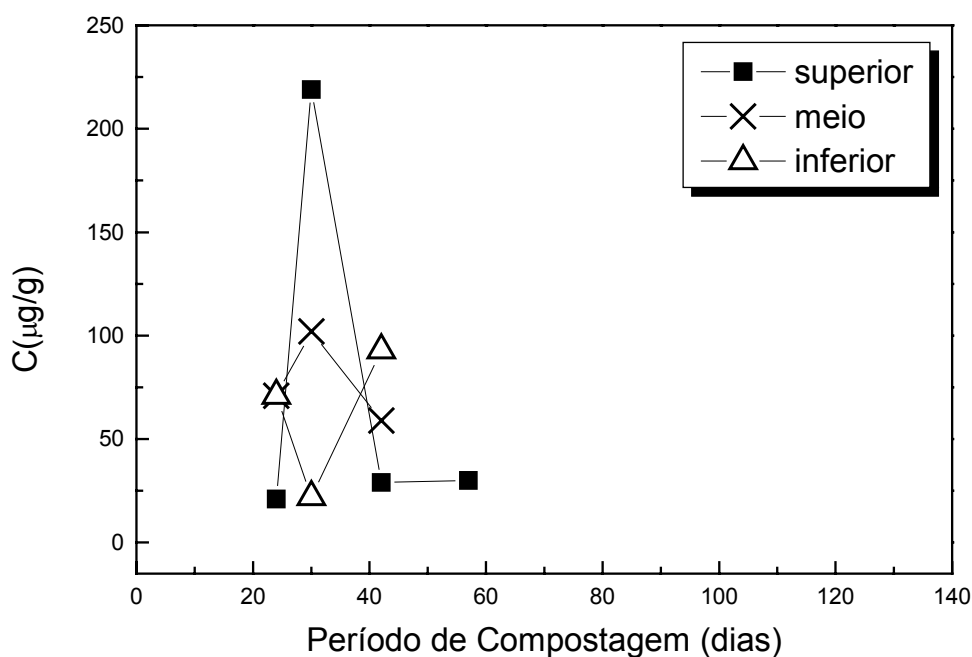


Figura 7: Monitoramento do ácido acético para leira com cobertura

Analisando-se esses gráficos, pode-se observar alguns dados interessantes. No caso da leira com revolvimento, nível superior, por exemplo, há concentrações de $600\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ na primeira amostragem. Já os níveis superior e mediano da leira com material de estrutura apresentaram concentrações $500\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ aos 20 dias e finalmente no nível superior da leira com cobertura, aos 30 dias de compostagem há uma concentração de $200\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$.

Essa diferença de períodos e concentrações se deve aos diferentes tipos de processos, porém pode-se estabelecer um comportamento semelhante para a evolução do ácido acético. Nas primeiras semanas há concentrações altas e no decorrer do processo uma diminuição das mesmas até o momento em que não há detecção ou o analito não pode ser quantificado. Esse comportamento pode ser explicado pelo processo microbiológico

Kiehl (1998) descreve que os materiais orgânicos crus possuem reação ácida, pois a seiva das plantas e demais partes dos vegetais apresentam reação ácida. As dejeções sólidas e líquidas dos animais e humanas também são de reação ácida.

Portanto, já que o teor de matéria orgânica é maior nas primeiras semanas, as concentrações mais altas devem estar presentes nesse período. e conforme a matéria orgânica é degradada, as reações produzem concentrações cada vez menores de ácidos, resultando o comportamento observado.

Outro dado interessante é que já que os teores de matéria orgânica foram baixos durante todo o processo, as concentrações dos ácidos poderiam ser maiores se esse teor fosse maior.

Esses resultados são bastante positivos do ponto de vista fitotóxico, indicando que as concentrações encontradas não representam fitotoxicidade às plantas (capítulo 5).

3.3- Referências bibliográficas

ÁBALOS, M. et al. Development of a headspace solid-phase microextraction procedure for the determination of free volatile fatty acids in waste waters. **Journal Chromatography A**, v. 873, p. 107-115, 2000.

AMARANTE JUNIOR, O. P.; CALDAS, E. P. A.; BRITO, N. M.; SANTOS, T. C. R. S.; VALE, M. L. B. F. Validação de métodos analíticos: uma breve revisão. **Caderno de Pesquisas**, v. 12, p. 116-131, 2001.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105-126, 1999.

4.1- Condições experimentais

As curvas DSC foram obtidas através do módulo DSC 2910 da TA Instruments, capaz de operar -150°C a 725°C . Os termopares diferenciais são de cromel-constantan e o termopar da amostra de cromel-alumel com precisão calorimétrica de 1%, precisão de temperatura $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, reprodutibilidade de temperatura de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$, razão de aquecimento programável de 0,01 a $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sensibilidade máxima de $0,2\mu\text{W}$, tamanho da amostra de 0,5 a 100mg, volume de amostra de $10\mu\text{L}$. O sistema foi calibrado com relação à linha base e a temperatura com Índio (padrão de alta pureza). As condições experimentais utilizadas para obtenção das curvas foram: atmosfera inerte (N_2) com vazão de 50 ml min^{-1} , intervalo de aquecimento foi de -50 a 50°C com taxa de aquecimento de $2,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Foram utilizados cadinhos de alumínio contendo uma gota do extrato aquoso como amostra (entre 25 – 30 mg) e posteriormente selados. Para alcançar a temperatura subambiente foi utilizado nitrogênio líquido. Essa condição foi escolhida com o intuito de se realizar uma varredura nos pontos de fusão de todos os ácidos (vide capítulo 1)

4.2- Análise dos ácidos carboxílicos por DSC

Depois de realizadas as análises, para melhor comparação do comportamento, as curvas DSC foram colocadas em um mesmo gráfico, de acordo com o tipo de leira e pontos de amostragem das mesmas. Nas Figuras 1 a 3, há um exemplo do estudo que foi realizado para todas as leiras:

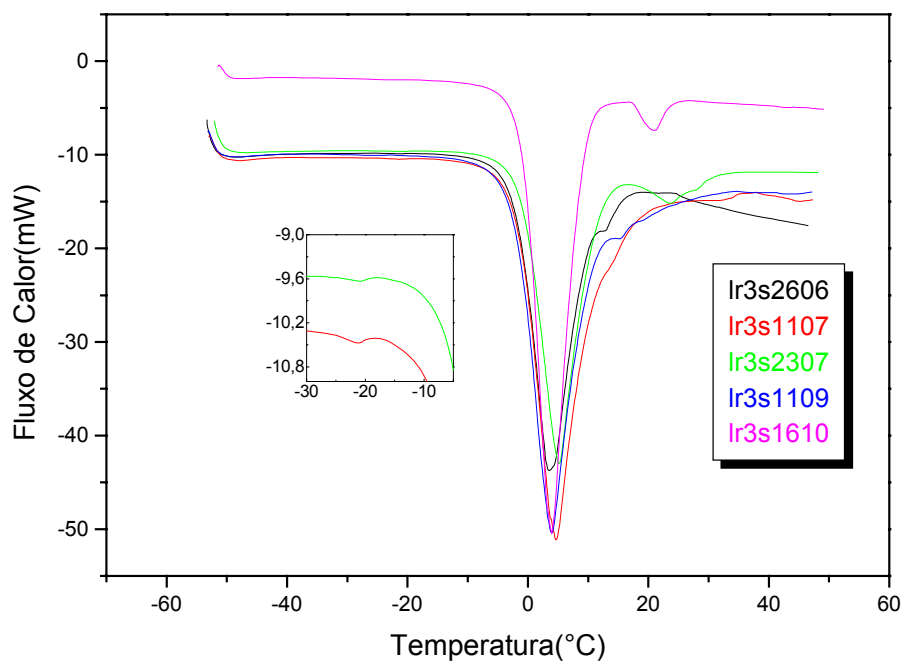


Figura 1: Curvas DSC da LR3 para o ponto de amostragem superfície

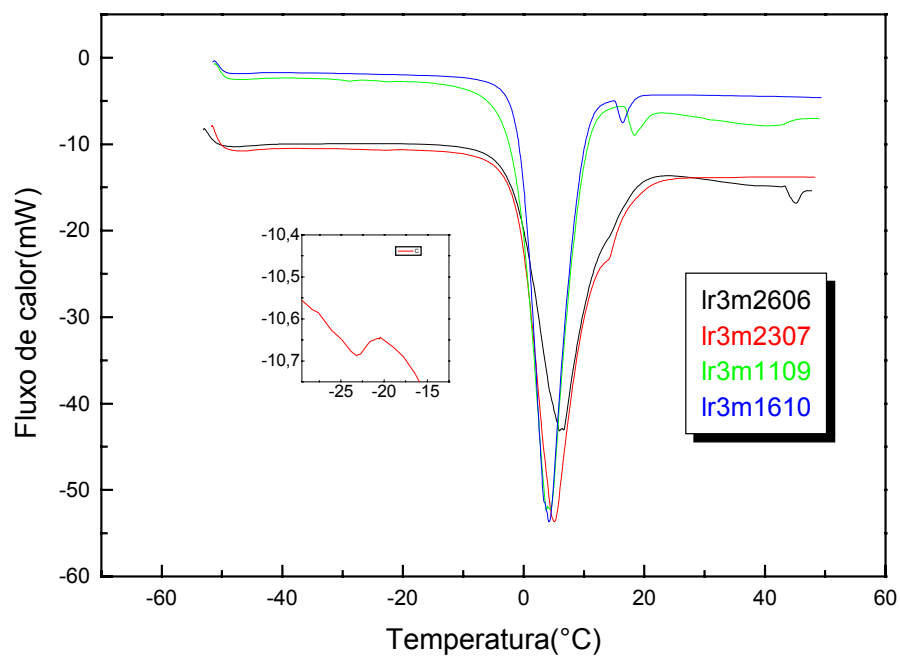


Figura 2: Curvas DSC da LR3 para o ponto de amostragem mediano

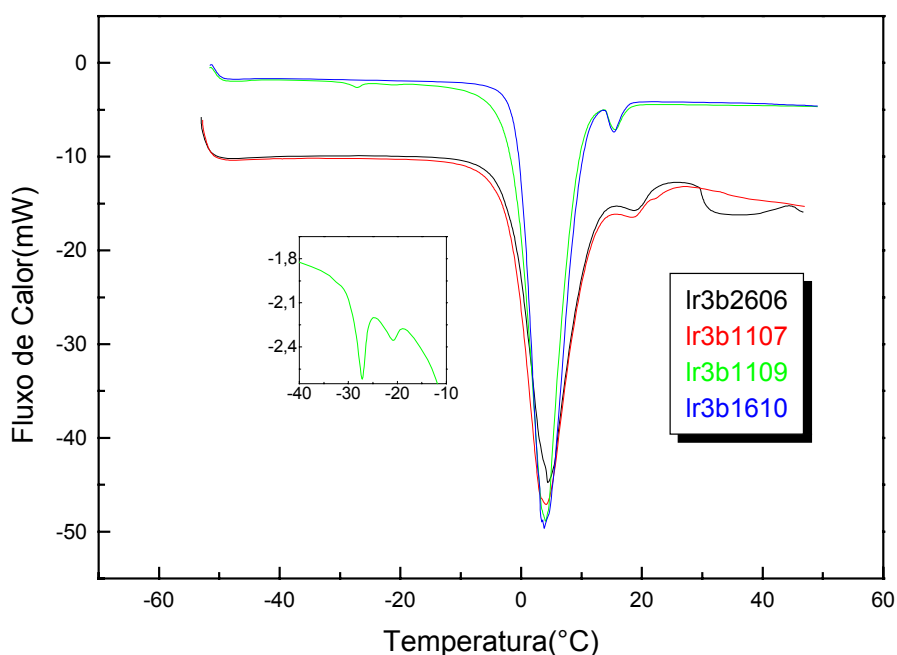


Figura 3: Curvas DSC da LR3 para o ponto de amostragem inferior

Analisando-se as curvas DSC para a LR3 (leira com revolvimento), observa-se um comportamento parecido para os três níveis que corresponde a um pico endotérmico em temperaturas na região de -20°C (ampliação da região no detalhe da figura), pico endotérmico na região de 0°C e finalmente outro pico endotérmico na região de 20°C . O primeiro pico pode ser atribuído ao ácido propiônico, já que esse apresenta temperatura de fusão de $-21,5^{\circ}\text{C}$ (Merck,1976), que está dentro da faixa de temperatura em que o pico foi detectado. Quanto ao segundo pico ($T_p = 0^{\circ}\text{C}$) é atribuído à fusão da água, a qual foi adicionada para obtenção dos extratos. Finalmente temos o terceiro pico, que pode ser referente a ácido acético devido estar ao redor de seu ponto de fusão de $16,7^{\circ}\text{C}$ (Merck,1976), entretanto, este pode estar interagindo com a água presente no extrato e apresentar outro comportamento do observado ou mesmo devido a outros compostos presentes nas amostras.

Inicialmente pode-se discutir o comportamento do pico ao redor de -20°C . Afim de se ter uma idéia melhor desse comportamento, construiu-se um gráfico do ΔH versus período de compostagem obtendo-se o resultado da Figura 4:

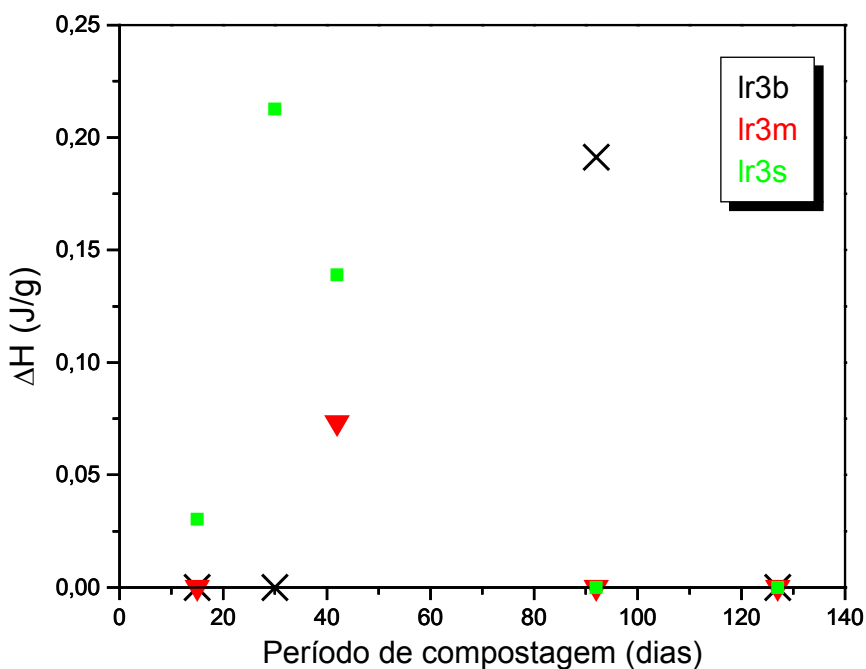


Figura 4: Gráfico de ΔH versus período de compostagem para LR3

Nesse tipo de leira, observou-se que no início não temos a presença desse pico, a não ser para o nível superior que apresenta um ΔH de 0,03602 J/g aos 15 dias de compostagem. A seguir temos um aumento do ΔH e finalmente a queda em torno dos 90 dias de compostagem. Resta então a diferença dos períodos em que há a presença desses picos para diferentes níveis, mas isso se deve novamente a heterogeneidade do material. Este comportamento de aumento e queda do pico é esperado, pois se for confirmado que há a presença do ácido ele não deve estar presente no material de partida e sim se formar durante o processo de compostagem, e depois de decorrido certo período volatilizar ou reagir na formação de outros compostos ou mesmo estar presente em quantidades não detectáveis.

De modo geral, as outras leiras apresentaram o mesmo comportamento, tanto para as temperaturas quanto para o ΔH . As diferenças que se dão é quanto a presença maior ou menor dos picos, que se deve aos diferentes tipos de material de partida.

Outra discussão que se mostra pertinente é a questão do deslocamento da temperatura de pico que se observa não somente entre diferentes tipos de leira, mas em níveis diferentes da mesma leira. Analisando-se, por exemplo, as Figuras 1 a 3, verifica-se que na Figura 1, as temperaturas do pico em discussão estão em $-21,32^{\circ}\text{C}$ e $-20,87^{\circ}\text{C}$ (para 11/07 e 23/07 respectivamente), na Figura 2 temos a temperatura de pico em $-23,24^{\circ}\text{C}$ e finalmente na Figura 3 temos um pico em $-20,98^{\circ}\text{C}$ e o aparecimento de outro em $-27,23^{\circ}\text{C}$.

Supôs-se então que estaria havendo uma interação do analito com a matriz. O extrato aquoso do composto, objeto dessa análise, trata-se de uma matriz muito complexa, que contém não somente os ácidos, mas qualquer analito presente no material que seja solúvel em água e até mesmo partículas sólidas solúveis. Sendo tão complexo esse extrato, pode-se inferir que os ácidos estando presentes interajam com outros elementos presentes através de adsorção nas partículas sólidas, ou através de interações fracas como forças de Wan der Walls, ocorrendo esse deslocamento das temperaturas.

Para elucidar essa suposição foi proposto um experimento de adição de padrão do ácido propiônico (suposto analito correspondente às temperaturas em questão) em uma amostra e novas análises. As curvas DSC apresentadas na Figura 5, mostram o resultado desse experimento:

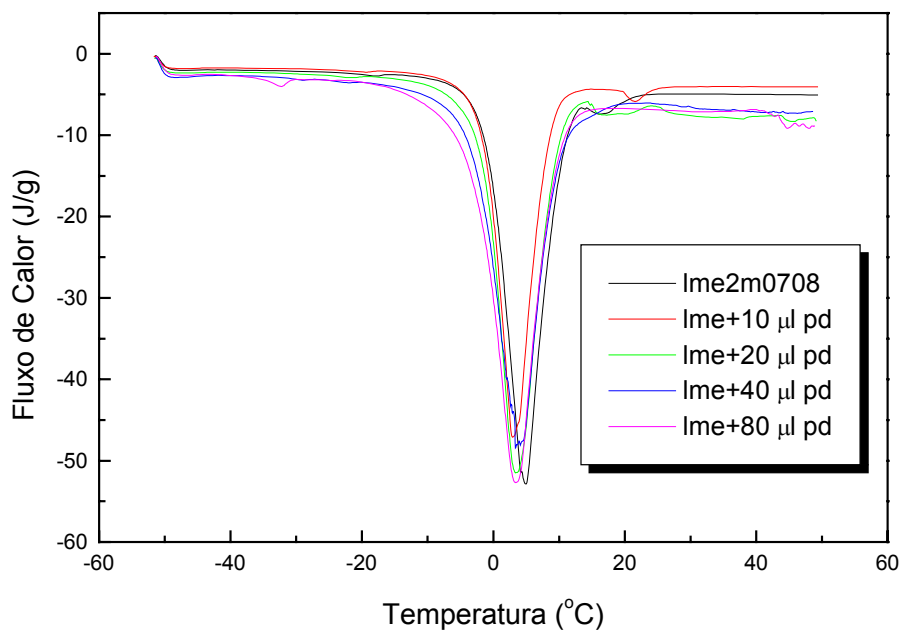


Figura 5: Adições de padrão na amostra

Para melhor visualização ampliou-se a região de interesse, que pode ser vista na Figura 6:

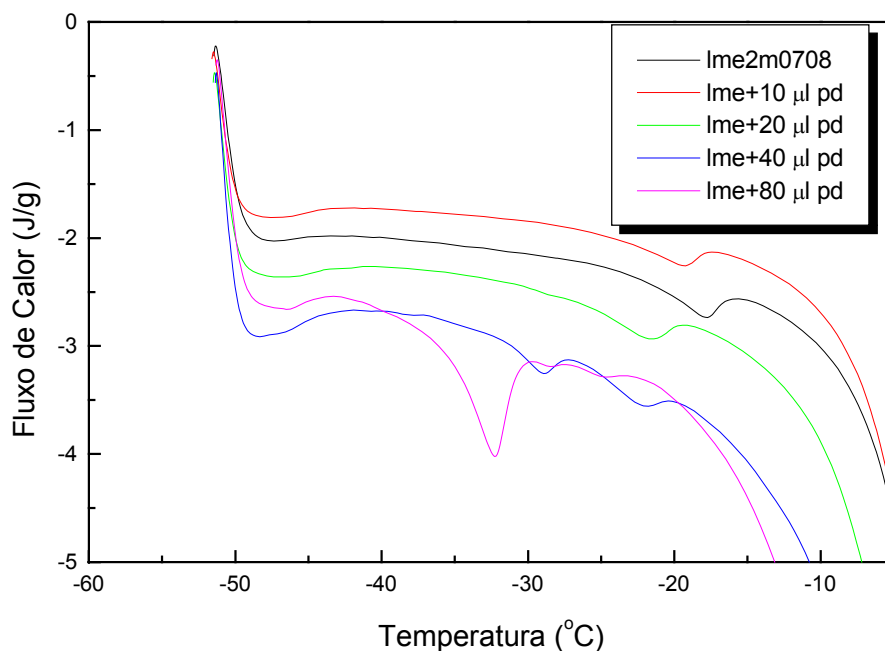


Figura 6: Ampliação dos eventos na adição de padrão na amostra

Analisando-se as sucessivas adições de padrão na amostra nota-se um deslocamento das temperaturas de pico. Além disso, com o aumento do volume adicionado (e por conseqüência uma maior concentração), nota-se o aparecimento de outros picos, como havia se observado nas amostras.

Como conseqüência desse resultado, temos uma provável atribuição desse deslocamento ao efeito da matriz. Para elucidar a dúvida que ainda restava foi realizado o mesmo experimento de adição de padrão em água, que é o solvente das amostras. O resultado dessa adição de padrão em água está apresentado na Figura 7 e a respectiva ampliação da região de interesse na Figura 8:

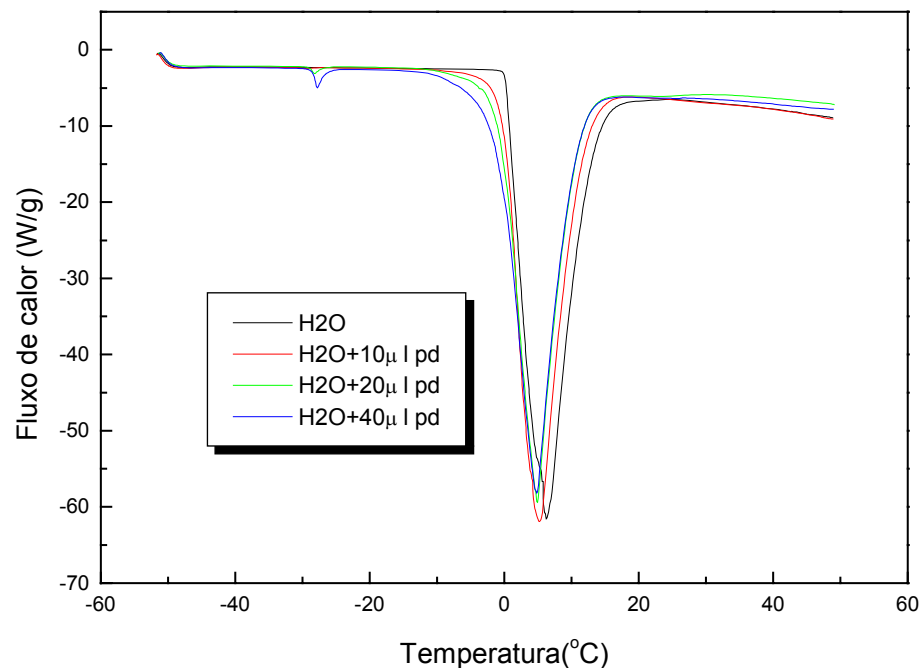


Figura 7: Adições de padrão em água

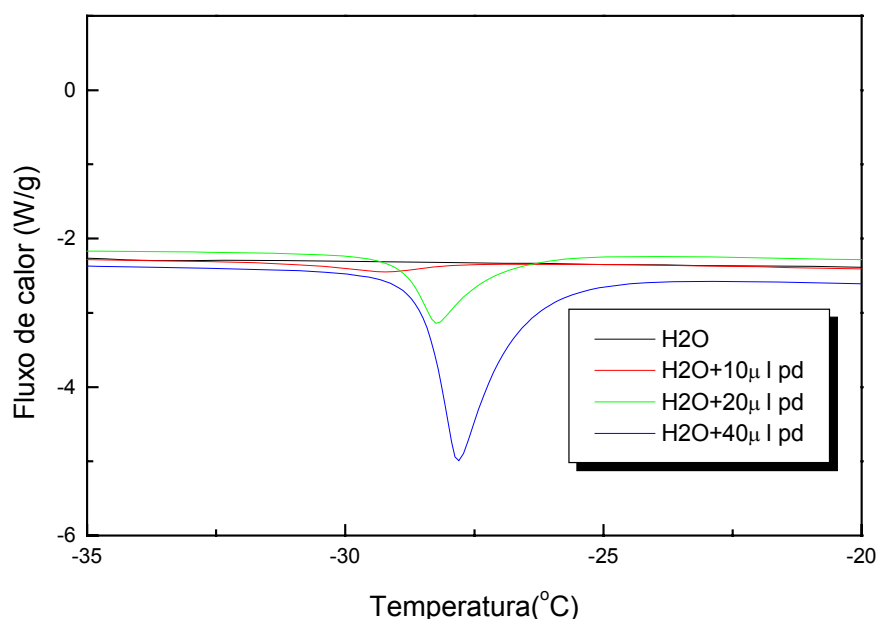


Figura 8: Ampliação dos eventos na adição de padrão em água

Como pode-se notar para a adição em água não se observa deslocamento da temperatura de pico, o que é um indicativo de que realmente há interação do analito com a matriz, ou seja, conforme se aumenta a concentração do analito a amostra apresenta um comportamento diferente em suas temperaturas, provavelmente com a formação de diferentes tipos de fase. Isso pode estar acontecendo devido a uma parte do material permanecer em solução e outra parte estar ligado à matriz sólida em suspensão.

Foi feito então um gráfico do ΔH dos picos nas adições padrão em função da concentração dos mesmos, a fim de se ter um diagrama das fases e poder assim avaliar em que tipos de situação se encontram as amostras analisadas. Analisando-se esse gráfico pôde-se concluir que existem três tipos de situação. A situação em que aparece apenas um pico, presente apenas nas adições padrão: 10 e 20 μl (1,99 e 5,96 ppb respectivamente), a situação referente à adição de 40 μl (13,9 ppb) em que há a presença de um segundo pico e finalmente a situação da adição de 80 μl (29,8 ppb) em que há a presença de um terceiro pico, como pode-se observar na Figura 9:

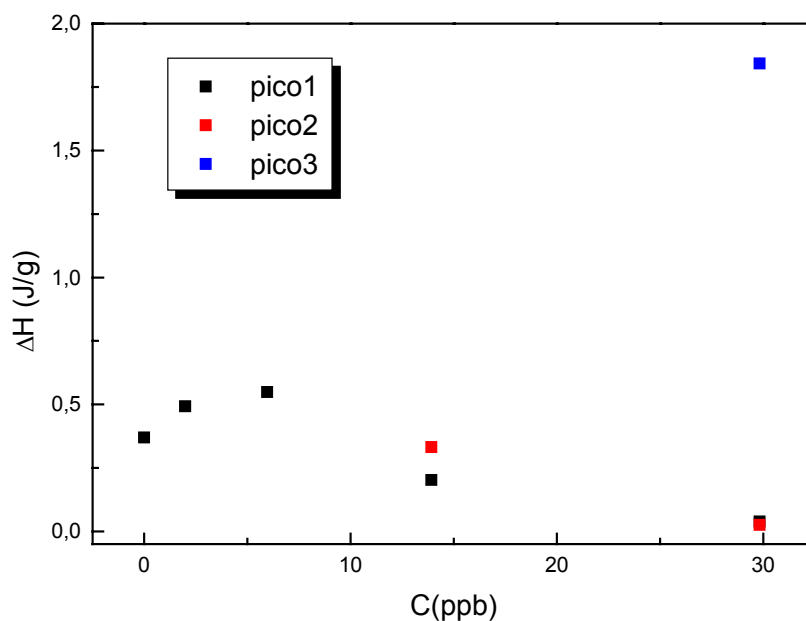


Figura 9: Gráfico de ΔH x concentração para análise da adição padrão

De posse desse gráfico pode-se então propor em que situação estão as leiras já analisadas de acordo com as temperaturas de pico e ter-se uma idéia em que concentração o analito apresenta em determinada amostra pela concentração correspondente no gráfico acima. Na Tabela 6 está apresentada uma avaliação dessas situações da seguinte forma: o primeiro número é referente a situação dos picos, situação 1 quer dizer que temos a presença de apenas um pico. Quanto à concentração, esta será indicada por um segundo número na situação, ou seja, situação 1,2, quer dizer que a amostra apresenta apenas um pico e sua concentração está próxima à concentração da segunda adição padrão, ou seja 5,96 ppb e assim sucessivamente para todas as amostras analisadas. Analisando-se os dados da Tabela 1, nota-se que a maioria das amostras apresenta a situação 1,1, ou seja a presença de apenas um pico e a concentrações na faixa de 1,99 ppb. Deve-se salientar que esta é apenas uma análise qualitativa com o intuito de avaliar-se o comportamento do material.

Tabela 1: Situação das leiras analisadas

Leira	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$	Situação apresentada
lr3s2606	-21,50	0,03602	1,1
lr3s1107	-35,93/-21,32	0,05073/0,1766	3,1
lr3s2307	-20,87	0,1164	1,1
lr3s1109	-----	-----	-----
lr3s1610	-----	-----	-----
lr3m2606	-----	-----	-----
lr3m2307	-23,24	0,1595	1,1
lr3m1109	-----	-----	-----
lr3m1610	-----	-----	-----
lr3b2606	-----	-----	-----
lr3b1107	-----	-----	-----
lr3b1109	-27,23/-20,98	1,176/0,2839	2,1
lr3b1610	-----	-----	-----
lme2s2606	-----	-----	-----
lme2s1107	-----	-----	-----
lme2s2307	-----	-----	-----
lme2s0708	-19,91	0,4051	1,1
lme2s1109	-22,10	0,2622	1,1
lme2s1610	-----	-----	-----
lme2m2606	-----	-----	-----
lme2m1107	-22,41	0,1655	1,1
lme2m2307	-19,99	0,1636	1,1
lme2m0708	-20,20	0,3277	1,1
lme2m1109	-19,89	0,2901	1,1
lme2m1610	-----	-----	-----
lme2b2606	-----	-----	-----
lme2b21107	-----	-----	-----
lme2b2307	-20,54	0,1576	1,1
lme2b0708	-21,09	0,1446	1,1
lme2b1109	-----	-----	-----
lme2b1610	-19,28	0,1731	1,1
lc2s1107	-----	-----	-----
lc2s2307	-22,02	0,1454	1,1
lc2s0708	-22,29	0,1526	1,1
lc2s1109	-21,83	0,2149	1,1
lc2s1610	-----	-----	-----
lc2m1107	-----	-----	-----
lc2m2307	-----	-----	-----
lc2m0708	-----	-----	-----
lc2m1109	-23,56	0,4621	1,1
lc2sm1610	-----	-----	-----
lc2b1107	-----	-----	-----
lc2b2307	-20,97	0,05571	1,1
lc2b0708	-19,42	0,2185	1,1
lc2b1610	-----	-----	-----

Dando seguimento a essa etapa do estudo foram feitas adições de ácido acético procedendo-se da mesma forma que o ácido propiônico, já que a temperatura do segundo evento (após a fusão da água) em torno de 16°C corresponde ao ponto de fusão do ácido. Porém essas adições não apresentaram um comportamento padrão. A adição não resultou de um aumento do pico assinalado e nem deslocamento da temperatura. Pode-se inferir então que o pico não corresponde ao analito. Porém é necessário lembrar que o evento em questão está localizado após a fusão da água, ou seja, há agora um estado líquido do extrato em análise e a partir daí temos um comportamento completamente diferente do ocorrido em temperaturas subambientes. A essa temperatura, essa complexa mistura está com seus componentes solúveis em água podendo interagir com o ácido adicionado e o ácido presente, resultando neste comportamento.

Outro fato interessante foi o deslocamento da temperatura de fusão da água como pode ser visto na figura 10:

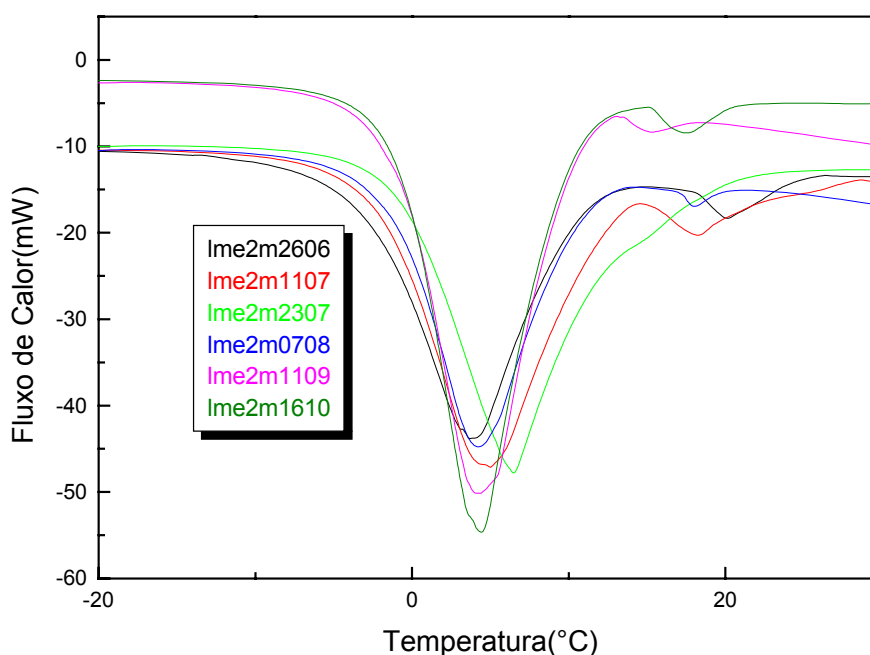


Figura 10: Deslocamento da temperatura de fusão da água

Uma possível explicação desse deslocamento pode ser a presença de carboidratos na amostra. *Izzard et al* (1991) descreveram em seu estudo de transições vítreas (para altas concentrações de sacarose) e deslocamento do pico de fusão da água (quando as concentrações de sacarose estão abaixo de 10%). Analisando a Figura 10 nota-se que realmente há um deslocamento da temperatura de fusão da água para temperaturas cada vez maiores.

A fim de verificar-se a presença de carboidratos na amostra, foi feito um teste qualitativo, o Teste de Molisch. Este consiste em adicionar α -naftol em 2 ml da solução a ser testada, misturar bem e adicionar-se 1,0 ml de ácido sulfúrico concentrado. O teste é positivo quando uma coloração violeta característica aparece. O limite de detecção é 10 $\mu\text{g/ml}$ (ROBYT, 1987). Foram testadas amostras do início, meio e fim do processo (19/06, 07/08 e 16/10), como foi feito para os testes de germinação (vide capítulo 5), a fim de se ter uma representatividade de todo o processo. A presença de carboidratos foi confirmada no início e meio do processo, o que não ocorreu para a amostra final. Foram feitos testes para todas as leiras e não houve diferença entre elas e nem entre os pontos de amostragem.

Esse teste demonstrou-se interessante, já que é bastante sensível e como foi confirmada a presença de carboidratos, pode-se sugerir que esse comportamento de deslocamento da água se deve a presença dos mesmos na amostra. Outro indício é que deve-se lembrar que os componentes desse extrato devem ser solúveis em água, que é o caso dos carboidratos. Portanto esse deslocamento da temperatura de fusão da água pode ser atribuído a presença desses analitos.

Nas amostras estudadas, não há detecção aparente dos eventos referente aos carboidratos como visto no artigo, porém é necessário lembrar que o carboidrato deve estar presente em quantidades mínimas e, portanto apesar de não ser detectado, pode estar influenciando esse deslocamento, já que foi visto que em concentrações menores que 10% esse fenômeno acontece. Outrossim, não se descarta a hipótese desse evento em torno de 16°C ser atribuído a alguma transição dos carboidratos, pois os indícios discutidos acima levam a mesma.

4.3- Referências bibliográficas

IZZARD, M. J. et al. Calorimetric study of the glass transition occurring in sucrose solutions. In: DICKINSON, E. (Ed.) **Food polymers, gels and colloids**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1991. p. 289-300.

MERCK INDEX: an encyclopedia of chemicals and drugs. 9th ed. Rahway: Merck & CO., Inc., 1976.

ROBYT, J. F.; BERNARD, W. J. **Biochemical techniques**: theory and practice. Monterey: Brooks/ Cole Publishing Company, 1987. p. 213-214.

5.1- Condições experimentais

5.1.1- Instrumentação

Na realização dos testes de germinação foi utilizada uma câmara de germinação B.O.D. modelo Te-391 da TECNAL, com temperatura programável e capaz de operar de -10 a 50°C , com faixa de temperatura recomendada de 5 à 30°C .

5.1.2- Procedimento experimental

Na realização dos testes de germinação para verificação da fitotoxicidade, foram utilizadas soluções padrão dos ácidos, a fim de se determinar em quais concentrações estes podem ser tóxicos às plantas. Foram utilizadas as seguintes concentrações; 5 , 10 , 20 , 40 , 80 e 100 , 200 , 300 , 400 , $500\mu\text{g.mL}^{-1}$ dos ácidos acético, propiônico, butírico e valérico.

Para avaliação do composto foram utilizados extratos aquosos do material (vide obtenção dos mesmos no capítulo 3) em três épocas distintas do processo de compostagem: junho (início), agosto (meio) e outubro (fim).

Como testemunha (controle) do experimento, utilizou-se água destilada. Sementes das espécies vegetais *Cucumis sativus* var 'caipira'(pepineiro) e *Lycopersicon esculentum* var 'S^{ta} Cruz' (tomateiro) foram utilizadas conforme as recomendações para testes de germinação (BRASIL, 1992).

Outra precaução tomada foi a medição do pH das soluções e dos extratos, para se evitar que o efeito de acidez influísse nos resultados. A temperatura de 30°C foi escolhida porque representa melhor a condição ambiente. Na Figura 1 está apresentado o procedimento utilizado (BRASIL, 1992):

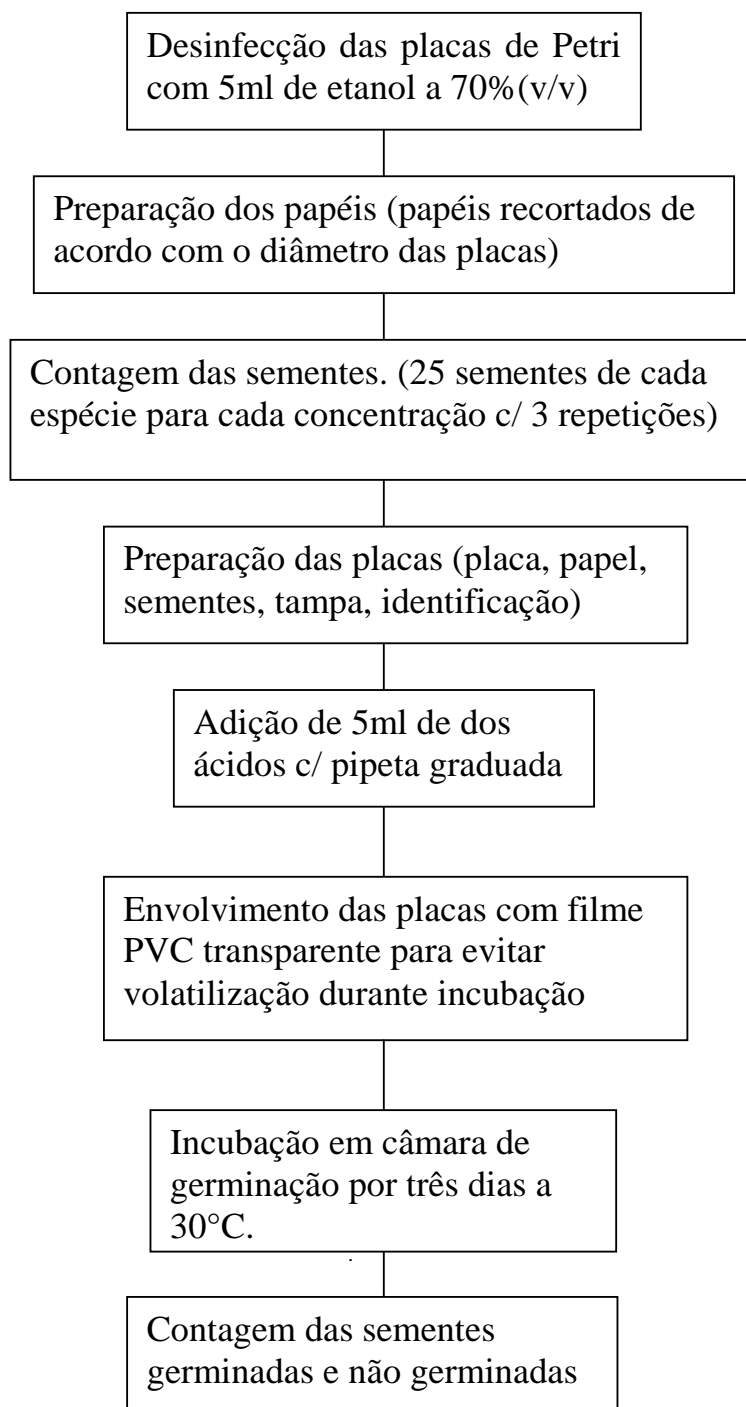


Figura 1: Procedimento para desenvolvimento do teste de germinação de sementes.

Após a incubação das sementes foram feitas contagens das sementes germinadas e não germinadas. O número de sementes escolhido (25) não foi ao acaso, este número é representativo para se extrapolar a 100 obtendo os índices de germinação em porcentagem. A seguir foi utilizado o software SANEST (Sistema de Análise Estatística), desenvolvido pela ESALQ/USP para efetuar o tratamento dos dados. Foi feita a análise de variância dos dados obtidos, utilizando-se o Teste de Tukey a 5% com transformação das observações segundo arco seno da $\sqrt{x}/100$. Os fatores utilizados para a análise foram espécies vegetais (2), ácidos (4) e concentrações utilizadas (11).

5.2- Resultados e discussões

5.2.1- Avaliação da fitotoxicidade dos ácidos carboxílicos

Analisando-se os resultados obtidos, observou-se que para o fator espécie, as sementes de pepino obtiveram maiores índices de germinação do que as de tomate, portanto este se mostrou mais sensível e mais seguro quanto a uma avaliação dos testes. As médias dos índices de germinação de todo o experimento foram de 96% para o pepino e 79% para o tomate.

As médias dos índices de germinação do tomate para o fator concentração são apresentadas na Tabela 1. Para esse fator não foi observada diferença significativa entre as diversas concentrações e a testemunha (controle) do experimento, podendo-se inferir que nas concentrações estudadas, os ácidos carboxílicos estudados não apresentaram fitotoxicidade.

Em relação ao fator ácido, pode-se observar os resultados na Tabela 2, que relaciona as médias dos índices de germinação para cada ácido estudado em suas diversas concentrações. Analisando-se cada coluna e lembrando-se que médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si, pode-se concluir que não há diferenças significativas no impacto da germinação entre os ácidos carboxílicos analisados.

Tabela 1: Médias dos índices de germinação da espécie tomate para o fator concentração

Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Médias (%)
Água	86,27a
5	85,13a
10	83,04a
20	69,69b
40	84,42a
80	84,78a
100	84,04a
200	80,35ab
300	78,72ab
400	80,56ab
500	79,34ab

Tabela 2: Médias percentuais dos índices de germinação da espécie tomate para o fator ácidos

C ($\mu\text{g.ml}^{-1}$)	Acético (%)	Propiônico (%)	Butírico (%)	Valérico (%)
Água	90,00 a	92,00 a	88,67 a	91,33 a
5	92,66 a	88,67 a	92,00 a	90,67 a
10	93,33 a	88,67 a	86,00 a	89,33 a
20	50,02 b	89,33 a	93,33 a	86,67 a
40	88,67 a	90,00 a	84,00 a	92,67 a
80	90,67 a	94,00 a	86,00 a	84,67 a
100	88,67 a	88,67 a	91,33 a	88,67 a
200	89,33 a	89,33 a	88,67 a	80,67 a
300	89,33 a	86,00 a	91,33 a	80,67 a
400	94,00 a	90,00 a	84,00 a	80,67 a
500	92,67 a	90,00 a	90,67 a	80,00 a

Analisando-se de uma maneira global os resultados obtidos pode-se concluir que nas concentrações estudadas, nenhum dos ácidos apresenta impacto fitotóxico sobre a germinação das sementes.

Os testes foram realizados utilizando-se soluções padrão dos ácidos com o intuito de se avaliar a real toxicidade dos mesmos sem outros interferentes. Outro fato é que nas medições dos valores de pH, foram observados valores mínimos de 3,5 unidades e isso também não afetou a germinação das sementes.

5.2.2- Avaliação da fitotoxicidade do composto

Na avaliação do composto, o procedimento experimental foi o mesmo do teste para os padrões. Após realização dos experimentos foi aplicado o mesmo teste estatístico. Os fatores utilizados foram espécie vegetal, época de amostragem e tratamento (tipo de leira e ponto de amostragem). Nas Tabelas 3 a 5 são apresentadas as médias dos índices de germinação para os fatores espécie, amostragem e tratamentos para a espécie tomate que se demonstrou a espécie mais sensível novamente:

Tabela 3: Médias dos índices de germinação para as espécies estudadas

Espécie	Médias (%)
Pepino	97,93a
Tomate	64,09b

Tabela 4: Médias dos índices de germinação em relação à amostragem

Mês de amostragem	Médias (%)
JUNHO	90,72a
OUTUBRO	90,46a
AGOSTO	72,12b

Tabela 5: Médias dos índices de germinação em relação aos tratamentos para tomate

Tratamento	Médias (%)
Água	84,44a
L1/N3	63,44ab
L2/N3	63,41ab
L1/N1	49,83b
L2/N1	56,41b

- Onde L1: leira com revolvimento, L2: leira com material de estrutura,
- N1: superfície, N3: inferior.

Porém, ocorreram dois problemas na análise estatística. Na primeira amostragem, a leira com cobertura não foi amostrada, devido ao período de repouso já mencionado no capítulo II, portanto como esse tipo de leira não está presente nas três amostragens avaliadas não é possível uma comparação, para todos tratamentos.

Outro problema é que houve perda de uma amostra do ponto de amostragem mediano para a leira com revolvimento na amostragem de 16/10, portanto não há como comparar este com as demais amostragens. Optou-se então pela análise estatística dos pontos de amostragem superior e inferior das leiras com revolvimento e material de estrutura nas três amostragens.

Quanto ao fator espécie, novamente o tomate foi o mais sensível com média de germinação de 64,09%, com o pepino tendo média de 97,94%. No fator amostragem os meses de junho e outubro tiveram médias que não diferiram entre si, já no mês de agosto houve uma queda no índice de germinação. Ou seja, no começo e fim do processo se tem um ótimo índice de germinação, porém no meio do processo não. Isso pode ser explicado, por exemplo, pela atividade microbiológica.

No início do processo tem-se uma grande atividade microbiana que gera altas temperaturas. Decorrido certo tempo de compostagem começa a fase de estabilização que é caracterizada pelo abaixamento de temperatura e conseqüente diminuição da atividade microbiana.

Ao analisar os gráficos de temperatura no capítulo 2 pode-se notar que aos 57 dias de compostagem (07/08), a temperatura começa a diminuir tendendo a estabilização. Uma hipótese seria a de que a população microbiana começa ter morte de seus indivíduos, liberando alguma substância tóxica no meio, no caso o composto, e conseqüentemente queda da germinação. Com a continuidade do processo essa substância que deve ser solúvel em H₂O, já que se utilizou extrato aquoso, pode ter sido arrastada pela própria H₂O do composto, ou pelo revolvimento perder-se e ao final do processo, não havia mais a presença dessa substância.

Como os ácidos não provocaram inibições na germinação das sementes nas concentrações estudadas e como foi confirmado pelas outras técnicas que eles não ultrapassam a faixa estudada, a substância que inibiu a germinação é outra.

Quanto ao fator tratamento que diferencia as leiras e os pontos de amostragem, concluiu-se que comparando-se um tipo de leira com outra, não houve diferenças entre as médias dos índices de germinação. Com relação à posição de amostragem, a superfície apresenta médias percentuais menores em relação ao controle (H₂O). O ponto de amostragem inferior provavelmente tem melhor compostagem em relação à superfície, por ficar menos exposto a ambiente (evaporação), daí as substâncias tóxicas podem ter suas quantidades diminuídas com o passar do tempo. Já o ponto de amostragem superfície está mais exposto à evaporação de água, o que dificulta a compostagem e pode gerar mais substâncias tóxicas durante o decorrer do processo, daí os índices de germinação menores.

5.3- Referências bibliográficas

BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Regras para análise de sementes**. Brasília: Mara/Clau, 1992. 365 p.

6.1- Conclusões finais

O monitoramento dos parâmetros de maturação da compostagem revelou que o processo foi bem sucedido, porém com um baixo teor de matéria orgânica. Portanto, esse material estudado não tem grande utilidade como corretivo de solos pobres na mesma. Esse baixo teor de matéria orgânica poderia ser maior se a cidade adotasse uma coleta seletiva, seguida de uma compostagem mais eficiente em que seria utilizada apenas a fração decomponível do lixo municipal coletado.

Por outro lado esse baixo teor de matéria orgânica pode explicar as baixas concentrações dos ácidos carboxílicos encontradas por Cromatografia Gasosa, já que na degradação da matéria orgânica desenvolvem-se traços de diversos ácidos minerais e em maior quantidade ácidos orgânicos, principalmente ácido acético, ou seja, como o teor de matéria orgânica foi baixo, essas reações não foram bem sucedidas e conseqüentemente foram encontradas baixas concentrações dos ácidos.

Do ponto de vista fitotóxico, as baixas concentrações encontradas na cromatografia gasosa tem um aspecto positivo, já que os testes de germinação concluíram que nas concentrações de 5 a 500 $\mu\text{g.mL}^{-1}$, os ácidos estudados não apresentaram impacto fitotóxico na germinação das sementes estudadas. Como as concentrações encontradas estão inseridas ou abaixo dessa faixa de concentração, o material estudado não apresenta fitotoxicidade devido a esses ácidos.

A avaliação da fitotoxicidade do composto apresentou fitotoxicidade ao meio do processo, estando apto para aplicação ao solo ao final do mesmo. Já que os testes de germinação aliados às concentrações encontradas pela cromatografia gasosa demonstraram que os ácidos não são fitotóxicos à germinação de sementes, essa fitotoxicidade ao meio do processo deve-se a outra substância solúvel em água qualquer.

A análise da evolução dos ácidos por DSC obteve um interessante estudo do comportamento da evolução do ácido propiônico, que não foi possível por cromatografia gasosa, já que na terceira amostragem do processo, este ácido não pode ser quantificado ou não foi detectado.

Além disso, a análise do extrato por DSC teve a vantagem de dispensar a etapa de preparo de amostra, utilizando-se o próprio extrato aquoso bruto em uma análise mais simples e rápida.

No presente estudo pôde-se concluir que, com exceção dos testes de germinação, as técnicas analíticas empregadas não podem ser aplicadas de forma rotineira em uma Usina de Compostagem, já que os custos com equipamentos, padrões analíticos e gases são muito altos. Porém, do ponto de vista analítico, essas duas técnicas demonstraram-se bem eficientes na análise dos ácidos carboxílicos estudados.