

GISELI APARECIDA BERNABÉ

Modificação da fração lignocelulósica durante o processo de compostagem do bagaço de cana-de-açúcar

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do título
de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro

Araraquara
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

B517m Bernabé, Giseli Aparecida
Modificação da fração lignocelulósica durante o
processo de compostagem do bagaço de cana-de-açúcar /
Giseli Aparecida Bernabé. – Araraquara : [s.n], 2012
158 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: Clóvis Augusto Ribeiro

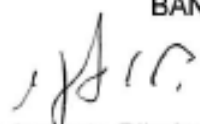
1. Química analítica. 2. Compostagem. 3. Lignina.
4. Biodigestão anaeróbia. 5. Celulose. I. Título.

GISELI APARECIDA BERNABÉ

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 13 de abril de 2012.

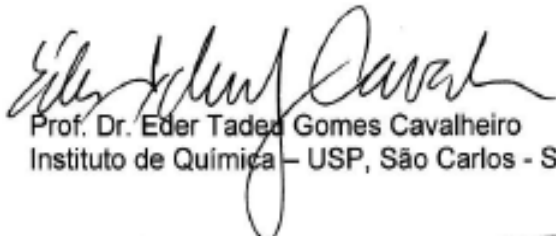
BANCA EXAMINADORA



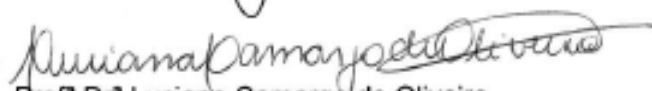
Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro (Orientador)
Instituto de Química– UNESP, Araraquara - SP



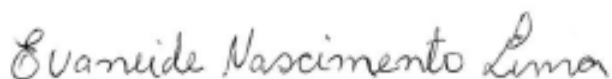
Dr. Salvador Claro Neto
Instituto de Química – USP, São Carlos - SP



Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavaleiro
Instituto de Química – USP, São Carlos - SP



Profª Drª Luciana Camargo de Oliveira
Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, São Carlos - SP



Profª Drª Evaneide Nascimento Lima
Faculdade de Engenharia - UEMG, João Monlevade - MG

DADOS CURRICULARES

Giseli Aparecida Bernabé

1. Dados Pessoais

Nascimento: 06/04/1981

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Américo Brasiliense – SP

Profissão: Química

Estado civil: casada

e-mail: giselibernabe@hotmail.com

2. Formação Acadêmica

2.1 Pós-Graduação:

Doutorado em Química Analítica – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – Instituto de Química (Araraquara/SP).

Orientação: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro.

Título da tese: Modificação da fração lignocelulósica durante o processo de compostagem do bagaço de cana-de-açúcar.

Bolsista CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (2008 a Fev 2012).

Conclusão: abril 2012.

Mestrado em Química – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP) – Instituto de Química (Araraquara/SP).

Orientação: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro.

Título da dissertação: Extração e caracterização de material lignocelulósico presente durante o processo de compostagem.

Bolsista CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (2006-2008).

Conclusão: janeiro 2008.

2.2 Graduação:

Licenciatura Plena em Química – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Conclusão: dezembro 2005

- Iniciação Científica - Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Departamento de Química (São Carlos/SP).

Orientação: Sonia Regina Biaggio.

Título do projeto: "Preparação e caracterização de eletrodos multicamadas de polímeros condutores".

Período: março a dezembro 2005.

- Bolsista PET (Programa Extensão e Treinamento) Química – Universidade Federal de São Carlos.

Período março de 2004 a dezembro de 2005)

- Estágio e Iniciação Científica - Laboratório de Biogeoquímica Ambiental - Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Departamento de Química (São Carlos/SP).

Orientação: Antônio Aparecido Mozeto.

Título do projeto: Ibirité - Petrobrás.

Período: janeiro de 2002 a junho de 2003.

3. Participação em Congressos, Seminários e Simpósios

- **BERNABÉ, G. A.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Avaliação térmica de constituintes lignocelulósicos da digestão anaeróbia do bagaço de cana.** VIII Congresso Brasileiro e III Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria (CBRATEC). Realizado no período de 01 a 04 de Abril de 2012 em Campos do Jordão - SP.

- **ALMEIDA, S.; CRESPI, M. S.; BERNABÉ, G. A.; RIBEIRO, C. A. Caracterização de extrato aquoso e de extrato orgânico de resíduo de aterro sanitário.** VIII Congresso Brasileiro e III Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria (CBRATEC). Realizado no período de 01 a 04 de Abril de 2012 em Campos do Jordão - SP.

• III Seminário de Bioenergia Desafios e Oportunidades de Negócios. Realizado em 24 de Novembro de 2011 em São Paulo – SP, na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

• **BERNABÉ, G. A.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Comportamento térmico no processo de compostagem do bagaço de cana-de-açúcar.** V Encontro de Usuários das Técnicas Termooanalíticas (ENUTT). Realizado nos dias 20 e 21 de Novembro de 2011 em São Carlos – SP.

• I Workshop de Desenvolvimento de Pesquisa em Tecnologia Ambiental. Realizado em 11 de Novembro de 2011 na UNAERP em Ribeirão Preto – SP.

• **BERNABÉ, G. A.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. O uso da análise térmica na avaliação da digestão anaeróbica do bagaço de cana-de-açúcar.** IX Simpósio Latino- Americano de Química Analítica Ambiental e Sanitário. Realizado nos dias 17 a 20 de Abril de 2011 em Salvador, BA.

• ALMEIDA, S.; ESTEVES, R. M.; **BERNABÉ, G. A.**; CRESPI, M. S.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R.; RIBEIRO, C. A.; VITORINO, D. **Identificação de compostos orgânicos em resíduos de aterro sanitário e de composteira de alimentos.** I Workshop em Gestão de Resíduos na UNESP. Realizado nos dias 26 e 27 de Outubro de 2010 em Araraquara - SP.

• **BERNABÉ, G. A.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Comportamento térmico de lignina e celulose provenientes do processo de compostagem.** I Workshop em Gestão de Resíduos na UNESP. Realizado nos dias 26 e 27 de Outubro de 2010 em Araraquara - SP.

• ALMEIDA, S.; **BERNABÉ, G. A.**; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A. **Kinetic studies of urban solid residues and leachate from sanitary landfill.** 10th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry (ESTAC). Realizado em 22-27 de Agosto de 2010 em Rotterdam, Holanda.

• CRESPI, M. S. ; ALMEIDA, S. ; ESTEVES, R.M ; **BERNABÉ, G. A.** ; MARCHI, M ; SILVA, F. S. **Identification of organic compounds from extracts of sanitary landfill residues and food composts.** 34th International Symposium on Capillary Chromatography. Realizado em 31 de Maio a 04 de Junho de 2010 em Riva del Garda, Itália.

• Fórum Internacional de Pesquisa em Energia, Meio Ambiente e Sustentabilidade, promovido pela Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade Estadual de São Paulo, realizado no dia 10 de maio de 2010, em São Paulo/SP com carga horária de 08 horas.

• **BERNABÉ, G. A.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Comportamento térmico de lignina e celulose provenientes do processo de compostagem.** VII CBRATEC - Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Realizado em São Pedro - SP, nos dias 25 a 28 de abril de 2010.

• **BERNABÉ, G. A.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Avaliação de compostos orgânicos durante o processo de compostagem.** VII CBRATEC - Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Realizado em São Pedro - SP, nos dias 25 a 28 de abril de 2010.

• ALMEIDA, S.; ESTEVES, R. M.; CRESPI, M. S.; **BERNABÉ, G. A.**; RIBEIRO, C. A.; SILVA, F. S. **Caracterização e estudo térmico de extratos orgânicos de resíduos sólidos urbanos.** VII CBRATEC - Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Realizado em São Pedro - SP, nos dias 25 a 28 de abril de 2010.

• CAPELA, M. V.; **BERNABÉ, G. A.**; ALMEIDA, S.; CAPELA, J. M. V.; CRESPI, M. S. **Estudo estatístico e termoanalítico de resíduos sólidos urbanos.** VII CBRATEC - Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria - Realizado em São Pedro - SP, nos dias 25 a 28 de abril de 2010.

• **BERNABÉ, G. A.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Analysis of cellulose during composting process through diferencial scanning calorimetry.** IV Encontro Regional dos Usuários de Técnicas Termooanalíticas. Realizado em 27 Julho de 2009 no Instituto de Química de São Carlos - USP. São Carlos - SP.

• Seminário Internacional de Espectrometria de Massas, edição 2009. Realizado em 15/06/2009 das 8:00 às 17:00 pela Varian Indústria e Comércio Ltda, São Paulo-SP.

• 10º Encontro Técnico ASEC (Associação de Engenheiros da CETESB). “A CETESB/SMA e a Gestão do Meio Ambiente”, realizado em São Paulo- SP, nos dias 15,16 e 17 de Abril de 2009.

- **BERNABÉ, G. A.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Analysis of cellulose during composting process through diferencial scanning calorimetry.** 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) and VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (CBRATEC). Realizado em Abril de 2008 em São Pedro – SP.
- **BERNABÉ, G. A.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Thermal behavior of lignin during composting process.** 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) and VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (CBRATEC). Realizado em Abril de 2008 em São Pedro – SP.
- **KOBELNIK, M.; BERNABÉ, G. A.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Kinetics behavior of the decomposition of iron (II) - diclofenac compound.** 14th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) and VI Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry (CBRATEC). Realizado em Abril de 2008 em São Pedro – SP.
- **BERNABÉ, G. A.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Extração de lignina de amostras do processo de compostagem.** III Encontro Regional de Usuários de Técnicas Termoanalíticas. Realizado em 05 de Novembro de 2007 em São Carlos – SP.
- **BERNABÉ, G.A.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C.A.; CRESPI, M.S. Compostagem: análise de materiais lignocelulósicos através da Calorimetria Exploratória Diferencial.** 16 ° Encontro da SBQ – Regional (SBQ-regional). Realizado em 14 de Novembro de 2007- Universidade de Franca, Franca – SP.
- **BERNABÉ, G.A.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C.A.; CRESPI, M.S. Estudo cinético não isotérmico do 2-metoxibenzalpiruvato de cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II).** 16 ° Encontro da SBQ – Regional (SBQ-regional). Realizado em 14 de Novembro de 2007- Universidade de Franca, Franca – SP.
- **KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A.; LIMA, E.N.; BERNABÉ, G. A.; SANTOS, D.; CRESPI, M.S. Estudo cinético da cristalização do composto de diclofenaco de cobalto (III).** XV Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul). Realizado em 17 de novembro de 2007 – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR.
- **BERNABÉ, G. A.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N.; ROCHA-FILHO, R. C. Comportamento eletroquímico de metais em circuito aberto.** IV Jornada Científica da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Realizado em 2005, na cidade de São Carlos - SP.
- **MOZETO, A. A.; SILVERIO, P. F.; CAZOTTI, R. I.; SOARES, A.; NASCIMENTO, M.R.L.; MONTINI, M.; BERNABÉ, G. A.; THOMAZ, J. C. A química e a biogeoquímica ambiental: contribuindo para o entendimento das funções ecológicas dos ecossistemas aquáticos continentais e terrestres, naturais e degradados.** II Encontro Nacional de Química Ambiental (ENQAmb) realizado em 2003 em Brasília – DF.

4. Experiência Profissional

- Aulas particulares de Química, Física e Matemática.
- Estagiária supervisionada em Química Analítica Instrumental II e III no curso de Bacharelado em Química do Instituto de Química (UNESP/ Araraquara-SP).
- Estagiária no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental (UFSCar/ São Carlos-SP)

5. Cursos Complementares

- **2011 Redação Científica: uma abordagem lógica** (Carga horária: 8h). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química.
- **2009 Proteção de Recursos Naturais e Licenciamento Ambiental** (Carga horária: 4h). Associação de Engenheiros da CETESB.
- **2005 Aplicações da eletroquímica em dispositivos de armazenamento de energia.** Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.
- **2005 RMN aplicada a alimentos.** (Carga horária: 15h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.
- **2005 Terras raras: propriedades únicas para elementos não tão raros.** (Carga horária: 15h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

• **2005 Análise Orgânica de ambientes e amostras forense.** (Carga horária: 15h). Universidade Federal de São Carlos, UFSCar.

6. Idiomas

Inglês – Compreende: bem / Fala: razoavelmente/ Lê: bem/ Escreve: razoavelmente

7. Artigos publicados em periódicos

BERNABÉ, G. A.; KOBELNIK, M.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. **Thermal behavior of lignin and cellulose from waste composting process.** DOI: 10.1007/s10973-012-2276-8, 2012.

BERNABÉ, G. A.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. **Evaluation of organic molecules originated during composting process.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Online), v. 106, p. 773-78, 2011.

ALMEIDA, S.; BERNABÉ, G. A.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; LIMA, E. N. **Relation between kinetic parameters for reactions of organic matter degradation in waste environmental matrix.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Online), v. 105, p. 461-465, 2011.

KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A.; DIAS, D.S.; BERNABÉ, G. A.; CRESPI, M. S. **Comparison of the dehydration kinetics of solid state compounds of 2-methoxybenzylidenepiruvate with some divalent metal ions.** Eclética Química (UNESP. Araraquara. Impresso), v. 35, p. 7-18, 2010.

KOBELNIK, M.; BERNABÉ, G. A.; RIBEIRO, C. A.; CAPELA, J. M. V.; FERTONANI, F. L. **Decomposition kinetics of iron (III)-diclofenac compound.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Online), v. 97, p. 493-496, 2009.

*Dedico este trabalho aos meus amados:
Maria Helena e Odair (pais),
Jéssica (irmã),
e ao meu marido Sergio.*

AGRADECIMENTOS

A

Deus por tudo o que existe de especial em minha vida!

Professor Dr. Clóvis Augusto Ribeiro pela orientação, atenção, apoio e valiosos ensinamentos.

Professores (as), Drs (as). Marisa Spirandeli Crespi, Luís Vitor Silva do Sacramento e Mary Rosa de Marchi pelas idéias, apoio e confiança.

Professora Dra. e, amiga, Sonia de Almeida pelo incentivo, motivação, auxílio na obtenção deste título e, por muitos momentos de confiança.

À CAPES pelo suporte financeiro para o desenvolvimento deste estudo.

Usina Zanin por me receber gentilmente e conceder a peça “chave” para este estudo.

Seção de Conservação e Manutenção, especialmente ao Sr. Pavanelli pela paciência e ótimo trabalho na execução (idéias e elaboração) do biodigestor.

Todos os integrantes da Biblioteca e secretaria de Pós-graduação pela educação e atenção.

Colegas de laboratório pelo indispensável apoio e momentos de entretenimento.

Meus pais, que sempre me nortearam por amor, carinho, paciência e acreditaram e incentivaram meus sonhos!

Minha irmã por tantos momentos de apoio e descontração.

Meu marido por todo o amor a mim dispensado em todos esses anos juntos.

Inesquecíveis avós Matilde (*in memorian*), Waldemar (*in memorian*), João (*in memorian*) e Leonilda por mostrar que a simplicidade traz a felicidade.

Querida sogra Noemi (*in memorian*) por tantos momentos alegres, ótimos conselhos, incentivo e confiança em mim.

Fernando e Kallyni pelo companheirismo e amizade desde a graduação.

Criaturas que Deus me deu: minhas cachorrinhas Dolly (*in memorian*), Olívia, Niccole, Marie e Sophia. Muito obrigada, meninas! Vocês fazem do mundo um lugar mais feliz!

Agradeço!

RESUMO

O crescimento na produção brasileira de cana-de-açúcar devido, principalmente, à obtenção de açúcar e álcool é motivado pelo aumento na exportação deste subproduto e produção de veículos bicompostíveis, respectivamente. Desta maneira, há maior geração de bagaço, embora possuindo inúmeras utilidades, muitas vezes existe um excesso remanescente do total gerado. Assim, são necessários estudos que viabilizem o uso deste resíduo. Neste trabalho foi estudada a modificação da fração lignocelulósica durante o processo de compostagem e biodigestão anaeróbia do bagaço de cana-de-açúcar. Amostras foram coletadas em diferentes períodos para ambos os processos (0 (cru), 7; 45; 60; 90; 120; 272 dias; 1 ano e 1 ano e 2 meses) e acompanhadas por meio de parâmetros como: pH, umidade, temperatura, presença de metais e demanda química de oxigênio. A caracterização foi feita com o auxílio de técnicas termoanalíticas (TG/DTG/DTA e DSC) e espectroscopia na região do infravermelho. As amostras provenientes dos processos aeróbios e anaeróbios foram submetidas às extrações de lignina, utilizando-se dioxano/HCl (9:1) e, de celulose e hemicelulose, as quais foram obtidas do resíduo sólido resultante da extração de lignina. O comportamento térmico e espectros de infravermelho dessas substâncias foram avaliados e, comparadas suas degradações e modificações na ausência e presença de oxigênio. Os resultados obtidos mostraram que a digestão anaeróbia é mais lenta que a compostagem na decomposição de seus constituintes, principalmente, lignina e celulose/hemicelulose, fato comprovado por suas respectivas curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC); além da constatação de modificações nas estruturas de lignina e celulose ao longo dos dois processos, bem como, fortes evidências de lignina no extrato de celulose e raras atribuições de celulose às ligninas extraídas. Referente à humificação, observou-se uma maior tendência para amostras provenientes da compostagem, principalmente em 1 ano e, 1 ano e 2 meses do início do processo.

Palavras-chave: compostagem, biodigestão anaeróbia, lignina, celulose.

ABSTRACT

The growth in the Brazilian sugarcane production, mainly, due to obtain sugar and alcohol is motivated by the increase in export of this subproduct and production of flex-fuel vehicles, respectively. This way, there is a larger bagasse generation, although having many uses, often there is an excess remaining of the total generated. Thus, studies are needed that allow the use of this waste. The modification lignocellulosic fraction during composting and anaerobic biodigestion process of sugarcane bagasse was studied in this work. Samples were collected in different periods for both process (0 (raw); 7; 45; 60; 90; 120; 272 days and 1 year and 1 year and 2 months) and monitored by parameters, such as: pH, humidity, temperature, presence of metals and chemical oxygen demand. The characterization was made with help of thermoanalytical techniques (TG/DTG/DTA e DSC) and infrared spectroscopy. The samples from aerobic and anaerobic process were submitted to lignin extraction, using dioxane/ HCl (9:1), and hemicelluloses/cellulose extraction which were obtained from solid residue resulting of lignin extraction. The thermal behavior and infrared spectra from these substances were evaluated and then compared their degradation and changes in the oxygen presence and absence. The obtained results have showed that anaerobic digestion is slower than composting in its constituents decomposition, mainly, lignin and cellulose/hemicellulose, as demonstrated by their respective curves of Differential Scanning Calorimetry (DSC); besides verifying changes in the cellulose and lignin structures through the two process, as well as, strong evidences of lignin in the cellulose extract and, rare assignments of cellulose to lignin extracted. Concerning to humification, a greater tendency for composting samples was observed, mainly at 1 year and 1 year and 2 months from the initiation process.

Key- words: composting, anaerobic biodigestion, lignin, cellulose.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1 Cana-de-açúcar	22
2.2 Bagaço de cana-de-açúcar	23
2.3 O processo produtivo da cana-de-açúcar e seus subprodutos	25
2.4 Principais resíduos produzidos no processamento da cana-de-açúcar	27
2.5 Adubo de origem animal e cama de frango	28
2.6 O processo de compostagem	29
2.7 O processo de biodigestão anaeróbia	32
2.8 Lignina.....	33
2.9 Celulose e hemicelulose	35
3 OBJETIVOS.....	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Obtenção da composteira.....	39
4.2 Obtenção do biodigestor anaeróbio.....	41
4.3 Extração de Lignina, Celulose e Hemicelulose	42
4.3.1 Extração de lipídios com clorofórmio/metanol (adaptado de SUKHIJA; PALMIQUIST, 1988)	43
4.3.2 Extração de lipídios com éter de petróleo p.a (baseado em LUQUE-GARCÍA; LUQUE DE CASTRO, 2004)	43
4.3.3 Extração de lignina, hemicelulose e celulose (adaptado de FUKUSHIMA; HATFIELD, 2001)	43
4.4 Extração de substâncias húmicas	44
4.5 Medidas de temperatura da composteira	45
4.6 Medidas <i>in situ</i> de pH em composteira e biodigestor	45
4.7 Teor de umidade para composteira e biodigestor anaeróbio	45
4.8 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	46
4.9 Análise Elementar	47
4.10 Determinação de metais por espectrometria de absorção atômica	47
4.11 Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	48
4.12 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
4.13 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho	49
4.14 Razão E4/E6 para amostras de compostagem e biodigestão anaeróbia	49
4.1.5 Difractometria de Raios X (DRX).....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1 Comparação entre os processos de compostagem e biodigestão anaeróbia.....	51
5.1.1 Monitoramento da temperatura ambiente e do processo de compostagem	51
5.1.2 Monitoramento de pH do processo de compostagem e digestão anaeróbia	52
5.1.3 Teor de umidade para composteira e biodigestor anaeróbio	53
5.1.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	54

5.1.5 Análise Elementar	57
5.1.6 Determinação de metais por espectrometria de absorção atômica	60
5.1.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) para amostras provenientes do processo de compostagem.....	62
5.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para amostras de compostagem.....	68
5.1.9 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) para amostras provenientes do processo de digestão anaeróbia	73
5.1.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para amostras de digestão anaeróbia.....	79
5.1.11 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho para compostagem e biodigestão anaeróbia	84
5.2 Comparação entre ligninas extraídas do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia	91
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) de ligninas extraídas das amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia	91
5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de ligninas extraídas de amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia	101
5.2.3 Transição Vítea em ligninas oriundas da compostagem e biodigestão anaeróbia	105
5.2.4 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho para ligninas provenientes da compostagem e biodigestão anaeróbia	107
5.3 Comparação entre celulosas extraídas do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia	111
5.3.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) de celulose e hemicelulose extraídas das amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia	111
5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de celulose e hemicelulose extraídas de amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia	121
5.3.3 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho para celulose e hemicelulose provenientes da compostagem e biodigestão anaeróbia	126
5.4 Comparação entre substâncias húmicas ou tipo-húmicas extraídas do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia	130
5.4.1 Razão E4/E6	130
5.4.2 Análise Elementar	131
5.4.3 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) de substâncias húmicas extraídas das amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia....	132
6 CONCLUSÃO	140
DESTINO DOS RESÍDUOS GERADOS	142
Referências	143

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa da localização do município de Araraquara – SP	pg. 21
Figura 2 - Constituição morfológica da cana-de-açúcar	pg. 23
Figura 3 - Esquema de uma usina de açúcar e álcool	pg. 25
Figura 4 - Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides: guaiacila (G), siringila (S) e p- hidroxifenila (H).	pg. 34
Figura 5 - Representação esquemática da parede celular secundária com arranjos de fibrilas, microfibrilas e disposição de lignina, celulose e hemicelulose.	pg. 36
Figura 6 - (A) Preparo da solução de adubo, uréia e água e (B) obtenção do extrato aquoso.	pg. 39
Figura 7 - (A) Uma das divisões do local para montagem da composteira e (B) uma vista ampla de suas medidas.	pg. 40
Figura 8 - (A) Início da montagem da composteira; (B) bagaço com extrato de cama de frango (cama de frango+ uréia + água) e (C) composteira formada por camadas.	pg. 40
Figura 9 – Diagrama de camadas, pontos (P1; P2 e P3) e dimensões para coleta de amostras e monitoramento de parâmetros (pH e umidade) da composteira.	pg. 41
Figura 10 - Esquema de quarteamento para obtenção de amostra representativa.	pg. 41
Figura 11 - Esquema do biodigestor anaeróbio utilizado.	pg. 42
Figura 12 – Curva de calibração para determinação de DQO.	pg. 47
Figura 13 - Variação da Temperatura da composteira e do ambiente em função do tempo de compostagem.	pg. 51
Figura 14 - Variação do pH da composteira e do biodigestor anaeróbio em função do tempo de compostagem/ digestão anaeróbia.	pg. 52
Figura 15 - Teores de umidade m/m (%) para composteira e biodigestor.	pg. 54

Figura 16 - Comportamento da DQO em função do período de tempo de compostagem e biodigestão anaeróbia. pg. 56

Figura 17 - Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) para (A) bagaço de cana-de-açúcar; (B) cama de frango; e amostras de compostagem nos períodos: (C) cru; (D) 7 dias; (E) 45 dias; (F) 60 dias; (G) 90 dias; (H) 120 dias; (I) 272 dias; (J) 1 ano; (K) 1 ano e 2 meses. pg. 63

Figura 18 - Curvas DTA para (A) bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e composto cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) composto 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses. pg. 70

Figura 19 - Curvas DSC para (A) bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e composto cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) composto 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses. pg. 71

Figura 20 - Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) para (A) bagaço de cana-de-açúcar; (B) cama de frango; (C) e amostras de biodigestor nos períodos: cru (D) 7 dias; (E) 45 dias; (F) 60 dias; (G) 90 dias; (H) 120 dias; (I) 272 dias; (J) 1 ano; (K) 1 ano e 2 meses. pg. 74

Figura 21 - Curvas DTA para (A) bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e biodigestor cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) biodigestor 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses. pg. 81

Figura 22 - Curvas DSC para (A) bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e biodigestor cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) biodigestor 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses. pg. 82

Figura 23 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras (A) bagaço de cana-de-açúcar e compostagem nos períodos: cru, 7, 45; 60 dias e, (B) 90; 120; 272 e 1 ano e 2 meses. pg. 84

Figura 24 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras (A) bagaço de cana-de-açúcar e digestão anaeróbia nos períodos: cru, 7, 45; 60 dias e, (B) 90; 120; 272 e 1 ano e 2 meses. pg. 86

Figura 25 - Curvas TG/DTG para ligninas: (A) bagaço e provenientes das amostras de compostagem (B) cru; (C) 7 dias; (D) 45 dias; (E) 60 dias; (F) 90 dias; (G) 120 dias; (H) 272 dias (I) 1 ano e (J) 1 ano e 2 meses. pg. 91

Figura 26 - Curvas TG/DTG para ligninas provenientes das amostras de biodigestor: (A) bagaço; (B) cru; (C) 7 dias; (D) 45 dias; (E) 60 dias; (F) 90 dias; (G) 120 dias; (H) 272 dias; (I) 1 ano e (J) 1 ano e 2 meses. pg. 97

Figura 27 - Curvas DSC para lignina extraída de (A) bagaço de cana-de-açúcar e composto cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) composto 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses. pg. 102

Figura 28 - Curvas DSC para lignina extraída de (A) bagaço de cana-de-açúcar e biodigestor cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) biodigestor 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses. pg. 104

Figura 29 – DRX de ligninas de (a) compostagem e (b) biodigestor. pg. 106

Figura 30 – Curvas DSC com temperaturas de transição vítreas para ligninas de compostagem pg. 106

Figura 31 – Curvas DSC com temperaturas de transição vítreas para ligninas de biodigestor pg. 107

Figura 32 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de lignina extraídas do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do processo de compostagem: (b) 7 dias; (c) 45 dias; (d) 90 dias; (e) 120 dias (f) 272 dias e (g) 1 ano e 2 meses. pg. 109

Figura 33 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de lignina extraída do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do processo de biodigestão anaeróbia: (b) 7 dias; (c) 45 dias; (d) 90 dias; (e) 120 dias (f) 272 dias e (g) 1 ano e 2 meses . pg. 110

Figura 34 - Curvas TG/DTG para celulose e hemicelulose: (A) bagaço e provenientes das amostras de compostagem (B) cru; (C) 7 dias; (D) 45 dias; (E) 60 dias; (F) 90 dias; (G) 120 dias; (H) 272 dias (I) 1 ano e (J) 1 ano e 2 meses. pg. 112

Figura 35 - Curvas TG/DTG para celulose e hemicelulose: (A) bagaço e provenientes das amostras de biodigestor (B) cru; (C) 7 dias; (D) 45 dias; (E) 60 dias; (F) 90 dias; (G) 120 dias; (H) 272 dias (I) 1 ano e (J) 1 ano e 2 meses. pg. 117

Figura 36 - Curvas DSC para celulose e hemicelulose extraídas de (A) bagaço de cana-de-açúcar e composto cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) composto 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses. pg. 123

Figura 37 - Curvas DSC para celulose e hemicelulose extraídas de (A) bagaço de cana-de-açúcar e biodigestor cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) biodigestor 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses. pg. 124

Figura 38 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de celulose e hemicelulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do processo de compostagem: (b) 7; (c) 45; (d) 90; (e) 120 (f) 272 dias e (g) 1 ano e 2 meses pg. 128

Figura 39 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de celulose e hemicelulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do processo de biodigestão anaeróbia: (b) 7; (c) 45; (d) 90; (e) 120 (f) 272 dias e (g) 1 ano e 2 meses. pg. 129

Figura 40 - Curvas TG/DTA para substâncias húmicas (SH) provenientes das amostras de compostagem (A) 30 dias; (B) 60 dias; (C) 90dias; (D) 120 dias; (E) 272 dias; (F) 1 ano e (G) 1 ano e 2 meses. pg. 133

Figura 41 - Curvas TG/DTA para substâncias húmicas provenientes das amostras de biodigestão aneróbia (A) 120 dias; (B) 272 dias e (C) 1 ano e 2 meses. pg. 138

Figura 42 - Curvas TG (A) e DSC (B) para efeito de comparação entre as extrações lipídicas utilizando-se clorofórmio/metanol e éter de petróleo. pg. 158

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constituintes do bagaço de cana-de-açúcar recém moído.	pg. 24
Tabela 2 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer AAnalyst 300.	pg. 48
Tabela 3 - Demanda Química de Oxigênio para: bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango, compostagem e biodigestão anaeróbia.	pg. 55
Tabela 4 - Relação C/N e C/H e teores (%) de N, C, H e S para bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e amostras de compostagem.	pg. 57
Tabela 5 - Relação C/N e C/H e teores (%) de N, C, H e S para bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e amostras de biodigestor.	pg. 59
Tabela 6 - Concentrações dos metais em triplicata (mg.kg^{-1}) nas amostras: cama de frango, bagaço, cru, composto e biodigestor 45 dias.	pg. 60
Tabela 7 - Regiões de ocorrência de perda de massa e sua porcentagem (TG/DTG) e regiões de suas Temperaturas de pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) (DTA e DSC) para composteira.	pg. 72
Tabela 8 - Regiões de ocorrência de perda de massa e suas porcentagens (TG/DTG) e regiões de suas Temperaturas de pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) (DTA e DSC) para biodigestor.	pg. 83
Tabela 9 - Possíveis funções orgânicas presentes em todas as amostras.	pg. 89
Tabela 10 - Dados de DSC para ligninas de compostagem e biodigestor anaeróbio.	pg. 105
Tabela 11 - Dados de DSC para celulose e hemicelulose de compostagem e biodigestor Anaeróbio.	pg. 126
Tabela 12 – Medidas de absorbância em 465 nm (E4) e 665 nm (E6) e razão E4/E6.	pg. 131
Tabela 13 - Relação C/N e C/H e teores (%) de N, C, H e S de substâncias húmicas extraídas do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia.	pg. 132

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Abs – Absorbância

CETESB – Companhia de Engenharia Sanitária e Ambiental

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

C/H – Relação Carbono/Hidrogênio

C/N – Relação Carbono/Nitrogênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DRX – Difractometria de Raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

E4 – Absorbância em 465 nm

E6 – Absorbância em 665 nm

E4/E6 – Relação entre as absorbâncias em 465 nm e 665 nm

EPA – Environmental Agency Protection

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

G – Guaiacila

H – *p*-hidroxifenila

MDF – Medium Density Fiberboard

MO – Matéria Orgânica

Ms – Massa seca

Mu – Massa úmida

PHB – poli *b*-hidroxibutirato

S – Siringila

SH – Substâncias Húmicas

T_g – Transição vítrea

TG – Termogravimetria ou Análise Termogravimétrica

T_p – Temperatura de pico (°C)

U – teor de umidade

u. a – unidade arbitrária

UNESP – Universidade Estadual Paulista

UNICA – União da Indústria de Cana-de-Açúcar

ΔH – Entalpia (J.g⁻¹)

Δm – Variação de massa

Δt – Variação de tempo

ΔT – Variação de Temperatura

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar com, aproximadamente, 624 milhões de toneladas de cana-de-açúcar produzidas na safra 2010/11. O estado de São Paulo é o que mais se destaca na produção desta cultura, no entanto, atualmente há expansão da área cultivada, principalmente em Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Goiás e Mato Grosso (COMPANHIA NACIONAL..., 2011^a).

O bagaço e seus subprodutos têm sido uma matéria-prima com amplos usos (açúcar, fertilizante, alimento para ruminantes, bioplásticos, biocombustíveis e bioenergia), inclusive, para demanda energética da própria indústria sucroalcooleira. Entretanto, este bagaço não é utilizado em sua totalidade devido às perdas de até 15%, causadas por deterioração durante armazenamento em pilhas por meio da decomposição dos materiais lignocelulósicos responsáveis pelo teor energético desta biomassa, acarretando na redução do poder calorífico do bagaço estocado frente ao recém-moído (ALMEIDA; CLUA, 2004; SANTOS, M. L. et al., 2011).

Desta maneira, pesquisas sobre a utilização deste resíduo agroindustrial visando o aproveitamento e reutilização do mesmo, bem como, a extração de materiais lignocelulósicos, faz-se necessário.

Neste estudo, objetivou-se a extração de lignina e celulose de amostras de compostagem e digestão anaeróbia, utilizando-se como substrato para ambos os processos, bagaço de cana.

A empresa que concedeu 50 Kg de bagaço de cana-de-açúcar para montagem de composteira e biodigestor anaeróbio foi a Usina Zanin, atualmente comprada pelo grupo COSAN e está localizada à rodovia Francisco José Zanin - km 4, na Fazenda São Joaquim, no município de Araraquara no Estado de São Paulo (Figura 1) .

Segundo dados de 2010 (COSAN, 2011), esta indústria sucroalcooleira possuía capacidade para moer 2,6 milhões de toneladas de cana-de-açúcar ao ano.

Figura 1 – Mapa da localização do município de Araraquara - SP.



Fonte: Google Maps (2011)

O estudo da degradação de materiais lignocelulósicos oriundos do processo aeróbio (compostagem) e anaeróbio (biodigestão) foi feito ao longo de 1 ano e 2 meses e acompanhados por técnicas como: análise térmica (TG/DTG DTA e DSC), espectroscopia de infravermelho, análise elementar, demanda química de oxigênio, entre outras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar foi introduzida nas Américas em 1493 por Cristóvão Colombo e, no Brasil, em 1502 por Martin Afonso de Souza. Em meados do século XVII, o Brasil se tornou o maior produtor mundial, título que a ele é conferido até os dias atuais (CESNIK, 2007; COMPANHIA NACIONAL..., 2011^b).

A Região Sudeste detém a maior geração de cana-de-açúcar, sendo o Estado de São Paulo o principal produtor nacional, com aproximadamente 364 milhões de toneladas (COMPANHIA NACIONAL..., 2011^a). Dados desta mesma fonte mostram que são previstos para a safra nacional 2011/2012 aproximadamente, 571.471 milhões toneladas de cana moída, onde 49,68% serão destinados à produção de açúcar e o restante ao etanol.

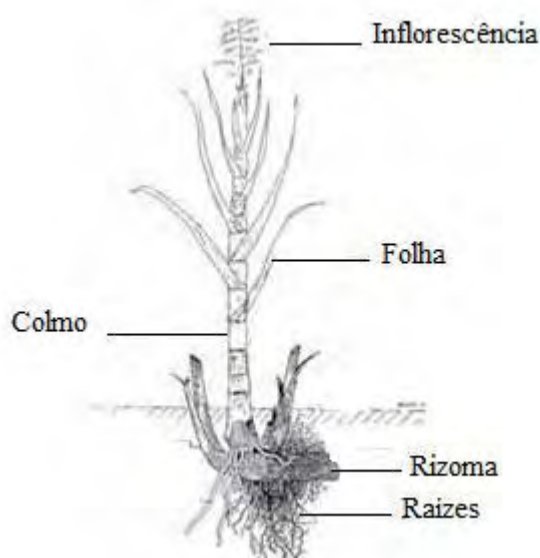
Pode-se dizer que o índice de produção de bagaço é estimado em até 28% com 50% de umidade (MACEDO; LEAL; SILVA, 2004), isto é, do total previsto para safra 2011/2012; 160.012 milhões de toneladas seriam de bagaço. Ainda que haja uma elevada quantidade de biomassa contendo alto teor energético, a maioria das usinas produz energia elétrica para própria subsistência e quando ocorre sua comercialização, esta ainda é baixa (DANTAS FILHO, 2009). Portanto, há excedente de bagaço nos pátios das indústrias sucroalcooleiras, o qual poderia ser utilizado para outros fins, como objetiva o estudo em questão.

Além de tanger a questão energética, alguns produtos da cana-de-açúcar (etanol e bagaço) substituem os combustíveis fósseis e gás natural, auxiliando na redução de gases do efeito estufa. Todavia, por ser uma cultura que está se expandindo para outras regiões do Brasil é inevitável a proteção do meio-ambiente e de seus ecossistemas, especialmente à Mata Atlântica, Cerrado, Pantanal e Amazônia (DANTAS FILHO, 2009), a fim de que exista uma linearidade entre produzir e não impactar tais biomas.

2.2 Bagaço de cana-de-açúcar

De acordo com a classificação de Daniels e Roach, a cana-de-açúcar pertence à família **Gramíneae** (Poaceae), tribo Andropogoneae e gênero **Saccharum** (DANIELS; ROACH, 1987). Este vegetal é formado, basicamente por: raízes, rizomas, colmo, folhas e flores (Figura 2).

Figura 2 - Constituição morfológica da cana-de-açúcar.



Fonte: Oliveira E.R (2006).

A palha, o bagaço e compostos inorgânicos perfazem, aproximadamente, 70% da constituição da cana-de-açúcar, o restante é caldo (SANTOS, M. L. et al., 2011).

O alto valor energético do bagaço está apoiado em seus principais constituintes: lignina, celulose e hemicelulose (SANTOS, M. L. et al., 2011), contudo, a Tabela 1 apresenta além de seus teores de fibras lignocelulósicas; sua composição química.

Tabela 1 - Constituintes do bagaço de cana-de-açúcar recém moído.

Componentes do bagaço		Recém-moído em massa (%)	
Água		50	
Fibras lignocelulósicas		45	
		Tipo de fibra	Bagaço seco em massa(%)
		Lignina	20
		Celulose	41
		Hemicelulose	25
Sólidos solúveis		2-3	
Sólidos insolúveis		2-3	

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA et al. (1997); SANTOS, M. L. et al (2011).

Não se tem um padrão conhecido para quantificação da tonelada de cana-de-açúcar moída /bagaço gerado (com 50% de umidade), pois alguns autores dizem que esta relação pode ser 1 tonelada cana/250 kg bagaço (CORTEZ; MAGALHÃES; HAPPI, 1992) outros, 1/280 (MACEDO; LEAL; SILVA, 2004) e há ainda aqueles que o fixam como 1/260, para bagaço seco (BERTELLI, 2011).

Utiliza-se esta biomassa como matriz bioenergética por possuir alto poder calorífico; da ordem de 2220 kcal/kg (NASSAR; ASHOUR; WAHID, 1996), deve-se inferir que é uma fonte limpa e renovável e, seus maiores centros produtores (Sudeste e Cento-Oeste) são também, os que possuem maiores demandas energéticas. Outro fato importante, é que a bioeletricidade poderia complementar a hidroeletricidade, pois tais regiões geram grandes quantidades de bagaço, justamente nos meses mais secos do ano (CASTRO; BRANDÃO; DANTAS, 2009).

Além da bioeletricidade, o bagaço apresenta várias utilidades, entre elas estão a utilização na fabricação como partículas de compósitos em painéis de madeira (GHALEHNO; BHAYATKASHKOOL, 2011); boa alternativa na fabricação de placa de fibra de madeira de média densidade (MDF) sem mistura ou adicionando-se fibras de eucalipto (BELINI et al., 2011); substrato fermentativo para obtenção de goma xantana (BRANDÃO et al., 2008), ração para ruminantes (ANDRADE et al., 2004), o resíduo da queima do bagaço pode ser utilizado como fertilizante e substituinte da areia em concreto (SALES; LIMA, 2010), fabricação de papel (NOVO, 2011), obtenção de matéria-prima para indústria química e

farmacêutica: 2-furaldeído (MARTÍN et al., 2007), bioplásticos (PINTO et al., 2009) e biocombustíveis (CHENG; TIMILSINA, 2011).

2.3 O processo produtivo da cana-de-açúcar e seus subprodutos

A produção de açúcar e etanol utilizando a cana-de-açúcar ocorre em etapas que podem ser observadas pela Figura 3, podendo ser resumida (DANTAS FILHO, 2009; EMPRESA..., 2011; UNIÃO..., 2011) em:

Figura 3 - Esquema de uma usina de açúcar e álcool.



Fonte: (UNICA, 2011).

1 – Plantio da cana-de-açúcar: local onde ocorre o preparo do solo, plantio de mudas e adubação.

2 – Colheita: Feita após a maturação da cana. São retiradas as folhas e pontas para posterior corte e carregamento. No Brasil existem três tipos de colheita mais comuns:

- (1) semi-mecanizada: limpeza do canavial por queima, corte manual e carregamento mecanizado;
- (2) mecanizada: limpeza do canavial por queima, corte e carregamento mecanizados e;
- (3) com colheita de cana crua: limpeza, corte e carregamento mecanizados.

3 – Chegada da cana: Posteriormente à colheita, é feito o transporte até a usina, onde a cana será amostrada, lavada e preparada para seu destino (açúcar, álcool, calor ou energia).

4 – Moagem: Extração do caldo por moendas ou difusores para separação do bagaço.

No processo realizado por moendas a extração é feita por pressão mecanizada dos rolos da moenda sobre a cana. Já a extração por difusores, utiliza-se a lavagem da cana com a finalidade de remover ou diluir a sacarose absorvida pela fibra (EMPRESA..., 2011).

5 – Produção de açúcar: As etapas que circundam o tratamento do caldo para produção de açúcar são:

- tratamento preliminar, aerador e peneira para eliminação de impurezas;
- sulfitação, adição de ácido fosfórico e óxido de cálcio com o propósito de clarear o caldo, favorecer a floculação e decantação de materiais suspensos e reduzir os microrganismos contaminantes;
- decantação para obtenção de caldo clarificado e com menor teor de impurezas.

6 – Produção de etanol: É feita através da fermentação de leveduras, usualmente, *Saccharomyces cereviseae*.

Algumas usinas utilizam o mesmo processo para produção de açúcar, exceto a etapa de sulfitação, outras, pausterizam o caldo e há ainda, aquelas que não fazem nenhum tratamento (LEME, 2005).

7 – Armazenamento do etanol: armazenado em tanques com alta capacidade volumétrica até ser comercializado. Pertencem às usinas, mais de 90% dos locais para armazenamento no país. O consumo interno corresponde a aproximadamente, 80% da produção nacional de álcool.

8 – Bioeletricidade e bagaço: O bagaço é o resíduo resultante do processo de moagem. Seu transporte se dá através de esteiras das moendas até as caldeiras, sendo aí queimado, gerando calor para movimentação das moendas e bioenergia. Adicionalmente, pode ser utilizado na produção de combustível de segunda geração, e sua energia, comercializada a outros segmentos industriais.

9 – Rotina dos trabalhadores: local onde estes recebem, de acordo com a empresa, treinamentos e ginástica laboral para o exercício de suas funções.

2.4 Principais resíduos produzidos no processamento da cana-de-açúcar

Em concordância com a Norma Brasileira para resíduos - NBR 10.004, os resíduos gerados na produção de açúcar e álcool são definidos como sólidos, apresentando-se nos estados sólido, semi-sólido ou líquido. Quanto à categoria, classificam-se como advindos de atividades rurais e referentes à natureza; classe II A, ou seja, não inertes (ASSOCIAÇÃO. BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 10.004, 2004).

Na produção de açúcar e álcool são gerados além do bagaço, também os seguintes resíduos: melaço, vinhaça, torta de filtro, palha e cinzas.

Melaço: originado na produção do açúcar, no entanto, este é praticamente todo utilizado na obtenção do álcool (FEDERAÇÃO..., 2001).

Vinhaça: subproduto do processo de destilação do álcool, onde a cada 1L de álcool produzido são gerados de 10 a 18L deste resíduo altamente poluente, o qual possui temperatura elevada, pH ácido, quantidades significativas de nitrogênio, fósforo, potássio, cloretos, sulfatos e alto teor de potássio. É destinado, principalmente, à fertirrigação, combustão em caldeiras e fermentação anaeróbia (EMPRESA..., 2011; SILVA, GRIEBELER, BORGES, 2007).

Torta de filtro: é o resíduo (lodo) da decantação obtido a partir do tratamento do caldo e em algumas vezes, juntamente com bagaço (SANTOS, D. H et al., 2011). A cada tonelada de cana moída, tem-se 25 kg de torta de filtro. Pode ser utilizado na fabricação de ceras e como fertilizante (EMPRESA..., 2011).

Cinzas: formadas após a queima da palha (para o corte) e do bagaço de cana-de-açúcar. As queimas da palha e do bagaço liberam alta quantidade de material particulado, causando problemas respiratórios (EMPRESA..., 2011). As cinzas resultantes da queima para co-geração de energia são encaminhadas com a palha e torta de filtro para adubação do solo (FEDERAÇÃO..., 2001), enquanto que a palhada depositada sob o solo pode protegê-lo contra erosão (BODDEY et al., 1989).

As folhas verdes, secas e ponteiros originadas do corte da cana são chamadas de palha e usualmente são dispostas no solo, juntamente com a vinhaça, para adubação do mesmo (FEDERAÇÃO..., 2001).

2.5 Adubo de origem animal e cama de frango

O uso de materiais orgânicos, tais como os restos de cultura, resíduos industriais, estrume animal e a cama de frango vêm despertando cada vez mais interesse, pois podem ser utilizados no processo de compostagem e digestão anaeróbia para obtenção de um composto, o qual possui características de grande importância na obtenção de melhores produtividades devido ao aumento da fertilidade do solo. Estes resíduos melhoram as características físicas do solo tais como a aeração, retenção de umidade e a sua estrutura, além de conter altos teores de macro e micro nutrientes (AMARAL et al., 2004; TRANI et al., 2008).

Dentre os materiais orgânicos, o adubo de origem animal é um dos mais encontrados em diferentes regiões do Brasil. Esse material é produzido por diferentes espécies de animais, como bovinos, equinos, suínos e aves. A produção média diária de esterco desses animais é bem significativa. Um bovino pesando 453 kg produz 23,5 kg de esterco por dia, um equino com 385 kg produz 16,3 kg, um suíno com 72 kg produz 3,4 kg de esterco e um frango pesando 1,6 kg produz 100g de esterco + urina (TRANI et al, 2008).

O adubo animal não é um bom fornecedor de nutrientes às plantas em curto prazo, simplesmente porque os contém em baixas concentrações. Ressalte-se, porém, que a sua aplicação contínua por vários anos, contribui para a melhoria das características químicas do solo e aumento da produtividade das culturas. Todavia, seu uso na compostagem funciona como fonte de microorganismos e promove a redução do tempo de maturação do composto (SINGH; SHARMA, 2002). Os teores de nutrientes de um esterco variam, entre outros fatores, com a fase de decomposição do material e com a alimentação e manejo fornecidos ao animal (SANTOS, E. C. et al., 2000).

A cama de frango é composta, especialmente, por fezes, ovos quebrados, casca de amendoim, sabugo, arroz e capim. Geralmente, a quantidade diária produzida varia entre 1,6 a 1,8 Kg/ave (SANTOS, E. C. et al., 2000). Utilizada na digestão anaeróbia, a cama de frango fornece microrganismos que na ausência de oxigênio, convertem a matéria orgânica a dióxido de carbono e metano, o qual pode ser usado como biogás. O líquido resultante da anaerobiose é rico em nitrogênio, fósforo entre outros micronutrientes, podendo ser utilizado como fertilizante no cultivo de culturas vegetais (SINGH; REYNOLDS; DAS, 2011). Todavia, a presença

de vetores (*Escherichia coli*, por exemplo) se constitui em um grande problema de saúde ambiental e pública. Assim, a digestão anaeróbia e compostagem são estudos que permitem o tratamento e redução de: riscos sanitários, geração destes resíduos e, por conseguinte, impacto ambiental (AMARAL et al., 2008).

2.6 O processo de compostagem

Compostagem é o processo biológico de decomposição da matéria orgânica de resíduos biodegradáveis em um produto; o composto orgânico, que seja estável e sanitizado, podendo desta maneira ser aplicado ao solo para melhorar suas características físico-químicas (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000; ZHANG et al., 2012).

Com o decorrer da compostagem moléculas complexas como proteínas, lignina, celulose e hemicelulose são degradadas por microrganismos às estruturas com menor complexidade: carboidratos, fenóis e aminoácidos. Neste processo, estas substâncias podem ser utilizadas pelos microrganismos como fonte de energia, ou serem precursoras para a formação de substâncias húmicas (KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2011).

De acordo com KIEHL (2002), o processo de compostagem é constituído por três etapas fitotóxica, bioestabilização e maturação, respectivamente, como descrito a seguir:

- ✓ Sob condições adequadas, os microrganismos rapidamente proliferam (bactérias e fungos, principalmente) e provocam oxidação da matéria orgânica, obtendo-se moléculas de baixa massa molar (álcoois e ácidos acético) e toxinas de curta duração, às quais são geradas pelo metabolismo de microrganismos presentes no substrato orgânico, que são responsáveis pelo aumento da fitotoxicidade do material.

- ✓ A etapa de bioestabilização é iniciada, aproximadamente, após 20 dias do início do processo, ocorrendo o começo do desaparecimento de compostos orgânicos fitotóxicos. Cerca de 60 dias há redução da quantidade de compostos orgânicos lábeis e da atividade microbiológica, nesta fase o composto deixa de ser danoso às raízes e sementes das plantas, contudo não apresenta as características ideais para ser aplicado ao solo. Após este período, a matéria orgânica se apresenta mais estável.

- ✓ Durante a bioestabilização, dá-se o início do processo de humificação,

o qual é acompanhado pela mineralização de determinados componentes da matéria orgânica. A mineralização ocorre em menor intensidade, visto que a matéria orgânica se encontra já bioestabilizada. Na humificação, moléculas de várias classes de compostos orgânicos reagem e se condensam entre si iniciando o processo de formação de substâncias húmicas.

No processo de compostagem é possível denotar algumas mudanças na fração lignocelulósica, já que quantidades de lignina, celulose e hemicelulose decrescem. No entanto, a lignina sofre maior degradação no primeiro estágio de compostagem (termofílica) e permanece quase que constante durante o estágio da fase ativa e de maturação, pois os microrganismos responsáveis por tal processo necessitam de fontes diferentes de carbono do que aquela proveniente da lignina (HARPER; LYNCH, 1981; SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 1999). Enquanto que celulose e hemicelulose podem ser muito degradadas durante todo o processo, mas principalmente entre 30 e 60 dias, quando as atividades máximas das enzimas dos microrganismos como: *celulase*, *xilanase* e *protease* são alcançadas (BOOPATHY; BEARY; TEMPLET, 2001; GOYAL; DHELL; KAPOOR, 2005; SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 1999).

Os parâmetros que influenciam a compostagem são:

- **aeração**: é fundamental por ser um processo aeróbio há a necessidade de fornecimento de oxigênio a fim de se manter a atividade microbiológica para oxidação da matéria orgânica. Desta forma, tal parâmetro é de fundamental importância para a eficiência da compostagem (FERNANDES; SILVA, 1999);

- **umidade**: dependente da porosidade e granulometria dos resíduos. Umidade acima de 65% contribui para anaerobiose, já que os espaços vazios do meio se tornam ocupados por água, o que impede a passagem de oxigênio sobre o substrato a ser compostado (KIEHL, 2002; FERNANDES; SILVA, 1999). Teores abaixo de 40% diminuem a atividade microbiana (BIDONE, 2001), enquanto valores ideais estão entre 50-60% (FERNANDES; SILVA, 1999);

- **temperatura**: parâmetro importante para se avaliar a eficiência do processo. Relacionada à umidade (temperaturas elevadas indicam baixa umidade e menores temperaturas, umidade elevada), microrganismos, aeração (o metabolismo dos microrganismos é exotérmico) e granulometria (materiais com maior superfície de contato distribuem melhor a temperatura e perdem menos calor). Os organismos existentes na compostagem necessitam de um intervalo de temperatura ótimo para

seu crescimento e atividade, estando entre 25-40°C e 50-55°C para as fases mesófila e termófila, respectivamente. Apesar de a fase termofílica ser mais rápida que a mesofílica, valores de temperatura na faixa de 40°C a 60°C (valor ideal é de 55°C) são ideais para a decomposição da matéria orgânica, além de eliminar patógenos, fazendo com que o composto seja sanitizado (BIDONE, 2001; KIEHL, 2002);

- **relação carbono/nitrogênio (C/N):** o acompanhamento desta relação auxilia no acompanhamento do processo, indicando se o composto está bioestabilizado (18/1) ou humificado (10/1). A relação C/N considerada ótima para os microrganismos está entre 25/1 e 35/1. A obtenção de composto com relação C/N muito altas ou baixas é prejudicial às plantas (KIEHL, 2002);

- **pH:** o qual no início da decomposição há a liberação ácidos orgânicos (ácido acético), acidificando o meio, após este período o pH se eleva devido ao nitrogênio amoniacal, seguido por uma leve diminuição decorrente da passagem deste para a forma nitrato (KIEHL, 2002).

As características acima mencionadas devem ser seguidas com a finalidade de se obter um composto maturado, pois a adição ao solo de composto imaturo causa danos ao crescimento das culturas devido a disponibilidade de nitrogênio e à liberação de metabólitos tóxicos (GARCÍA; HERNÁNDEZ; COSTA, 1991).

São inúmeras as vantagens da compostagem, incluindo-se as seguintes (JAHNEL, 1997; KIEHL, 2002; PEREIRA NETO, 1996):

- Reciclagem de resíduos orgânicos;
- Eliminação ou diminuição da poluição associada com os resíduos sólidos (municipais, industriais, rurais e etc...);
- Decréscimo de doenças relacionadas à inadequada disposição destes resíduos;
- Utilização como fertilizante orgânico, desde que o composto obtido seja estabilizado e bacteriologicamente seguro;
- Melhoria da qualidade do solo, evitando-se a erosão. A matéria orgânica se liga às partículas do solo, formando grânulos que propiciam a retenção de água;
- Imobilização de metais potencialmente tóxicos (Cádmio e Chumbo) pela matéria orgânica, impedindo variações bruscas de pH no solo;

- Ao auxiliar na fertilidade do solo, haverá um crescimento na produtividade agrícola o que deveria baratear os alimentos e assim, diminuir o problema da desigualdade alimentar (fome) no Brasil.

Com o propósito de se auxiliar a solução da problemática da disposição de resíduos, encontram-se na literatura estudos utilizando bagaço de cana-de-açúcar no processo de compostagem (BERNABÉ et al., 2011; JAYASINGHE et al., 2010; MONSON; MURUGAPPAN, 2010; WONGWILAIWALIN et al., 2010).

2.7 O processo de biodigestão anaeróbia

O processo de biodigestão anaeróbia consiste na decomposição de resíduos orgânicos na ausência de oxigênio, onde há interação entre diferentes microrganismos que promovem a transformação de compostos orgânicos complexos em moléculas de menor massa molar, como: CO_2 , CH_4 e NH_3 , principalmente (FORESTI et al., 2009).

Segundo CARON et al (2009) a digestão anaeróbia ocorre em diferentes estágios de interação entre substrato e microrganismos, os quais podem ser resumidos em quatro etapas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese.

A reação mais lenta de todo o processo é a de hidrólise, sendo, portanto, o fator limitante na digestão anaeróbia de resíduos sólidos. As bactérias hidrolíticas fermentam os compostos orgânicos mais complexos como as proteínas, lipídios e carboidratos, convertendo-os em compostos mais simples, tais como, açúcares, aminoácidos e peptídeos. Na acidogênese os compostos obtidos a partir da hidrólise são transformados em H_2 , CO_2 e álcool, enquanto na acetogênese os ácidos voláteis e os álcoois são metabolizados, gerando acetato e H_2 . Por fim, a metanogênese é caracterizada pela produção de CH_4 , a partir de ácido acético e H_2 .

Ainda, de acordo com os mesmos autores (CARON et al., 2009) para que o processo anaeróbio seja eficiente, este deve atender espécies bacterianas diversas e o parâmetro temperatura. Dependendo da temperatura onde se encontrar, a biometanação pode ser chamada de termofílica ($45\text{-}60^\circ\text{C}$); mesofílica ($20\text{-}45^\circ\text{C}$) ou psicrofílica (abaixo de 20°C).

O processo de bioestabilização anaeróbia é regulado por vários fatores, dentre eles: teor de sólidos totais ($40\text{-}60\%$); umidade ($40\text{-}70\%$); temperatura

mesofílica (30-35°C); pH (6,8-7,2) e nutrientes. (LEITE; LOPES; PRASAD, 2002; NGUYEN; KURUPARAN; VISVANATHAN, 2007; QU et al., 2008; SCHALCH, 1984):

A concentração de nutrientes é o fator mais importante para o processo de biodigestão, sendo que teores acima do limite estabelecido podem causar efeitos tóxicos ou inibitórios e, valores inferiores limitam o crescimento dos microrganismos.

A literatura (BURKE, 2001) afirma que a digestão anaeróbia propicia vários benefícios (seguindo-se parâmetros adequados), dentre os quais são destacados:

- produção de biogás;
- aplicação como biofertilizante;
- odores da decomposição da matéria orgânica são reduzidos ou eliminados;
- redução de insetos na massa a ser degradada, evitando-se transmissões de doenças;
- decréscimo na liberação de gases poluentes e;
- utilização do líquido resultante para fertirrigação.

Contudo, dependendo do resíduo originário e das condições de operação, a fração líquida poderá conter contaminantes (LIMA, 2008).

O processo anaeróbio, assim como o aeróbio são muito relevantes pelo seu destino final (biocomposto, biofertilizante e biogás) e gerenciamento sustentável de resíduos sólidos.

Estudos térmicos de compostos provenientes da digestão anaeróbia mostraram que abaixo de 350°C a perda de massa pode ser relacionada à degradação de carboidratos, desidratação de estruturas alifáticas e descarboxilação de grupos carboxílicos, enquanto em altas temperaturas ocorre a quebra de estruturas aromáticas (KLAMMER et al., 2008) como a lignina. Em regiões acima de 400°C, associa-se a presença de compostos complexos que liberam uma significativa quantidade de energia no DSC. Componentes da lignina são reportados com picos exotérmicos em torno de 476°C. (XU et al., 2006).

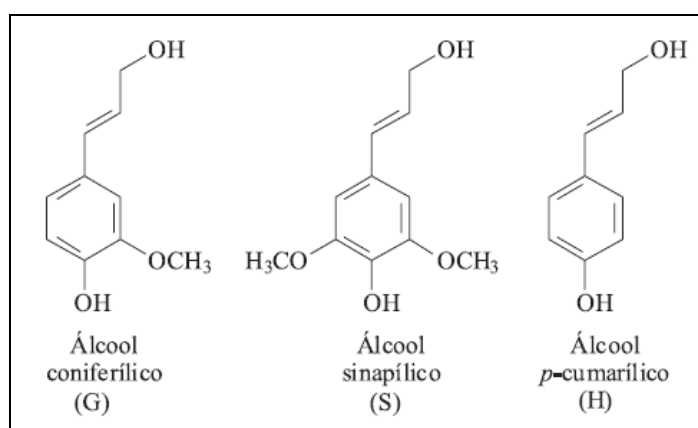
2.8 Lignina

A lignina é o segundo componente mais importante da parede celular de plantas vascularizadas. Caracteriza-se por ser uma macromolécula amorfa e complexa, compreendendo 1/3 da biomassa vegetal terrestre (DONALDSON, 2001), responsável pelo transporte de água, nutrientes e metabólitos, atuando também,

como substância cimentante entre as células, o que lhe confere rigidez, resistência mecânica e resistência ao ataque de microrganismos (SALIBA et al., 2001).

Sua constituição em plantas não é relativamente uniforme em relação às estruturas químicas, já que a lignina é classificada a partir da quantidade de monômeros guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H), os quais são derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, respectivamente. (Figura 4) (PAIVA; FROLLINI, 1999; BARBOSA et al., 2008).

Figura 4 - Álcoois precursores das unidades fenilpropanóides: guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (H).



Fonte: Barbosa et al. (2008).

É válido ressaltar que a estrutura de lignina é diferente de uma espécie para outra e ainda, dentro da mesma espécie, em partes distintas do vegetal (SALIBA et al., 2001). Desta forma, as ligninas são diferenciadas de acordo com a quantidade relativa de unidades fenilpropanóides, classificando-se como, H-G-S, G-S e G (PILÓ-VELOSO et al., 1993). Ligninas, geralmente são: G-S em *Eucalyptus grandis*, G em coníferas e H-G-S em bagaço de cana-de-açúcar (BARBOSA et al., 2008; BOERJAN; RALPH; BAUCHE, 2003; SUN et al., 2003).

Os métodos para isolamento de lignina descritos por SALIBA et al (2001) envolvem a hidrólise; processo Klason; processo organossolve; processo ácido tioglicólico; sulfítica e Kraft; enzimaticamente e lignina de madeira moída.

De acordo com os autores mencionados acima, a metodologia mais utilizada é a lignina de madeira moída, pois é obtida a lignina sem grandes modificações estruturais, ou protolignina. Neste processo é utilizada a mistura dioxano/água (9:1) ou dioxano/HCl (ABREU; OERTEL, 1999; FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003).

Com a finalidade de se analisar lignina e seus derivados, encontram-se na literatura técnicas como espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), análise térmica e pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (BARBOSA et al., 2008; BERNABÉ et al., 2012; BODÎRLĂU; TEACĂ; SPIRIDON, 2009; LEARY; NEWMAN 1992; MEIER; FAIX, 1992).

Dentre as diversas aplicações da lignina, podem ser citadas:

- Indústria: obtenção de ácido acético, vanilina, adesivos para painéis de madeira, seqüestro de metais em solução *in vivo* e, substituição da resina fenol-formaldeído, que é um derivado do petróleo, diminuindo os custos e impacto ambiental (PAIVA; FROLLINI, 2009; SAHA, 2004). Ligninas resultantes do processo Kraft podem ser utilizadas como dispersantes, emulsificantes, resinas de troca iônica e, aditivo ao concreto (DIZHBITE et al., 1999; STEWART, 2010).

- Medicina: as aplicações de complexos carboidratados de lignina se mostram viáveis no combate a alguns vírus (HIV, influenza e HSV; herpes), tumores, bactérias e parasitas (SAKAGAMI et al., 2010).

Desta maneira, é notória a importância da lignina não somente para o ramo industrial, como também, para meio ambiente e medicina.

2.9 Celulose e hemicelulose

Celulose é um polímero natural, linear que consiste em unidades de *D*-glicose ($C_6H_5O_{11}$) unidas por ligações 1,4 $-\beta$ -*D*-glicose, possuindo características amorfas e cristalinas, onde esta se sobressai àquela (FROMM et al., 2003).

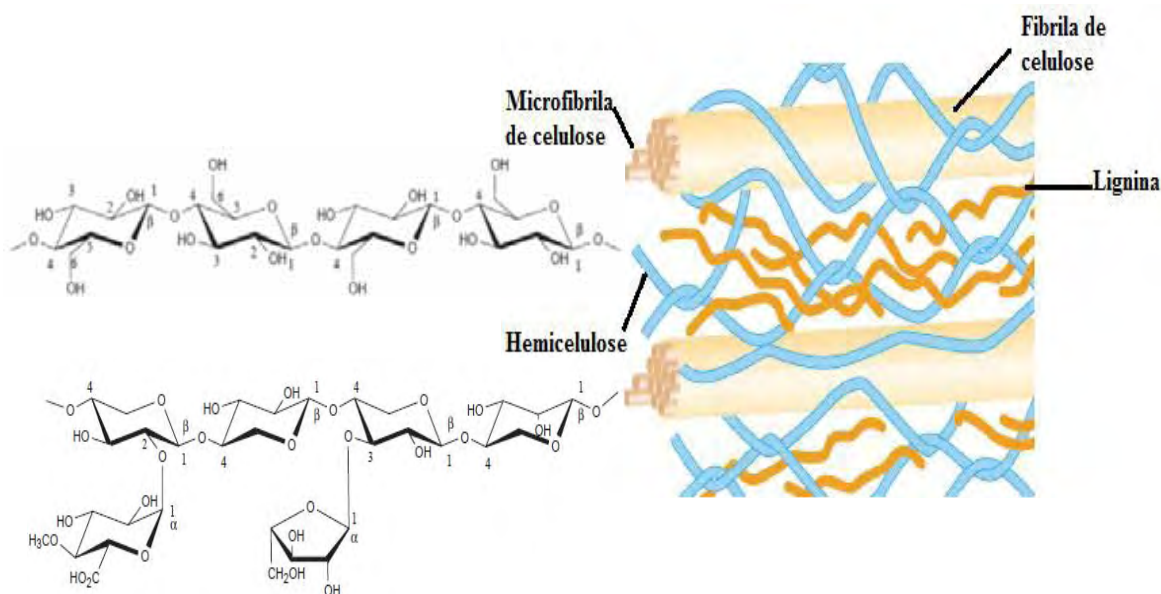
Responsável por manter a estrutura de plantas e apresentando-se juntamente com hemicelulose e lignina, a celulose é o principal constituinte destes organismos (35-50%), seguido por hemicelulose (20-35%) e lignina (10-25%), respectivamente. (O'SULIVAN, 1997; SAHA, 2004). Entretanto, a celulose é também produzida por alguns tipos de bactérias, fungos e algas (FIBERWORLD CLASSROON, 2006; O'SULIVAN, 1997).

A hemicelulose é um polímero heterogêneo formado por pentoses (arabinose e xilose) e hexoses (manose, galactose e glicose), caracterizando-se por ser amorfa e funcionar como matriz agregante entre as microfibrilas de celulose (JOHN;

THOMAS 2008; SAHA, 2004). Pode-se considerar que as fibrilas de celulose são mantidas juntas por uma matriz de celulose e hemicelulose (JAYARMAN, 2003).

Segundo John; Thomas (2008), a parede celular de uma fibra é diferenciada entre a primária, onde esta é revestida pela parede secundária à qual possui três camadas. Na camada mediana são encontradas as microfibrilas celulósicas com espessuras entre 10 a 30 nm e cadeias com 30-100 moléculas de celulose. As regiões hidrofóbicas da lignina agem como ligantes entre celulose e hemicelulose, conferindo rigidez à fibra (Figura 5).

Figura 5 - Representação esquemática da parede celular secundária com arranjos de fibrilas, microfibrilas e disposição de lignina, celulose e hemicelulose.



Fonte: Adaptado de Boudet et al. (2003); Laine, (2005).

Klock et al (2005) afirmam que as metodologias de isolamento de celulose mais importantes são:

- separação de lignina residual e hemiceluloses da holocelulose (produto obtido após deslignificação), utilizando-se NaOH;
- isolamento direto da celulose da madeira e purificação da mesma, sendo as extrações feitas sob nitrogênio e com KOH, devendo-se efetuar o procedimento repetidas vezes para purificação da celulose;

- determinação da quantidade de celulose por hidrólise e subsequente determinação do conteúdo de açúcares remanescentes. Inicia-se a hidrólise do material com ácidos concentrados, geralmente H_2SO_4 72% e posteriores diluições.

Estudos relatam técnicas como, FTIR, análise térmica, cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas, ressonância magnética nuclear de hidrogênio, microscopia eletrônica de varredura e de força atômica e pirólise, como auxiliares na identificação de celulose e seus correlatos (BERNABÉ et al., 2011; 2012; HOSOYA; KAWAMOTO; SAKA, 2007; O'SULLIVAN, 2007; YANG, B. et al., 2009).

Na revisão relatada por John; Thomas (2008), materiais celulósicos podem produzir além de papel, ácido acético, PHB (poli *b*-hidroxibutirato) que é um termoplástico biodegradável; serem aplicados a nanocompósitos e compósitos, os quais possuem boas propriedades mecânicas e são aplicados a tecidos; componentes de automóveis, painéis de madeira e substituinte de amianto em produtos que contém cimento. Subprodutos purificados provenientes de celulose e hemicelulose podem ser aplicados às indústrias de açúcar e álcool (etanol e biodiesel), tintas, alimentícia e médica, nesta área como antibactericida e tecido artificial (MELLO et al., 2001; RECOUVREUX et al., 2001).

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve os seguintes objetivos:

- ✓ Acompanhar os processos de compostagem e biodigestão anaeróbia do bagaço de cana-de-açúcar por meio de parâmetros, tais como: pH, temperatura, umidade, análise elementar, determinação de metais e DQO;
- ✓ Estudar o comportamento térmico (TG/DTG/DTA e DSC) dos compostos lignocelulósicos ao longo do processo aeróbio e anaeróbio, juntamente com espectroscopia de absorção no infravermelho;
- ✓ Extrair materiais lignocelulósicos (lignina, celulose e hemicelulose) de amostras em diferentes períodos da digestão anaeróbia e aeróbia e, caracterizá-los por meio de técnicas termoanalíticas (TG/DTG e DSC) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- ✓ Observar a tendência à humificação nas amostras de compostagem e biodigestão anaeróbia e caracterizá-las utilizando TG/DTA, análise elementar e espectrometria de absorção na região do ultravioleta.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção da composteira

Todo o procedimento para obtenção da composteira de bagaço de cana-de-açúcar foi feito no Horto de Plantas Medicinais e Tóxicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, situado no Campus da UNESP de Araraquara.

Anteriormente à montagem da composteira a quantidade de 100 kg de bagaço foi disposta por um período de dois dias em estufa climatizada (plantas) para secagem, pois este material se apresentava muito úmido (53%); assim, efetivamente, utilizaram-se 46-50 kg de bagaço para obtenção da composteira. Em uma segunda etapa, no intuito de se obter fonte de microrganismos e nitrogênio, respectivamente, misturaram-se cerca de 20 kg de cama de frango com 2,5 kg de uréia e a estes, foram adicionados 40-50L de água (Figura 6-A). Filtrou-se tal solução, obtendo-se um líquido que foi denominado: extrato aquoso (Figura 6-B), o qual foi colocado sob as camadas de bagaço.

Figura 6 - (A) Preparo da solução de adubo, uréia e água e (B) obtenção do extrato aquoso.



O local onde foi montada a composteira era de alvenaria, com cobertura e aeração adequadas, apresentando as seguintes dimensões: 2 metros de comprimento por 1,5 metros de altura e 1 metro de largura, como pode ser observado por meio da Figura 7. A sequência de procedimentos na obtenção da composteira pode ser verificada na Figura 8.

O resíduo de cana-de-açúcar seco (46-50 Kg) a ser compostado foi depositado no compartimento, descrito na Figura 7 - A, em camadas, de modo que fosse intercalada uma camada de bagaço de cana-de açúcar e uma camada de extrato aquoso, finalizando-se com bagaço (Figura 8 A-C).

Figura 7 - (A) Uma das divisões do local para montagem da composteira e (B) uma vista ampla de suas medidas.

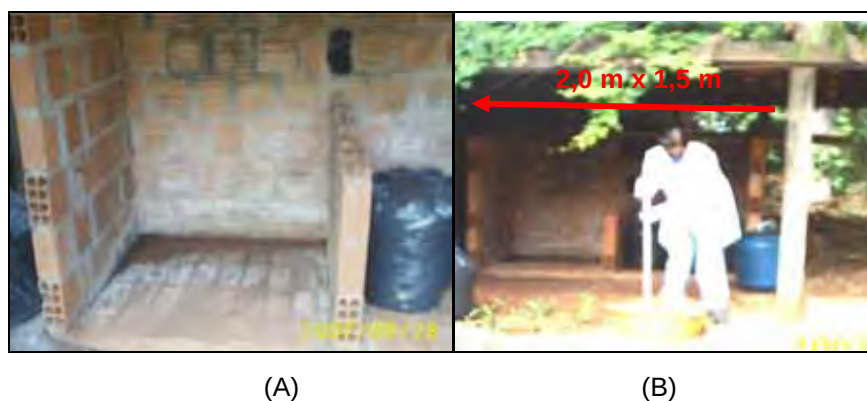


Figura 8 - (A) Início da montagem da composteira; (B) bagaço com extrato de cama de frango (cama de frango+ uréia + água) e (C) composteira formada por camadas.

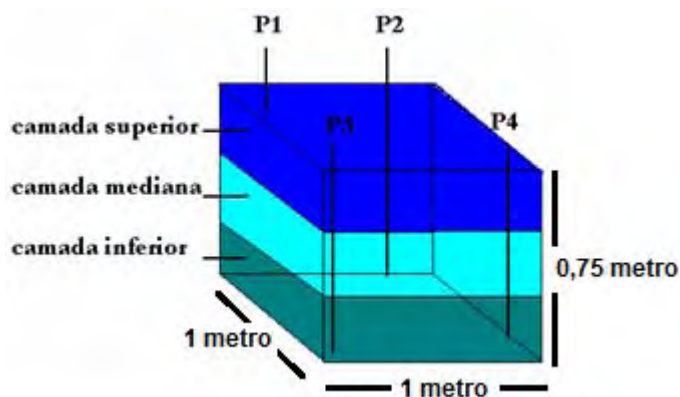


Após a montagem da composteira, o revolvimento foi realizado 1 vez por semana.

A amostragem foi feita a partir de quatro a cinco pontos com profundidades diferentes (Figura 9), compondo, após dois quarteamentos (Figura 10) 500 g, aproximadamente, do composto recolhido (0; 7; 45; 60; 90; 120; 272; 363 (1 ano) e 413 dias (1 ano e 2 meses). Colocou-se este material em um saco plástico bem vedado para posterior secagem em estufa por 24 horas a 105°C (ASTM E 1756,

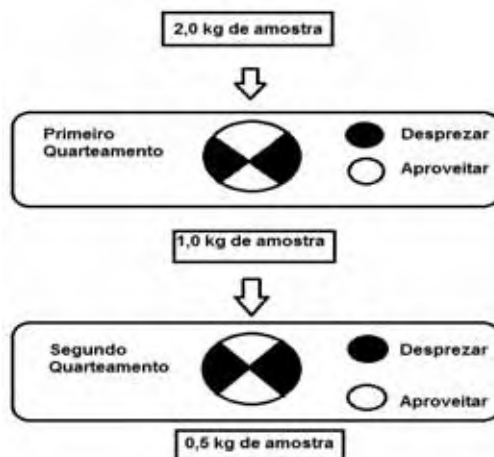
1995). Depois de secas, as amostras foram trituradas em almofariz e transferidas em peneiras com malha de 20 mesh e, por fim, acondicionadas em frascos para posteriores extrações e análises.

Figura 9 – Diagrama de camadas, pontos (P1; P2 e P3) e dimensões para coleta de amostras e monitoramento de parâmetros (pH e umidade) da composteira.



Fonte: Adaptado de Bernabé (2008, p. 55)

Figura 10 - Esquema de quarteamento para obtenção de amostra representativa.



Fonte: Adaptado de Gomes *apud* Almeida, S. (2008, p. 53)

4.2 Obtenção do biodigestor anaeróbio

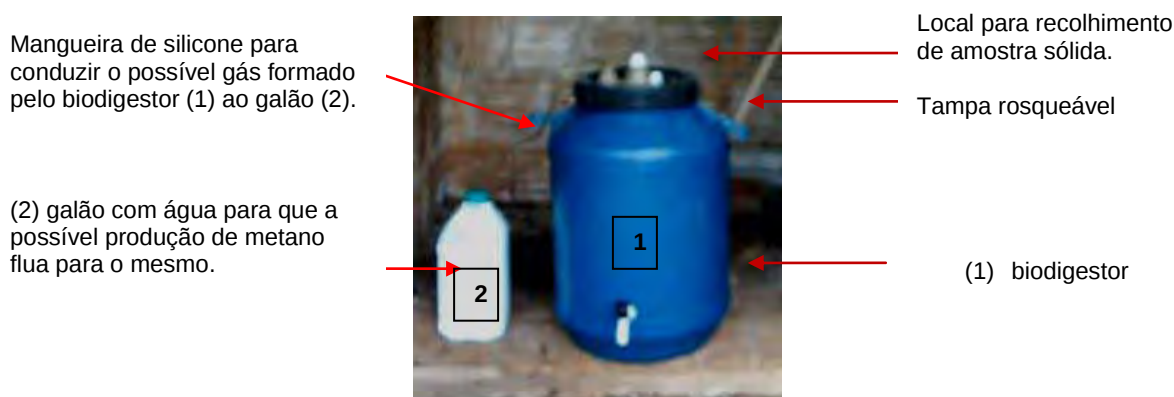
O biodigestor foi montado no Horto de Plantas Medicinais e Tóxicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, situado no Campus da UNESP de Araraquara.

GOMES, L. P. *Estudo da caracterização física e da biodegradabilidade dos resíduos sólidos urbanos em aterros sanitários*. 1989. 180 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

ALMEIDA, S. *Estudo térmico e caracterização química de amostras de resíduos sólidos e de aterro sanitário*. 2007. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

A partir da composteira montada, retirou-se aproximadamente 5 kg de amostra, sendo esta colocada dentro de um biodigestor com capacidade nominal de 50L (Figura 11). Adicionou-se 15 L de extrato aquoso (cama de frango + água + uréia), o mesmo utilizado para a composteira; e água até o preenchimento do biodigestor.

Figura 11 - Esquema do biodigestor anaeróbio utilizado.



A periodicidade da coleta, armazenamento, secagem e procedimentos para obtenção das amostras de biodigestor foram feitas nas mesmas condições para a compostagem, exceto no quarteamento, já que foi utilizada massa inicial próxima a 200 g.

4.3 Extração de Lignina, Celulose e Hemicelulose

Com a finalidade de se extrair lignina, hemicelulose e celulose das amostras de bagaço de cana-de-açúcar e advindas do processo aeróbio e anaeróbio, foram utilizados duas extrações preliminares: aquosa (para remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas solúveis em água) e lipídica.

Na extração aquosa adicionou-se 5 g das amostras e 400 mL de água destilada a um béquer de 1000 mL, mantendo-se sob agitação mecânica por 4 horas. A mistura foi filtrada e submetida novamente à agitação com 400 ml de água destilada por 2 horas. Filtrou-se esta solução, separando-se o resíduo sólido, o qual foi seco em estufa por 4 horas à 105°C e conduzido à extração de lipídios totais.

Para remoção de lipídios totais, nas amostras iniciais de compostagem, utilizou-se a extração com clorofórmio/metanol, no entanto, devido ao negativo impacto

ambiental e danos à saúde, fez-se necessário a mudança destes reagentes por outro menos prejudicial, mantendo-se a mesma eficácia de extração lipídica (Apêndice B). Desta maneira, para todos os resíduos provenientes da digestão anaeróbia e os restantes da compostagem foram feitas extrações com éter de petróleo p.a.

4.3.1 Extração de lipídios com clorofórmio/metanol (adaptado de SUKHIJA; PALMIQUIST, 1988)

Ao resíduo sólido seco colocado em frasco de 500 mL Schott, adicionou-se 100 mL de clorofórmio e 50 mL de metanol (seguindo proporção 2:1 clorofórmio/metanol). A solução foi homogeneizada com um bastão de vidro e aquecida em estufa a 60°C por 4 horas e em seguida filtrada. O soluto resultante foi seco por 4 horas à 105°C em estufa.

4.3.2 Extração de lipídios com éter de petróleo p.a (baseado em LUQUE-GARCÍA; LUQUE DE CASTRO, 2004)

O resíduo sólido obtido por meio da extração aquosa foi colocado em frasco de 500 mL Schott, juntamente com uma quantidade de éter de petróleo p.a, suficiente para cobrir totalmente a amostra, a qual na maioria dos casos foi de no máximo 100 mL. A mistura foi homogeneizada com auxílio de um bastão de vidro, o frasco fechado e levado ao ultrassom por 15 minutos. Logo após, a solução foi filtrada em papel de filtro qualitativo, separando-se a parte sólida. A filtração foi repetida até que a coloração da solução estivesse límpida, geralmente, mais duas repetições foram necessárias; totalizando 45 minutos no ultrassom. O resíduo resultante foi seco em estufa por 4 horas à 105°C para posterior extração de lignina.

4.3.3 Extração de lignina, hemicelulose e celulose (adaptado de FUKUSHIMA: HATFIELD, 2001)

O resíduo sólido que foi tratado previamente com as extrações aquosa e lipídica foi colocado em um balão de fundo redondo (500 mL) com 10 mL de HCl 2M e 90 mL de dioxano (9:1). Deixou-se esta mistura em refluxo durante 40 minutos e esperou-se que esta esfriasse e em seguida, filtrou-se a solução em papel de filtro qualitativo. O sólido resultante foi colocado em estufa a 105°C por 4 horas, sendo

após resfriamento, macerado em almofariz e separado para análises de hemicelulose e celulose.

Ao filtrado adicionou-se cerca 2,0 g de bicarbonato de sódio para neutralização do ácido clorídrico. A solução foi homogeneizada com bastão de vidro e novamente submetida à filtração em papel de filtro (quantitativo) Whatman 42 para eliminação de partículas finas e então, submeteu-se o extrato ao evaporador rotativo a 55°C até reduzir o volume para 10 mL. A este, foram transferidos 400 mL de água destilada e aproximadamente 1,0 g de sulfato de sódio anidro. A solução foi aquecida para haver maior agregação das moléculas de lignina e, centrifugada para separação do precipitado (lignina).

A fim de se eliminar excesso de sulfato de sódio, o qual contribui para altos valores de resíduos em análises termogravimétricas, fez-se o procedimento de purificação destas ligninas. Água deionizada foi adicionada ao precipitado e este, levado à centrifugação (ciclo de 10 minutos e 600 r. p. m), onde se separou a parte sólida. Na fração líquida foi feito teste qualitativo com cloreto de bário (p.a), onde a formação de sulfato de bário confere ao líquido, antes incolor, coloração “esbranquiçada”, concordante com a presença de excesso de sulfato de sódio. Desta forma, fez-se o procedimento de centrifugação do precipitado até que a solução fosse incolor. O resíduo foi levado à estufa por 4 horas a 105°C e após secagem, macerado em almofariz.

4.4 Extração de substâncias húmicas

A extração de substâncias húmicas foi feita com NaOH 0,1M e razão solo/extrator de 1:10 (*m/v*), sob agitação e atmosfera inerte (CLAPP, HAYES; SWIFT, 1993; ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000).

10 gramas de amostra seca (biodigestor e composteira) foram adicionadas a 100 mL de NaOH (0,1 M) e deixadas sob agitação mecânica por 4 horas. Após este período, deixou-se em repouso a solução (*overnight*) para separação do sobrenadante que é o extrato húmico. O extrato foi concentrado em evaporador rotativo a 55°C até aproximadamente 10 mL e em seguida, transferido para placa de Petri e seco em estufa a 50°C e posteriormente, macerado.

4.5 Medidas de temperatura da composteira

O monitoramento de temperatura da composteira foi realizado com termômetro Incoterm com 30 cm de comprimento, em três pontos distintos e em profundidades diferentes (Figura 9). Após introdução do termômetro foram aguardados cerca de 5 minutos para efetuar a leitura. Entre uma e outra medida aguardou-se que a temperatura retornasse a do ambiente e iniciava-se nova medição.

4.6 Medidas *in situ* de pH em composteira e biodigestor

As medidas de pH foram feitas com o material recém coletado com aproximadamente 100g de composto. Fizeram-se medidas em três a quatro pontos e em profundidades diferentes (Figura – 9) da composteira e do biodigestor.

As amostras foram transferidas para um béquer de 1 L, adicionou-se 200 mL de água destilada, homogeneizou-se a mistura com auxílio de uma espátula de metal e mediu-se o pH com papel indicador MERCK (0-14). Desconsiderou-se o uso do método potenciométrico, devido à praticidade do uso do papel indicador, já que as medidas de pH eram feitas *in situ*.

4.7 Teor de umidade para composteira e biodigestor anaeróbio

No laboratório, as amostras foram colocadas em cadinhos de porcelana previamente tarados (2 repetições), pesadas para se obter a massa úmida (M_u) do material e levadas à mufla, à temperatura de 105° C, por 40 minutos. A seguir foram colocados em dessecador e pesadas novamente em balança com precisão 0,0001g, obtendo-se a massa seca (M_s). O cálculo de umidade foi feito pela seguinte expressão (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS E 1756, 1995; GORGATI; LUCAS JÚNIOR, 1999).

$$U = \frac{(M_u - M_s)}{M_u} \cdot 100$$

U = teor de umidade da amostra, em %

M_u = massa úmida da amostra, em g

M_s = massa seca da amostra, em g

4.8 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A metodologia descrita a seguir foi adaptada do Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION 5220 D, 2005) e utilizada para as amostras de bagaço, cama de frango, compostagem e biodigestão anaeróbia.

Pesou-se 1g de cada amostra (resultante do quarteamento, peneiramento e secagem por 24 horas, a 105 °C) tanto para o biodigestor quanto para compostagem, e adicionaram-se 20 mL de H₂SO₄ concentrado e 5 mL de H₂O destilada. Aguardou-se o resfriamento das soluções para transferência em balão volumétrico de 250 mL e adição de água destilada.

O branco foi preparado nas mesmas condições mencionadas acima.

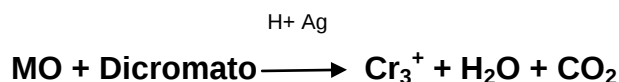
As soluções foram filtradas em funis de vidro e 2,5 mL de cada filtrado foi misturado a 1,5 mL do reagente 1 e 3,5 mL do reagente 2.

Reagente 1: ácido sulfúrico, dicromato de potássio e sulfato mercúrico.

Reagente 2: ácido sulfúrico e sulfato de prata.

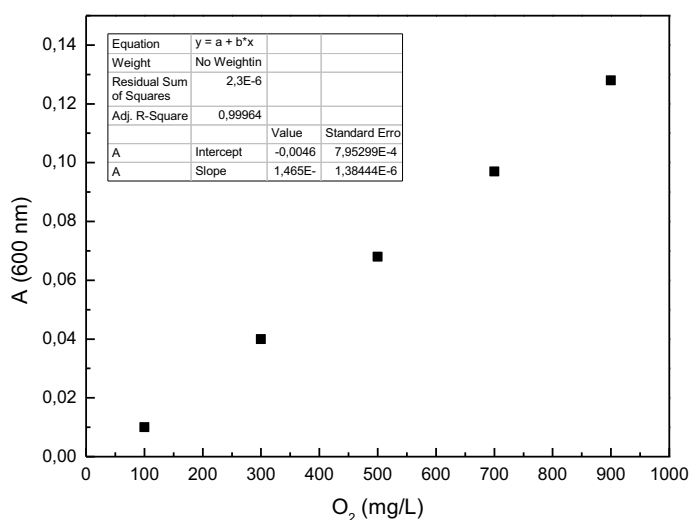
As soluções resultantes foram levadas para um bloco digestor à 150 °C por 2 horas. Após 1 hora, tempo necessário para que as soluções atingissem a temperatura ambiente, foram medidas as absorbâncias no equipamento Espectrofotômetro Termo Reator Biotec - 220 V - empregando $\lambda_{\text{máximo}} = 600 \text{ nm}$.

A DQO mede o consumo de oxigênio ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica e inorgânica, cuja equação química simplificada pode ser escrita (ALMEIDA, S., 2007).



Curva de calibração

A fim de se obter a curva de calibração para cálculos de DQO (Figura 12), preparou-se quatro soluções padrões de biftalato de potássio com concentrações de oxigênio necessário para oxidar a matéria orgânica entre 100 a 900 mg.L⁻¹. Em seguida essas soluções foram submetidas aos mesmos procedimentos para determinação de DQO realizados para as amostras de biodigestor e compostagem.

Figura 12 – Curva de calibração para determinação de DQO

4.9 Análise Elementar

A análise elementar foi utilizada nas amostras de bagaço, cama de frango, compostagem, biodigestor e substâncias húmicas extraídas desses dois processos.

Fizeram-se análises elementares de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre utilizando os equipamentos da CE Instruments modelo EA110 CHNS-O e modelo EAGER 200.

As equações para cálculo das razões atômicas foram:

$$C/N = (C\%/12) * (14/N\%)$$

$$C/H = (C\%/12) * (1/H\%)$$

4.10 Determinação de metais por espectrometria de absorção atômica

Anteriormente à determinação de metais, fez-se necessário o preparo (digestão) das amostras de bagaço, cama de frango, compostagem e biodigestor (ALMEIDA, S., 2007).

Foram utilizadas massas entre 1g e 2g, às quais foram transferidas a tubos de vidro (tubo digestor) com 10 mL de HNO₃ concentrado e, colocadas em bloco digestor da Sarge Aparelhos Científicos Ltda.

Aqueceram-se as amostras à 140 °C até a secura e novamente, foi adicionado HNO₃ até um volume 20 mL. Adicionaram-se, lentamente, 6 mL de solução aquosa de H₂O₂ 30% (v/v) até digestão das amostras (coloração clara).

Os metais analisados por espectrometria de absorção atômica foram: Zn, Ni, Cd, Fe, Mn, Cu e Cr. Obtiveram-se leituras empregando-se Espectrômetro de Absorção Atômica com chama, da Perkin Elmer AAnalyst 300 e como fontes, lâmpadas individuais para cada metal (Tabela 2).

Tabela 2 – Limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método empregando o Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer AAnalyst 300

Metais	LD	LQ	λ (lâmpada) nm
Zn	0,699	2,330	213,9
Ni	0,040	0,132	232,0
Cd	0,001	0,002	228,8
Fe	9,429	31,43	248,3
Mn	0,013	0,044	279,5
Cu	0,009	0,030	324,8
Cr	0,019	0,065	357,9

4.11 Termogravimetria (TG/DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas utilizando-se o aparelho TA Instruments SDT 2960 Simultaneous TGA – DTA. Foi utilizado para tal procedimento cadinho de alumina e material de referência de α -alumina, atmosfera de ar sintético com vazão de gás de 100 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30-600°C. As amostras de compostagem, biodigestor anaeróbio, lignina, hemicelulose e celulose, bagaço e cama de frango tiveram massas variando

entre 5,0 a 6,0 mg. Já os extratos húmicos diferiram quanto ao intervalo de temperatura (30-800°C) e à quantidade de massa, que foi em torno de 8,0 mg.

4.12 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram obtidas em aparelho TA Instruments DSC 2910. Em sua obtenção, usou-se cadinho de alumínio (sem tampa) sob atmosfera de ar sintético com vazão de gás de 50 mL min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30-600°C. As massas das amostras (compostagem, biodigestor, lignina, hemicelulose e celulose, cama de frango e bagaço de cana-de-açúcar) utilizadas foram entre 4,0 a 7,0 mg. Por outro lado, para cálculo de transição vítrea de lignina as massas foram de aproximadamente 2 mg.

4.13 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

Os espectros, vibracionais na região do infravermelho, para as amostras sólidas foram obtidos no espectrômetro FT-IR, modelo Spectrum 2000 da Perkin Elmer em pastilhas de KBr. Espectros de amostra de bagaço de cana-de-açúcar, compostagem e biodigestão anaeróbia, bem como seus extratos de lignina, hemicelulose/celulose foram submetidos às seguintes condições: porcentagem de transmitância (%T) com um acúmulo de 32 varreduras, com resolução de 2 cm⁻¹, na faixa de absorção de 4000-350cm⁻¹. As amostras foram trituradas e diluídas em uma pastilha de KBr.

4.14 Razão E4/E6 para amostras de compostagem e biodigestão anaeróbia

A razão E4/E6 é a medida entre as absorbâncias em 465 e 665 nm, respectivamente, sendo utilizada para avaliar o grau de humificação do material a ser estudado, neste caso, substâncias húmicas provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia (OLIVEIRA, S. C., 2001).

Com o intuito de se obter tal medida foram dissolvidos 2 mg de extrato húmico em 10 mL de solução de NaHCO₃ 0,05 M (ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000). Devido

a não ocorrência da total dissolução, efetuou-se aquecimento a 40°C destas soluções.

Foi utilizado espectrofotômetro da marca “MICRONAL”, modelo B582 equipado com duas lâmpadas (deutério e halogênio), cubetas de quartzo (7Q) com percurso óptico de 10 mm.

4.1.5 Difratometria de Raios X (DRX)

O equipamento utilizado para a obtenção dos espectros foi um Difratomômetro de Raios X da marca Siemens, modelo D5000, empregando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) e ângulo 2θ com varredura entre 5° e 70°, sob passo/tempo de 0,05/2s.

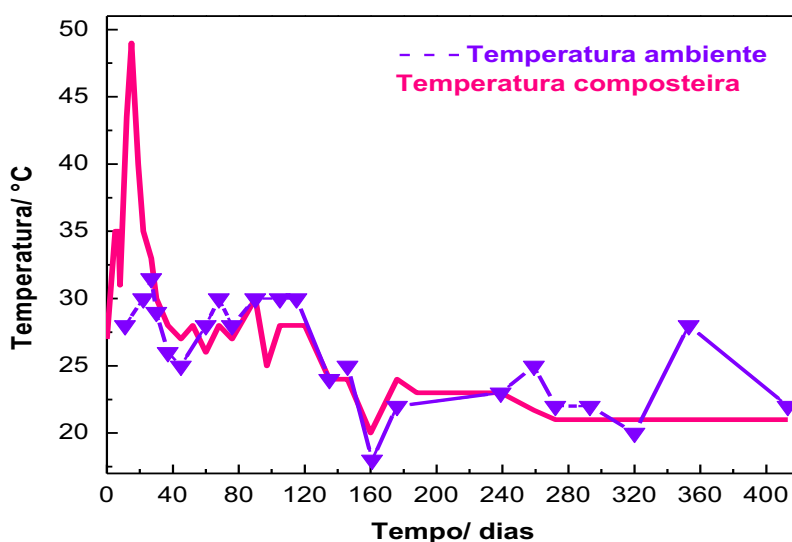
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Comparação entre os processos de compostagem e biodigestão anaeróbia

5.1.1 Monitoramento da temperatura ambiente e do processo de compostagem

Segundo (OLIVEIRA, S. C., 2001), o principal indício de que o processo de compostagem foi iniciado é o aumento da temperatura. Observando-se a Figura 13, percebe-se um nítido aumento na temperatura. Este fato é decorrente da decomposição do material, que começa a gerar calor, elevando a temperatura. Nessa ascensão tem-se inicialmente a fase mesofílica, seguida de outra denominada termofílica (KIEHL, 2002).

Figura 13 - Variação da Temperatura da composteira e do ambiente em função do tempo de compostagem.



O intervalo de temperatura considerada ótima para a fase termofílica encontra-se entre 40 e 60 °C (KIEHL, 2002), enquanto que para microrganismos mesófilos compreende de 25 a 40°C (BIDONE, 2001). Assim, verificou-se a fase mesofílica para a composteira de bagaço compreendeu entre 5 até 7 dias e do 22º ao 120º dia. Já a fase termofílica, iniciou-se após 7 dias se estendendo até 19º dia, alcançado seu ápice em 15 dias do início do processo, atingindo 49°C (Figura 13).

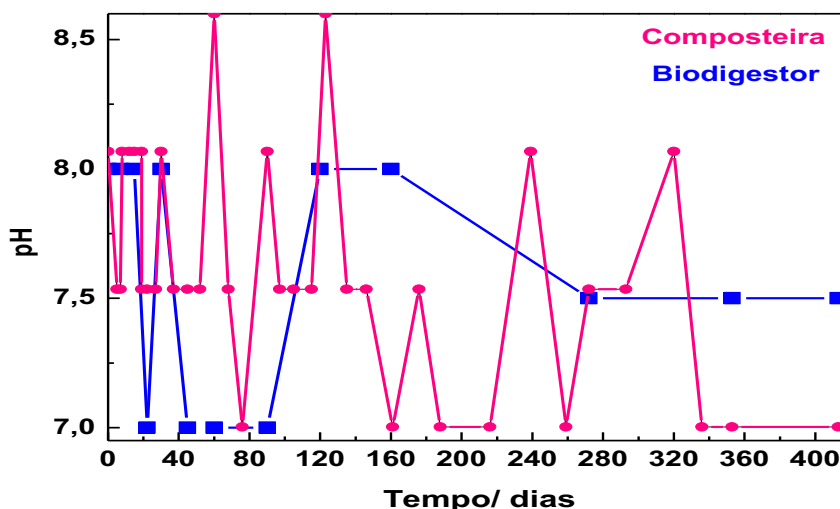
O final da fase mesofílica é caracterizado pelo decréscimo das temperaturas (OLIVEIRA, S. C., 2001), sendo que após o 120º dia tais valores foram inferiores a 25°C, alcançando um mínimo de 20°C e, com aproximadamente 260 dias até 1 ano e 2 meses, permaneceram em 21°C. Após 240 dias (exceção 1 ano), verificou-se que as temperaturas da composteiras estavam próximas às do ambiente, o que pode ser indicativo do início do processo de humificação. (KIEHL, 1985; REZENDE; PEREIRA NETO, 1993)

A partir da Figura 13, notou-se que entre 60 a 76 dias a temperatura média das amostras de composto foi inferior aos valores da temperatura ambiente, já que esta estava próxima de 30°C. O que pode ser decorrente da adição de água à massa a ser compostada, pois sua umidade está abaixo (Figura 15) dos parâmetros recomendados (KIEHL, 2002)

5.1.2 Monitoramento de pH do processo de compostagem e digestão anaeróbia

As medidas de pH foram feitas em diferentes tempos de compostagem e para o biodigestor nos tempos: 0 (cru); 7;15; 22; 30; 45; 60; 90; 120; 160; 272; 353 (1 ano) e 413 dias (1 ano e 2 meses). O tempo zero foi considerado para o valor de pH do resíduo cru. A Figura 14 apresenta a evolução do pH para o biodigestor e composteira com o decorrer de ambos os processos.

Figura 14 - Variação do pH da composteira e do biodigestor anaeróbio em função do tempo de compostagem/ digestão anaeróbia.



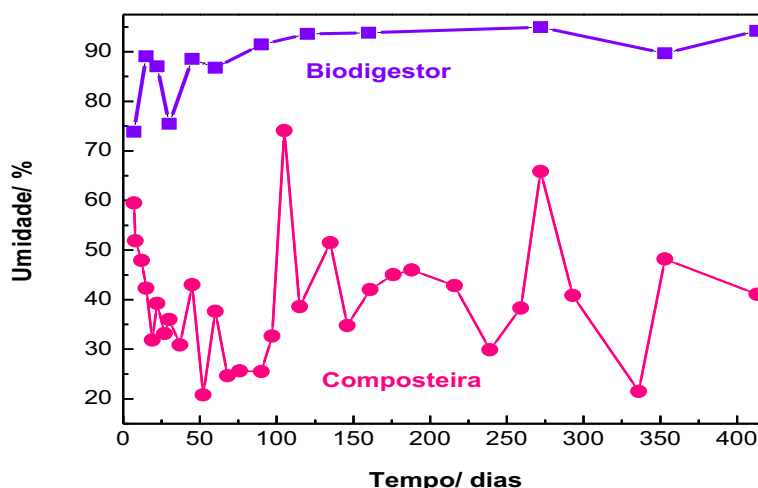
O comportamento dos valores de pH para o processo de compostagem está de acordo com os referidos na literatura (FIORI; SCHOENHALS; FOLLADOR, 2008; ORRICO JÚNIOR; ORRICO; LUCAS JÚNIOR, 2010). Níveis de pH entre 7,5 – 8,5 devem ser associados à liberação de amônia (ORRICO JÚNIOR; ORRICO; LUCAS JÚNIOR, 2010; VENGLOVSKY et al., 2005), tornando o meio básico. Tal fato se deve à adição de uréia para obtenção da composteira. Em quase todo o processo a faixa de pH esteve entre 7,0-8,0.

No processo anaeróbio o valor ideal de pH deve estar na faixa de 6,5-7,5 (LOPES; LEITE; SOUZA, 2000). De acordo com a Figura 13, o pH para o biodigestor se manteve alcalino nos tempos 0 a 15 e 30, 120 e 160 dias, todavia aos 22, 45, 60, 90; 353 e 413 dias, o pH se encontrava neutro. Valores de pH entre 7,0 e 8,0 são indicativos da fase metanogênica (RODRIGUEZ-IGLESIAS et al., 1997). Na maioria dos casos, esses aumentam durante a digestão anaeróbia, devido à mineralização da matéria orgânica (M. O), o que foi observado para a digestão anaeróbia superior a 90 dias, ainda que em 272 dias em diante, o pH (valor médio) tenha sido 7,5, o que sugere que esteja ocorrendo a mineralização da M. O. Os últimos potenciais hidrogeniônicos permaneceram entre 7,0-7,5, favorecendo o crescimento da atividade de microrganismos metanogênicos (BOUALLAGUI et al., 2009), todavia, como havia uréia como um dos constituintes do biodigestor, talvez a liberação de NH_3 tenha contribuído para elevar os valores de pH.

5.1.3 Teor de umidade para composteira e biodigestor anaeróbio

A Figura 15 mostra os valores de umidade para biodigestor e composteira, entretanto, foram verificados que os teores de umidade para o biodigestor, após 100 dias de digestão anaeróbia se mantiveram e os valores encontrados estão próximos aos da literatura (LEITE; LOPES; PRASAD, 2001).

Figura 15 - Teores de umidade m/m (%) para composteira e biodigestor.



O teor de umidade no tempo de compostagem de 7 dias se apresentou dentro do valor considerado como ideal para o eficiente início do processo que é de 40-60% (KIEHL, 2002). Quando o teor de umidade estava muito próximo ou menor que 30%, umedecia - se a composteira com o intuito dos teores de umidade ficarem próximos ao ideal. Valores de umidade próximos a 70% foram verificados próximos a 100 e 280 dias, o que foi decorrente da adição de água, já que nos dias que precederam tais medidas, observou-se experimentalmente e visualmente (dia de amostragem) que a composteira estava com baixa umidade, o que, dificulta a rapidez na degradação da M.O.

5.1.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Estudos da literatura mostram altos resultados de DQO para compostagem de carcaça com cama de frango, os quais compreenderam valores entre 610,94 a 593,05 g.kg⁻¹ do início aos 120 dias do processo aeróbio (ORRICO JÚNIOR; ORRICO, LUCAS JÚNIOR, 2010) e, água sem tratamento proveniente de indústria de papel e celulose, onde foi obtido o valor mediano de 1208 mg.L⁻¹ (NAVIA et al., 2002). De acordo com Navia et al (2002) o lodo proveniente do processo Kraft para produção de papel, apresentou uma DQO média de 14.100 mg.L⁻¹, valores muito superiores aos encontrados para amostras resíduos sólidos (R.S) de aterro sanitário, os quais apresentaram DQO entre 251 a 106 mg.L⁻¹ (ALMEIDA, S., 2007). Este fato pode

significar que o lodo do processo Kraft possua compostos degradados mais lentamente que aqueles encontrados em R.S de aterro. No entanto, o tratamento alcalino nesse lodo, mostrou-se viável na diminuição da proporção DQO solúvel/ DQO total em até 32%, pois ocorre a hidrólise preferencialmente de compostos orgânicos, aumentando a eficiência da digestão anaeróbia (NAVIA et al., 2002).

Os dados da Tabela 3 denotam que os maiores valores de DQO foram obtidos para o bagaço e cama de frango, o que indica que é necessária uma maior quantidade de oxigênio para oxidar a matéria orgânica e inorgânica destas amostras. Em decorrência do exposto nessa Tabela, pôde-se observar que os valores de DQO (g.kg^{-1}) não seguem uma tendência com o decorrer da compostagem, possuindo valores, ora decrescentes, ora crescentes.

Tabela 3 - Demanda Química de Oxigênio para: bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango, compostagem e biodigestão anaeróbia.

Amostra	DQO médio mg.L^{-1}	DQO g.kg^{-1}	Amostra	DQO médio mg.L^{-1}	DQO g.Kg^{-1}
Bagaço	888	222			
Cama de frango	1148	287			
Composto Cru	908	227			
Composto 7 dias	572	143	Biodigestor 7 dias	572	143
Composto 15 dias	576	144	Biodigestor 15 dias	540	135
Composto 22 dias	640	160	Biodigestor 22 dias	576	144
Composto 30 dias	624	156	Biodigestor 30 dias	648	162
Composto 45 dias	528	132	Biodigestor 45 dias	624	156
Composto 60 dias	624	156	Biodigestor 60 dias	688	172
Composto 90 dias	380	95,0	Biodigestor 90 dias	359	90,0
Composto 120 dias	393	98,0	Biodigestor 120 dias	390	97,0
Composto 272 dias	325	81,0	Biodigestor 272 dias	414	103
Composto 1 ano	264	66,0	Biodigestor 1 ano	353	88,0

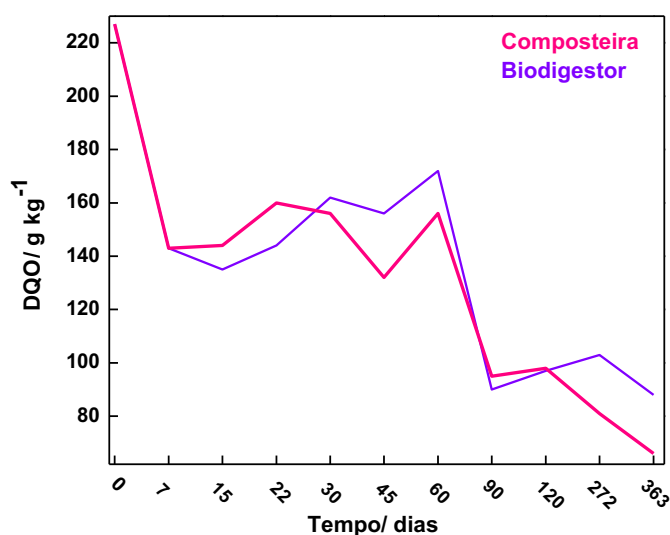
Generalizando-se, as amostras do processo aeróbio e anaeróbio apresentam valores muito similares. No entanto, diferenças entre estes podem ser observadas. A partir de 120 dias de compostagem até atingir 1 ano a DQO diminuiu com o Δt , o

mesmo não pode ser afirmado para o biodigestor, o que pode ser decorrente de uma menor estabilidade da matéria orgânica em comparação à compostagem. Para as amostras com 1 ano, o processo aeróbio apresentou um resultado menor (66 g.kg^{-1}) se comparado ao biodigestor (88 g.kg^{-1}), já que deve ter ocorrido maior degradação da matéria orgânica e inorgânica naquele processo.

Os valores de DQO em função do tempo para o processo anaeróbio e aeróbio podem ser vistos por meio da Figura 16.

Figura 16 - Comportamento da DQO em função do período de tempo de compostagem e biodigestão anaeróbia.

* onde se lê: 0 e 363 dias, estes equivalem a cru e 1 ano, respectivamente.



A Figura 16 mostra a tendência da DQO em função do tempo de compostagem ou biodigestão anaeróbia. Verificou-se, em linhas gerais, que quanto menor o tempo de degradação, em ambos os processos, maior é a quantidade de matéria orgânica presente, comportamento também verificado para amostras de resíduos sólidos e chorume de aterro sanitário (ALMEIDA, S., 2007; HIRAKAWA; PIVELI; ALÉM SOBRINHO, 2002). Diferenças nesta tendência são devidas, provavelmente, às mudanças nas estruturas de moléculas (lignina, celulose, ou interações entre elas) presentes durante tais processos.

5.1.5 Análise Elementar

As Tabelas 4 e 5 mostram os resultados obtidos a partir da análise elementar para o processo de compostagem e biodigestão anaeróbia, respectivamente.

Tabela 4 - Relação C/N e C/H e teores (%) de N, C, H e S para bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e amostras de compostagem.

Amostra	N	C	H (%)	S	C/N Razão	C/H atômica
Bagaço	0,47	44,39	6,20	1,26	110,4	0,60
Cama de frango	5,21	32,29	5,12	1,90	7,23	0,53
Composto cru	1,65	35,55	5,92	1,38	25,12	0,50
Composto 7 dias	0,79	39,64	4,98	0,00	58,80	0,66
Composto 15 dias	1,49	36,69	4,64	0,00	28,79	0,66
Composto 22 dias	1,42	32,05	4,08	0,74	26,30	0,65
Composto 30 dias	1,57	41,86	5,15	0,74	31,03	0,68
Composto 45 dias	1,63	39,82	4,98	0,67	28,59	0,68
Composto 60 dias	1,53	40,93	5,03	0,97	31,29	0,68
Composto 90 dias	1,97	43,59	5,48	0,65	25,83	0,66
Composto 120 dias	1,92	42,19	5,24	0,57	25,65	0,67
Composto 272 dias	1,88	37,88	4,63	0,50	23,44	0,68
Composto 1 ano	1,59	30,04	3,53	0,46	22,11	0,71
Composto 1 ano e 2meses	2,03	41,79	4,95	0,53	24,08	0,70

Analisando-se as Tabelas 4 e 5 foi possível constatar que ambas as razões atômicas: C/N e C/H, não possuem uma tendência em aumentar ou diminuir com o decorrer dos processos de compostagem e digestão anaeróbia, entretanto, o valor de C/H são similares para tais processos. Já a razão C/N para todas as amostras de composto são similares entre si e distintas se comparadas a esta proporção para o bagaço de cana-de-açúcar, o qual foi constituinte majoritário da composteira e do biodigestor. Enquanto que tal razão para as amostras de biodigestor apresentam valores muito mais próximos ao encontrado para o bagaço, denotando desta forma,

que a biodigestão anaeróbia por ser mais lenta, degradou a M.O mais lentamente, tendo assim, resultados de C/N muito próximos aos do bagaço e bem diferentes da compostagem.

Ramos e Paula et al. (2011) identificaram para o bagaço de cana-de-açúcar, razão C/N igual a 90,6 e teores de carbono e hidrogênio de 45,30 e 6,80, respectivamente. Estes resultados são similares aos do bagaço usado como substrato para compostagem e biodigestão anaeróbia, referindo-se às percentagens de C e N, tais são semelhantes nas diferentes etapas dos dois processos.

Auxiliando na avaliação do grau de maturidade, a relação C/N igual a 20 reflete uma satisfatória maturidade às amostras (BERNAL et al., 1998 *apud* SELLAMI et al., 2008). Relações próximas a 20 foram encontradas para composto com 272, dias, 1 ano e 1 ano e 2 meses, o que demonstra boa maturação do composto ao final do processo, sendo que o mesmo não pode ser afirmado para a biodigestão anaeróbia.

Os teores de N(%) no decorrer da compostagem de carcaça com cama de frango variaram entre 1,79 a 2,06 (ORRICO JÚNIOR, ORRICO, LUCAS JÚNIOR, 2010), os quais estão muito aproximados dos encontrados neste estudo para o mesmo processo (0,79 – 2,03). A mesma afirmação não pode ser feita para o processo de digestão anaeróbia, (0,28 - 1,65% em nitrogênio), pois maiores perdas de nitrogênio podem estar associadas à menor degradação do substrato (ORRICO JÚNIOR, ORRICO, LUCAS JÚNIOR, 2010).

Tabela 5 - Relação C/N e C/H e teores (%) de N, C, H e S para bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e amostras de biodigestor.

Amostra	N	C	H (%)	S	C/N Razão	C/H atômica
Bagaço	0,47	44,39	6,20	1,26	110,4	0,60
Cama de frango	5,21	32,29	5,12	1,90	7,23	0,53
Cru	1,65	35,55	5,92	1,38	25,12	0,50
Biodigestor 7 dias	0,28	24,90	3,18	0,00	103,2	0,66
Biodigestor 15 dias	0,49	41,51	4,61	0,00	99,44	0,75
Biodigestor 22 dias	0,58	35,89	4,26	0,00	71,94	0,70
Biodigestor 30 dias	0,62	41,86	5,15	0,00	78,40	0,68
Biodigestor 45 dias	0,60	39,12	4,83	0,00	75,50	0,68
Biodigestor 60 dias	0,46	43,58	5,28	0,00	110,2	0,69
Biodigestor 90 dias	0,56	36,80	4,54	0,41	76,05	0,68
Biodigestor 120 dias	0,88	44,81	5,57	0,54	59,44	0,67
Biodigestor 272 dias	1,33	37,49	4,62	0,45	32,86	0,68
Biodigestor 1 ano	1,42	43,59	5,52	0,46	35,94	0,66
Biodigestor 1 ano e 2 meses	1,53	45,80	5,53	0,65	34,98	0,69

A razão C/H denota a contribuição de estruturas aromáticas (maiores valores) ou alifáticas (menores valores). Tais valores variaram entre 0,66-0,75 e 0,66-0,70 para biodigestor e composteira, respectivamente (Tabelas 4 e 5), enquanto na literatura (OLIVEIRA, S. C., 2001) estas razões estavam no intervalo entre 0,57-0,78. Contudo, a razão 0,75 foi verificada para amostra de digestão anaeróbia com 15 dias, o que possivelmente indica que tal processo ocorreu mais sutilmente quando comparado à aeróbia. Nesta, foram verificados para amostra obtida no mesmo período, razão C/H igual a 0,66, denotando agilidade na atividade microbiológica. Ao passo que no período de 1 ano e 2 meses, tal índice foi equivalente para ambos processos, o que pode ser devido às contribuições majoritárias de grupos aromáticos, frente aos alifáticos, principalmente de substâncias tipo-lignina, tipo-celulose ou tipo-húmicas.

5.1.6 Determinação de metais por espectrometria de absorção atômica

Alguns metais exercem funções primordiais em plantas. O cobre, por exemplo, é importante na fotossíntese e nos metabolismos de proteínas e carboidratos, o zinco também participa nestes metabolismos e, sua carência pode causar deficiência no crescimento do vegetal, folhas pequenas e clorose. Já o manganês participa em processos de oxidação-redução envolvendo a fotossíntese, enquanto que o ferro é considerado de fundamental importância nas transformações energéticas para sínteses das células dos vegetais (ENVIRONMENTAL..., 2003, 2007a, 2007b, 2007c, 2007d).

Tabela 6 - Concentrações dos metais em triplicata (mg.kg^{-1}) nas amostras: cama de frango, bagaço, cru, composto e biodigestor 45 dias.

Amostras	Metais (mg.kg^{-1}) ^a						
	Cd	Cu	Cr	Zn	Ni	Fe	Mn
Cama de frango	nd	399±14,5	9,00±4,3	241±2,3	nd	660±60,3	212±6,7
Bagaço	nd	9,67±6,2	nd	131±1,9	nd	1393±51,5	16,8±0,76
Cru	nd	9,50±9,5	17,33±0,6	131±4,3	nd	1087±46,5	44,33±2,5
Biodigestor 45 dias	nd	5,51±5,5	nd	1,89±2,5	nd	910±32,8	33,00±4,0
Composto 45 dias	nd	2,31±2,3	nd	20,64±1,0	nd	957±37,4	43,67±4,9
CONAMA 420 (2009)^c	1,3	60	75	300	30	-	-
CONAMA 420 agricultura (2009)^d	3	200	150	450	70	-	-
CETESB solo e água (2005)^e	< 0,5	35	40	60	13	-	-
CETESB Agricultura (2005)^e	3	200	150	450	70	-	-
EPA (2003; 2005; 2007)^f	32	70	-	160	38	-	220

^a Média de três alíquotas.

^b (nd) medidas abaixo do limite de detecção do aparelho.

^{c, d} Conselho Nacional de Meio Ambiente- CONAMA 420 (2009) – Valores orientadores para solo, água subterrânea e agricultura para o Brasil.

^e Companhia de Engenharia Sanitária e Ambiental – CETESB- (2005) - Valores orientadores para solo, água subterrânea e agricultura para o Estado de São Paulo.

^f Environmental Protection Agency –EPA- (2003; 2007a; 2007b; 2007c; 2007d) – Valores orientadores para plantas para os Estados Unidos da América.

Verificando-se os dados da Tabela 6, constatou-se que somente a concentração de cobre para a amostra de cama de frango estava superior a todos os valores orientadores, o que pode ser justificado, pois suplementos vitamínicos contendo sulfato e citrato de cobre são utilizados para melhorar o desempenho animal, mesmo em altas quantidades exigidas nutricionalmente (IAFIGLIOLA et al., 2000). Este material apresentou, também, o maior teor de zinco quando comparado às outras amostras, pois produtos biocidas à base de zinco são adicionados à alimentação de frangos de corte (NACHTIGALL; NOGUEIROL; ALLEONI, 2007).

A vinhaça e a torta de filtro, comumente utilizadas para auxílio na adubação do solo cultivado com cana-de-açúcar, possuem em suas composições metais, como: Zn, Cd, Ni e Mn, os quais, em alta concentração contaminam água e solo.

Silva, et al. (2002) determinaram alguns metais em bagaço de cana-de-açúcar, dentre eles: zinco e cobre em concentrações iguais a 215,00 e 6,00 mg.kg⁻¹, respectivamente, os quais são similares aos presentes na Tabela 6. Em solos com cultivo de cana-de-açúcar, utilizando-se torta de filtro ou vinhaça foram encontrados teores de Zn entre 102-134 mg.kg⁻¹ (RAMALHO; SOBRINHO, 2001), o que possivelmente contribuiu para o resultado encontrado neste estudo, já que a cana-de-açúcar assimilou tal mineral através da fertirrigação ou adubação utilizando os resíduos mencionados.

Consultando-se a Tabela 6 foi notado nas amostras de biodigestor e compostagem, que os valores encontrados para concentração de ferro são aproximados ao utilizado como substrato (bagaço de cana) para ambos os processos, mostrando a forte contribuição das características minerais deste, no processo aeróbio e anaeróbio.

A partir da legislação vigente no estado de São Paulo, Brasil e Estados Unidos, o composto (biodigestor e composteira) poderia ser aplicado ao solo e utilizado na agricultura sem ocasionar problemas ambientais (contaminação de água, solo e subsolo).

5.1.7 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) para amostras provenientes do processo de compostagem

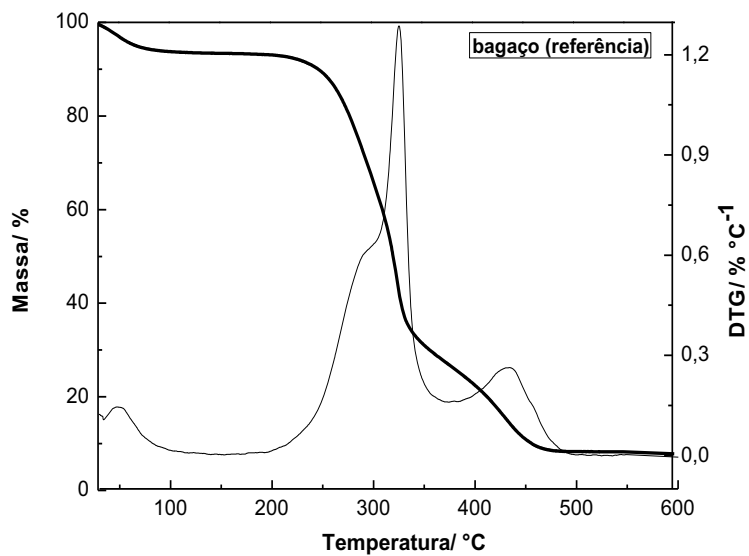
A curva termogravimétrica obtida para o bagaço de cana está apresentada na Figura 17 - A. Observaram-se três etapas de perda de massa, a primeira atribuída à remoção da umidade presente na amostra e as duas últimas etapas, em torno de 86,2%, devido à decomposição de hemicelulose, celulose e lignina (ERNESTO, 2009). Entretanto, Mothé; Miranda (2009) afirmaram que a segunda etapa de decomposição é representativa da decomposição de muitos extratos orgânicos, como por exemplo, lipídios, alcalóides, terpenos, glicosídeos e etc. Ao passo que a terceira etapa é referente à hemicelulose, celulose e lignina.

Os dados da Tabela 7 mostram que entre 100 - 600 °C não houve uma tendência: redução ou aumento na matéria orgânica (lignina, celulose, hemicelulose, lipídios, sacarose, ácidos...), demonstrando que pode haver uma mudança na estrutura dos compostos, seja ela, decomposição ou condensação, quebra de algumas ligações no decorrer do processo de compostagem. Os compostos cru (Figura 17 - C), 90 dias a 1 ano e 2 meses (Figura 17 G-K) apresentaram quatro etapas de perda de massa, já o bagaço (Figura 17 - A), compostos 7, 45 e 60 dias (Figura 17 D-F) denotaram apenas três etapas, o que mais uma vez entra em concordância com as transformações da matéria orgânica durante todo o processo. Os resíduos resultantes da decomposição térmica variaram entre 1,3 a 38%, os quais podem ser atribuídos à presença de inorgânicos, como sílica. Todavia, a amostra de 1 ano e 2 meses resultou em um maior valor de resíduo, ou seja, provavelmente houve redução progressiva da M. O (maior degradação, por ser uma amostra com maior grau de maturação se comparada às outras) e aumento do teor de inorgânicos.

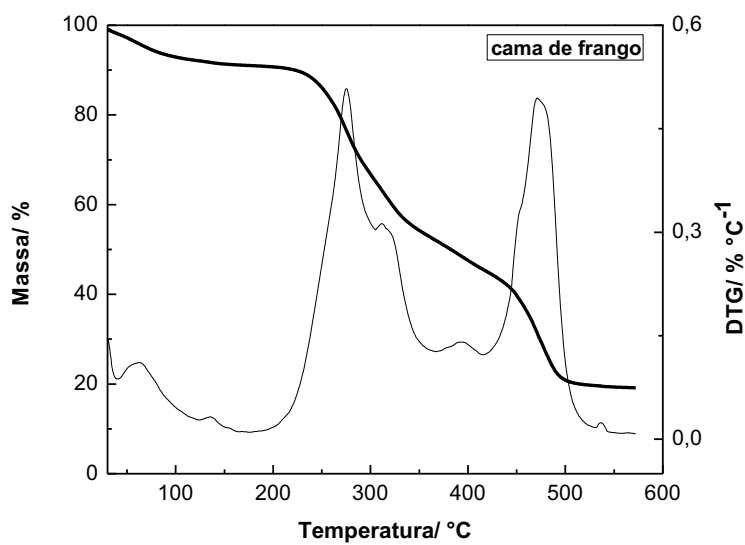
Observou-se neste estudo a partir de resultados obtidos pelo DSC (Figura 19 A-B), que compostos lignocelulósicos são decompostos termicamente entre 200-600 °C, onde hemicelulose e celulose apresentam duas exotermas em temperaturas superiores a 300°C e lignina, apenas uma, acima de 400°C. Entretanto, correlacionou-se os dados de DTG do bagaço com as do processo aeróbio, no qual a primeira etapa pode ser decorrente de lipídios, alcalóides, terpenos, hemicelulose, celulose e frações alifáticas da lignina. A segunda, relacionada à lignina ou

tendência à humificação para períodos como 1 ano e 1 ano e 2 meses (Figura 40 F-G).

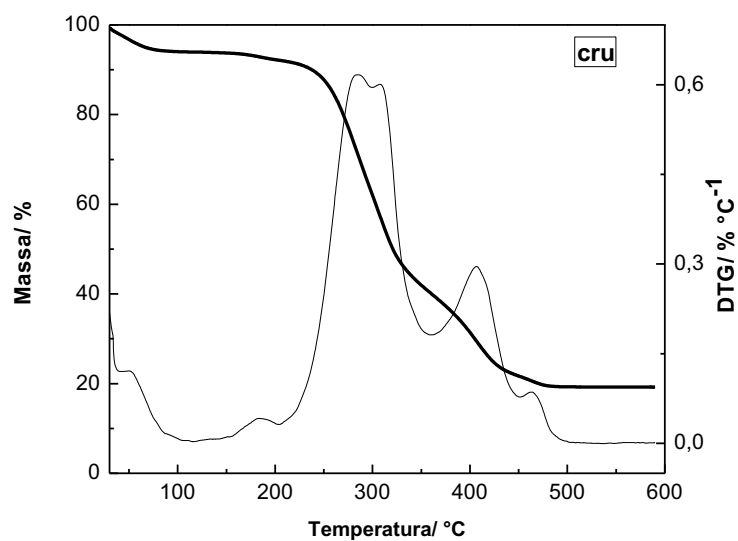
Figura 17 - Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) para (A) bagaço de cana-de-açúcar; (B) cama de frango; e amostras de compostagem nos períodos: (C) cru; (D) 7 dias; (E) 45 dias; (F) 60 dias; (G) 90 dias; (H) 120 dias; (I) 272 dias; (J) 1 ano; (K) 1 ano e 2 meses.



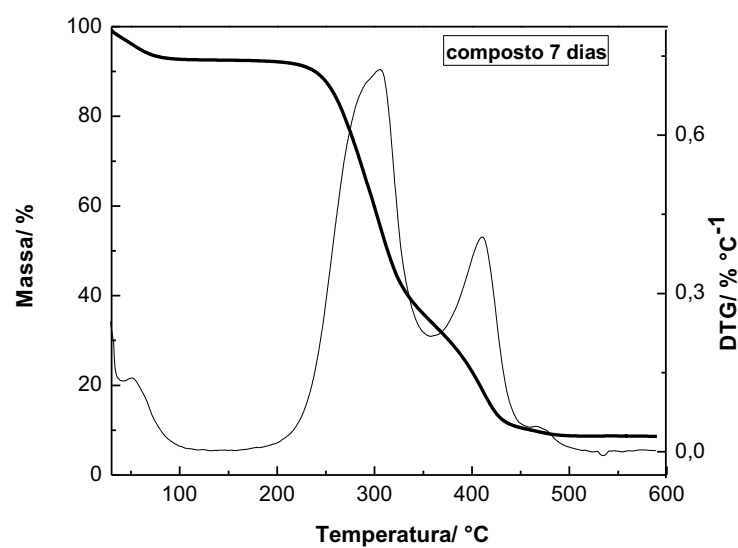
(A)



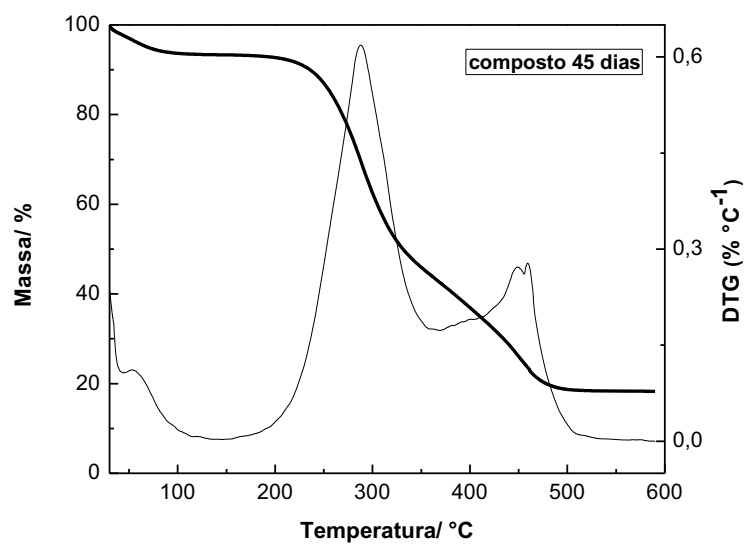
(B)



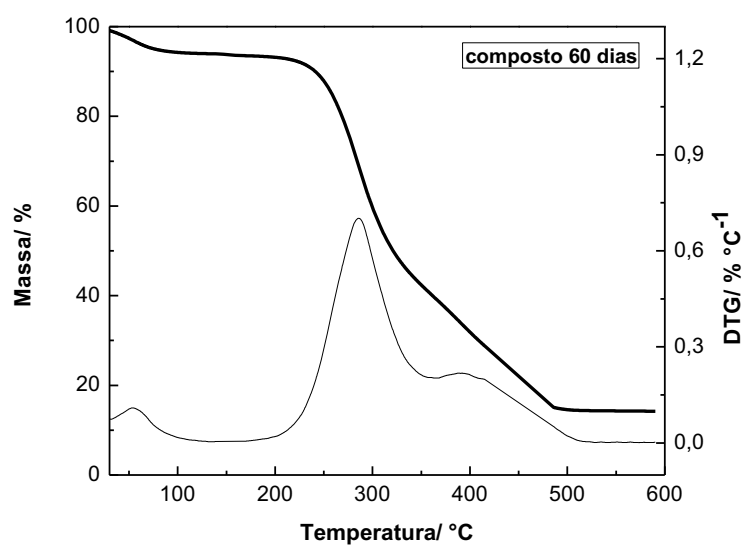
(C)



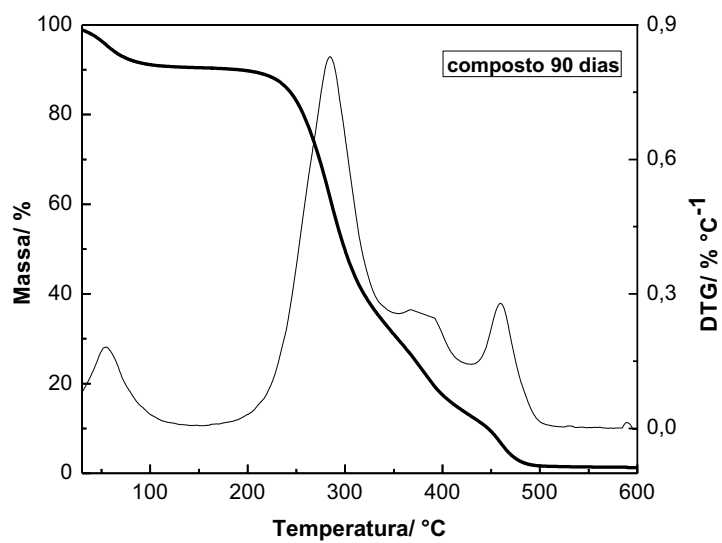
(D)



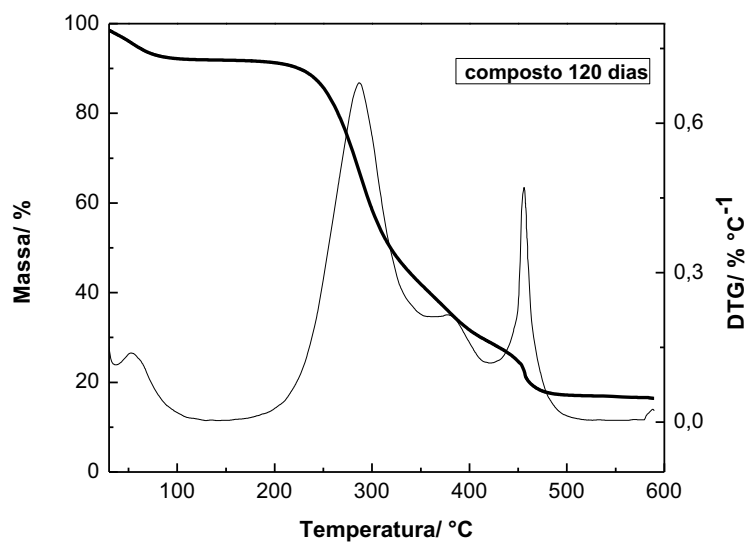
(E)



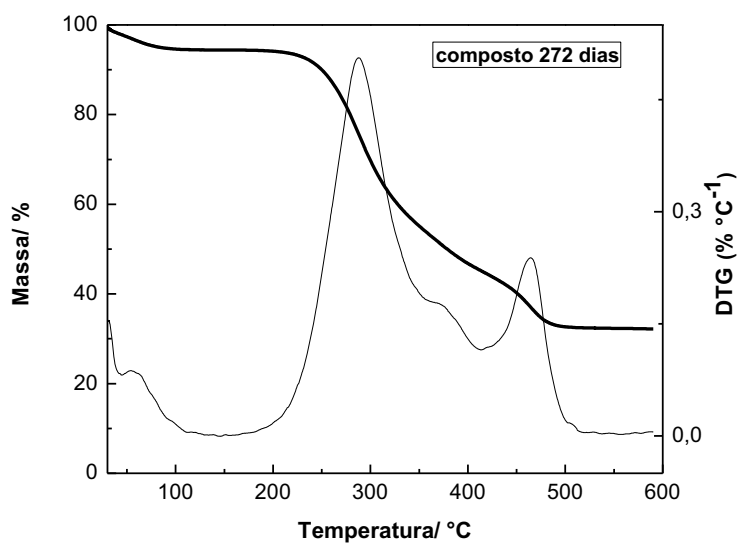
(F)



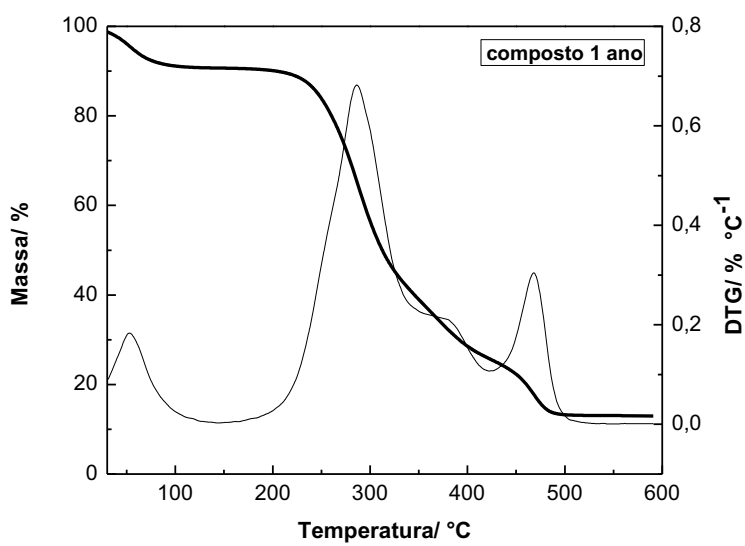
(G)



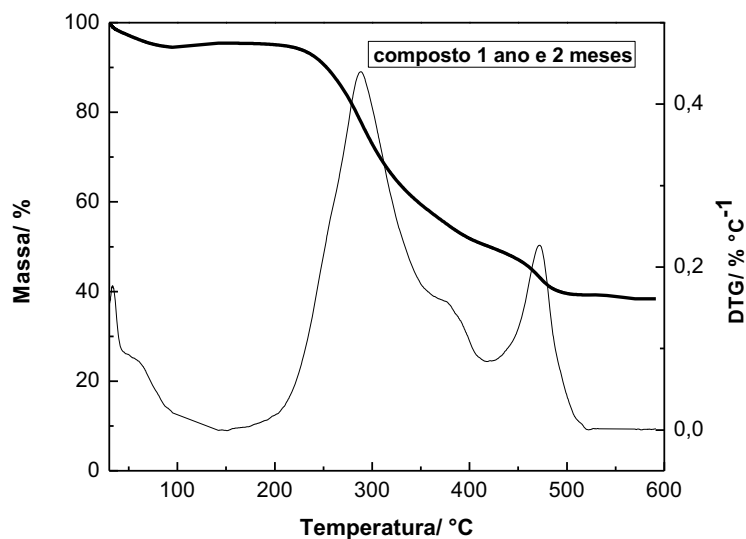
(H)



(I)



(J)



(K)

5.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para amostras de compostagem

As curvas DTA (Figura 18-A) para o bagaço mostraram dois eventos exotérmicos; um primeiro em 333,1 °C e o segundo em 439,24 °C, os quais para a curva DSC, ocorreram em regiões muito próximas ao da DTA (Figura 19-A). Analisando-se as exotermas obtidas pelo DSC para a amostra de bagaço, foram verificados dois eventos exotérmicos em 324,99 °C e 449,14 °C, respectivamente, podendo ser atribuídos à combustão de carboidratos, tais como, celulose e substâncias lignocelulósicas que são os principais componentes do bagaço de cana-de-açúcar (MARHUENDA-EGEA et al., 2007). Tais dados estão em concordância com perdas de massas nas curvas TG, atribuídos à decomposição oxidativa de hemicelulose, celulose e lignina principalmente. Os resultados obtidos através das curvas TG e DTA são bem similares àqueles obtidos por Ernesto (2009).

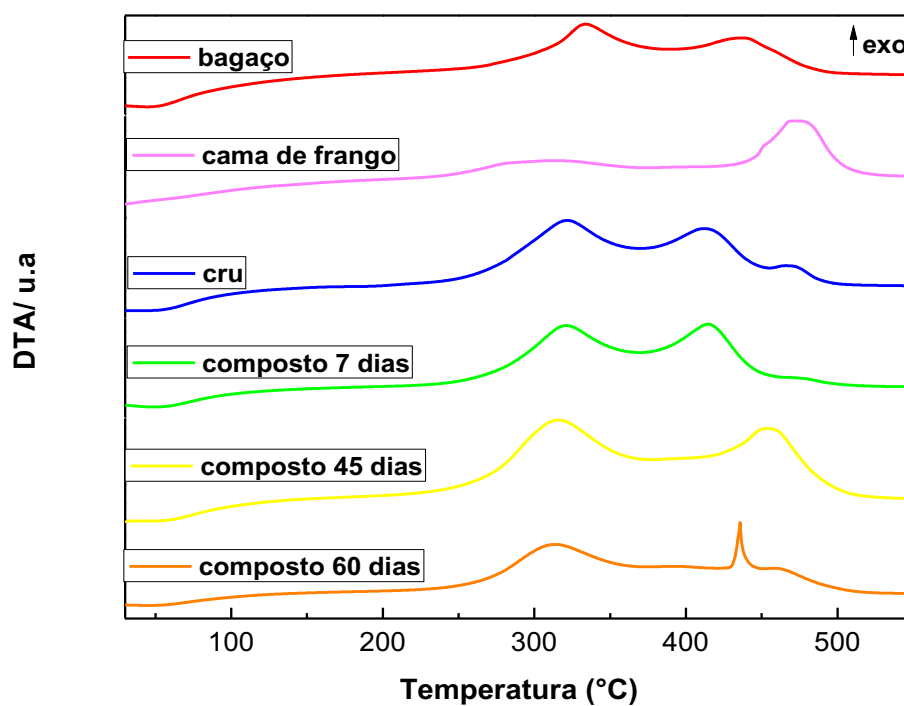
Comparando-se a amostra de bagaço de cana-de-açúcar e amostras com diferentes tempos de compostagem, (Tabela 7) verificou-se que o composto de 90 dias possuiu uma menor quantidade de resíduo, enquanto o composto com 1 ano e 2 meses deteve a maior quantidade, o que pode ser advindo de substâncias inorgânicas, às quais não se degradaram até 600 °C.

As amostras de compostagem de 90 dias a 1 ano e 2 meses apresentam características semelhantes, pois possuem valores próximos se comparadas suas Temperaturas de Pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) no DTA e DSC e quatro etapas de perda de massa.

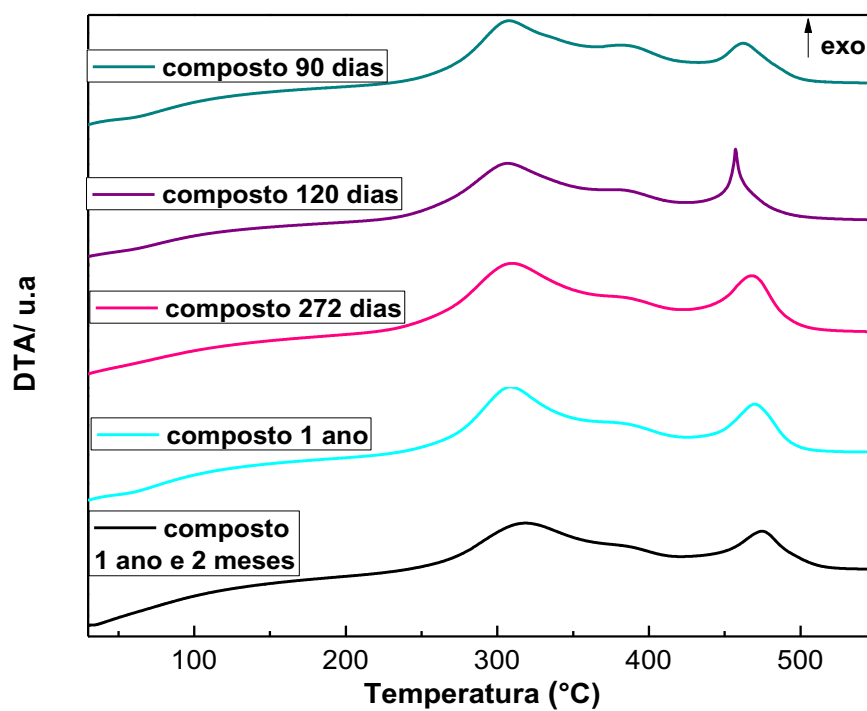
As curvas DSC (Figura 18 A-B) demonstram que há amostras com três exotermas principais (cru; 90; 120; 272 dias; 1 ano e, 1 ao e 2 meses), concordantes com os resultados de DTA. Já as amostras: bagaço, composto 7, 45 e 60 dias apresentam duas exotermas na curva DTA (Figura 18-A), enquanto houve três para as referentes DSC, sendo que estes compostos apresentam a primeira temperatura de pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) maior com menor tempo de compostagem, o que é atribuído a menor efetividade do processo de degradação dos componentes (especialmente, hemicelulose e celulose) presentes na composteira.

A partir da Figura 19 (A) foi verificado que as exotermas tanto para o bagaço quanto para o adubo de origem animal, ocorrem em regiões muito próximas, e verificou-se também, que as amostras de compostagem apresentavam picos exotérmicos nestas regiões, no entanto com variações em suas temperaturas, denotando modificações nas estruturas do composto obtido através da compostagem.

Figura 18 - Curvas DTA para (A) bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e composto cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) composto 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses.

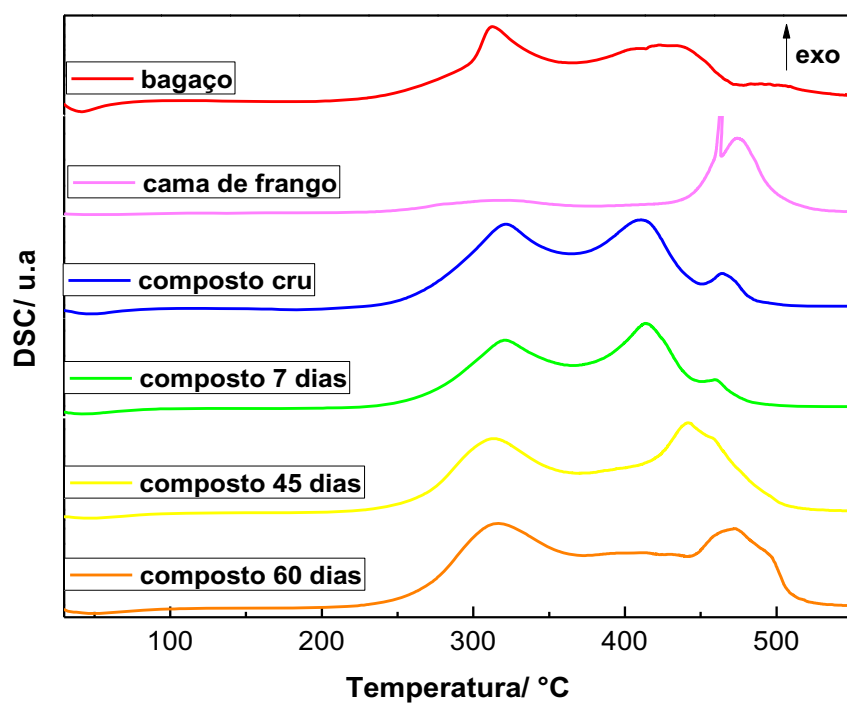


(A)

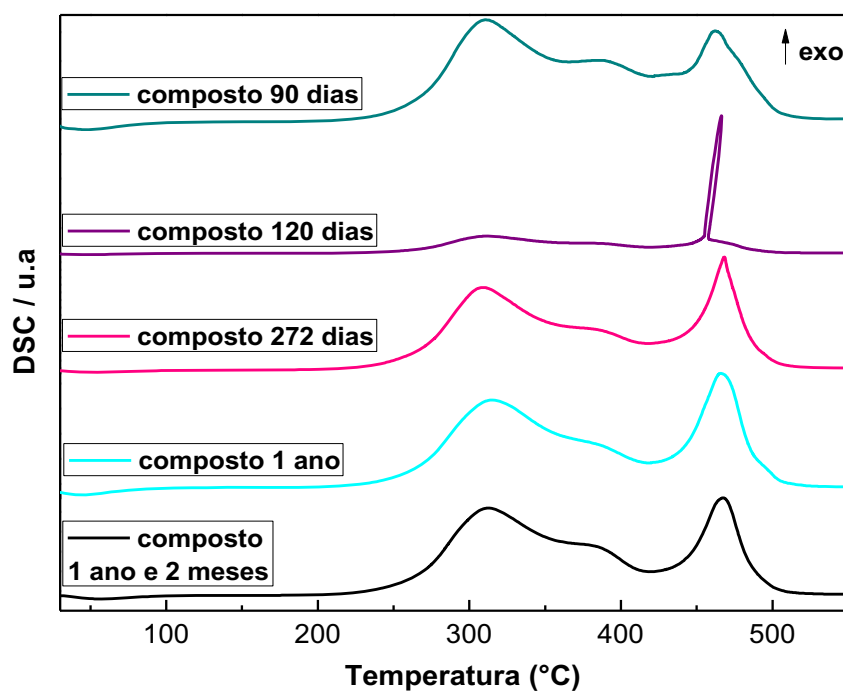


(B)

Figura 19 - Curvas DSC para (A) bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e composto cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) composto 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses.



(A)



(B)

Tabela 7 - Regiões de ocorrência de perda de massa e sua porcentagem (TG/DTG) e regiões de suas Temperaturas de pico (Tp/°C) (DTA e DSC) para composteira.

AMOSTRA (compostagem)	TG/DTG		DTA		DSC	
	ΔT (°C)	massa (%)	ΔT (°C)	T pico (°C)	ΔT (°C)	T pico (°C)
bagaço	30-100	5,800	100-389 389-550	333,10	200-439 439-550	424,99
	100-368	65,80		439,24		449,14
	368-600	20,40				
	resíduo	8,000				
cama de frango	30-100	7,130	200-397 397-550	305,98	200-376 376-464 464-550	313,61
	100-420	47,88		474,99		464,31
	420-600	25,84				475,60
	resíduo	19,15				
cru	30-100	6,000	100-370 370-453 453-550	320,55	200-364 364-450 450-550	320,22
	100-358	53,50		414,44		412,48
	358-445	18,20		471,42		465,05
	445-600	3,100				
	resíduo	19,20				
7 dias	30-100	7,800	100-368 368-550	319,49	200-366 366-450 450-550	319,93
	100-358	58,00		415,28		413,77
	358-600	25,60				460,32
	resíduo	8,600				
45 dias	30-100	5,500	100-383 383-550	314,46	200-370 370-550	311,63
	100-360	50,50		455,42		422,16
	360-600	25,70				
	resíduo	18,30				
60 dias	30-100	4,910	100-375 375-550	311,99	200-370 370-440 440-550	313,88
	100-360	55,20		435,73		412,48
	360-600	22,60				473,09
	resíduo	14,29				
90 dias	30-100	8,870	100-364 364-428 428-550	306,40	200-366 366-420 420-550	309,46
	100-343	58,18		380,00		389,85
	343-424	19,42		462,91		462,64
	424-600	12,16				
	resíduo	1,373				
120 dias	30-100	7,840	100-358 358-421 421-550	305,30	200-359 359-420 420-550	310,10
	100-349	49,95		385,40		387,34
	349-421	13,27		457,21		466,37
	421-600	8,480				
	resíduo	20,46				
272 dias	30-100	5,410	100-357 357-411 411-550	309,79	200-360 360-413 413-550	310,41
	100-350	39,43		380,50		383,50
	350-407	9,290		458,22		467,86
	407-600	13,65				
	resíduo	32,22				
1 ano	30-100	8,950	100-350 350-425 425-550	309,44	200-357 357-420 420-550	315,80
	100-348	51,55		380,84		381,93
	348-420	13,32		469,15		466,24
	420-600	13,18				
	resíduo	13,00				
1 ano e 2 meses	30-100	5,000	100-363 363-422 422-550	317,80	200-358 358-418 418-550	312,35
	100-358	37,10		383,93		382,48
	358-426	8,350		474,96		466,60
	426-600	11,25				
	resíduo	38,30				

5.1.9 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) para amostras provenientes do processo de digestão anaeróbia

A curva termogravimétrica obtida para o bagaço de cana-de-açúcar foi discutida no tópico 5.1.7 e apresentada na Figura 20 (A), suas designações foram aplicadas para efeito de comparação do processo de digestão anaeróbia.

Comparando-se a amostra de bagaço de cana-de-açúcar e amostras de biodigestor (Figura 20 C-K), verificou-se que a amostra com 60 dias possuiu uma menor quantidade de resíduo, enquanto a digestão anaeróbia de 272 dias deteve a maior quantidade, o que pode ser advindo de substâncias inorgânicas, às quais não se degradaram até 600 °C.

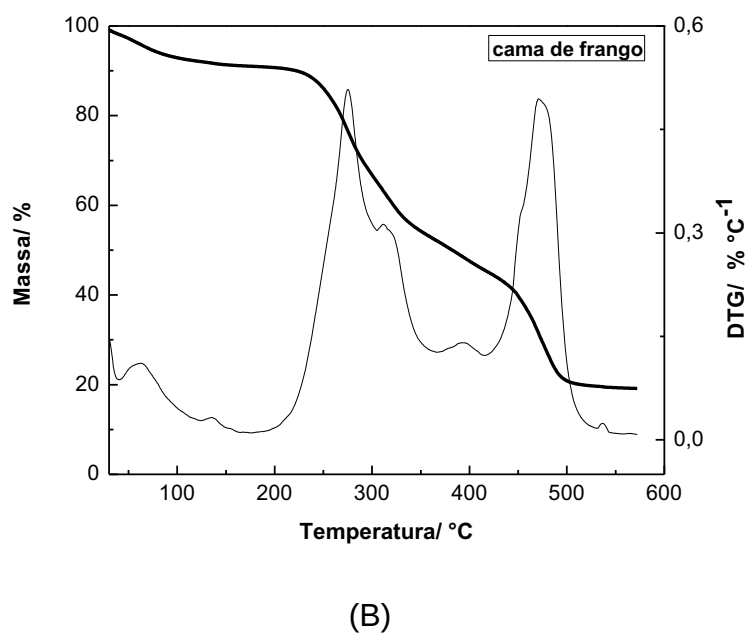
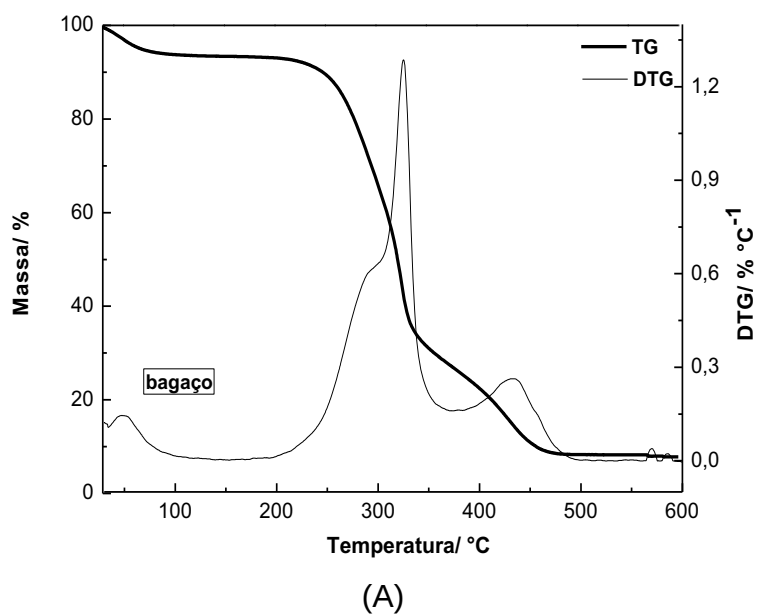
Os dados da Tabela 8 mostraram que entre 100 - 600 °C não houve uma tendência: redução ou aumento na matéria orgânica (lignina, celulose, hemicelulose, lipídios, sacarose, ácidos...), demonstrando que pode haver uma mudança na estrutura dos compostos, seja ela, decomposição ou condensação, quebra de algumas ligações no decorrer da digestão anaeróbia. Todas as amostras mostraram três etapas de perda de massa, inclusive o bagaço de cana-de-açúcar. Contudo, pôde-se observar por meio das curvas DTG (Figura 20 C-G) e confirmado pela DSC (Figura 22 A-B), que as amostras com até 90 dias de maturação possuíam grande semelhança entre si e com o bagaço, o contrário ocorreu para as amostras com períodos superiores, nas quais foram verificadas mudanças no comportamento de suas curvas DTG, o que possivelmente foi atribuído às mudanças nas estruturas de substâncias e moléculas que as compõem.

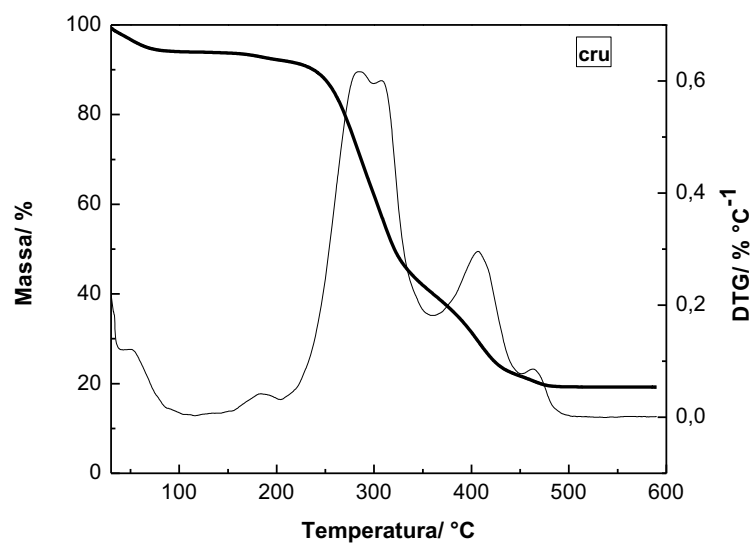
A partir de dados da DTG para a amostra com 272 dias de digestão anaeróbia, verificou-se maior valor de resíduo, ou seja, provavelmente houve redução progressiva da M. O (maior degradação, por ser uma amostra com maior grau de maturação se comparada às outras) e aumento do teor de inorgânicos, o que está concordando com os resultados obtidos para a amostra com o mesmo tempo, todavia, de degradação aeróbia.

É válido ressaltar, que entre as curvas DTG advindas da compostagem e do biodigestor houve grandes diferenças, pois a compostagem por ser um processo mais rápido (utiliza oxigênio) que a digestão anaeróbia (sem oxigênio), apresentou perfis de curvas muito diferentes entre si, explicando desta maneira, uma maior degradação, modificação ou condensação nas estruturas das moléculas, tais como: lipídios,

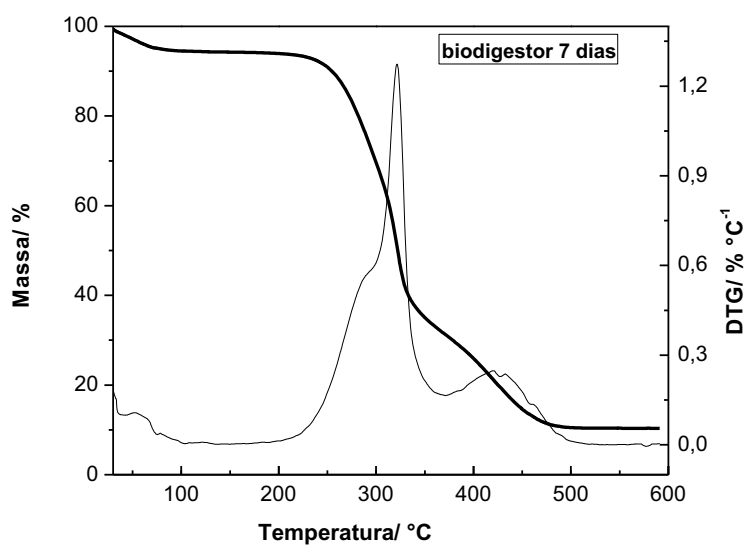
hemicelulose, celulose, lignina entre outras; enquanto que as curvas DTG para o biodigestor se apresentaram muito similares.

Figura 20 - Curvas Termogravimétricas (TG/DTG) para (A) bagaço de cana-de-açúcar; (B) cama de frango; (C) e amostras de biodigestor nos períodos: cru (D) 7 dias; (E) 45 dias; (F) 60 dias; (G) 90 dias; (H) 120 dias; (I) 272 dias; (J) 1 ano; (K) 1 ano e 2 meses.

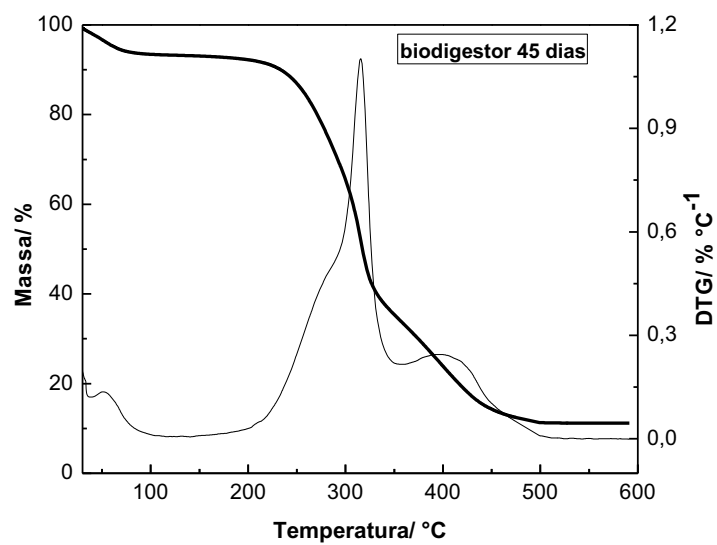




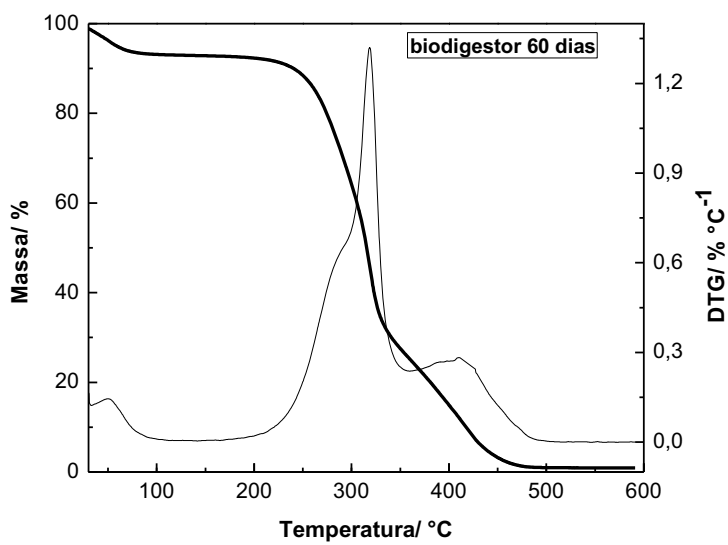
(C)



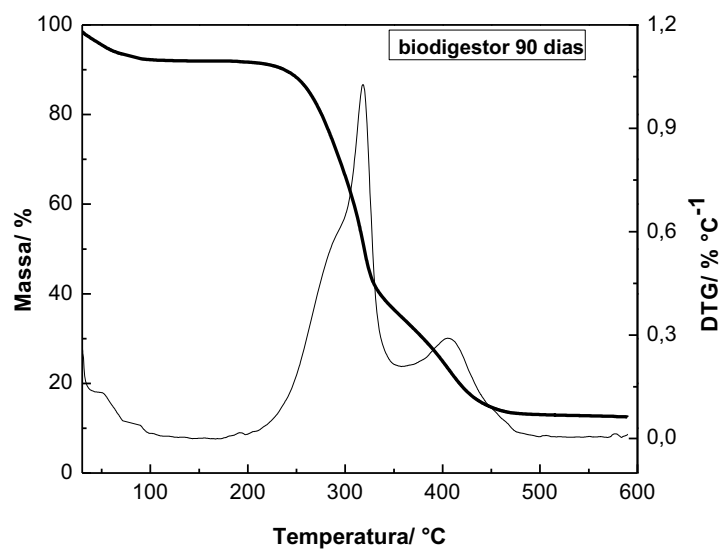
(D)



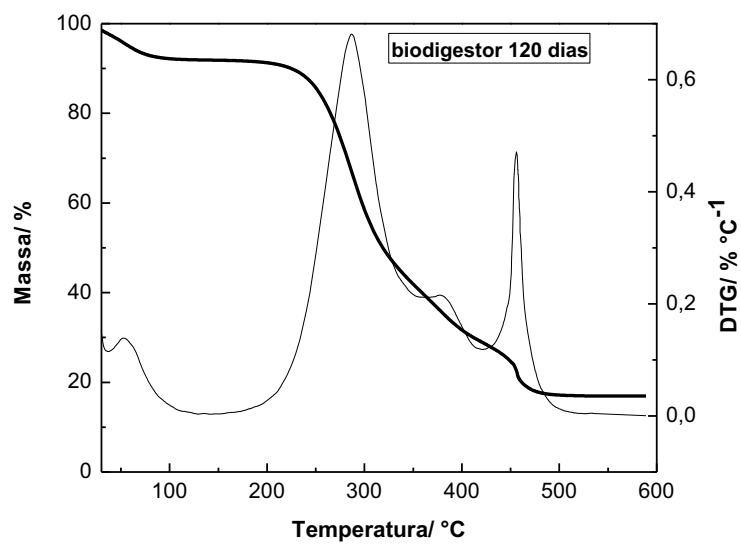
(E)



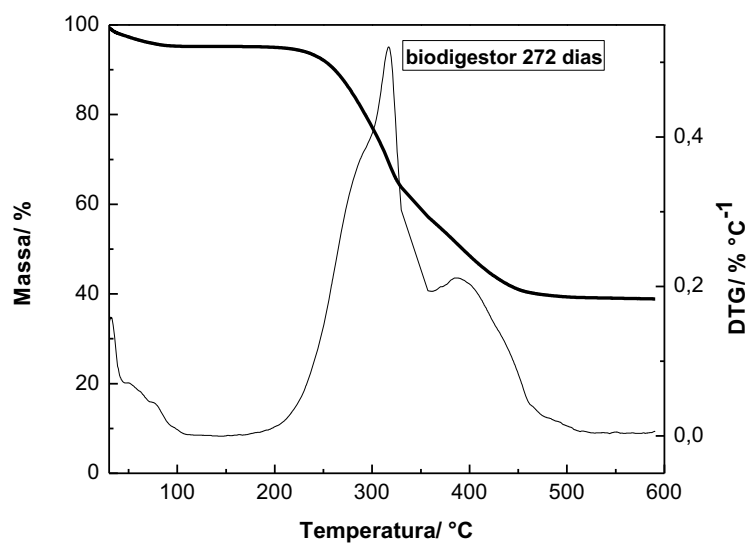
(F)



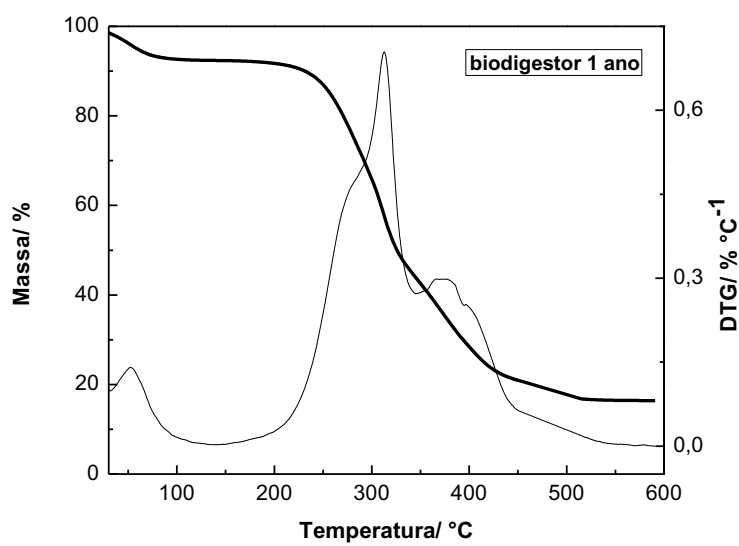
(G)



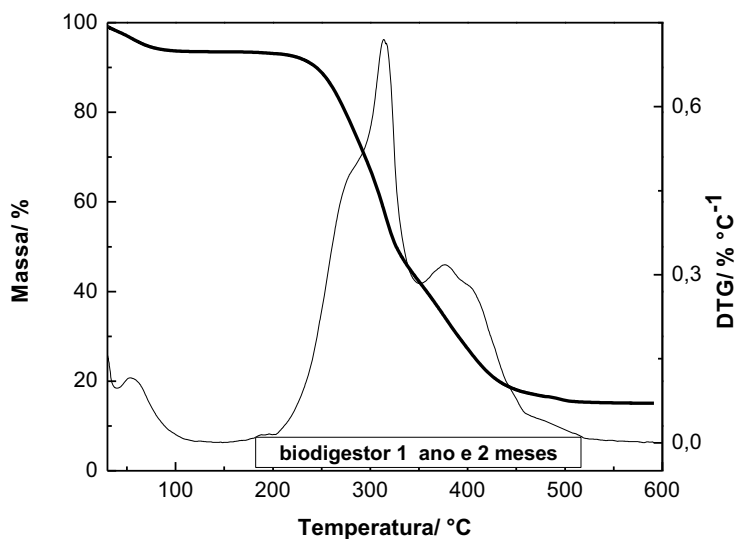
(H)



(I)



(J)



(K)

5.1.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para amostras de digestão anaeróbia

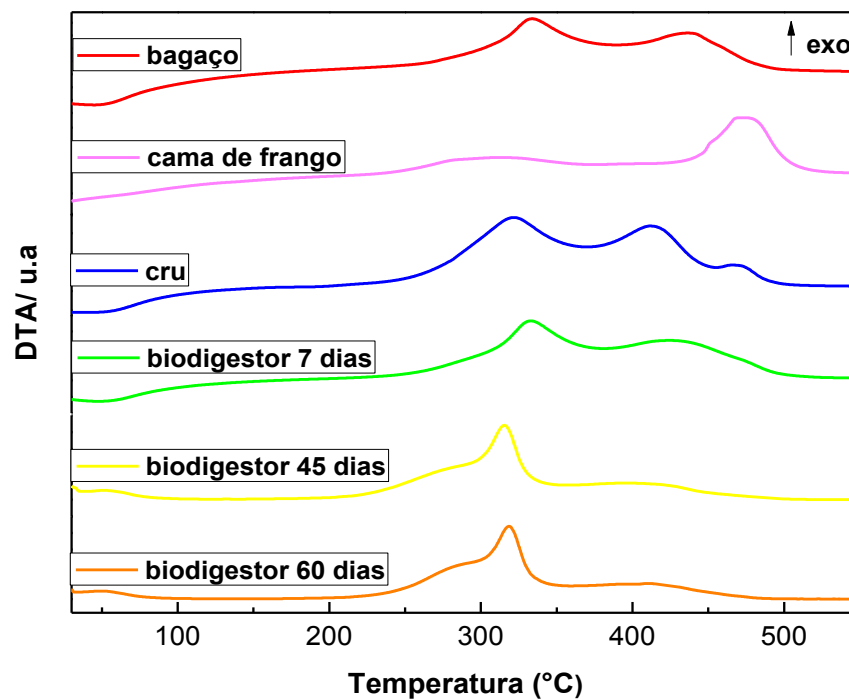
De um modo geral, as curvas DSC para as amostras oriundas da digestão anaeróbia (Figura 22 A-B) em distintos períodos mostraram duas a três exotermas, às quais são devido à decomposição oxidativa de hemicelulose, celulose e lignina principalmente, descrição análoga à realizada para o processo aeróbio.

As análises por DTA (Figura 21 A-B) mostraram que todas as amostras de biodigestor apresentavam duas exotermas principais (exceto 1 ano: três picos). Já quando foram comparados com os resultados advindos do DSC (Figura 22 A-B), notou-se que as amostras: 45; 90,120; 272 dias e tempos superiores apresentaram três exotermas, enquanto que 7 e 60 dias, duas exotermas. Desta forma, notou-se que quanto maior o tempo de anaerobiose foi observado a tendência em manter três regiões exotérmicas com T_p próximas (Tabela 8). Assim, compostos ou moléculas de mesma natureza poderiam estar sofrendo degradações ou modificações em suas estruturas. Foi verificado que a biodigestão com 1 ano e 2 meses mostrou a maior alteração no perfil térmico (DSC) se comparada às demais, denotando maior degradação de compostos lignocelulósicos neste período.

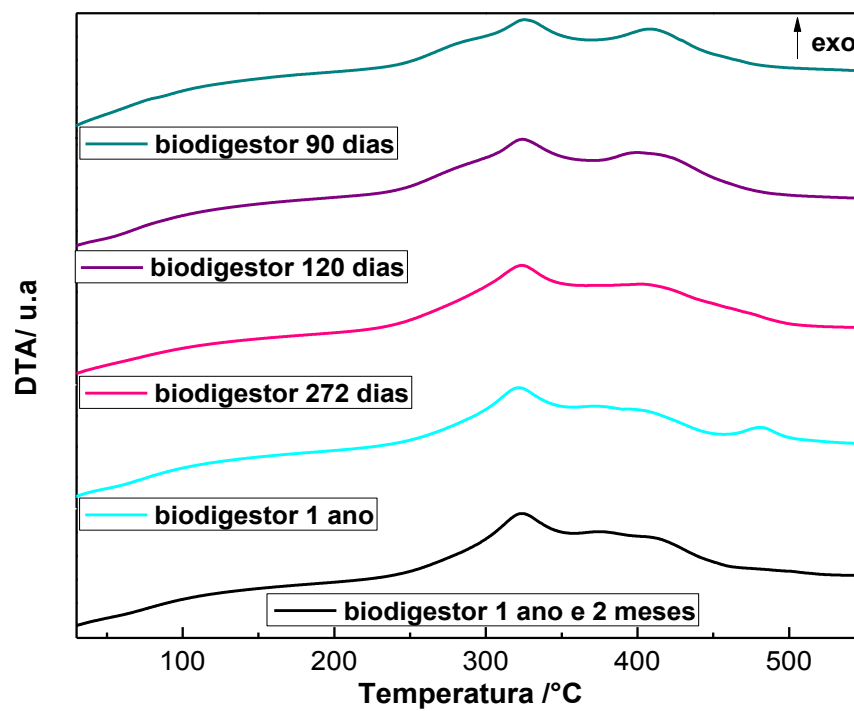
Como observado para as curvas DTG advindas da compostagem e do biodigestor, foi constatado a partir dos dados obtidos pelas curvas DSC e DTA que a

biodigestão anaeróbia é um processo mais lento que o aeróbio (compostagem), já que existem grandes similaridades em seus gráficos de análises térmicas. Desta forma, houve uma menor degradação, modificação ou condensação nas estruturas das moléculas deste processo, tais como: lipídios, hemicelulose, celulose e lignina entre outras.

Figura 21 - Curvas DTA para (A) bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e biodigestor cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) biodigestor 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses



(A)



(B)

Figura 22 - Curvas DSC para (A) bagaço de cana-de-açúcar, cama de frango e biodigestor cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) biodigestor 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses.

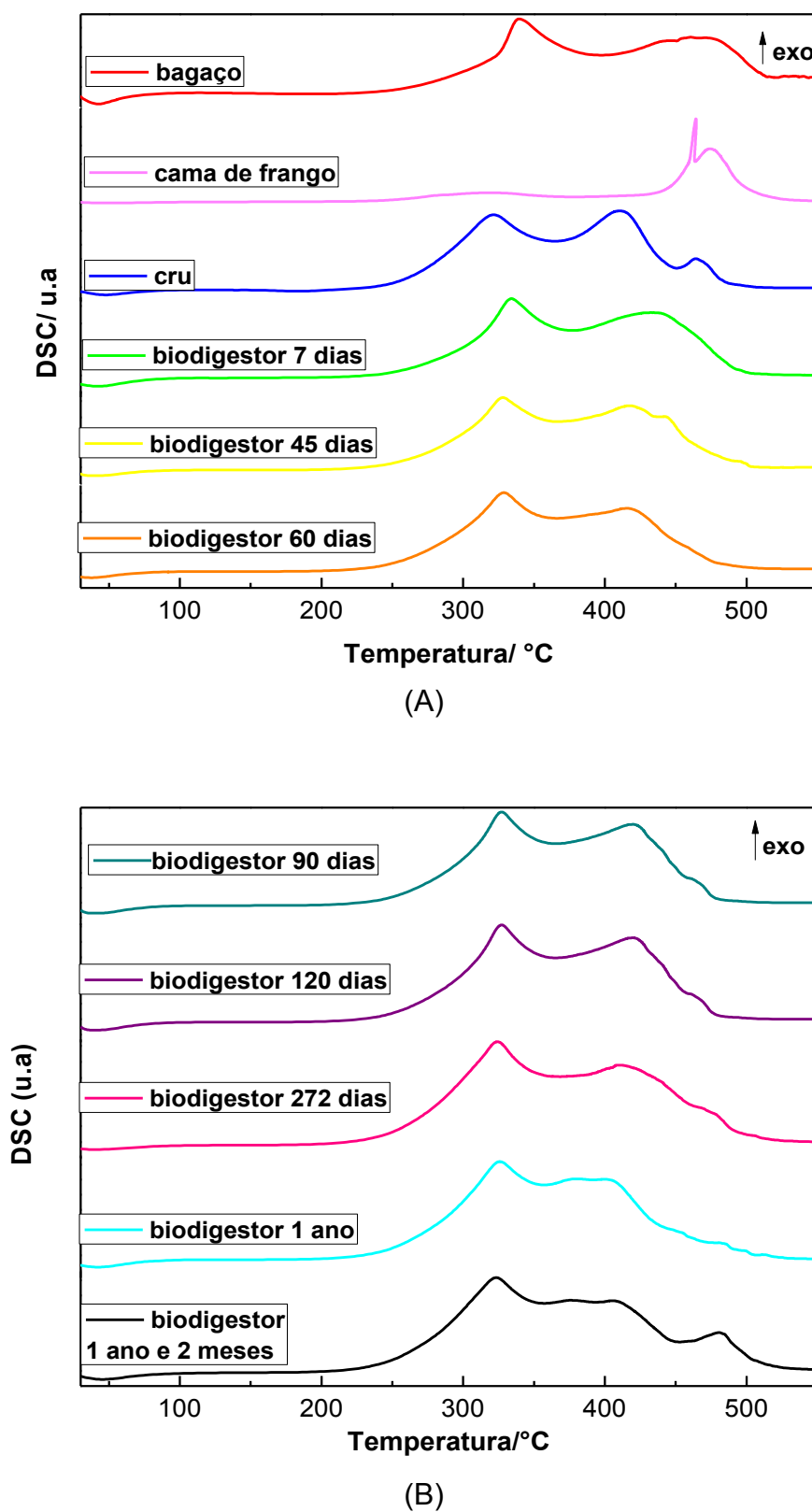


Tabela 8 - Regiões de ocorrência de perda de massa e suas porcentagens (TG/DTG) e regiões de suas Temperaturas de pico (Tp/°C) (DTA e DSC) para biodigestor.

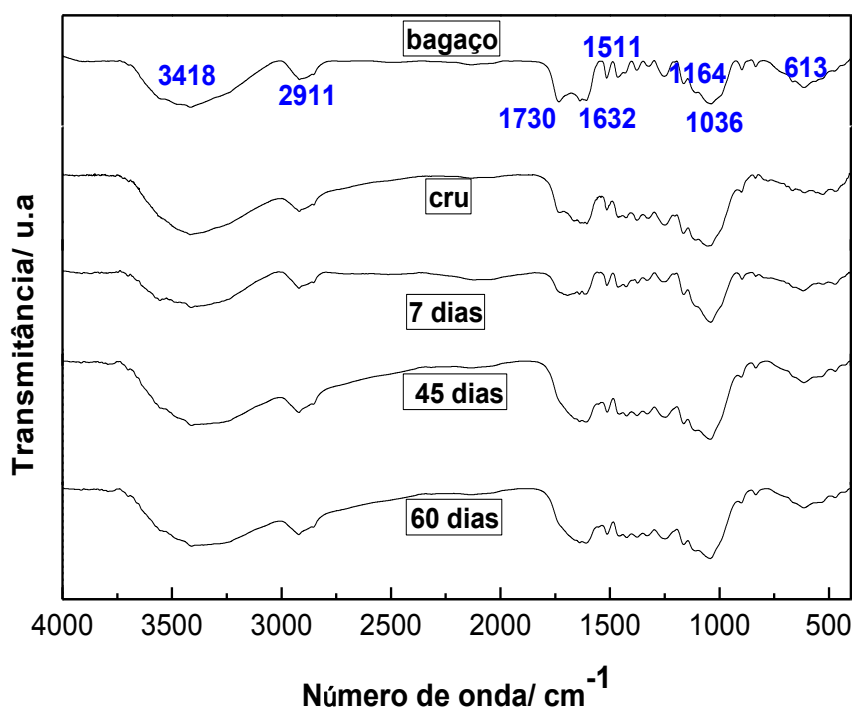
AMOSTRA (biodigestor)	TG/DTG		DTA		DSC	
	ΔT (°C)	massa (%)	ΔT (°C)	T pico (°C)	ΔT (°C)	T pico (°C)
bagaço	30-100	5,800	100-389	333,10	200-439	424,99
	100-368	65,80	389-550	439,24	439-550	449,14
	368-600	20,40				
	resíduo	8,000				
cama de frango	30-100	7,130	200-397	305,98	200-376	313,61
	100-420	47,88	397-550	474,99	376-464	464,31
	420-600	25,84			464-550	475,60
	resíduo	19,15				
cru	30-100	6,000	100-370	320,55	200-364	320,22
	100-358	53,50	370-453	414,44	364-450	412,48
	358-445	18,20	453-550	471,42	450-550	465,05
	445-600	3,100				
7 dias	30-100	5,300	100-380	332,17	200-378	333,41
	100-364	61,60	380-550	432,03	378-550	439,59
	364-600	22,78				
	resíduo	10,32				
45 dias	30-100	6,580	100-370	325,95	200-367	321,49
	100-354	58,94	370-550	418,90	367-437	417,28
	354-600	22,57			437-489	444,30
	resíduo	11,91			489-550	426,01
60 dias	30-100	6,880	100-366	328,07	200-366	327,83
	100-351	65,86	366-550	419,15	366-550	327,83
	351-600	26,34				418,84
	resíduo	0,920				
90 dias	30-100	7,800	100-358	354,92	200-367	328,99
	100-351	55,83	358-550	409,92	367-442	416,97
	351-600	23,90			442-550	454,70
	resíduo	1,079				
120 dias	30-100	4,600	100-365	322,88	200-365	326,45
	100-348	41,45	365-550	410,58	365-458	421,29
	348-600	18,18			458-550	465,88
	resíduo	35,77				
272 dias	30-100	4,620	100-360	323,44	200-360	325,70
	100-354	42,00	360-550	402,70	360-450	415,82
	354-600	19,05			450-550	497,98
	resíduo	34,33				
1 ano	30-100	7,050	100-353	321,26	200-355	325,07
	100-346	49,12	353-456	399,56	355-435	405,01
	346-600	27,51	456-550	480,41	435-550	480,95
	resíduo	16,32				
1 ano e 2 meses	30-100	6,380	100-354	323,25	200-356	323,61
	100-348	50,83	354-550	411,37	356-451	407,55
	348-600	27,66			451-550	482,96
	resíduo	15,13				

5.1.11 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho para compostagem e biodigestão anaeróbia

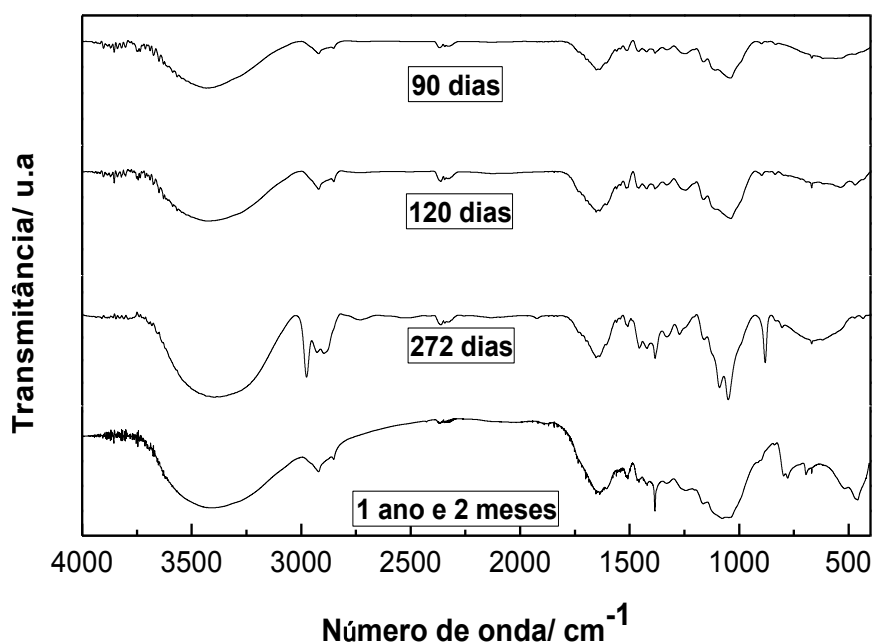
A espectroscopia no Infravermelho foi utilizada com o intuito de investigar a presença de grupamentos orgânicos em bagaço de cana-de-açúcar e compostos provenientes dos diferentes tempos do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia.

A Figura 23 A-B mostra os espectros na região do Infravermelho para: bagaço e amostras de compostagem: cru; 7; 45; 60; 90; 120; 272 dias e 1 ano e 2 meses.

Figura 23 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras (A) bagaço de cana-de-açúcar e compostagem nos períodos: cru, 7, 45; 60 dias e, (B) 90; 120; 272 e 1 ano e 2 meses.



(A)



(B)

Na construção da composteira, o bagaço foi o constituinte majoritário pelo qual se fará o estudo de sua degradação com o decorrer da compostagem, primeiramente foi analisado o seu espectro, a fim de que, comparações fossem realizadas com as amostras de composto.

Ao analisar-se o espectro na região do infravermelho (4000 a 400 cm⁻¹) para a amostra de bagaço de cana-de-açúcar foi possível observar uma banda larga em 3413 cm⁻¹, à qual é característica de vibrações de estiramento OH de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, e outra banda em 2913 cm⁻¹, referente à vibração C-H de grupos alifáticos (metil e metileno) (ERNESTO, 2009 ; MOTHÉ; MIRANDA, 2009).

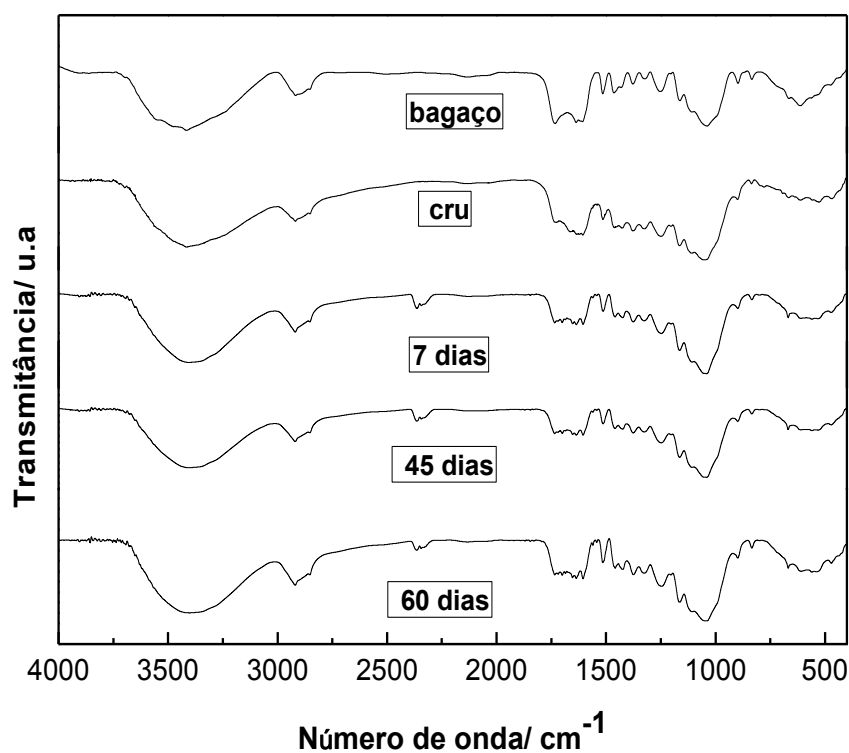
Bandas de absorção em 1730, 1632, 1607, 1511 cm⁻¹ são atribuídos aos grupos funcionais presentes na lignina (VIERA, et al., 2007) e é válido ressaltar que em 1730 cm⁻¹, pode-se também, correlacionar com bandas carbonílicas (C=O) de hemicelulose em bagaço de cana-de açúcar; enquanto que o pico em 1254 cm⁻¹, referenciá-lo ao estiramento C-O-C na cadeia de celulose. O pico em 1164 cm⁻¹ pode ser uma conexão com a deformação assimétrica do estiramento C-O-C de celulose e hemicelulose (MOTHÉ; MIRANDA, 2009).

De acordo com Saliba et al. (2001) alguns picos de absorção podem ser característicos para lignina, desta maneira, pôde-se observá-los na região de 1254 e 1453 cm^{-1} , os quais, podem ser devidos respectivamente, ao estiramento C-O de anéis guacílicos e C-H de grupos metílicos. No entanto, Baddi et al., 2004 atribuiu à 1453 cm^{-1} o estiramento de radicais $-\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$ e CH_3 de lignina.

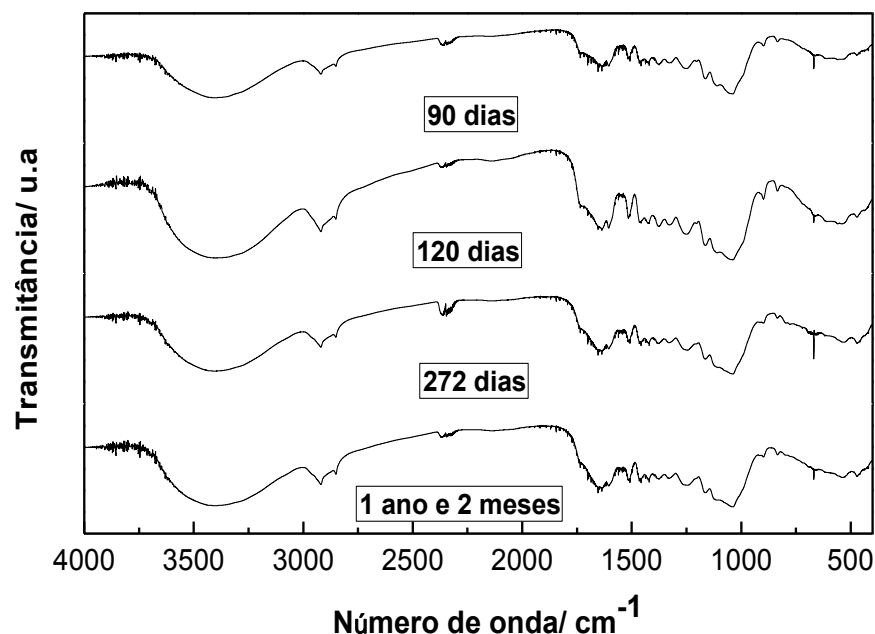
Segundo Rodrigues Filho et al. (2007), a região entre 700 a 500 cm^{-1} consiste em um grupo de bandas largas, cuja separação é indistinta, ocorrendo com baixa intensidade devido a um aumento no grau de substituição de metilcelulose, o qual diminui a intensidade das bandas nesta região, ou ainda, incorporação de sílica às amostras (SILVERSTEIN, 1979).

Os espectros de infravermelho para biodigestor podem ser verificados na Figura 24.

Figura 24 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras (A) bagaço de cana-de-açúcar e digestão anaeróbia nos períodos: cru, 7, 45; 60 dias e, (B) 90; 120; 272 e 1 ano e 2 meses.



(A)



(B)

Nos espectros de infravermelho para a digestão anaeróbia, verificou-se uma banda larga que estava entre $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ correspondente ao estiramento O-H de água, grupos de álcoois, fenóis e ácidos orgânicos (FUENTES et al., 2007). O espectro exhibe também bandas na região de $2931-2851 \text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento alifático metileno.

Observa-se uma banda que compreende $1607-1654 \text{ cm}^{-1}$ referente às vibrações C=C de estruturas aromáticas e de grupos C=O conjugados com anel aromático, todavia, o biodigestor a partir de 45 dias apresentou uma banda próxima a 1607 cm^{-1} , à qual pode ser atribuída aos grupos funcionais presentes na lignina (VIERA, et al., 2007).

Na literatura, atribui-se o estiramento S-O de sulfatos inorgânicos entre 1100 e 1088 cm^{-1} (LIMA, 2008), nos espectros de infravermelho foram encontrados picos nesta região, portanto, referentes a tal atribuição.

A presença de polissacarídeos pode ser atribuída ao estiramento C-O em torno de 1031 cm^{-1} (CHEFETZ et al., 1996; TREBOUET et al., 2001), porém, estes são facilmente biodegradados, no entanto, bandas entre $1036 - 1040$ também,

podem ser devidas às estruturas de lignina, ou ao estiramento C-O e C-C, ou ligação C-OH em hemiceluloses (XIAO; SUN; SUN, 2001).

Na região entre 700 a 500 cm^{-1} , ocorreram bandas com baixa intensidade devido a um aumento no grau de substituição de metilcelulose, o qual diminui a contribuição de grupos O-H, conduzindo, geralmente, a uma diminuição na intensidade das bandas dentro desta região (RODRIGUES FILHO et al., 2007), ou presença de silicatos (SILVERSTEIN, 1979).

Foi possível verificar grandes similaridades entre os espectros de bagaço de cana-de-açúcar e composto, assim como algumas bandas com as mesmas características para o biodigestor. Para facilitar a interpretação dos espectros das amostras estudadas, os números de ondas de seus picos principais foram notificados na Tabela 9, bem como, suas possíveis atribuições.

Tabela 9 - Possíveis funções orgânicas presentes em todas as amostras

(vc m^{-1})	Estiramentos	Grupos funcionais ou componentes prováveis
3600 - 3200	O - H , NH_3^+	Água, estiramento assimétrico $-\text{NH}_3^+$, pontes de hidrogênio nos fenóis e ácidos ou álcoois. ^{1,2}
3400 - 3415	O - H	álcoois, fenóis e ácidos orgânicos ³
2500 - 3400	O-H	Ácido carboxílico ¹
2900 - 2700	C - H, CH_2	Estiramento CH de alcanos, estiramento assimétrico e estiramento simétrico de CH_2 (podendo caracterizar celulose) ⁴
2850-3049	C - H	Metileno alifático de lignina ⁵
1735	C=O	Vibração de éster carbonílico em grupos: acetílicos, ferúlicos e p- cumarílicos (grupos presentes em lignina e hemicelulose) ⁶
1715 - 1690	C=O	Ácidos alifáticos α, β - insaturados ¹
1650 - 1580	NH_2	Aminas aromáticas ¹
1660 - 1590	$\delta_{\text{as}} \text{NH}_3^+$	Aminoácidos ¹
1510 - 1517		Presença de pequenas quantidades de lignina associada em hemiceluloses ⁷
1500 - 1400	C=O	Anéis conjugados com grupos carbonílicos ⁸
1550 - 1480	$\delta_{\text{s}} \text{NH}_3$	Aminoácidos ¹
~1320 -1030	C-O	Deformação C-O em celulose ⁴
1250 - 900	C-O-C, C-O	Polissacarídeos ⁹
1254	C-O-C	Estiramento na cadeia da celulose ¹⁰
	C-O	Anéis guaiacólicos da lignina ¹¹
1240 - 1030	C-N	Aminas alifáticas primárias, secundárias e terciárias ¹
1036 - 1040	C-O, C-C ou C-OH	Estiramento C-O e C-C ou ligação C-OH em hemiceluloses ⁷
1031	C-O	Estrutura da lignina em gramíneas. ^{9,12,13}
1100		Polissacarídeos ^{14,15}
		Gramíneas
1100 - 1088	S-O	Estiramento S-O em sulfatos inorgânicos ¹⁶
960 - 810	C-H	Benzeno 1, 2 - dissustituído ¹
659 - 607		Vibração de compostos de silício ¹⁷

(1) BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2007. p.189.(2) ERNESTO, V. A. R. T. **Caracterização térmica do bagaço de cana-de-açúcar visando aproveitamento energético**. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.(3) FUENTES, M. et al. The complementary use of 1HMR, 13C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 2012-2025, 2007(4) BARUD, H. S. **Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana**. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.(5) ALMEIDA, S. **Estudo térmico e caracterização química de amostras de resíduos sólidos e de aterro sanitário**. 2007. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.(6) SUN, R. C.; SUN, X. F.; FOWLER, P.; TOMKINSON, J. Structural and physic-chemical characterization of lignins solubilized during alkaline peroxide treatment of barley straw. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1399-1407, 2002.

- (7) XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stem, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307-319, 2001.
- (8) ROHELLA, R. S.; SAHOO, N.; PAUL, S. C.; CHOUDHURY, S.; CHAKRAVORTY, V. Thermal studies on isolated and purified lignin. **Thermochimica Acta**, v. 287, p. 131-138, 1996.
- (9) SMIDT, E.; MEISSEL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, n. 2, p. 268-276, 2007.
- (10) MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, p. 661-665, 2009.
- (11) SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N.M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.
- (12) CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, F. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 268-276, 2001.
- (13) PROVENZANO, M. R.; SENESI, N.; MIKKI, V. Characterization of composts and humic acids from pulp and paper mill biosludges by DSC in association with FT-IR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 52, p. 1037-1046, 1998.
- (14) CHEFETZ, B. et al. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **Journal Environmental Quality**, v. 25, p. 776-785, 1996.
- (15) TREBOUET D. et al. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes. **Water Research**, v. 35, n. 12, p. 2935-2942, 2001.
- (16) LIMA, E. N. **Caracterização e estudo do comportamento térmico do chorume, de composto maturado e derivados**. 2008. 148 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- (17) SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. p. 299.

Observando-se os espectros de FTIR para todas as amostras de compostagem, perceberam-se a incidência de água, presença provável de ácidos carboxílicos, aminas, substâncias com características de lignina, hemicelulose e celulose. Todavia, a compostagem com 272 dias e 1 ano e 2 meses mostraram ser diferentes dos outros espectros, pois apresentam picos (existentes nas outras amostras) mais intensos, como por exemplo, em 1381 cm^{-1} atribuído à nitrato (SMIDT; MEISSEL, 2007) e outro compreendendo $810\text{-}960\text{ cm}^{-1}$, referente ao benzeno (BARBOSA, 2007). Já para os espectros oriundos do biodigestor observou-se presença de ácidos carboxílicos, sulfatos, hemicelulose e lignina.

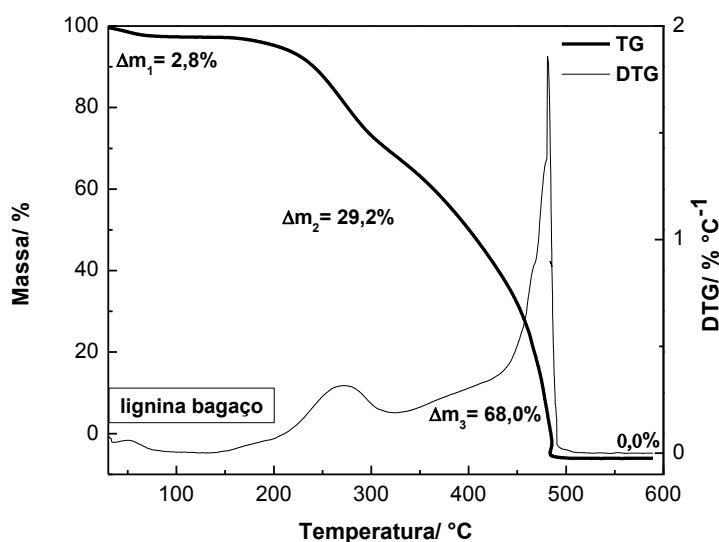
No decorrer da compostagem e da digestão anaeróbia, novas reações, degradações e interações ocorrem entre os diversos constituintes de ambas, mas cada uma com sua característica intrínseca. Assim, foi possível observar através das Figuras 23 e 24 menores alterações na digestão anaeróbia em relação às significativas mudanças que foram ocorrendo nos espectros com o avanço da compostagem. No entanto, nestes dois processos houve a degradação de alguns compostos e a existência de fragmentos de lignina, hemicelulose e celulose, ainda que modificados, desde o início até 1 ano e 2 meses.

5.2 Comparação entre ligninas extraídas do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia

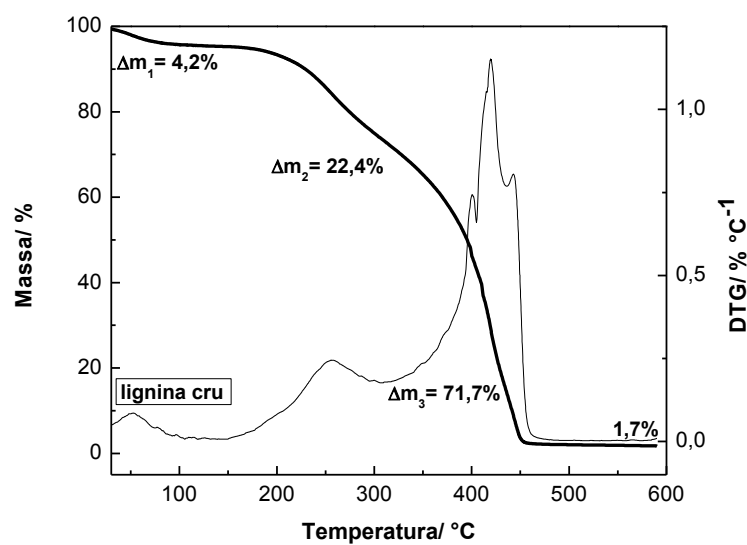
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) de ligninas extraídas das amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia

As curvas (TG/DTG) obtidas para as ligninas extraídas das amostras de bagaço, compostagem e biodigestor estão representadas pelas Figuras 25 (A-J) e 26 (A-J), respectivamente. Tais amostras mostraram três decréscimos de massas nas regiões entre 30-100°C atribuídas à desidratação; de 100-330 °C e 330-600 °C, às quais são decorrentes de decomposição de frações de hemicelulose/celulose e de lignina, respectivamente.

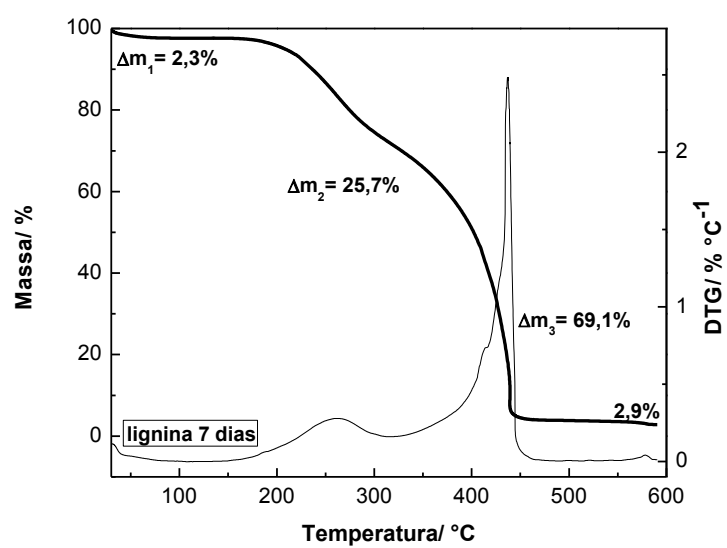
Figura 25 - Curvas TG/DTG para ligninas: (A) bagaço e provenientes das amostras de compostagem (B) cru; (C) 7 dias; (D) 45 dias; (E) 60 dias; (F) 90 dias; (G) 120 dias; (H) 272 dias (I) 1 ano e (J) 1 ano e 2 meses.



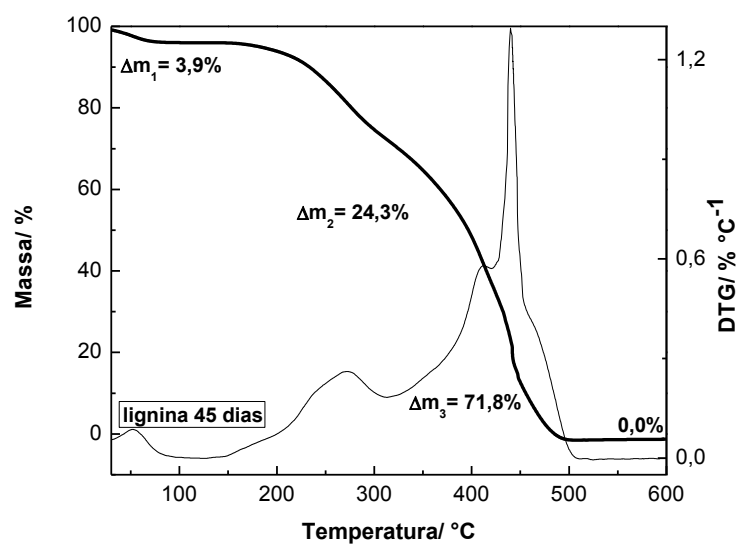
(A)



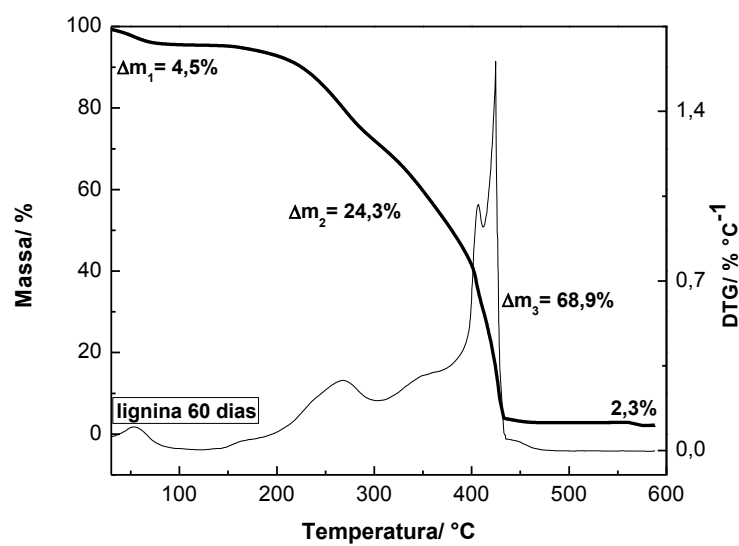
(B)



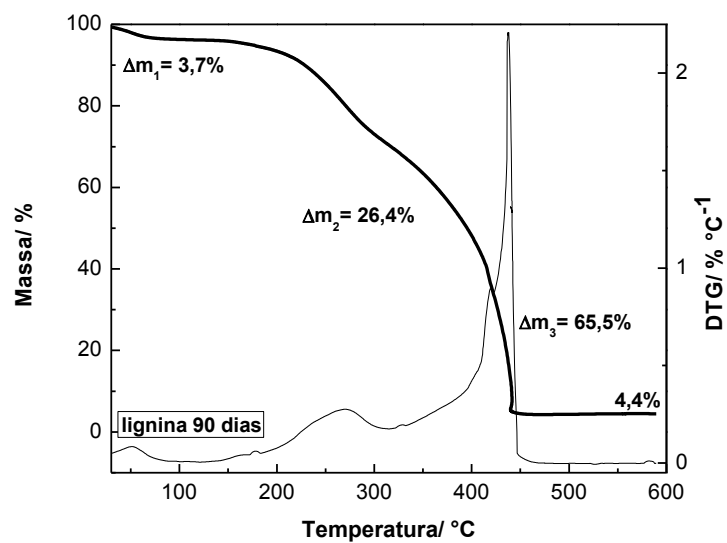
(C)



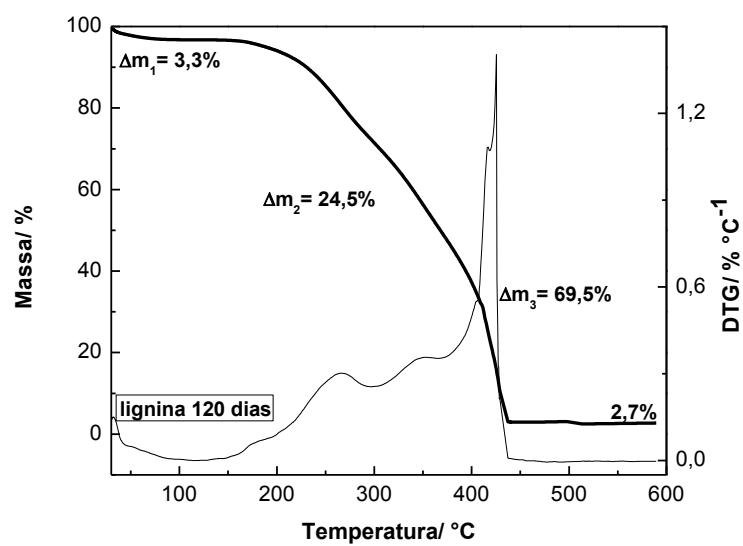
(D)



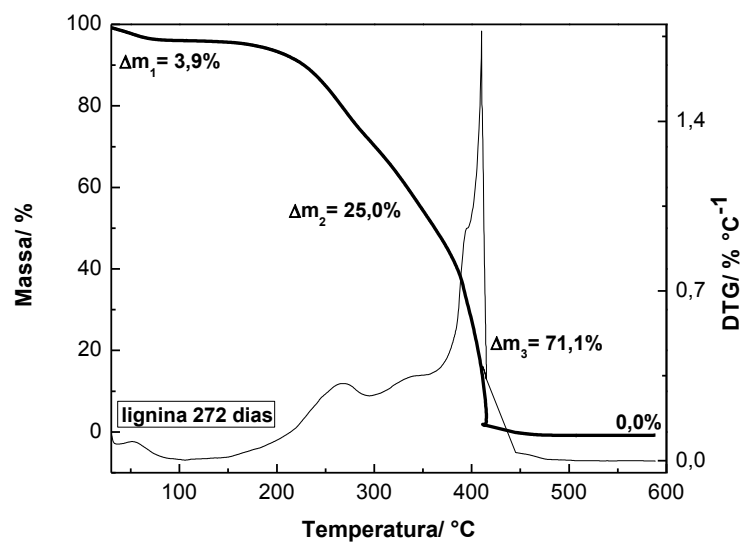
(E)



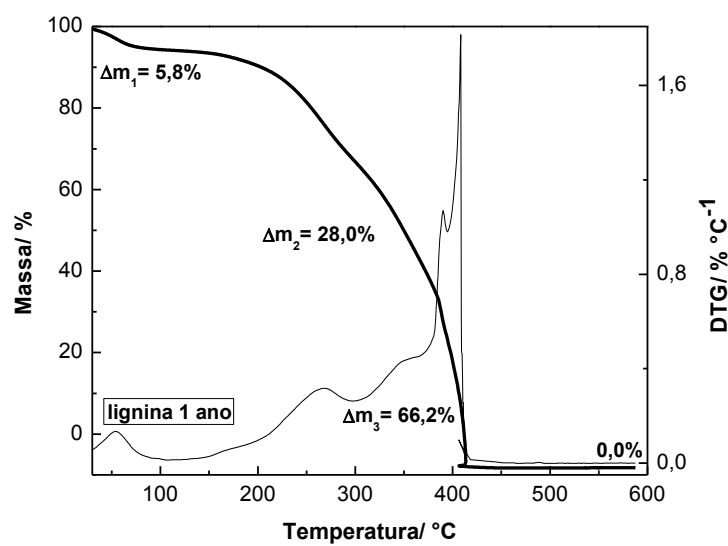
(F)



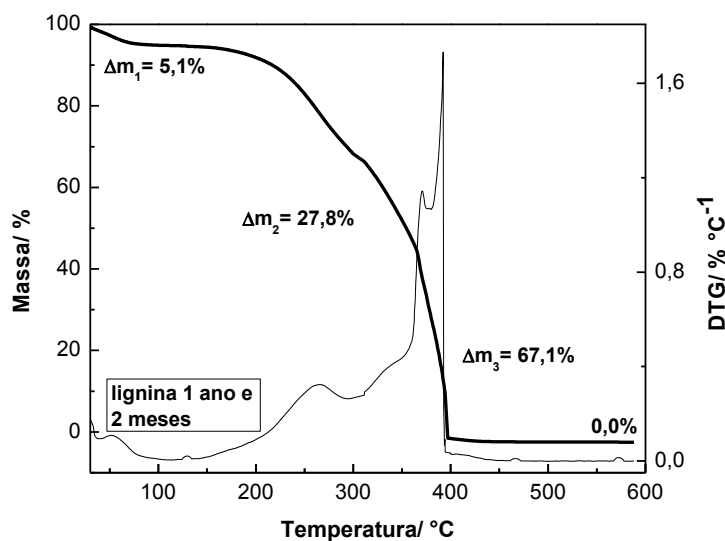
(G)



(H)



(I)



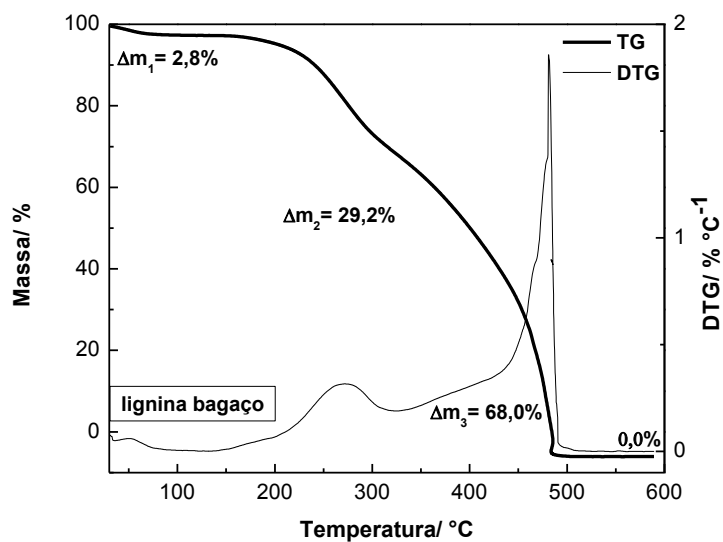
(J)

Nas curvas DTG para ligninas provenientes da compostagem (25 A-J) e biodigestor anaeróbio (26 A-J), constatou-se a existência de duas regiões principais correspondentes às perdas de massa (100-330°C e 330-600°C), sendo o primeiro menos intenso que o segundo, indicando a possível degradação de segmentos da estrutura da lignina, celulose e hemicelulose e decomposição completa, principalmente de lignina, respectivamente.

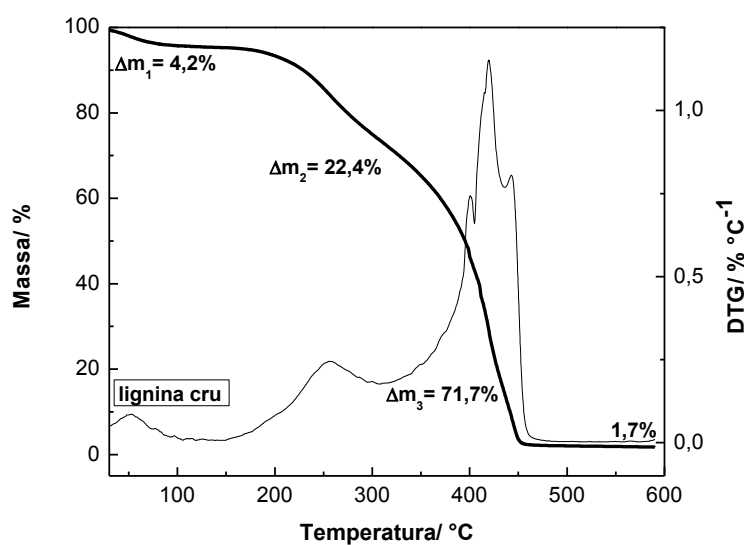
As massas residuais obtidas para ligninas do processo aeróbio e anaeróbio alcançaram valores entre 0,4 a 5,2%, os quais são devidos à incorporação de sílica, mais comumente às amostras.

Nas Figuras 26 A-J, podem ser observadas as curvas TG/DTG para amostras da digestão anaeróbia.

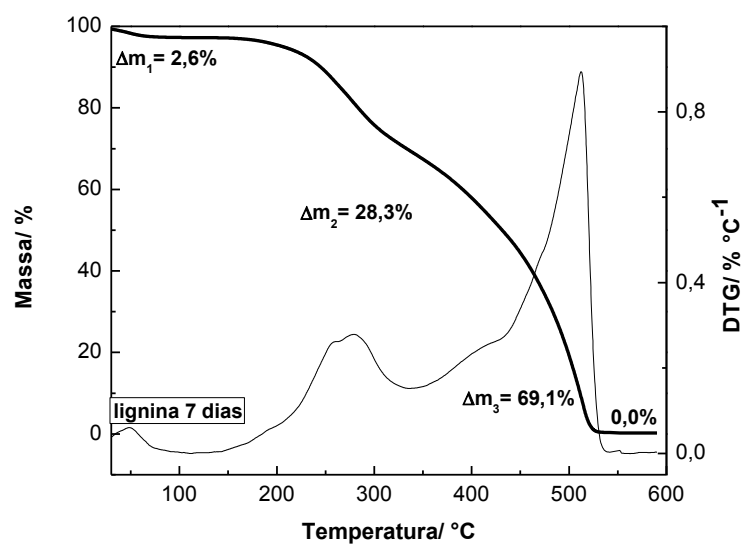
Figura 26 - Curvas TG/DTG para ligninas provenientes das amostras de biodigestor: (A) bagaço; (B) cru; (C) 7 dias; (D) 45 dias; (E) 60 dias; (F) 90 dias; (G) 120 dias; (H) 272 dias (I) 1 ano e (J) 1 ano e 2 meses.



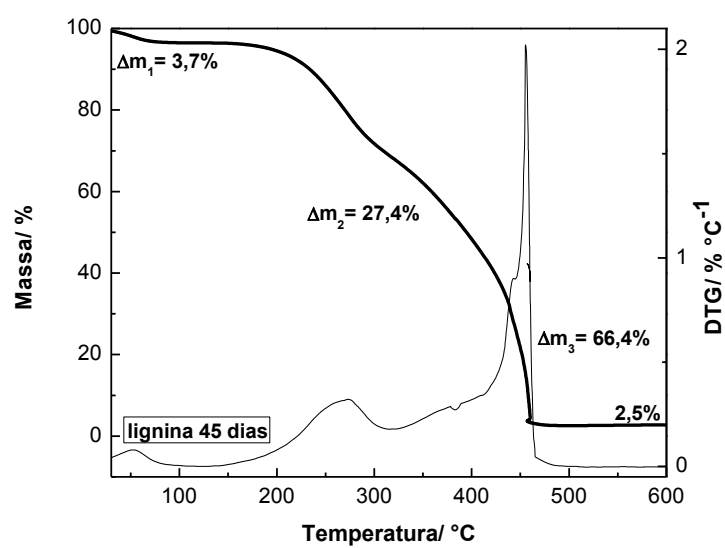
(A)



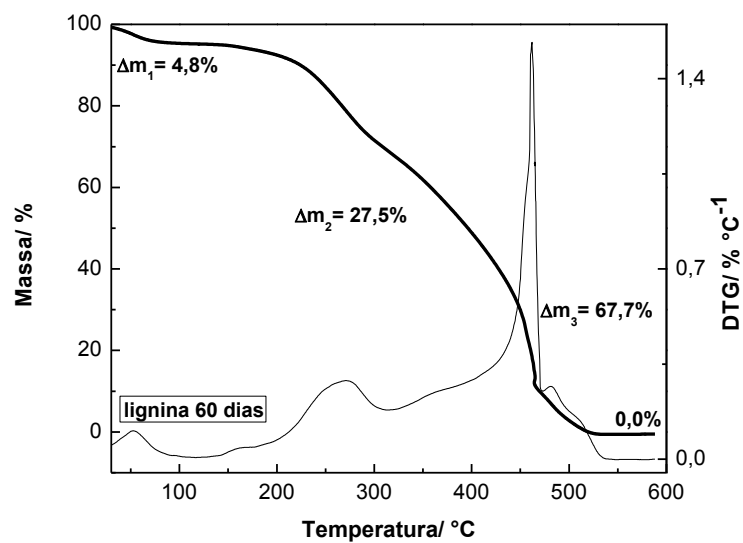
(B)



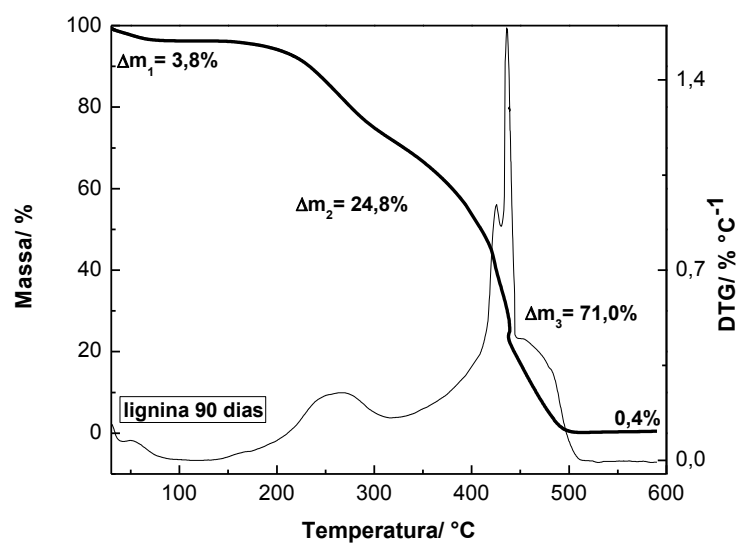
(C)



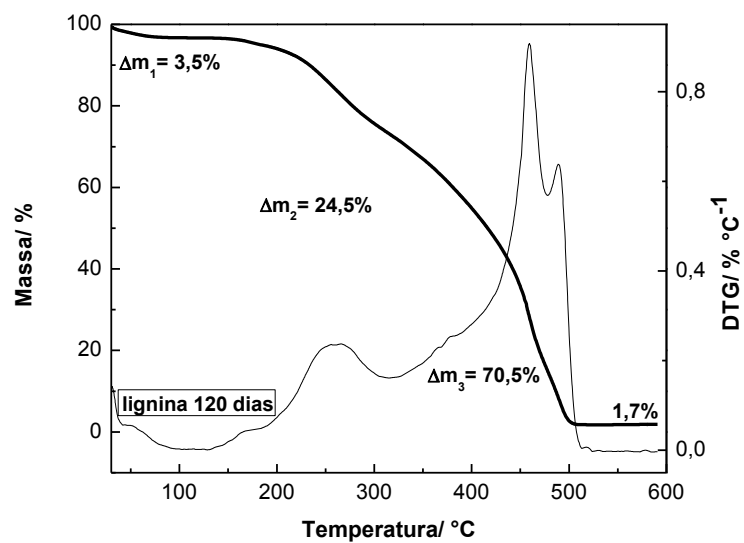
(D)



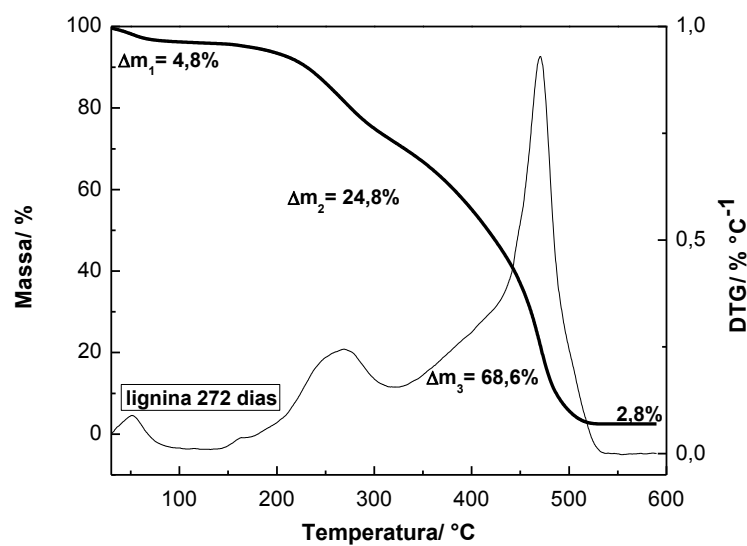
(E)



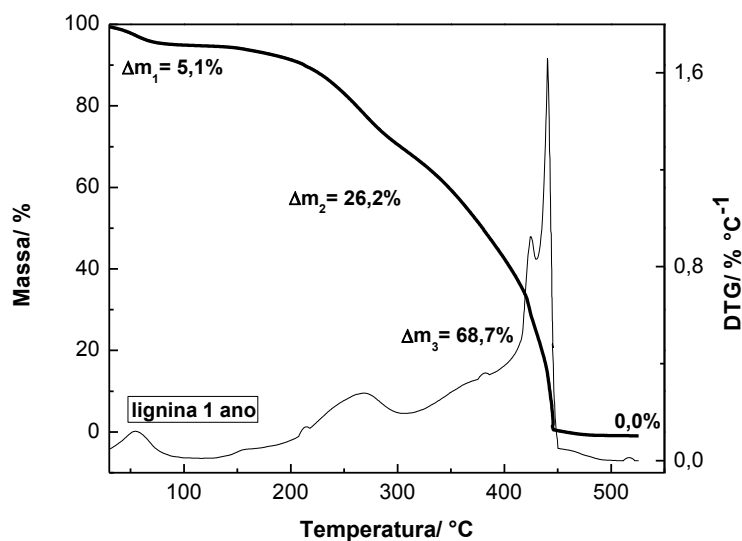
(F)



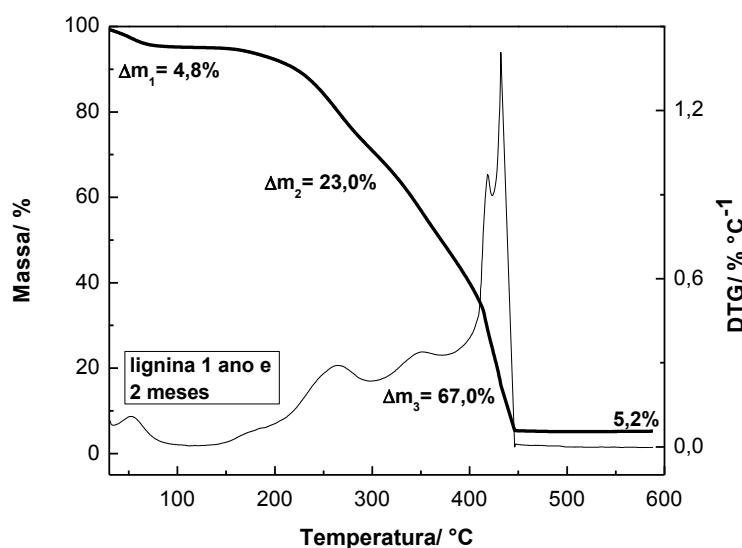
(G)



(H)



(I)



(J)

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de ligninas extraídas de amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia

A amostra referência (bagaço de cana-de-açúcar) para o acompanhamento do processo aeróbio e anaeróbio mostrou um pico máximo em 497 °C, qual foi muito semelhante ao obtido para lignina de cana-de-açúcar por Lopez-Capel et al. (2005).

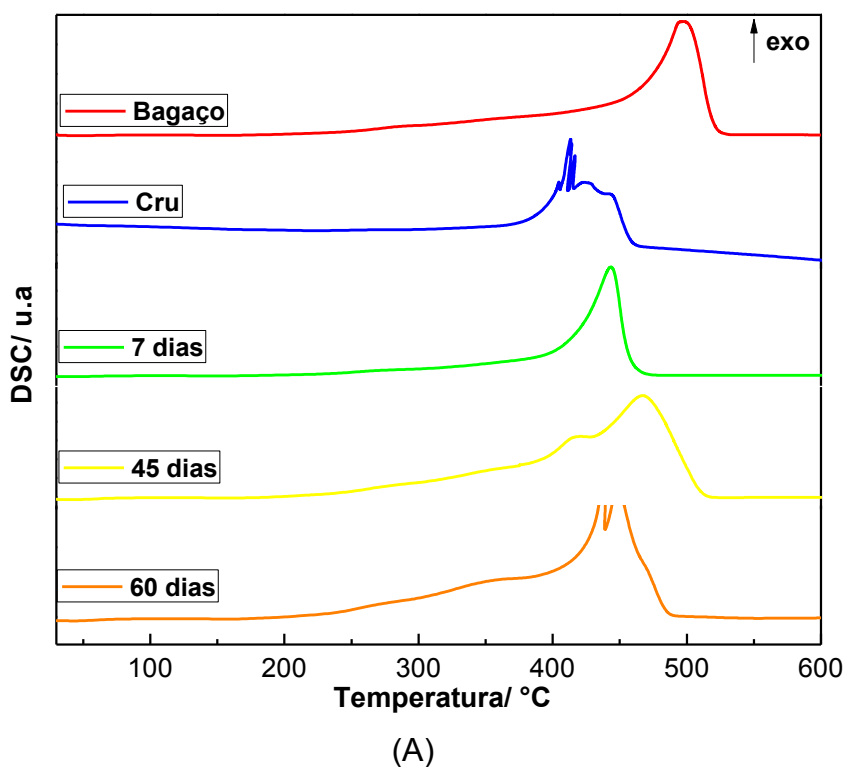
Estes mesmos autores mostraram as diferenças no comportamento térmico de lignina, celulose e mistura de ambos (50:50%), onde aquela possui uma exoterma

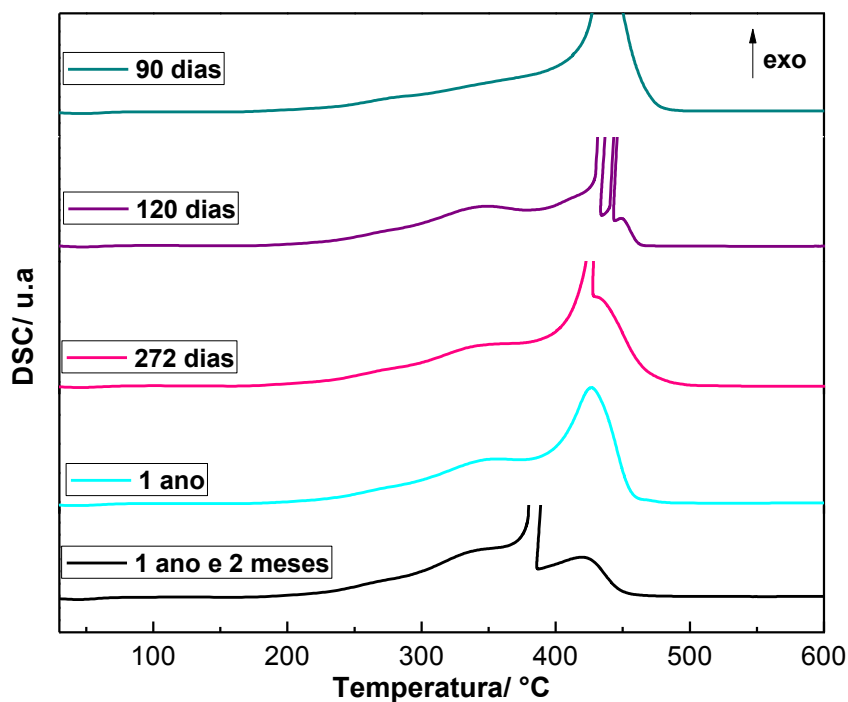
(436°C); para celulose aparecem dois máximos aproximadamente equivalentes (340 e 463°C), e a mistura com um “ombro” (344°C) e um pico (414°C). Ressaltando-se que todas as amostras começaram a serem degradadas a 200°C e foram finalizadas em 600°C.

Assim, foi possível observar que as amostras advindas da compostagem (Figura 27 A-B) possuíam uma exoterma principal no intervalo de 200-600°C, exceto nos períodos iguais a 60 e 120 dias, onde se verificou duas (Tabela 10). Todavia em todo o processo aeróbio, as ligninas extraídas apresentaram temperaturas de pico que variaram 402°C a 467°C, portanto, provavelmente não ocorreram contribuições significativas de hemicelulose e celulose nas extrações de lignina.

Figura 27 - Curvas DSC para lignina extraída de (A) bagaço de cana-de-açúcar e composto cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) composto 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses.

OBS: As Figuras 27 A-B mostram curvas DSC com exotermas “cortadas”, a fim de que outros eventos sejam observados.





(B)

Já as curvas DSC para ligninas oriundas da biodigestão anaeróbia (Figura 28 A-B) denotaram entre 200-600°C temperaturas máximas, superiores aos da compostagem para os mesmos períodos, indiciando que aquele processo exige tempos maiores para degradar a lignina frente ao aeróbio. Por possuir estrutura complexa e conseqüentemente, maior estabilidade, a lignina foi menos decomposta pelos microrganismos existentes na digestão anaeróbia, contribuindo para altos valores de T_p (°C). No entanto as características térmicas para hemicelulose e celulose, assim como para a compostagem, não foram sumariamente correlacionadas com a extração de lignina.

Figura 28 - Curvas DSC para lignina extraída de (A) bagaço de cana-de-açúcar e biodigestor cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) biodigestor 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses.

OBS: As Figuras 28 A-B mostram curvas DSC com exotermas “cortadas”, a fim de que outros eventos sejam observados.

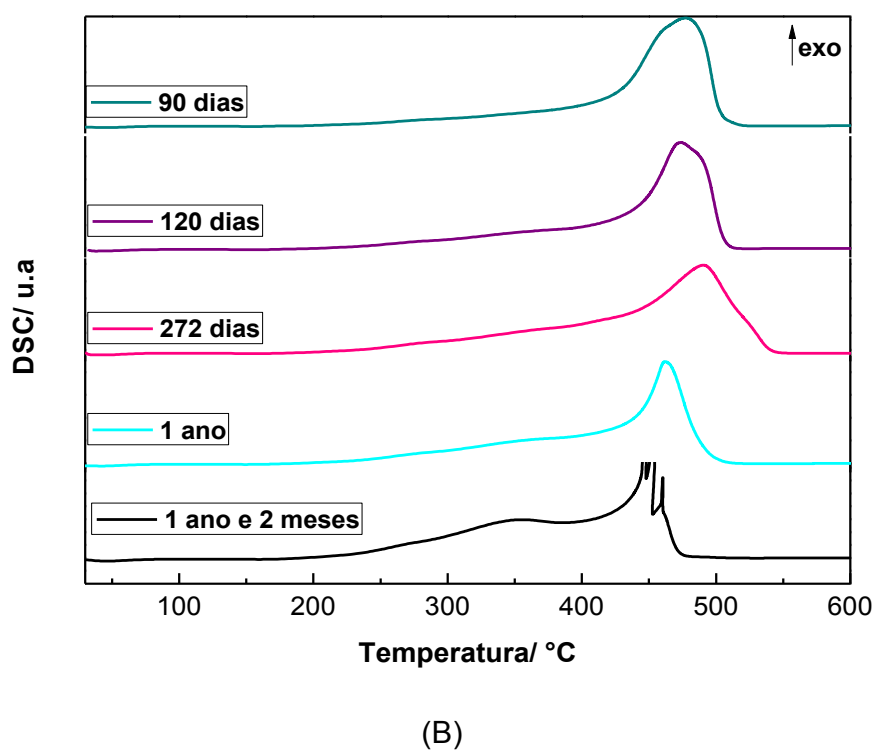
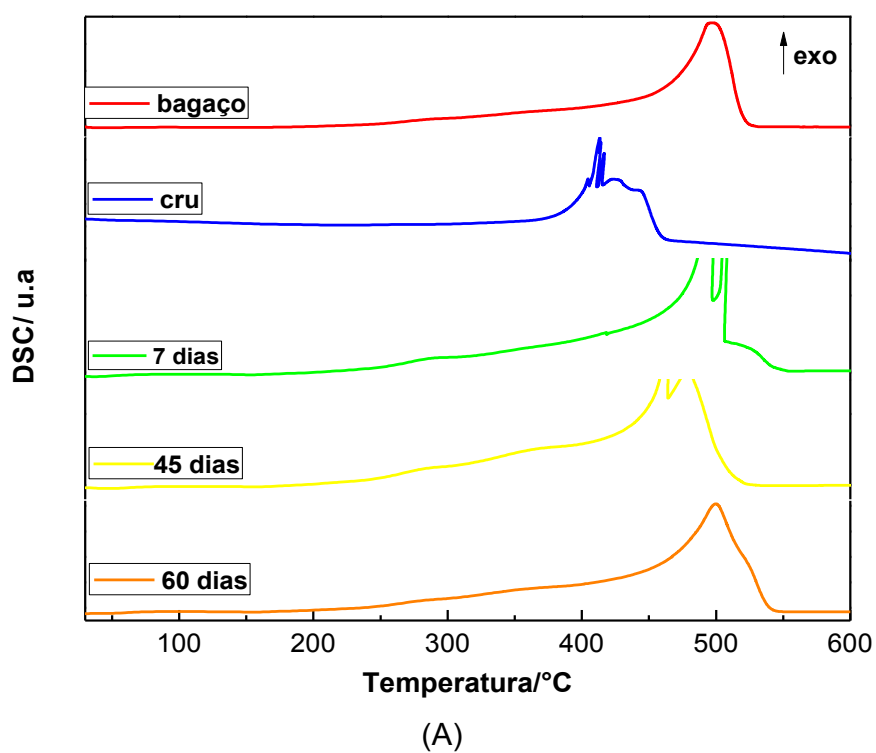


Tabela 10 - Dados de DSC para ligninas de compostagem e biodigestor anaeróbio.

Amostra	COMPOSTAGEM			BIODIGESTOR ANAERÓBIO		
	ΔT (°C)	T pico (°C)	ΔH° (J/g)	ΔT (°C)	T pico (°C)	ΔH° (J/g)
Bagaço	200-600	497,45	11873			
Cru	200-600	413,43	9946			
7 dias	200-600	443,39	10221	200-498 498-600	499,42 509,31	9014 1598
45 dias	200-600	466,91	9697	200-461 461-600	469,99 492,13	9977 2234
60 dias	200-447 447-600	445,58 448,50	9212 901,3	200-600	499,82	8974
90 dias	200-600	444,55	10073	200-600	477,44	11025
120 dias	200-435 435-600	446,99 447,94	8416 247,1	200-600	473,94	10216
272 dias	200-600	431,08	9296	200-600	490,36	9677
1 ano	200-600	426,48	9126	200-600	462,21	9538
1 ano e 2 meses	200-600	402,31	8842	200-600	462,51	7759

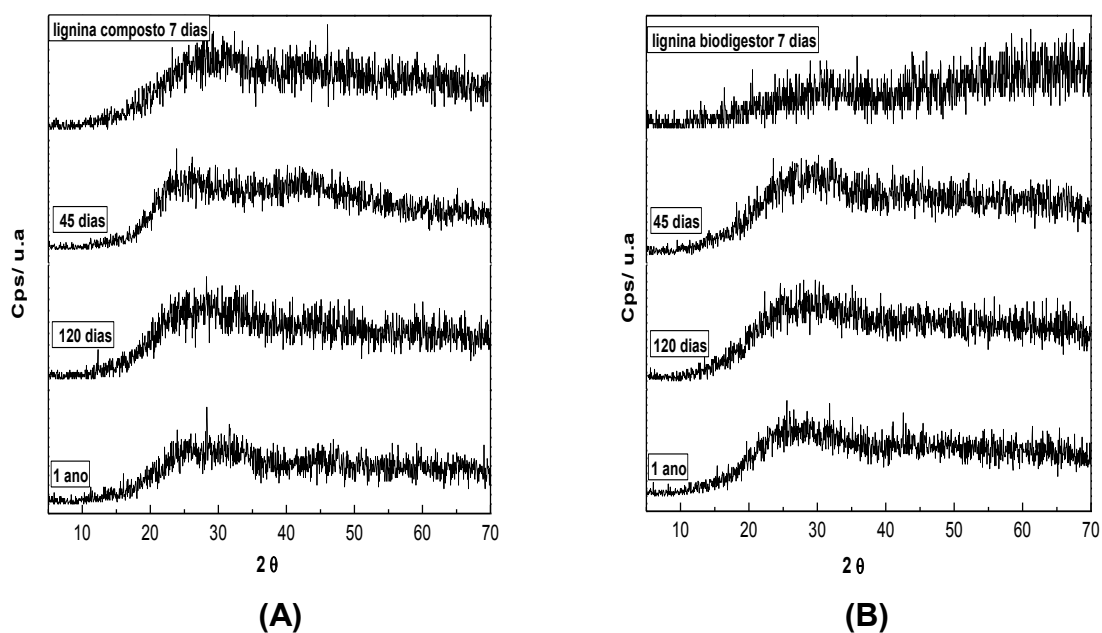
5.2.3 Transição Vítrea em ligninas oriundas da compostagem e biodigestão anaeróbia

A transição vítrea (T_g) é característica de materiais amorfos, podendo ser definida como a passagem do estado vítreo (rígido) para o elastomérico (maior mobilidade). Desta maneira, a lignina possui temperatura de transição vítrea, já que é um polímero amorfo. No entanto, esta temperatura pode variar entre 135-190°C, conforme a origem e a metodologia de extração para sua obtenção (KLOCK et al., 2005).

Os valores de T_g em ligninas podem ser influenciados por fatores moleculares, como, presença de grupos fenílicos; ligações cruzadas, ligação O-H intermolecular e a massa molar da lignina obtida.

A característica de material amorfo para ligninas de compostagem e biodigestor pode ser verificada pelos difratogramas de raios X (Figura 29 A-B), pois não houve verificação de picos característicos de cristalinidade.

Figura 29 – DRX de ligninas de (a) compostagem e (b) biodigestor.



As temperaturas de transição vítrea para ligninas oriundas do processo aeróbio e anaeróbio foram representadas pelas Figuras 30 e 31, respectivamente:

Figura 30 – Curvas DSC com temperaturas de transição vítrea para ligninas de compostagem

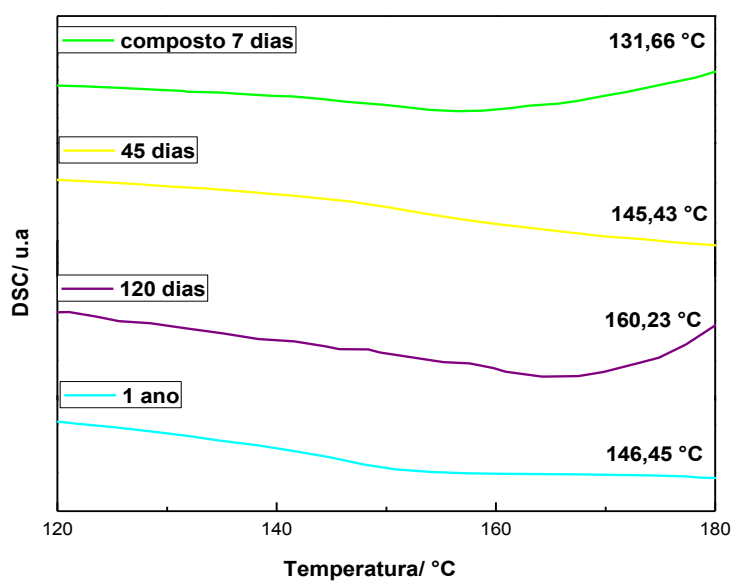
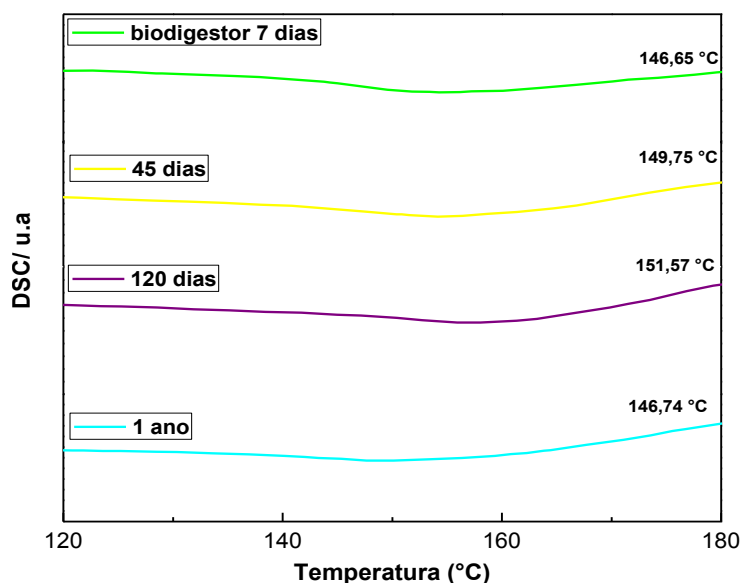


Figura 31 – Curvas DSC com temperaturas de transição vítreas para ligninas de biodigestor.



Houve uma tendência no aumento da T_g até 120 dias e seu posterior decréscimo em 1 ano tanto para amostras de compostagem quanto biodigestor.

Perceberam-se valores muito próximos para a condição anaeróbia (T_g média = $148,68 \pm 2,4$), devido à menor decomposição da lignina, ou seja, não ocorreram mudanças drásticas na estrutura deste polímero, bem como em seus grupamentos durante tal processo.

Os mesmos dados obtidos para a compostagem indicaram que a estrutura da lignina passou por maiores modificações quando comparadas ao anaeróbio (T_g média = $145,94 \pm 11,7$). As diferenças nas T_g podem ser decorrentes de interações e ligações existentes na molécula de lignina, ou maior densidade de massa molar, conferindo valores maiores de transição vítrea, já as menores temperaturas de T_g são atribuídas à degradação mais efetiva do polímero (rompimento de ligações de grupamentos hidroxílicos ou fenólicos, formações de frações com ligações intermoleculares mais fracas), facilitando a mobilidade de suas cadeias.

5.2.4 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho para ligninas provenientes da compostagem e biodigestão anaeróbia

A espectroscopia na região do infravermelho (4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}) nos mostra a impressão digital de substâncias, pois a partir de bandas e picos

resultantes em determinadas regiões, pode-se aferir características intrínsecas de determinados estiramentos ou grupamentos químicos.

Os resultados do FTIR para as ligninas obtidas pelo processo de compostagem e biodigestão anaeróbia (Figuras 32 e 33), bem como, para o bagaço de cana indicaram (ABREU, 1997; ABREU; OERTEL, 1999; CANELLAS et al., 2001; LANDIM; RUGGIERO, 2002; ROHELLA et al., 1996; SALIBA et al., 2001; SILVERSTEIN, 1979; SUN, R.C et al., 2002; SUN, J. X et al., 2004):

- uma banda larga na região de 3400 cm^{-1} decorrente do estiramento O-H de água e pontes de hidrogênio nos fenóis;
- picos na região de $2920\text{-}2867\text{ cm}^{-1}$ se devem provavelmente ao estiramento C-H alifático presentes em todas estruturas macromoleculares;
- $2360\text{-}2310\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos a ácidos carboxílicos não ionizados (COOH);
- entre $1700\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ são indicativas de vibrações do esqueleto aromático de ligninas, ainda que picos em 1700 cm^{-1} possam ser referentes às hemiceluloses;
- regiões de $1480\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ são relativas ao estiramento C=O decorrentes de aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres;
- em regiões próximas a 1470 cm^{-1} grupamentos C=C decorrentes de anéis aromáticos presentes na lignina;
- em torno de 1240 cm^{-1} ocorre estiramento C-O decorrentes de estruturas fenólicas presentes em macromoléculas;
- valores aproximados a 1040 cm^{-1} são devidos à deformação no plano C-H de anel guaiacílico, mais deformação C-O em álcool primário (SUN, J. X et al., 2003);
- uma banda intensa nas proximidades de 830 cm^{-1} referente à vibração C-H de unidades hidroxifenílicas;
- picos de intensidade fraca foram encontrados entre $628\text{-}618\text{ cm}^{-1}$, os quais são provavelmente devidos à vibração de compostos de silício.

Figura 32 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de lignina extraídas do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do processo de compostagem: (b) 7 dias; (c) 45 dias; (d) 90 dias; (e) 120 dias (f) 272 dias e (g) 1 ano e 2 meses.

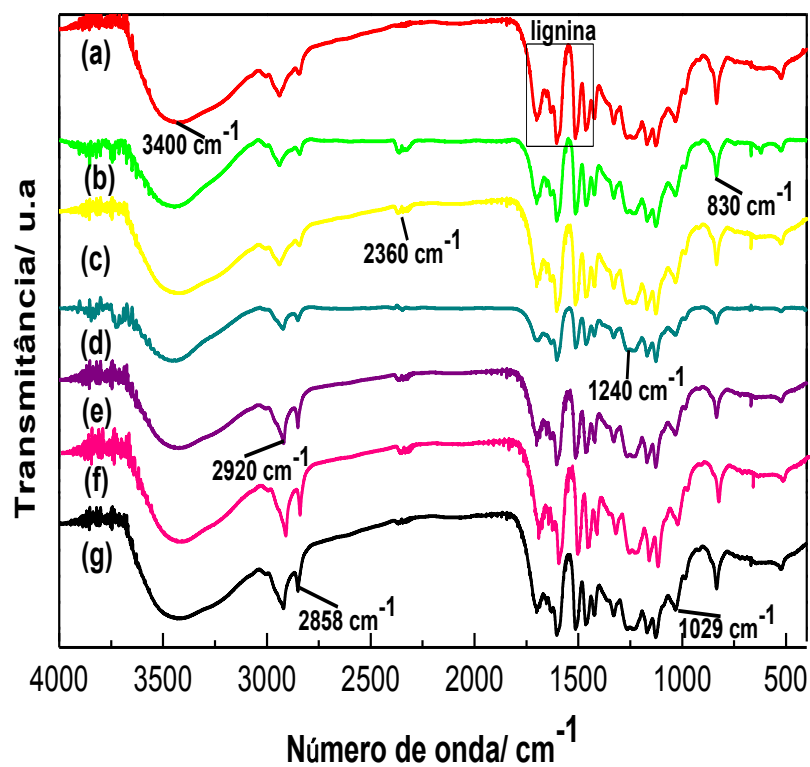
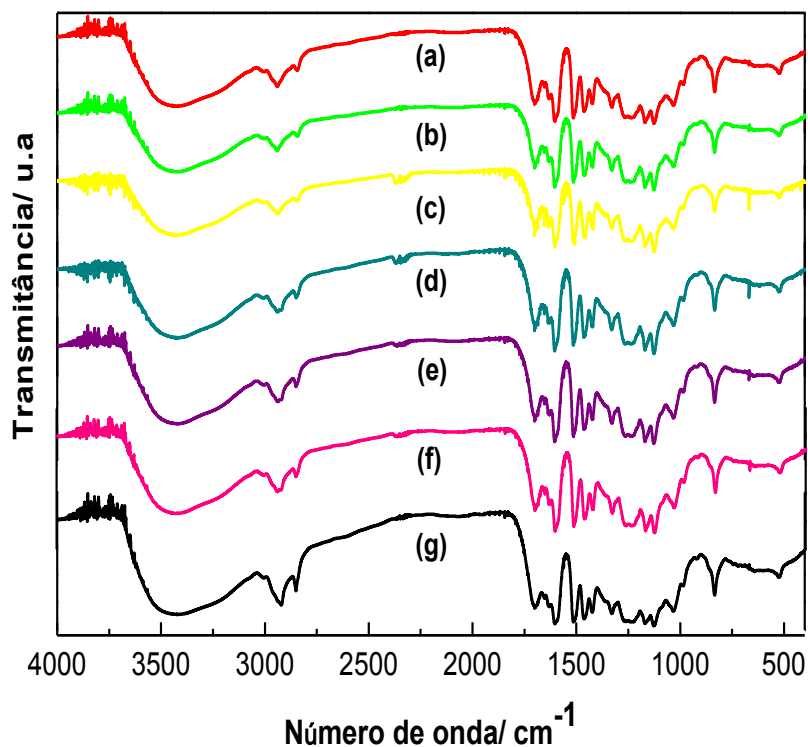


Figura 33 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de lignina extraídas do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do processo de biodigestão anaeróbia: (b) 7 dias; (c) 45 dias; (d) 90 dias; (e) 120 dias (f) 272 dias e (g) 1 ano e 2 meses .



Desta maneira, pôde-se verificar que o processo de extração de lignina foi eficiente para os dois processos, pois em concordância com a literatura (PROVENZANO; SENEZI; MIKI, 1998), estruturas de ligninas podem ser evidenciadas por bandas que ocorram em 1458; 1377; 1230 e 1157 cm⁻¹, às quais estão muito próximas aos valores encontrados neste estudo.

Concluiu-se que houve maiores transformações estruturais de lignina no decorrer do processo de compostagem frente à digestão anaeróbia (Figuras 32 e 33), onde tais dados evidenciam os resultados obtidos pelas curvas de DSC (Figuras 27 e 28).

5.3 Comparação entre celuloses extraídas do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia

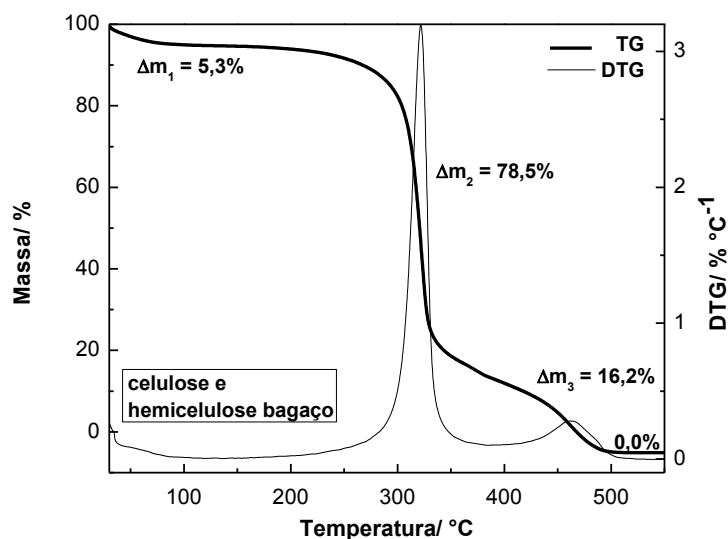
5.3.1 Análise Termogravimétrica (TG/DTG) de celulose e hemicelulose extraídas das amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia

As curvas termogravimétricas estão apresentadas pela Figura 34. Constatou-se que o bagaço de cana-de-açúcar apresenta dois picos principais na DTG semelhantes ao da celulose natural, próximos a 323°C e 465°C (WOTTITZ; PASQUALI; HERRERA, 2001; XIAO; SUN; SUN, 2001).

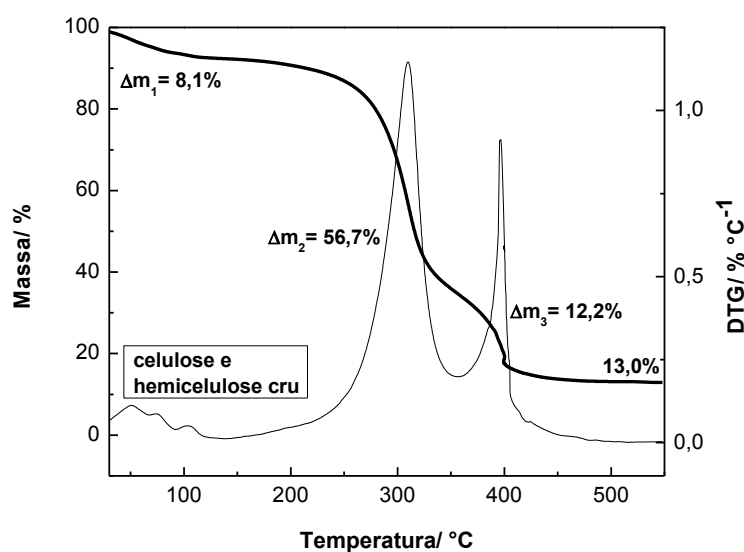
Celulose-hemicelulose extraídas de composteira no tempo zero (cru) até 90 dias possuem três perdas sucessivas de massa. A primeira entre 30-100°C atribuída à perda de água e dois eventos compreendendo o intervalo de 100-550°C, os quais são decorrentes da degradação térmica parcial de celulose mais hemicelulose (ERNESTO, 2009). É válido ressaltar que estas observações devem ser as mesmas aplicadas às celuloses-hemiceluloses provenientes do processo de biodigestão anaeróbia, já que todas as amostras, ao longo do tempo, possuíram três ocorrências de perda de massa (Figura 34 A-J).

Foram observados comportamentos diferentes para celulose-hemicelulose extraídas da composteira com 120 dias a 1 ano e 2 meses, pois diagnosticou-se de quatro a cinco etapas de decomposição, conferindo transformações estruturais com o decorrer do período deste processo, nas moléculas de celulose, hemicelulose e lignina, bem como, provável tendência à humificação (Figura 34 G-J).

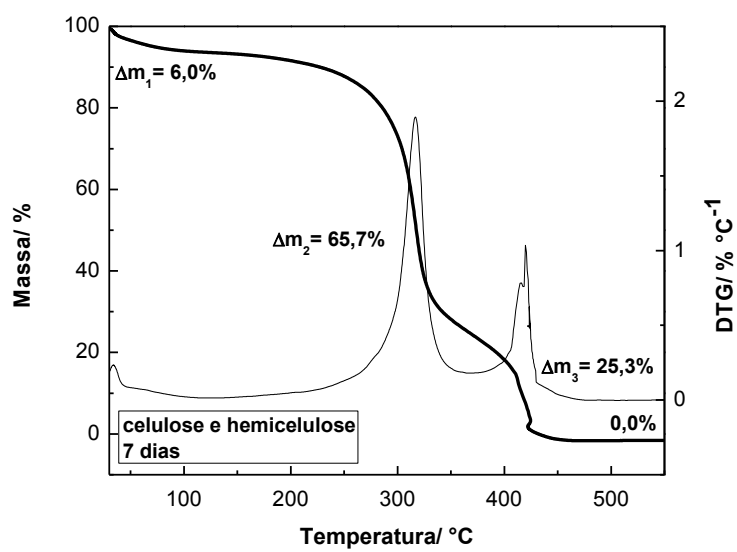
Figura 34 - Curvas TG/DTG para celulose e hemicelulose: (A) bagaço e provenientes das amostras de compostagem (B) cru; (C) 7 dias; (D) 45 dias; (E) 60 dias; (F) 90 dias; (G) 120 dias; (H) 272 dias (I) 1 ano e (J) 1 ano e 2 meses.



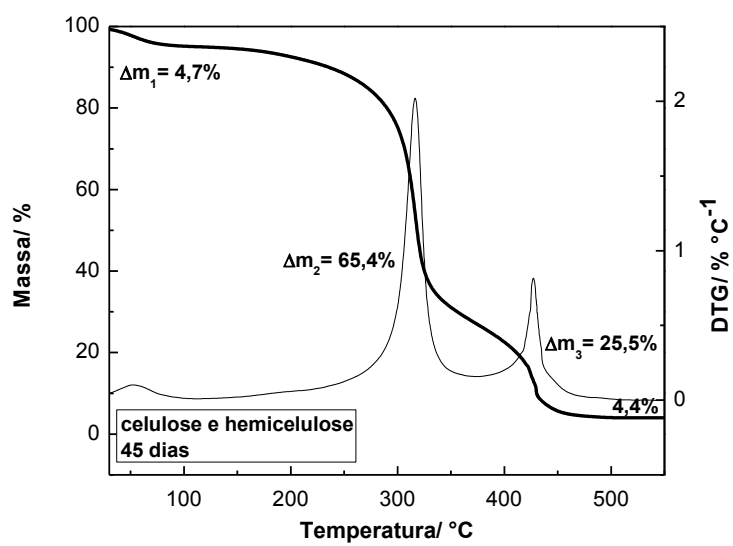
(A)



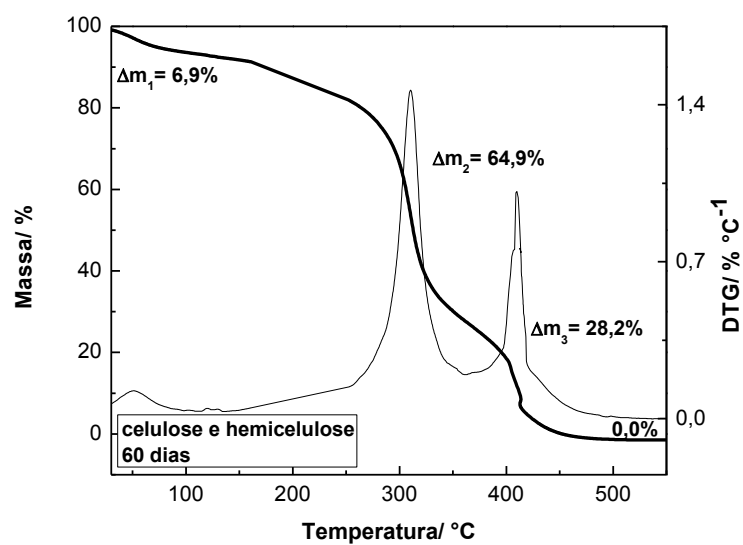
(B)



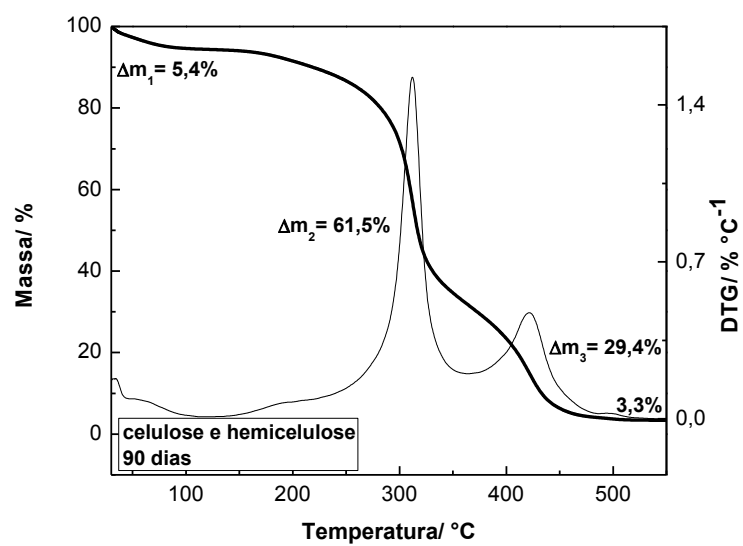
(C)



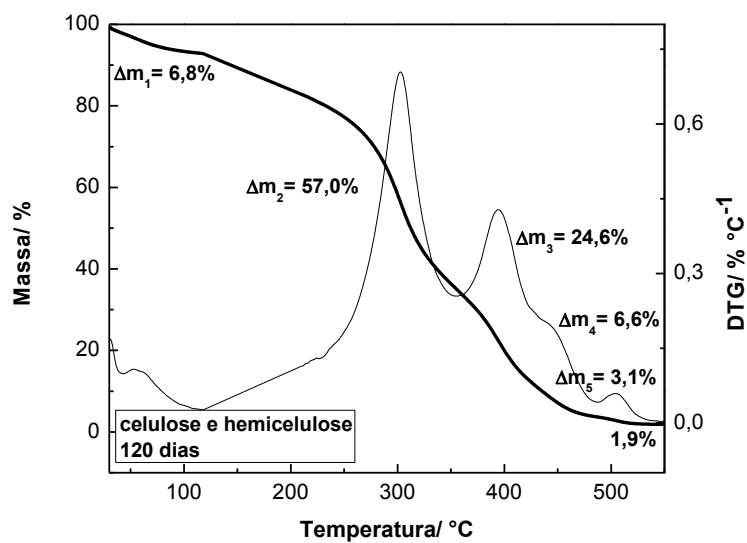
(D)



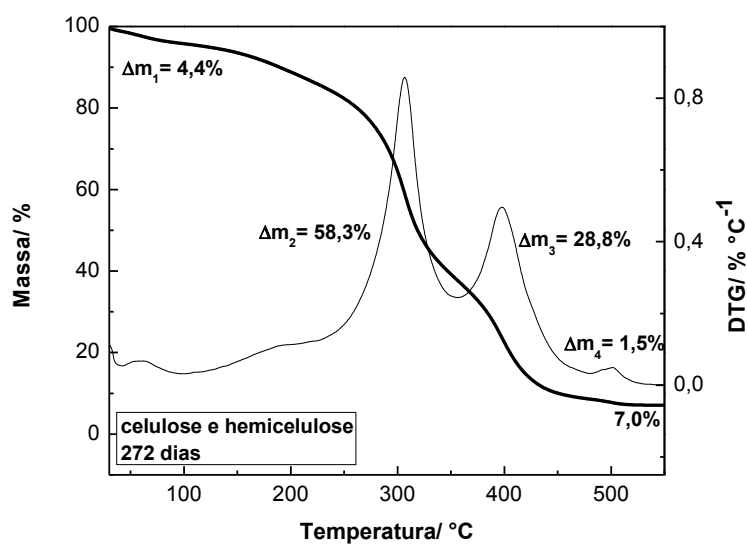
(E)



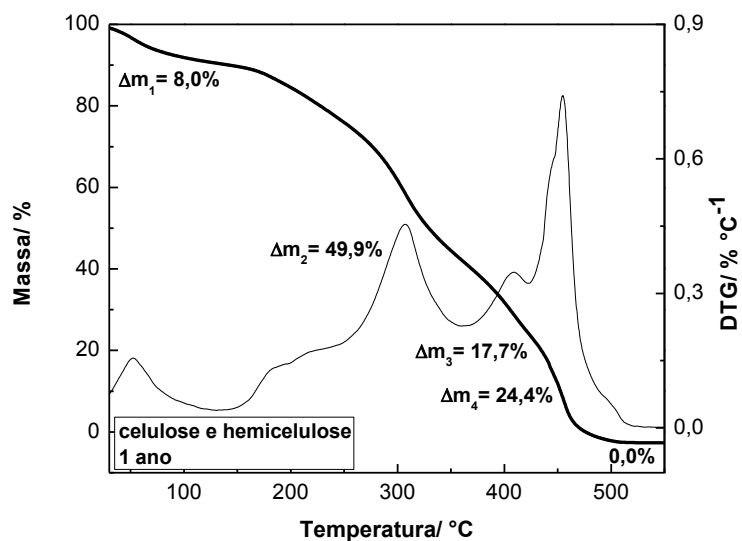
(F)



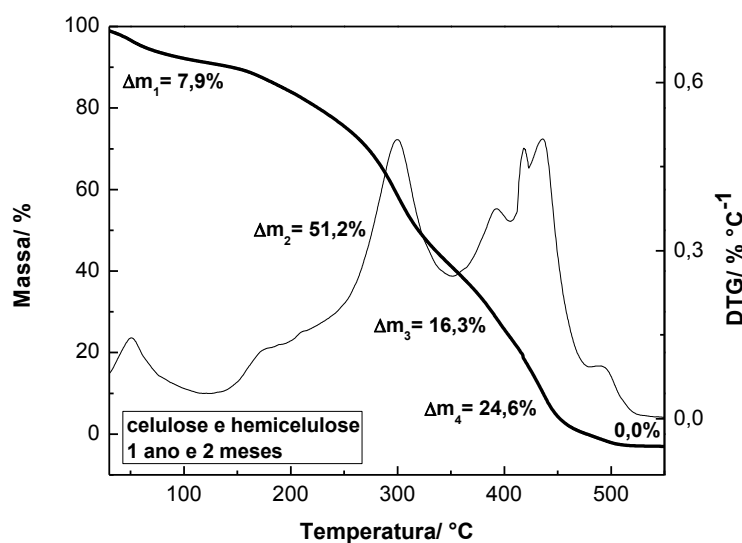
(G)



(H)



(I)

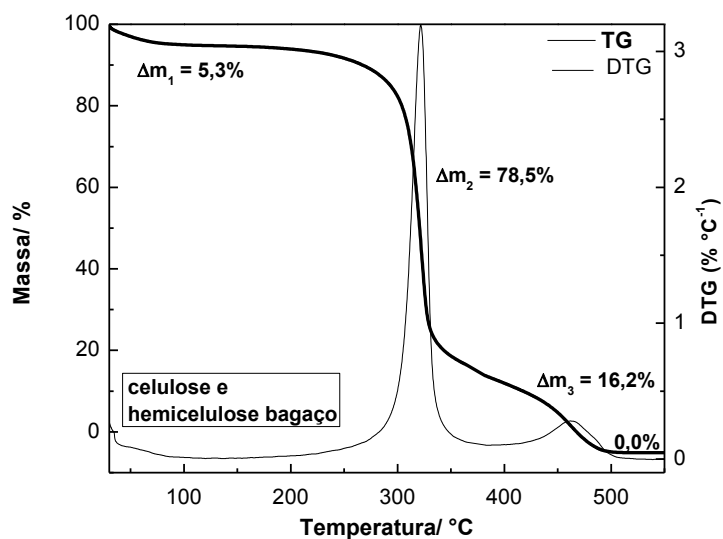


(J)

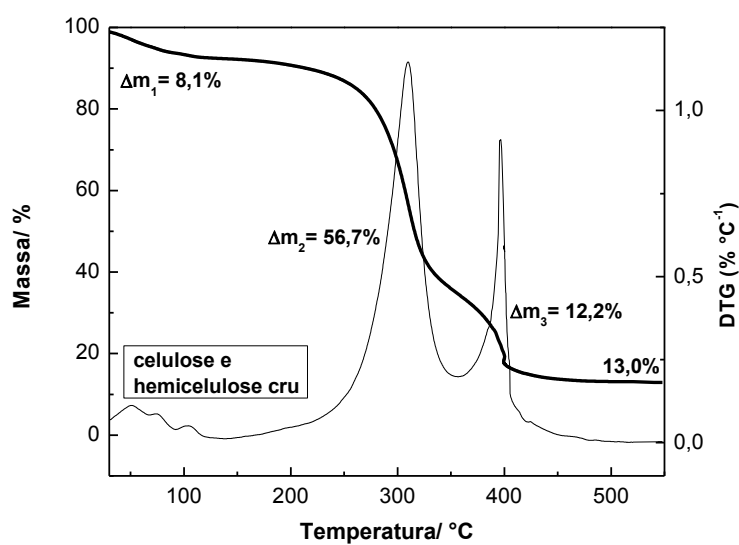
Dados obtidos a partir das curvas TG/DTG para a digestão anaeróbia denotam em todo o período estudado, a existência de três eventos de decomposição (Figura 35). Verificou-se que esta passou por menores transformações nas estruturas de seus constituintes, indicando menor degradação de celulose e hemicelulose quando comparadas ao processo aeróbio (compostagem).

Referente aos resíduos finais obtidos por TG notou-se uma variação entre 1,8-13%, os quais são devidos a resíduos de carbono ou possivelmente sílica.

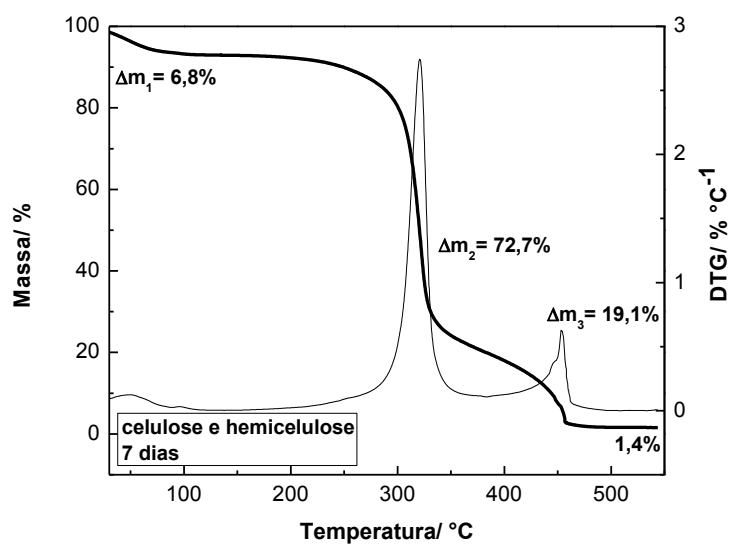
Figura 35 - Curvas TG/DTG para celulose e hemicelulose: (A) bagaço e provenientes das amostras de biodigestor (B) cru; (C) 7 dias; (D) 45 dias; (E) 60 dias; (F) 90 dias; (G) 120 dias; (H) 272 dias (I) 1 ano e (J) 1 ano e 2 meses.



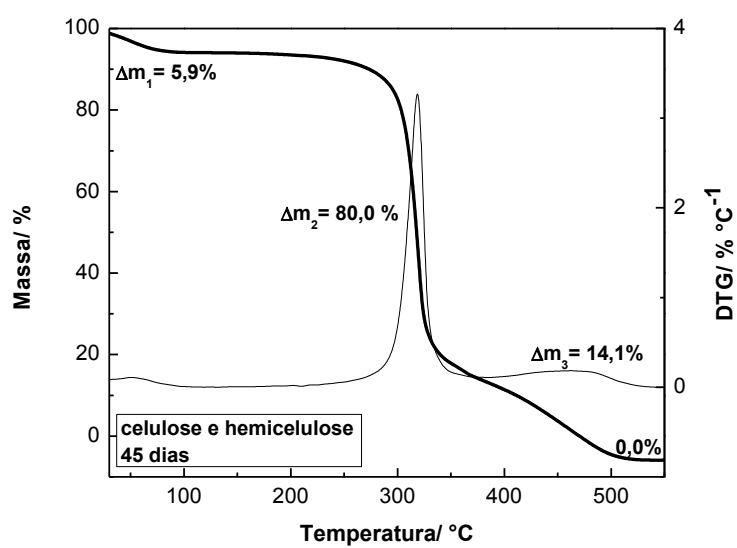
(A)



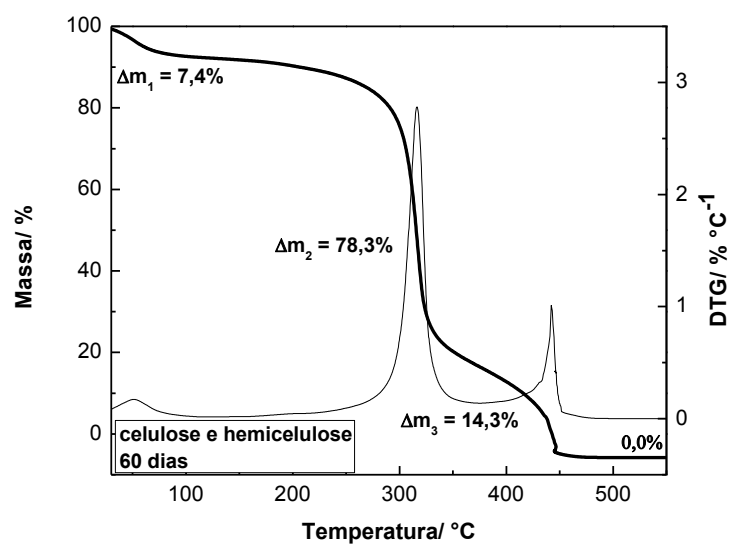
(B)



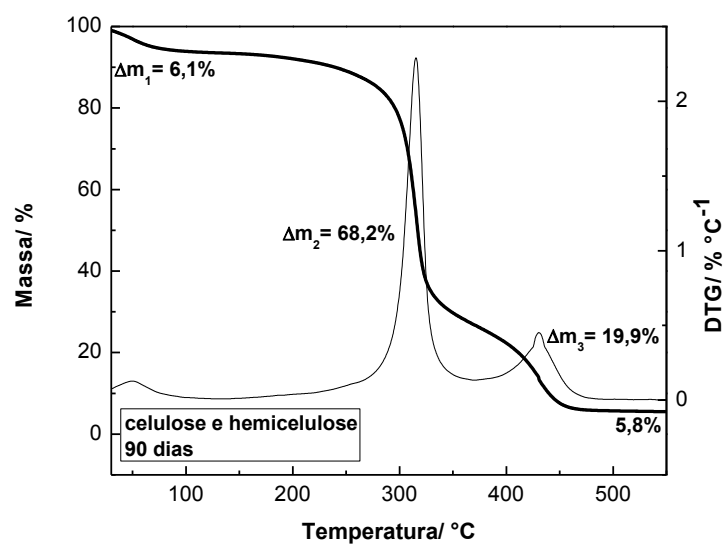
(C)



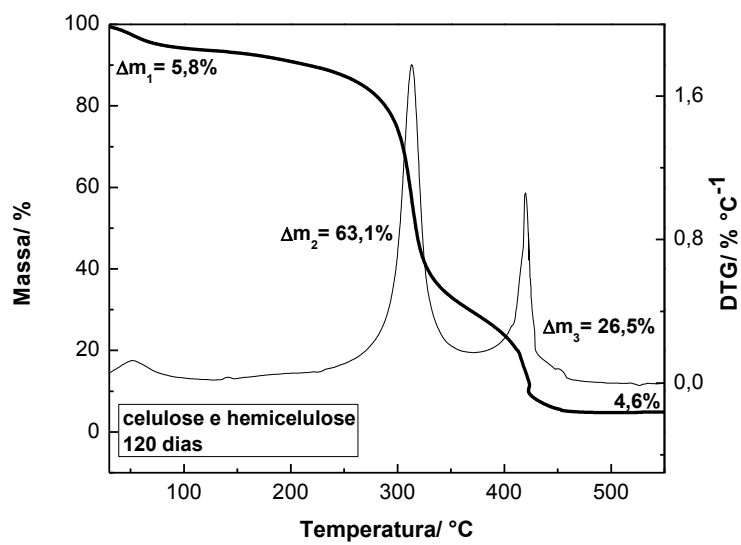
(D)



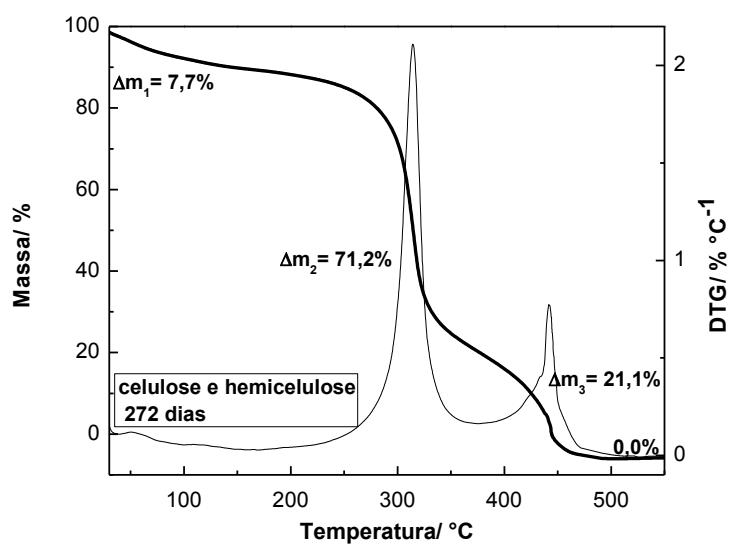
(E)



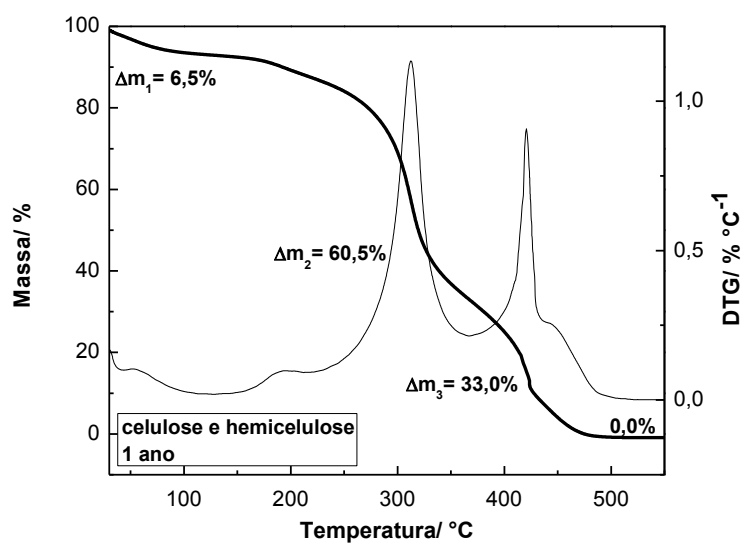
(F)



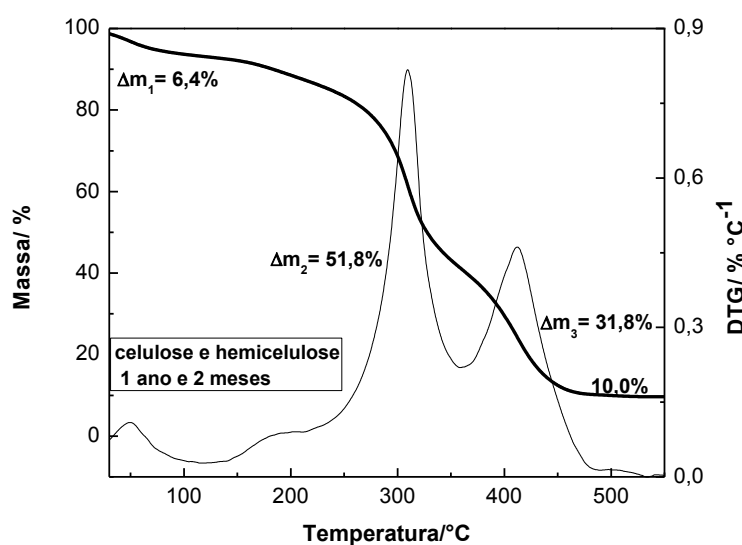
(G)



(H)



(I)



(J)

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de celulose e hemicelulose extraídas de amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia

A celulose, juntamente com a hemicelulose obtidas para bagaço de cana-de-açúcar possuem dois picos exotérmicos característicos (Tabela 11): o primeiro em 334°C e um segundo em 423°C, os quais são próximos aos valores da celulose

natural (WOTTITZ; PASQUALI; HERRERA, 2001; XIAO; SUN; SUN, 2001) e aos encontrados para celulose-hemicelulose extraídas de bagaço (ERNESTO, 2009). Assim, utilizou-o como referência para análise do processo de digestão aeróbia e anaeróbia.

Estudos mostram que a hemicelulose começa a se decompor entre 220-315°C, celulose entre 315-400°C e acima de 400°C; lignina (YANG, H. et al., 2007). No entanto, outros autores (TSUJIYAMA; MIYAMORI, 2000) reportam a não simplicidade deste fato, pois na natureza, há interação entre as microfibrilas de celulose com hemicelulose e lignina (JOHN; THOMAS, 2008), e desta maneira, as faixas de temperaturas para suas ocorrências são muito similares, assim como verificado neste estudo, onde a degradação destes componentes lignocelulósicos acontece entre 200-600 °C.

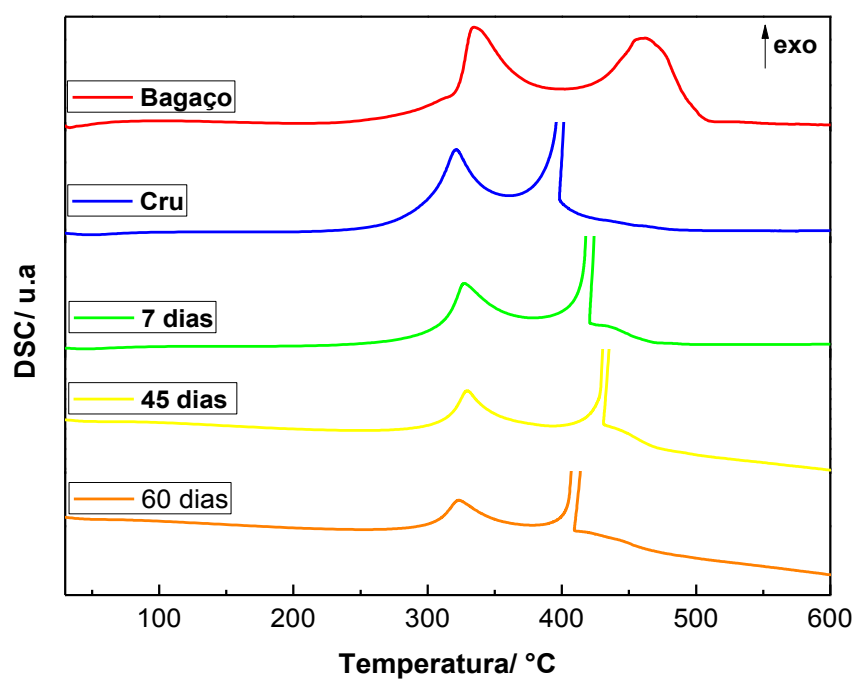
As curvas DSC para compostagem com até 90 dias e para todas as amostras de biodigestão anaeróbia (Figuras 27 e 28) apresentaram dois eventos em torno 300 e 480 °C referentes à decomposição de hemicelulose e celulose. De acordo com resultados de DSC para ligninas extraídas do bagaço, (Tabela 10) existe grande semelhança entre a T_p de lignina e a segunda T_p de celulose, pois a celulose apresenta um máximo em 423 °C e lignina em 497 °C. Desta maneira, há a possibilidade da celulose extraída conter resíduos de lignina.

Verificando-se a curva DSC para bagaço (Figura 36-A), observou-se que a primeira exoterma é mais pronunciada que a segunda, enquanto que para todas as outras amostras, o inverso foi verificado, tais eventos podem ser explicados, pois a celulose extraída do bagaço de cana-de-açúcar é uma celulose natural, com maior grau de pureza que àquelas extraídas do processo de compostagem.

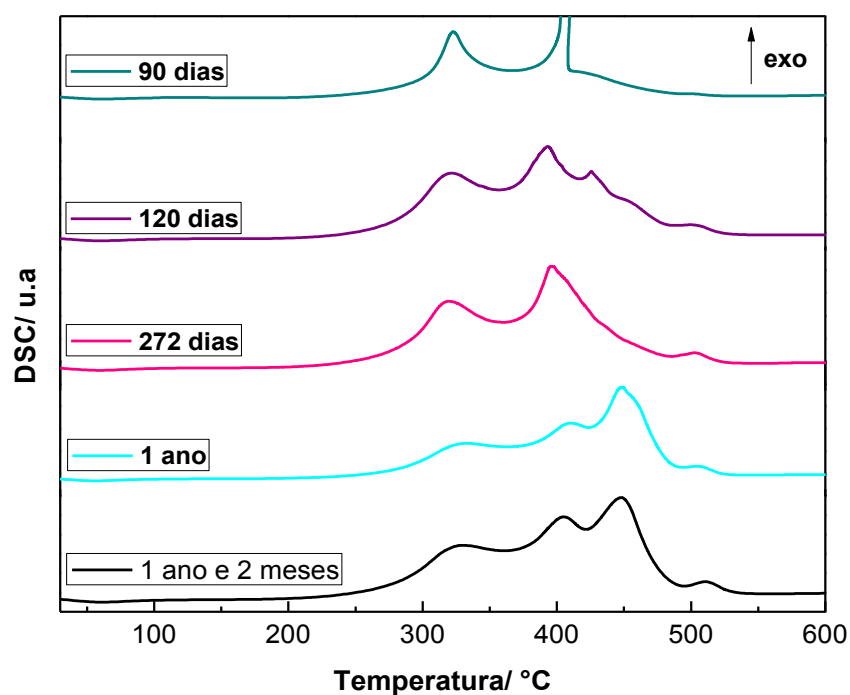
As curvas DSC para compostagem se mostram bastantes análogas por até 90 dias (duas exotermas), a partir deste período, houve mudanças (três a quatro exotermas) no comportamento térmico, bem como, o aparecimento de temperaturas de pico acima de 500°C (Tabela 11), sugerindo interação entre frações aromáticas ou cíclicas de lignina e celulose; ou tendência à formação de substâncias húmicas, às quais possuem estrutura complexa, conferindo maior estabilidade para tais amostras (Figura 40 F-G).

Figura 36 - Curvas DSC para celulose e hemicelulose extraídas de (A) bagaço de cana-de-açúcar e composto cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) composto 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses.

OBS: As Figuras 36 A-B mostram curvas DSC com exotermas “cortadas”, a fim de que outros eventos sejam observados.



(A)

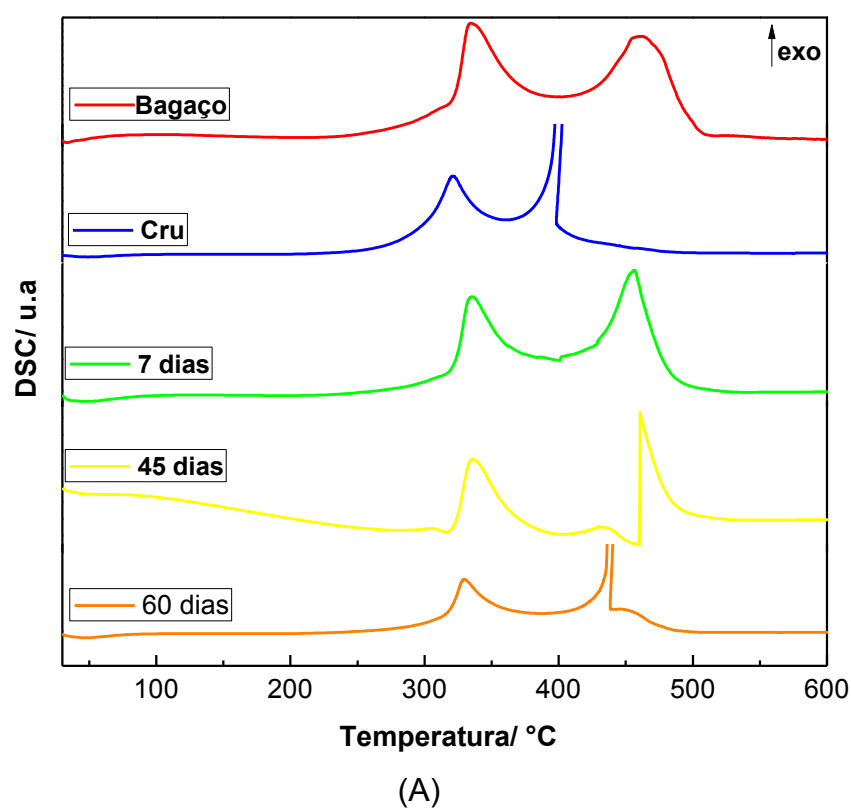


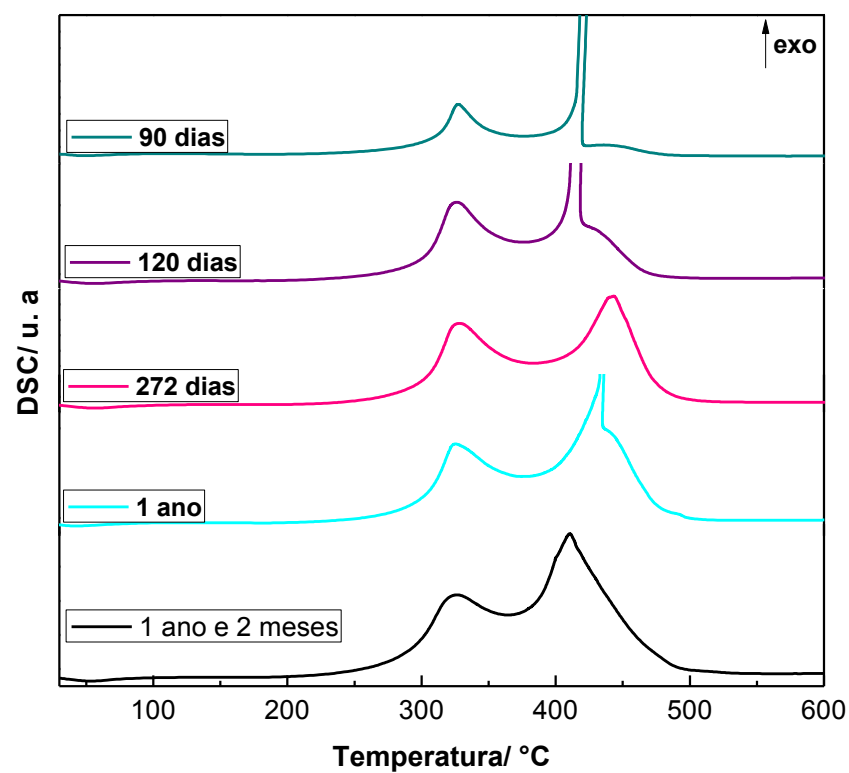
(B)

Os resultados obtidos pelo DSC para o processo de biodigestão anaeróbia apresentam grandes similaridades (Figura 37 A-B) entre suas exotermas, isto é, por ser um processo que exige maior tempo para degradação de seus constituintes, a celulose-hemicelulose não passaram por um processo de modificação, degradação tão “drástico” quanto às amostras de compostagem, além de exigirem para os mesmos eventos (Tabela 11) quantidades menores de calor para serem decompostas termicamente, denotando estruturas menos estáveis que as presentes no processo aeróbio com os mesmos tempos.

Figura 37 - Curvas DSC para celulose e hemicelulose extraídas de (A) bagaço de cana-de-açúcar e biodigestor cru; 7; 45 e 60 dias e, (B) biodigestor 90; 120; 272; 1 ano e 1 ano e 2 meses.

OBS: As Figuras 37 A-B mostram curvas DSC com exotermas “cortadas”, a fim de que outros eventos sejam observados.





(B)

Tabela 11 - Dados de DSC para celulose e hemicelulose de compostagem e biodigestor anaeróbio

Amostra	COMPOSTAGEM			BIODIGESTOR ANAERÓBIO		
	ΔT (°C)	T pico (°C)	ΔH° (J/g)	ΔT (°C)	T pico (°C)	ΔH° (J/g)
Bagaço	200-400	334,18	755,6			
	400-600	422,66	779,7			
Cru	200-361	321,02	638,3			
	361-600	412,14	1057			
7 dias	200-378	327,16	497,8	200-400	335,39	457,8
	378-600	433,06	1214	400-600	456,58	809,6
45 dias	200-386	329,33	758,5	200-400	336,36	407,1
	386-600	442,68	814,6	400-460	432,00	89,80
				460-600	461,00	810,0
60 dias	200-371	323,22	668,2	200-400	329,69	420,6
	371-600	421,98	1420	400-600	448,64	765,0
90 dias	200-368	329,69	755,9	200-375	327,19	397,4
	368-600	416,14	1533	375-600	427,69	729,3
120 dias	200-375	319,72	208,0	200-375	325,51	661,0
	375-416	393,07	564,4	375-600	420,39	1729
	416-484	425,86	140,7			
	484-600	503,67	36,24			
272 dias	200-360	318,57	482,2	200-384	326,85	738,6
	360-485	397,30	1917	384-600	443,22	1361
	485-600	503,58	70,51			
1 ano	200-368	328,10	78,40	200-378	325,03	402,2
	368-424	407,91	146,3	378-600	441,90	1724
	424-493	449,52	1483			
	493-600	507,12	44,67			
1 ano e 2 meses	200-361	325,34	57,29	200-366	324,12	123,1
	361-422	403,45	245,8	366-600	410,68	1702
	422-495	449,58	932,5			
	495-600	511,83	69,61			

5.3.3 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho para celulose e hemicelulose provenientes da compostagem e biodigestão anaeróbia

De acordo com o FTIR para as amostras de celulose e hemicelulose advindas da compostagem e biodigestão anaeróbia (Figuras 38 e 39) foram observados bandas em:

- regiões próximas a 3431 cm^{-1} , que são decorrentes, provavelmente, da ligação de hidrogênio em hemiceluloses e celulosas (REN; SUN; PENG, 2008), ou hidrogênio intramolecular;
- $2918 - 2913\text{ cm}^{-1}$ picos associados às vibrações simétricas das ligações C-H existentes na M.O (hemiceluloses, celulosas e lignina) (CAPANA et al., 2009) e ligações H em hidroxilas (REN; SUN; PENG, 2008);
- $2360-2310\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos a ácidos carboxílicos não ionizados (CANELLAS et al., 2001);
- em 1722 cm^{-1} é possível ocorrer o estiramento de éster carbonílico C=O associado com esterificação de grupos hidroxílicos de fibras lignocelulósicas, já entre $1630-1560\text{ cm}^{-1}$ são associadas às hemicelulose e celulosas (REN; SUN; PENG, 2008) e água absorvida nas hemiceluloses (ERNESTO, 2009);
- nas celulosas de compostagem até 90 dias e de biodigestor até 272 dias foram verificados dois picos em $1165; 1110\text{ cm}^{-1}$, os quais são atribuídos às estruturas p-hidroxifenílicas de ligninas de gramíneas e ao estiramento C-O-C dentro do anel anidroglicose (SEKIGUCHI; SAWATARI; KONDO, 2003; SUN, X. J et al., 2003);
- valores aproximados a 1040 cm^{-1} são devidos à deformação no plano C-H de anel guaiacílico, mais deformação C-O em álcool primário (SUN, X. J et al., 2003);
- picos de intensidade moderada à forte foram encontrados entre $628-618\text{ cm}^{-1}$, os quais são provavelmente devidos à vibração de compostos de silício (SILVERSTEIN, 1979).

Figura 38 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de celulose e hemicelulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do processo de compostagem: (b) 7; (c) 45; (d) 90; (e) 120 (f) 272 dias e (g) 1 ano e 2 meses.

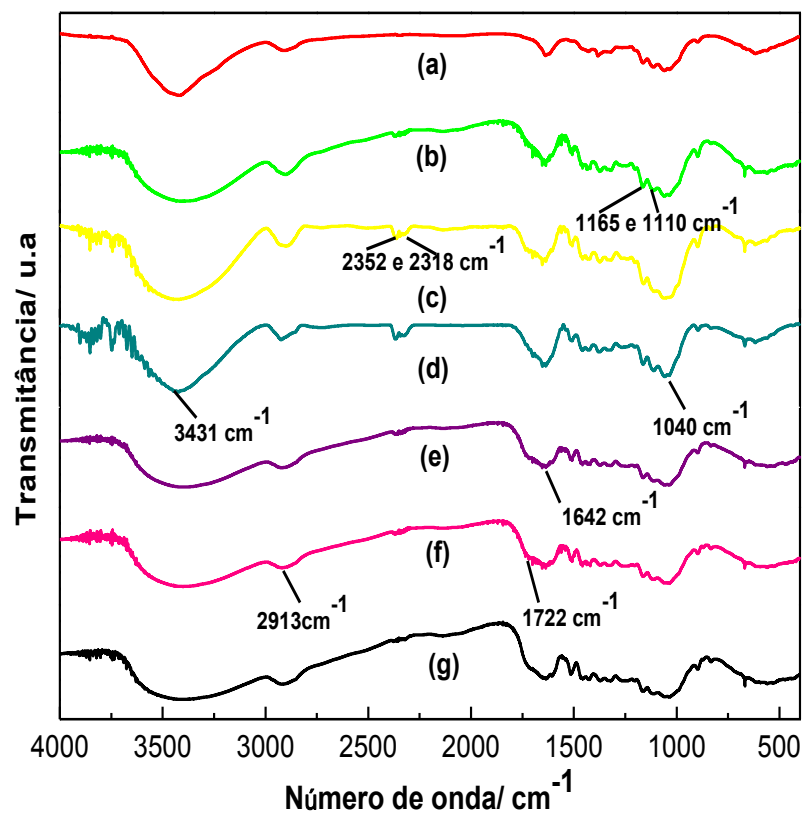
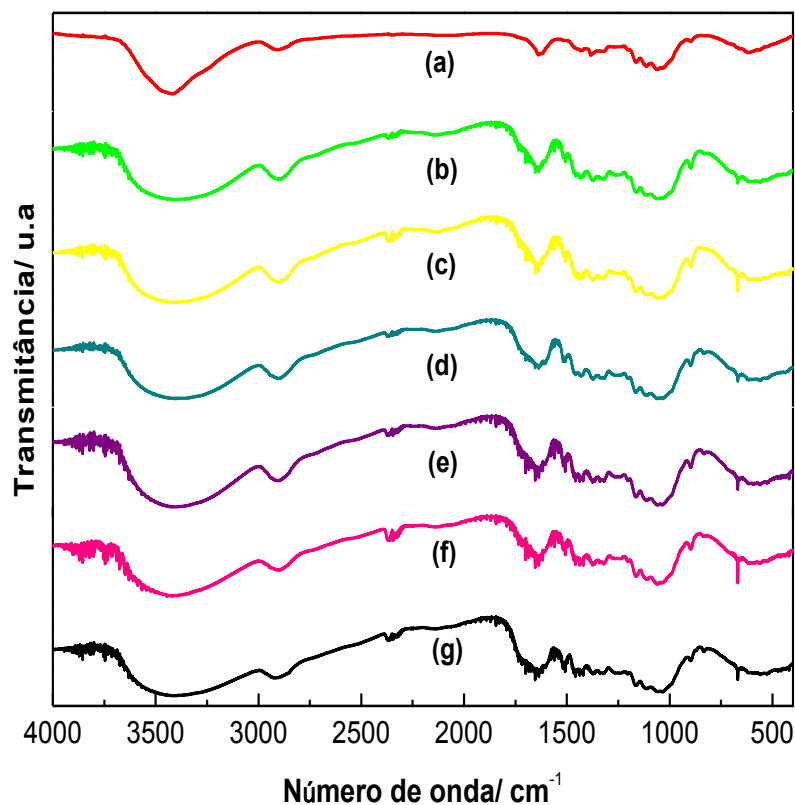


Figura 39 - Espectro de absorção na região do infravermelho das amostras de celulose e hemicelulose extraídas do bagaço de cana-de-açúcar (a) e do processo de biodigestão anaeróbia: (b) 7; (c) 45; (d) 90; (e) 120 (f) 272 dias e (g) 1 ano e 2 meses.



A partir do FTIR para celulose-hemicelulose de amostras de compostagem foram verificadas algumas diferenças entre os espectros, assim como para os resultados das análises térmicas (TG/DTG e DSC). A mesma correlação foi encontrada para celulose-hemicelulose extraídas do processo anaeróbio, no entanto, seus espectros são muito similares com o decorrer do período de tempo, tal afirmação está de acordo com o comportamento térmico observado para as suas referidas curvas TG/DTG e DSC.

É válido ressaltar que as análises de infravermelho mostraram a contribuição de bandas características da presença de lignina em todas as amostras de celulose-hemicelulose estudadas.

5.4 Comparação entre substâncias húmicas ou tipo-húmicas extraídas do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia

5.4.1 Razão E4/E6

Utiliza-se a razão E4 (465 nm) e E6 (665 nm) com a finalidade de se avaliar o grau de maturação e humificação do composto. A absorbância em regiões próximas a 465 nm mostra o início da humificação, já medidas na região entre 664-665 nm denotam a fase de estabilização, onde ocorre alta concentração de oxigênio e compostos aromáticos (SELLAMI et al., 2008).

A baixa razão E4/E6 deve ser indicativa de um grau elevado de constituintes aromáticos, enquanto que altas razões estão relacionadas à presença de estruturas alifáticas (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977).

Analizando-se os dados da Tabela 12 para amostras de composto, não se verificou uma tendência decrescente desta razão, contudo nas amostras coletadas após 1 ano de maturação foi observado o menor valor se comparado às outras amostras. Estas discrepâncias podem ser decorrentes de reações entre compostos lignocelulósicos, partes alifáticas destas moléculas ou interação com outros compostos presentes durante o processo de compostagem, ou ainda, formação de substâncias com características húmicas.

Amostras provenientes da biodigestão anaeróbia mostraram que quanto maior o tempo de degradação, maiores eram as razões E4/E6, evidenciando a contribuição de estruturas alifáticas em relação às aromáticas.

De acordo com o estudo de Sellami et al. (2008), na compostagem de resíduos resultantes do processo de fabricação de azeite foram verificados para razões E4/E6 comportamentos similares aos deste estudo (Tabela 12), ou seja, não seguindo um padrão sempre decrescente com o decorrer do tempo de compostagem. Contudo, os autores mencionados (SELLAMI et al., 2008) obtiveram uma razão de aproximadamente 1,200 aos 180 dias de maturação, enquanto que nesta pesquisa foi de 1,125 para amostra de composto com 1 ano; aqueles, ainda afirmaram que esse dado reflete um adequado grau de maturidade, estabilidade e humificação da matéria orgânica

Tabela 12 – Medidas de absorvância em 465 nm (E4) e 665 nm (E6) e razão E4/E6.

Amostra	465 nm (Abs)	665 nm (Abs)	Razão E4/E6
Composto 30 dias	0,025	0,015	1,667
Composto 60 dias	0,021	0,011	1,909
Composto 90 dias	0,022	0,011	2,000
Composto 120 dias	0,022	0,012	1,833
Composto 272 dias	0,010	0,003	3,333
Composto 1 ano	0,018	0,016	1,125
Composto 1 ano e 2 meses	0,022	0,013	1,692
Biodigestor 90 dias	0,013	0,008	1,625
Biodigestor 272 dias	0,021	0,012	1,750
Biodigestor 1 ano e 2 meses	0,017	0,007	2,428
LITERATURA			3,750
<i>Turfa^a</i>			
<i>Compostagem resíduos da produção de azeite^b</i>			1,700-1,200

^a ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000; ^b SELLAMI et al., 2008

5.4.2 Análise Elementar

A Tabela 13 apresenta a percentagem de C, N, H e S e razões C/ N e C/H para substâncias húmicas das amostras provenientes da compostagem e digestão anaeróbia. Os teores de C para compostagem variaram entre 30-36% e os de N, de 2-3%, enquanto que para amostras do biodigestor esta variação foi de 24-35% para C e 1-2% de N. Esses valores estão em concordância com alguns resultados encontrados na literatura (ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000). De acordo com os mesmos autores, diferenças nas quantidades de nitrogênio das substâncias húmicas podem ser decorrentes de uma provável contaminação, quando a extração é feita com NaOH, das amostras de substâncias húmicas por proteínas ou aminoácidos.

Tabela 13 - Relação C/N e C/H e teores (%) de N, C, H e S de substâncias húmicas extraídas do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia.

Amostra	N	C (%)	H	S	C/N Razão	C/H atômica
Composto 30 dias	3,37	35,67	4,57	0,77	12,33	0,65
Composto 90 dias	2,65	35,43	4,35	0,54	15,62	0,68
Composto 272 dias	3,06	34,07	4,16	0,66	12,98	0,68
Composto 1 ano	2,23	30,58	3,63	0,54	16,03	0,70
Composto 1 ano e 2 meses	2,38	36,37	4,24	0,51	17,84	0,71
Biodigestor 90 dias	1,20	23,85	3,66	0,46	23,23	0,54
Biodigestor 272 dias	2,54	35,58	4,25	0,49	16,35	0,70
Biodigestor 1 ano e 2 meses	2,66	35,48	4,26	0,75	15,56	0,69
LITERATURA						
<i>Turfa^a</i>	1,58	22,31	5,18		16,47*	2,78
<i>Composto maturado (resíduo produção de azeite)^b</i>					11,6	

^aROSA; ROCHA; FURLAN, 2000; ^bSELLAMI et al., 2008

* adaptado de ^a ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000

Observou-se o mesmo comportamento para compostagem e biodigestão anaeróbia em relação às razões C/H, isto é, aumentando em função do tempo, sendo possivelmente decorrentes da formação de estruturas insaturadas, cíclicas e/ou aromáticas no decorrer destes processos, características que provavelmente indicam mudanças nas estruturas dos compostos lignocelulósicos ou formação de substâncias tipo-húmicas. Alguns autores

5.4.3 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) de substâncias húmicas extraídas das amostras provenientes do processo de compostagem e biodigestão anaeróbia

Segundo Oliveira, S. C. (2001) a fase de humificação é originada a partir da estabilização do composto, na qual proteínas, carboidratos, celulose e lignina são

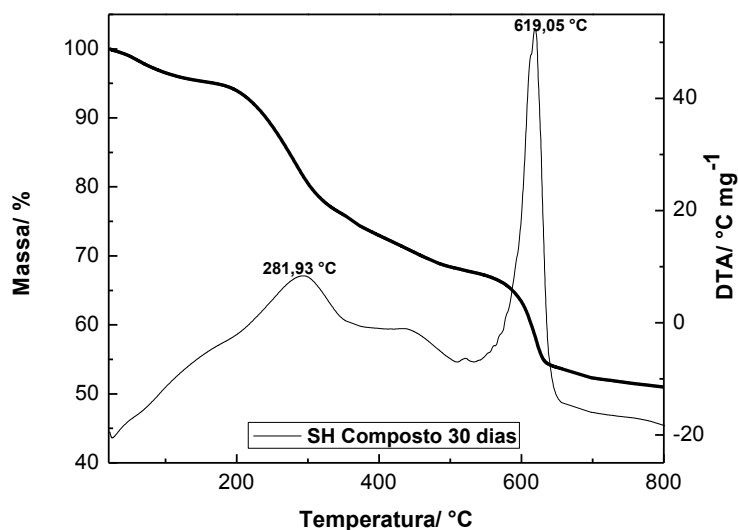
degradadas pelos microrganismos e mineralizadas parcialmente. Em uma etapa subsequente, tais fragmentos passam por reações (rearranjo, condensação), formando macromoléculas que originaram as substâncias húmicas. Estas possuem em sua constituição C, O, N, P, S e ainda, podem estar ligadas a grupos funcionais, tais como: $-\text{COOH}$, $-\text{OCH}_3$ e $-\text{OH}$ fenólico.

Substâncias Húmicas (SH) extraídas de algumas amostras de compostagem (30; 60; 90; 120 dias; 1 e 1 ano e 2 meses) e biodigestor (120; 272 dias e 1 ano e 2 meses) foram analisadas por TG, DTG e DTA (Figuras 40 e 41).

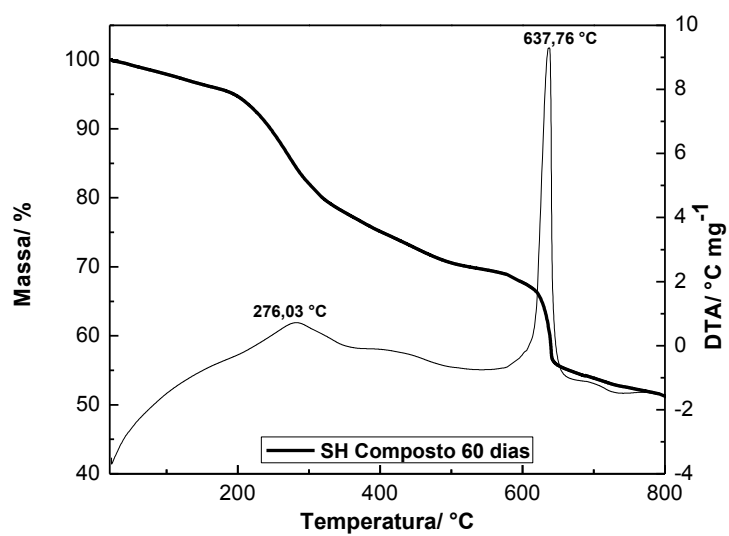
Foi observada muita semelhança entre o perfil térmico de SH para composto com 30 e 60 dias, contudo para os posteriores dias, mudanças foram perceptíveis, especialmente para 1 ano e 1 ano e 2 meses, indicando que a estrutura da molécula de SH passava por modificações.

As amostras provenientes da compostagem com até 120 dias apresentaram três principais perdas de massa e duas exotermas compreendendo as regiões 20-470 °C e 470-800 °C. Enquanto que as amostras com maior decorrência do processo de degradação mostraram quatro a cinco perdas sucessivas de massa e temperaturas de pico entre 20-370 °C; 370-500°C; 500-600 °C e 600-800°C. Exceto para a substâncias húmicas extraídas da compostagem com 272 dias, que apresentou três picos: 259,54 °C; 412,57 °C e 760,79 °C (Figura 40-E).

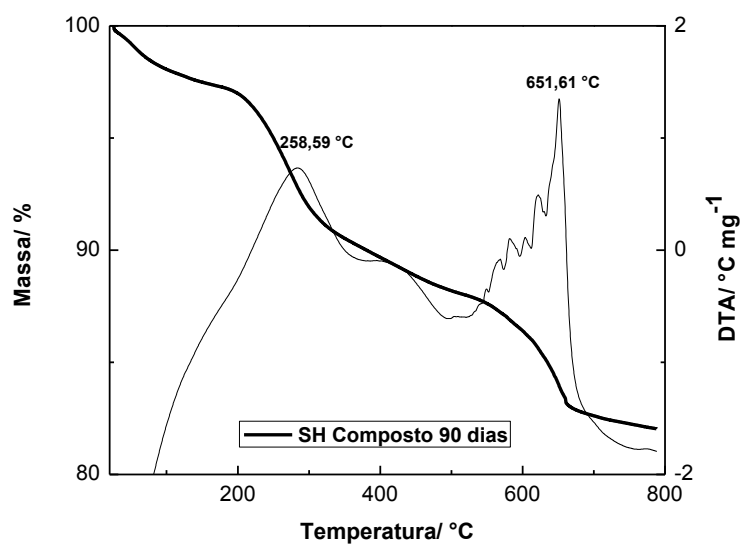
Figura 40 - Curvas TG/DTA para substâncias húmicas (SH) provenientes das amostras de compostagem (A) 30 dias; (B) 60 dias; (C) 90dias; (D) 120 dias; (E) 272 dias; (F) 1 ano e (G) 1 ano e 2 meses.



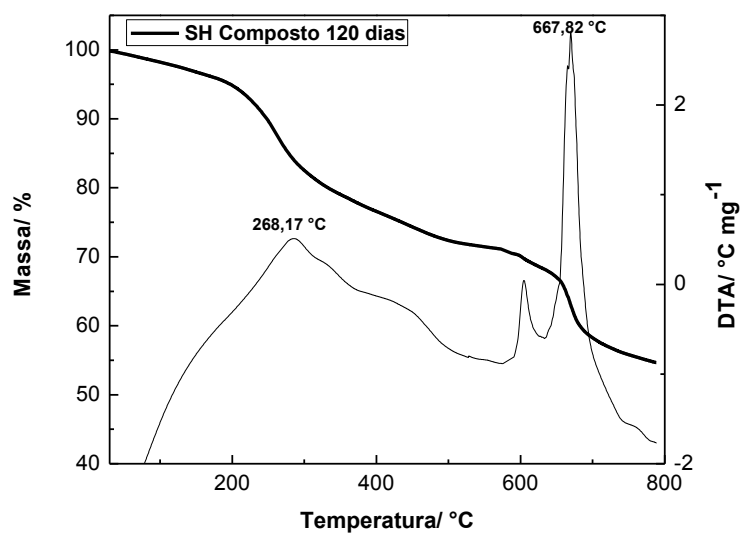
(A)



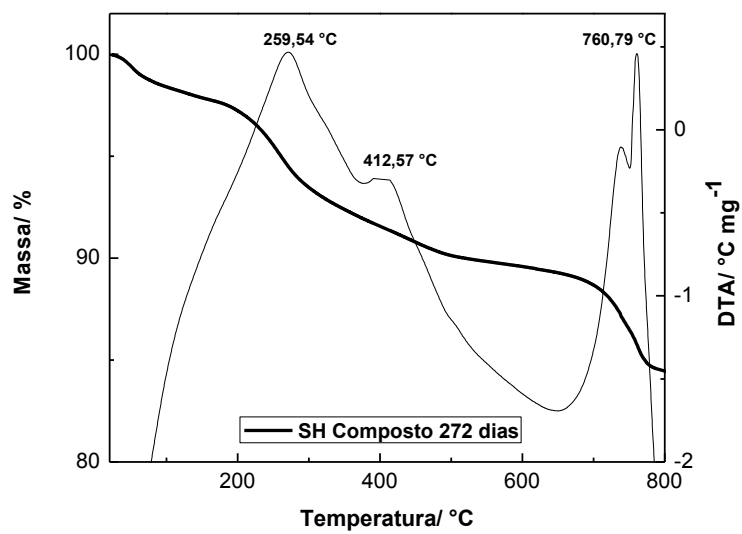
(B)



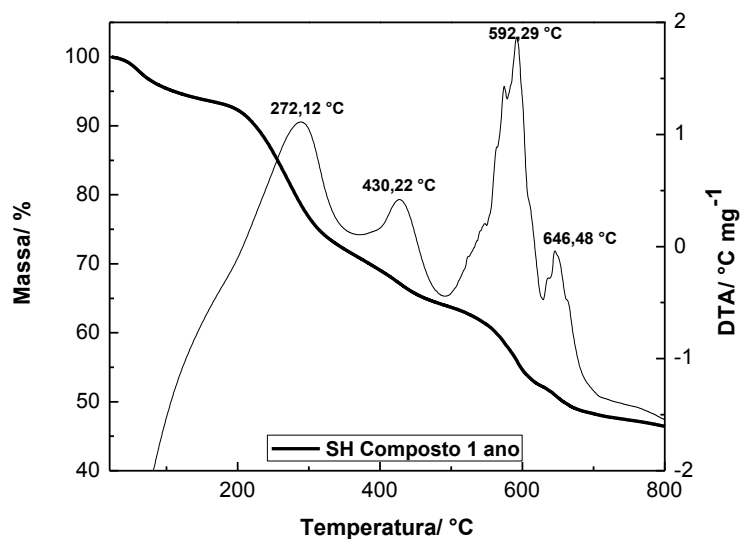
(C)



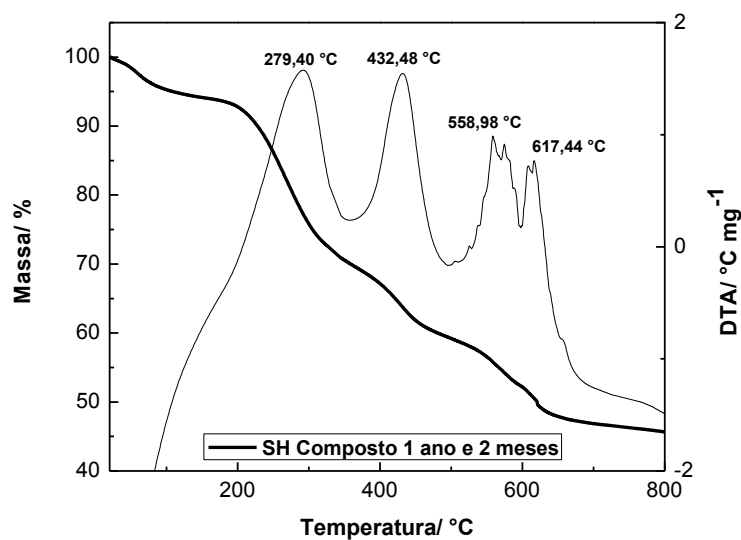
(D)



(E)



(F)



(G)

A primeira perda de massa em todas as curvas TG, é atribuída à saída de água. As características do primeiro pico exotérmico podem ser atribuídas à decomposição de estruturas lábeis, como peptídios, frações alifáticas da lignina, celulose e hemicelulose, estando em concordância com dados deste e de outros estudos, pois lignina, celulose e hemicelulose começam a se decompor nesta faixa de temperatura (BERNABÉ et al., 2012; XIAO; SUN; SUN, 2001).

Os intervalos de temperatura entre 370 e 600 °C são característicos da oxidação e policondensação de moléculas com núcleos aromáticos, tais como, degradação de partes refratárias (ligações C=O, C-C, estruturas cíclicas) da estrutura de lignina e celulose ou, reações de entre estas moléculas, bem como, indiciar o processo de humificação (.DELL'ABATE; BENEDETTI; SEQUI, 2000).

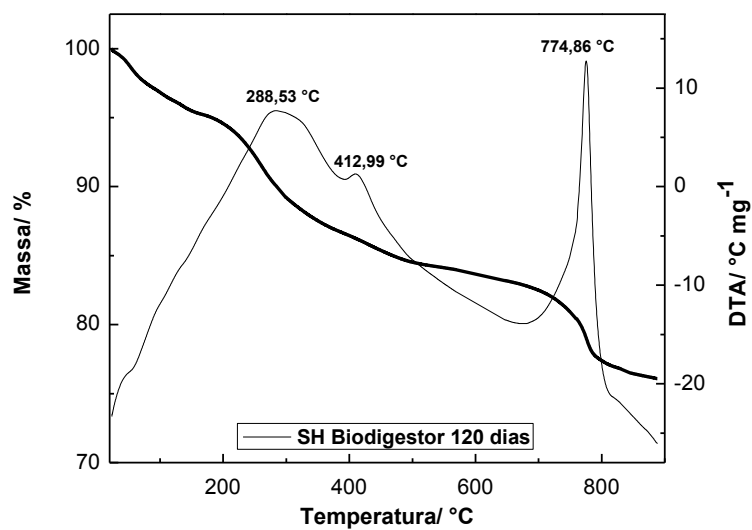
Para SH de composto com 1 ano e 1 ano e 2 meses, observou-se picos em temperaturas próximas a 592 °C e 559°C, respectivamente e perfil térmico extremamente distinto às demais. De acordo com Francioso et al. (2005), cadeias longas de hidrocarbonetos e compostos de nitrogênio podem contribuir para eventos térmicos acima de 450 °C, sabendo-se que as substâncias húmicas o contém e que, somente estas duas amostras mostraram tais ocorrências, pode-se inferir que são indicativos de substâncias húmicas.

Já a exoterma acima de 600 °C pode ser atribuída à decomposição de carbonatos (CUYPERS et al., 2002).

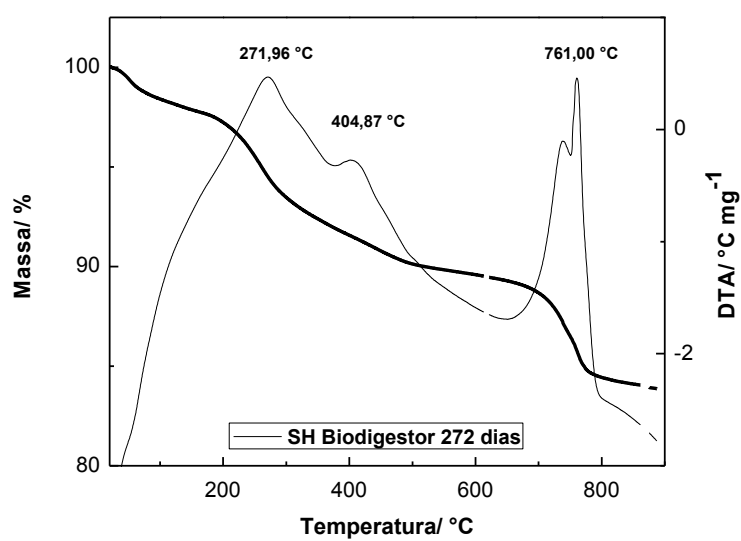
Foi possível verificar a partir da TG que as amostras tiveram resíduos variando entre 46% a 84%, o que é decorrente de uma maior e menor incorporação de sílica às mesmas (LOPEZ-CAPEL et al., 2005) e/ou ocorrência de carbonatos.

As Figuras 41 A-C denotam o comportamento térmico para as amostras advindas do processo anaeróbio. Percebe-se muita similaridade entre as curvas (desde 120 dias até 1 ano e 2 meses) e suas temperaturas de pico, onde a primeira e a segunda exotermas são decorrentes de frações alifáticas e aromáticas ou cíclicas, respectivamente, de lignina, celulose e hemicelulose, enquanto a terceira é devido a liberação de carbonatos. Estas observações podem indicar que na digestão anaeróbia, a degradação de carboidratos e lignina ocorre mais lentamente, diminuindo a agilidade no processo de humificação, justificando os dados obtidos. Portanto, provavelmente, houve uma menor tendência de o material possuir tais características quando comparado ao processo de compostagem.

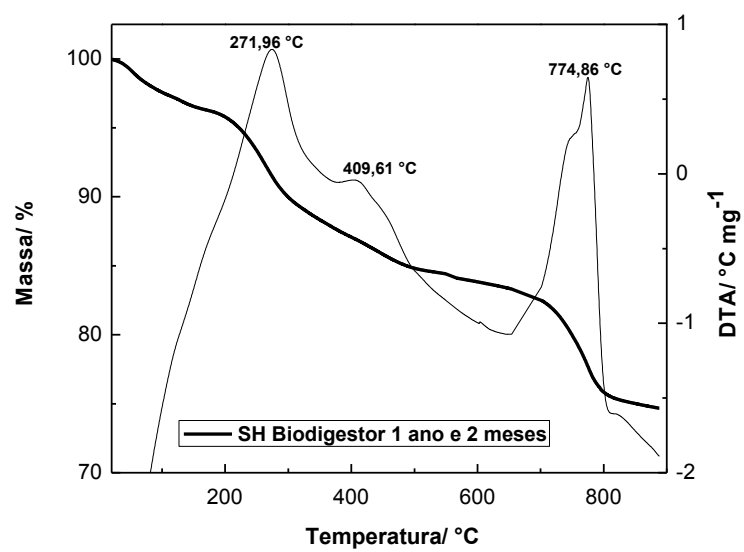
Figura 41 - Curvas TG/DTA para substâncias húmicas provenientes das amostras de biodigestão anaeróbia (A) 120 dias; (B) 272 dias e (C) 1 ano e 2 meses.



(A)



(B)



(C)

6 CONCLUSÃO

O indício de que o processo de compostagem foi iniciado pode ser a partir do aumento de temperatura. Tais dados mostraram que os maiores valores foram alcançados após 7 dias e se estendendo até 19º dia, alcançado seu ápice em 15 dias do início do processo, atingindo 49°C.

Os valores de pH para compostagem compreenderam 7,0-8,5 e biodigestor anaeróbio ficaram entre 7,0-8,0.

Teores de umidade para ambos os processos estavam próximos aos norteados pela literatura.

As análises de DQO para compostagem e biodigestão anaeróbia não mostraram uma tendência em aumentar ou diminuir com o decorrer desses processos, o que deve ser devido às modificações, interações de seus constituintes (lignina, celulose, hemicelulose, lipídios e etc.).

Por meio da análise elementar foi observado que a biodigestão anaeróbia pode ter degradado mais lentamente a matéria orgânica que a compostagem, onde esta atingiu grau de maturidade a partir de 272 dias.

De acordo com a legislação vigente no Brasil (CONSELHO..., 2009; COMPANHIA TECNOLÓGICA..., 2005) as concentrações de Cd, Cu, Cr, Zn e Ni determinadas para as amostras (cru; composto e biodigestor 45 dias) do processo aeróbio e anaeróbio não seriam prejudiciais ao meio ambiente, desta maneira, poderia ser utilizado na agricultura.

Os dados fornecidos por análise térmica (TG/DTG, DTA e DSC) e espectros de FTIR permitiram constatar que a biodigestão anaeróbia, nas condições dos experimentos realizados, foi mais lento que o aeróbio (compostagem), já que nas diferentes fases deste processo não houve diferenças marcantes entre seus espectros e perfis térmicos (o contrário foi constatado para compostagem). Desta forma, houve uma menor degradação, modificação ou condensação nas estruturas das moléculas constituintes, tais como: lipídios, hemicelulose, celulose e lignina entre outras.

A extração de lignina dos processos aeróbio e anaeróbio foi eficiente, pois a partir dos resultados obtidos por análises térmicas e FTIR, verificou-se raras contribuições de características de celulose e hemicelulose em suas respectivas

amostras. Enquanto que no extrato de celulose e hemicelulose, foram observados aspectos que são correlacionados à presença de lignina.

O comportamento térmico juntamente com os resultados de FTIR para as amostras de lignina e celulose/hemicelulose em distintos períodos de digestão anaeróbia não mostraram grandes alterações, caracterizando-se por ser um processo que age de maneira menos intensa que o aeróbio.

Ligninas oriundas da compostagem mostraram menores temperaturas de pico que as de biodigestor, fato decorrente a maior degradação da complexa estrutura de lignina por microrganismos aeróbios.

Tanto lignina quanto celulose/hemicelulose começam a se decompor termicamente entre 200-600°C, desta maneira, não há regiões certas para cada evento ocorrer.

Amostras de 90; 120; 272 dias; 1 ano e 1 ano e 2 meses de celulose e hemicelulose de compostagem, denotaram a ocorrência de transformações estruturais, pois apresentaram exotermas superiores a 500°C, indicando a interação entre frações aromáticas ou cíclicas de lignina e celulose; ou tendência à formação de substâncias húmicas.

Referente às substâncias húmicas foi percebido por meio da razão E4/E6 valores não tendenciosos em aumentar ou diminuir com o decorrer da compostagem. Estas discrepâncias podem ser decorrentes de reações entre compostos lignocelulósicos, partes alifáticas destas moléculas ou interação com outros compostos presentes durante o processo de compostagem, estando de acordo com as análises elementares realizadas. A biodigestão anaeróbia mostrou que quanto maior o tempo transcorrido do processo, maiores eram as razões E4/E6, evidenciando a contribuição de estruturas alifáticas em relação às aromáticas.

O processo de compostagem, principalmente em 1 ano e 1 ano e 2 meses, apresentou maior tendência à formação de substâncias húmicas ou tipo-húmicas quando comparado à biodigestão anaeróbia.

Portanto, a partir deste trabalho foi possível verificar as mudanças nos compostos lignocelulósicos durante o processo aeróbio e anaeróbio do bagaço de cana-de-açúcar, bem como, avaliar suas eficiências na degradação de tais constituintes, maturidade e tendência à humificação. Assim, o bagaço não utilizado pelas usinas de açúcar e álcool poderia ser utilizado como uma forma para adubação de solos e cultivos de culturas, tais como, a própria cana-de-açúcar.

DESTINO DOS RESÍDUOS GERADOS

Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos gerados por esta pesquisa foram utilizados como condicionantes do solo. É válido lembrar que parte do composto obtido pela compostagem foi adicionado a outro estudo do processo de compostagem, no entanto, utilizando carcaça de animais.

Resíduos Líquidos

Todos os resíduos líquidos obtidos foram previamente separados de acordo com as classes de resíduos (conforme as Normas de Gerenciamento de Resíduos Químicos do IQ/UNESP) e armazenados no depósito de resíduos do IQ/UNESP para posterior incineração.

Referências

- ABREU, H. S. Estimativa por infravermelho da concentração da unidade estrutural β -O-4 em ligninas de angiospermas tropicais. **Química Nova**, v. 20, n. 6, p. 592-598, nov./ dez. 1997.
- ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de Paullinia rubiginosa. **CERNE**, v. 5, n. 1, p. 52-60, 1999.
- ALMEIDA, S. **Estudo térmico e caracterização química de amostras de resíduos sólidos e de aterro sanitário**. 2007. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- ALMEIDA, S. C. A.; CLUA, E. W. G. **Perspectivas do uso da biomassa para geração descentralizada de energia no mercosul**. 2004. Disponível em: <<http://recyt.ibict.br/files/PremioMercosul/PremioIntegracao/TrabalhoIntegracao21.pdf>>. Acesso em: 08 nov. 2011.
- AMARAL, C. M. C.; LUCAS JÚNIOR, J.; NASCIMENTO, A. A.; FERREIRA, D. S.; MACHADO, M. R. Biodigestão anaeróbia de dejetos de bovinos leiteiros submetidos a diferentes tempos de retenção hidráulica. **Ciência Rural**, v. 34, n. 6, p. 1897-1902, nov./dez. 2004.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **5220 D**: standard methods for examination of water and wastewater. Chemical oxygen demand: closed reflux, colorimetric method. Washington DC, 2005. 2 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 1756**: standard test method for determination of total solids in biomass. West Conshohocken, 1995. 3 p.
- ANDRADE, J. B.; FERRARI JUNIOR, E.; POSSENTI, R. A.; OTSUK, I. P.; ZIMBACK, L.; LANDELL, M. G. A. Composição química de genótipos de cana-de-açúcar em duas idades, para fins de nutrição animal. **Bragantia**, v. 63, n. 3, p. 341-349, dez. 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004 – resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. 189 p.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI/CG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, dez. 2008.
- BARUD, H. S. **Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana**. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

BELINI, U. L.; TOMAZELLO FILHO, M.; LOUZADA, J. L. P. C.; RODRIGUES, J. C. C.; ASTOLPHI, J. R. S. Pilot study for MDF manufacture from sugarcane bagasse and eucalyptus fibers. **European Journal of Wood and Wood Products**, 2011. DOI 10.1007/s00107-011-0577-4.

BERNABÉ, G. A. **Extração e identificação de material lignocelulósico presente durante o processo de compostagem**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

BERNABÉ, G. A.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Evaluation of organic molecules originated during composting process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 106, n. 3, p. 773-778, Dec. 2011.

BERNABÉ, G. A.; KOBELNIK, M.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Thermal behavior of lignin and cellulose from waste composting process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2012. DOI: 10.1007/s10973-012-2276-8.

BERTELLI, L. G. **Um fantástico potencial: o Brasil ainda não explora a produção de eletricidade com queima de bagaço de cana-de-açúcar**. 2011. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/opinia/show.asp?msgCode={A8DE8AA2-76F4-4B8F-AEC1-B43A6CD357CC}>>. Acesso em: 08 dez. 2011.

BIDONE, F. A. **Resíduos sólidos provenientes de coletas especiais: eliminação e valorização**. 2001. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosalab/livros/prosalabbidonefinal.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2012.

BODDEY, R. M.; URQUIAGA, S.; LIMA, E.; LIRA, L.; DÖBEREINER J. Influência da queima, aplicação de nitrogênio e vinhaça na cultura de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 22., 1989, Recife. **Anais...** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1989. p.101.

BODÎRLĂU, R.; TEACĂ, C. A.; SPIRIDON, I. Preparation and characterization of composites comprising modified hardwood and wood polymers poly (vinyl/chloride). **Bioresources**, v. 4, n. 4, p. 1285-1304, Aug. 2009.

BOERJAN, W.; RALPH, J.; BAUCHE, M. Lignin biosynthesis. **Annual Review of Plant Biology**, v. 54, n.1, p. 519-546, June 2003.

BOOPATHY, R.; BEARY, T.; TEMPLET, P. J. Microbial decomposition of post-harvest sugarcane residue. **Bioresource Technology**, v. 79, n. 1, p. 29-33, Aug. 2001.

BOUALLAGUI, H.; RACHDI, B.; GANNOUN, H.; HAMDİ, M. Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of abattoir wastewater and fruit and vegetable waste in anaerobic sequencing batch reactors. **Biodegradation**, v. 20, n. 3, p. 401-409, June 2009.

BOUDET, A. M.; KAJITA, S.; GRIMA-PETTENATI, J.; GOFFNER, D. Lignins and lignocellulose: a better synthesis for new and improved uses. **TRENDS in Plant Science**, v. 8, n. 2, p. 576-581, Dec. 2003.

BRANDÃO, L. V.; NERY, T. B. R.; MACHADO, B. A. S.; ESPERIDIAO, M. C. A.; DRUZIAN, J. I. Produção de goma xantana obtida a partir do caldo de cana. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 217-222, dez. 2008.

BURKE, D. A. **Dairy waste anaerobic digestion handbook**. Washington, DC: Environmental Energy, 2001. 54 p.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, F. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, dez. 2001.

CAPANA, A. S.; MARTINS, Q. V.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; BARUD, H. S. Thermal behavior of residues (sludge) originated from Araraquara water and sewage treatment station. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 601-604, Aug. 2009.

CARON, C. F.; MESSIAS, J. N.; COUTINHO FILHO, J. S.; RUSSI, J. C. V.; WEBER, M. I. Geração de energia no campus a partir da biodigestão anaeróbica. **Tuiuti: Ciência e Cultura**, n. 42, p. 63-73, jul./dez. 2009.

CASTRO, N. J. de; BRANDÃO, R.; DANTAS, G. A. Bioeletricidade sintonia fina com a agenda mundial. In: SOUSA, E. L.; MACEDO, I. C (Ed.). **Etanol e bioeletricidade: a cana-de-açúcar no futuro da matriz energética**. São Paulo: União da Indústria da Cana-de-açúcar, 2009. p. 28-31.

CESNIK, R. **Melhoramento da cana-de-açúcar: marco sucro-alcooleiro no Brasil**. 2007. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/comciencia/?section=8&edicao=23&id=256&print=true>>. Acesso em: 09 nov. 2011.

CHEFETZ, B.; HATCHER, P. G.; HADAR, Y.; CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **Journal Environmental Quality**, v. 25, n. 4, p. 776-785, July/ Aug. 1996.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, n. 2, p. 352-358, Mar. 1977.

CHENG, J. J.; TIMILSINA, G. R. Status and barriers of advanced biofuel technologies: a review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 12, p. 3541-3549, Dec. 2011.

CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B.; SWIFT, R. S. Isolation fractionation, functionalities, and concepts of structure of water: natural constituents and their influences on contaminant behavior. In: BECK, A. J.; JONES, K. C.; HAYNES, M. H. B.; MINGELGRIN, U. (Ed.). **Organic substances in soil and water: natural constituents and their influences on contaminant behavior**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1993. Cap. 3, p. 31-69.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira:** cana-de-açúcar. Safra 2011/2012 – Terceiro Levantamento. 2011a. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_08_30_13_41_19_boletim_cana_portugues_-_agosto_2011_2o_lev..pdf>. Acesso em: 09 nov. 2011.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira:** cana-de-açúcar. Safra 2011/2012 - Segundo Levantamento. 2011b. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_12_08_11_00_54_08.pdf>. Acesso em: 08 dez. 2011.

COMPANHIA TECNOLÓGICA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de diretoria n. 195/ 2005-E, de 23 de novembro de 2005:** dispõe sobre a aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo – 2005, em substituição aos valores orientadores de 2001, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatórios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 21 mar. 2012.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n. 420, de 28 de dezembro de 2009:** dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrências de atividades antrópicas. Disponível em: <http://homologa.ambiente.sp.gov.br/aquiferos/CONAMA%20Resolucao%202009_420.pdf>. Acesso em: 23 mar. 2012.

CORTEZ, L.; MAGALHÃES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, v. 2, n. 2, p. 1-17, 1992.

COSAN anuncia compra de usina Zanin por R\$378,6 mi. **Exame.com**, 2011. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/negocios/empresas/noticias/cosan-anuncia-compra-de-usina-zanin-por-r-378-6-mi>>. Acesso em: 27 nov. 2011.

CUYPERS, C.; GROTENHUIS, T.; NIEROP, K. G. J.; FRANCO, E. M.; JAGER, A. D.; RULKENS, W. Amorphous and condensed organic matter domains: the effect of persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. **Chemosphere**, v. 48, n. 9, p. 919-931, Sept. 2002.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coord.). **Lixo municipal:** manual de gerenciamento integrado. 2. ed. São Paulo: IPT, 2000. 370 p.

DANIELS, J.; ROACH, B. T. Taxonomy and evolution. In: HEINZ, D. J. (Ed.). **Sugarcane improvement through breeding**. Amsterdam: Elsevier, 1987. v. 11, cap. 2, p. 7-84.

DANTAS FILHO, P. L. **Análise de custos de energia com bagaço de cana-de-açúcar:** um estudo de caso com quatro usinas de São Paulo. 2009. 175 f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Instituto de Eletrotécnica e Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

DELL'ABATE, M. T.; BENEDETTI, A.; SEQUI, P. Thermal methods of organic matter maturation monitoring during a composting process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 61, n. 2, p. 389-396, Aug. 2000.

DIZHBITE, T.; ZAKIS, G.; KIZIMA, A.; LAZAREVA, E.; ROSSINSKAYA, G.; JURKJANE, V.; TELYSHEVA, G.; VIESTURS, U. Lignin: a useful bioresource for the production of sorption-active materials. **Bioresource Technology**, v. 67, n. 3, p. 221-228, Mar. 1999.

DONALDSON, L. A. Lignification and lignin topochemistry – an ultrastructural view. **Phytochemistry**, v. 57, n. 6, p. 859-873, July 2001.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Cana-de-açúcar: processamento da cana de açúcar**. 2006. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_102_22122006154841.html>. Acesso em: 06 dez. 2011.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for cadmium**. Washington, DC, 2005. 211 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for copper**. Washington, DC, 2007a. 281 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for zinc**. Washington, DC, 2007b. 781 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for nickel**. Washington, DC, 2007c. 113 p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Ecological soil screening levels for manganese**. Washington, DC, 2007d. 292 p.

ERNESTO, V. A. R. T. **Caracterização térmica do bagaço de cana-de-açúcar visando aproveitamento energético**. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. CENTRO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Ampliação da oferta de energia através da biomassa**. 2001.

Disponível em: http://www.fiesp.com.br/publicacoes/pdf/ambiente/relatorio_dma.pdf. Acesso em: 26 dez. 2011.

FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. da. **Manual prático para compostagem de bio sólidos**. 1999. Disponível em: <<http://www.finep.gov.br/prosab/livros/Livro%20Compostagem.pdf>>. Acesso em: 26 jan. 2012.

FIBERWORLD CLASSROOM. **Cellulose: the chemistry of cellulose, reaction of cellulose and durable press finishing**. Disponível em: <<http://www.fibersource.com/f-tutor/cellulose.htm>>. Acesso em: 23 jan. 2012.

FIORI, M. G. S.; SCHOENHALS, M.; FOLLADOR, F. A. C. Análise da evolução tempo-eficiência de duas composições de resíduos agroindustriais no processo de compostagem aeróbia. **Engenharia Ambiental**, v. 5, n. 3, p. 178-191, set./ dez. 2008.

FORESTI, E.; FLORÊNCIO, L.; VAN HAANDEL, A.; ZAIAT, M.; CAVALCANTI, P. F. F. Fundamentos dos tratamentos anaeróbios. In: CAMPOS, J. R. (Ed.). **Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo**. Rio de Janeiro: ABES, 1999. Cap. 2, p. 29-52.

FRANCIOSO, O.; MONTECCHIO, D.; GIOACCHINI, P.; CIAVATTA, C. Thermal analysis (TG–DTA) and isotopic characterization (^{13}C – ^{15}N) of humic acids from different origins. **Applied Geochemistry**, v. 20, n. 3, p. 537-544, Mar. 2005.

FROMM, J.; ROCKEL, B.; LAUTNER, S.; WINDEISEN, E.; WANNER, G. Lignin distribution in wood cell walls determined by TEM and backscattered SEM techniques. **Journal of Structural Biology**, v. 143, n. 1, p. 77-84, July 2003.

FUENTES, M.; BAIGORRI, R.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; GARCÍA-MINA, J. M. The complementary use of ^1H NMR, ^{13}C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin. **Organic Geochemistry**, v. 38, n. 12, p. 2012-2025, Dec. 2007.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Extraction and isolation of lignin for utilization as a standard to determine lignin concentration using the acetyl bromide spectrophotometric method. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 29, n. 7, p. 3133-3139, July 2001.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Espectros de duas formas de lignina obtidos por ressonância magnética nuclear. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 4, p. 505-511, abr. 2003.

GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T.; COSTA, F. Study on water extract of sewage sludge compost. **Soil Science & Plant Nutrition**, v. 37, n. 3, p. 399-408, 1991.

GHALEHNO, M. D.; NAZERIAN, M.; BAYATKASHKOOLI, M. N. A. Influence of utilization of bagasse in surface layer on bending strength of three-layer particleboard. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, n. 4, p. 533-535, May 2011.

GOOGLE MAPS. **Mapa da localização do município de Araraquara**. 2011. Disponível em: <<http://www.maps.google.com.br>>. Acesso em: 27 Oct. 2011.

GORGATI, C. Q.; LUCAS JÚNIOR, J. Fração orgânica de lixo urbano como substrato para biodigestor. **Energia na Agricultura**, v.14, n. 4, p. 45-54, 1999.

GOYAL, S.; DHULL, S. K.; KAPOOR, K. K. Chemical and biological changes during composting of different organic wastes and assessment of compost maturity. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 14, p. 1584-1591, Sept. 2005.

HARPER, S. H. T.; LYNCH, J. M. The kinetics of straw decomposition in relation to its potential to produce the phytotoxin acetic acid. **European Journal of Soil Science**, v. 32, n. 4, p. 627-638, Dec. 1981.

HIRAKAWA, A. C.; PIVELI, R. P.; ALÉM SOBRINHO, P. Biofiltro aerado submerso aplicado ao pós-tratamento de efluente do reator UASB: estudo de escala piloto com esgoto sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 7, n. 1, p. 82-94, 2002.

HOSOYA, H.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 118-125, Aug. 2007.

IAFIGLIOLA, M. C.; MENTEN, J. F. M.; RACANICCI, A. M. C.; GAIOTTO, J. B. Cobre e antibiótico como promotores de crescimento em rações para frangos de corte. **Revista Brasileira de Ciência Avícola**, v. 2, n. 3, p. 201-208, set. 2000.

JAHNEL, M. C. **Compostagem**: a outra metade da reciclagem. São Paulo: IPT, 1997. 30 p. (Cadernos de Reciclagem).

JAYARAMAN, K. Manufacturing sisal-polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 3/4, p. 367-374, Mar. 2003.

JAYASINGHE, G. Y.; TOKASHIKI, Y.; ARACHCHI, I. D. L.; ARAKAKI, M. Sewage sludge sugarcane trash based compost and synthetic aggregates as peat substitutes in containerized media for crop production. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1/3, p. 700-706, Feb. 2010.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, Feb. 2008.

KATYAL, S.; THAMBIMUTHU, K.; VALIX, M. Carbonisation of bagasse in a fixed bed reactor: influence of process variables on char yield and characteristics. **Renew Energy**, v. 28, n. 5, p. 713-725, Apr. 2003.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo: CERES, 1985. 492 p.

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem**: maturação e qualidade do composto. 3. ed. Piracicaba, 2002. 171 p.

KLAMMER, S.; KNAPP, B.; INSAM, H.; DELL'ABATE, M. T.; ROS, M. Bacterial community patterns and thermal analyses of composts of various origins. **Waste Management Research**, v. 26, n. 2, p. 173-187, Apr. 2008.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba, 2005. 81 p. (Material didático).

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. Organic matter transformations and kinetics during sewage sludge composting in a two-stage system. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 10951-10958, Dec. 2011.

LAINE, C. **Structure of hemicelluloses and pectins in wood and pulp**. 2005. 63 f. Dissertation (Doctor of Science in Technology) – Department of Chemical Technology, Helsinki University of Technology, Helsinki, 2005.

LANDIM, A. S.; RUGGIERO, R. **Caracterização e estudo da fotodegradação de poliguaiacóis sintetizados por catálise oxidativa, como modelos de macromoléculas de lignina**. 2002. Disponível em: <<http://www.propp.ufu.br/revistaelectronica/edicao2002/A/CARACTERIZACAO.PDF>>. Acesso em: 12 nov. 2007.

LEARY, G. J.; NEWMAN, R. H. Cross polarization/magic angle spinning nuclear magnetic resonance (CP/MAS NRM) spectroscopy. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (Ed.). **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer, 1992. Cap. 4.5, p. 146-161.

LEITE, V. D.; LOPES, W. S.; PRASAD, S. Bioestabilização anaeróbica de resíduos sólidos orgânicos em reatores de batelada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 5, n. 1, p. 119-123, jan./ abr. 2001.

LEME, R. M. **Estimativa das emissões de poluentes atmosféricos e uso de água na produção de eletricidade com biomassa de cana-de-açúcar**. 2005. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LIMA, E. N. **Caracterização e estudo do comportamento térmico do chorume, de composto maturado e derivados**. 2008. 147 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; SOUSA, J. T. Avaliação do processo de bioestabilização anaeróbica de resíduos sólidos. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2000. v. 1, p. 1-8.

LOPEZ-CAPEL, E.; SOHI, S. P.; GAUNT, J. L.; MANNING, D. A. C. Use of thermogravimetry - differential scanning calorimetry to characterize modelable soil organic matter fractions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 69, n. 1, p. 136-140, Jan. 2005.

LUQUE-GARCÍA, J. L.; LUQUE DE CASTRO, M. D. Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. **Journal of Chromatography A**, v.1034, n. 1/2, p. 237-242, Apr. 2004.

MACEDO, I. C.; LEAL, M. R. L. V.; SILVA, J. E. A. R. **Balanço das emissões de gases do efeito estufa na produção e no uso do etanol no Brasil**. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente, 2004. 37 p.

MARTÍN, C.; MARCET, M.; ALMAZÁN, O.; JÖNSSON, L. J. Adaptation of a recombinant xylose-utilizing *Saccharomyces cerevisiae* strain to a sugarcane bagasse hydrolysate with high content of fermentation inhibitors. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 9, p. 1767-1773, July 2007.

MEIER, D.; FAIX, O. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (Ed.). **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer, 1992. Cap. 4.7, p. 177-199.

MELLO, L. R.; FELTRIN, Y.; SELBACH, R.; MACEDO JÚNIOR, G.; SPAUTZ, C.; HASS, L. J. Uso da celulose liofilizada em lesões de nervos periféricos com perda de substância. **Arquivos de Neuro-Psiquiatria**, v. 59, n. 2B, p. 372-379, jun. 2001.

MONSON, C. C.; MURUGAPPAN, A. Developing optimal combination of bulking agents in an in-vessel composting of vegetable waste. **E-Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 93-100, Dec. 2010.

MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 661-665, Aug. 2009.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M. O. H.; SILVA C. P. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 2, p. 317-321, Jan. 2009.

NACHTIGALL, G. R.; NOGUEIROL, R. C.; ALLEONI, L. R. F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 3, p. 427-434, mar. 2007.

NADA, A. M. A.; MOHAMMAD, L.; HASSAN, L. Thermal behavior of cellulose and some cellulose derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 67, n. 1, p. 111-115, Jan. 2000.

NASSAR, M. M.; ASHOUR, E. A.; WAHID, S. S. Thermal characteristics of bagasse. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 61, n. 6, p. 885-890, Aug. 1996.

NAVIA, R.; SOTO, M.; VIDAL, G.; BORNHARDT, C.; DIEZ, M. Alkaline pretreatment of kraft mill sludge to improve its anaerobic digestion. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 69, n. 6, p. 869-876, Dec. 2002.

NGUYEN, P. H. L.; KURUPARAN, P.; VISVANATHAN, C. Anaerobic digestion of municipal solid waste as a treatment prior to landfill. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 380-387, Jan. 2007.

NOVO, L. P.; GURGEL, L. V. A.; MARABEZEI, K.; CURVELO, A. A. S. Delignification of sugarcane bagasse using glycerol–water mixtures to produce pulps for saccharification. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 21, p. 10040-10046, Nov. 2011.

OLIVEIRA, E. R. de. **Fiscalização de laboratórios de análise da qualidade da cana-de-açúcar**. Piracicaba: ORPLANA, 2006. 1 CD-ROM.

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

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, n. 3, p. 349-358, Feb. 1999.

ORRICO JÚNIOR, M. A. P.; ORRICO, A. C. A.; LUCAS JÚNIOR, J. L. Compostagem de resíduos da produção avícola: cama de frangos e carcaças de aves. **Engenharia Agrícola**, v. 30, n. 3, p. 538-545, maio/jun. 2010.

O'SULLIVAN, A. Cellulose: the structure slowly unravel. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173-207, Jan. 1997.

PAIVA, J. M. E.; FROLLINI, E. Matriz termofixa fenólica em compósitos reforçados com fibras de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 2, p. 78-87, abr./jun. 1999.

PEREIRA NETO, J. T. Composting: experiences and perspectives in Brazil. In: BERTOLDI, M.; SEQUI, P.; LEMMES, B.; PAPI, T. (Ed.). **Science composting part 2**. Glasgow: Chapman & Hall. 1996. v. 2, cap. B2, p. 729-735.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435-448, set./out. 1993.

PINTO, C. E. S.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P.; SATYANARAYANA, K. G. Studies of the effect of molding pressure and incorporation of sugarcane bagasse fibers on the structure and properties of poly (hydroxy butyrate). **Composites Part A**, v. 40, n. 5, p. 573-582, May 2009.

PROVENZANO, M. R.; SENESI, N.; MIIKKI, V. Characterization of composts and humic acids from pulp and paper mill biosludges by DSC in association with FT-IR spectroscopy. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 52, n. 3, p. 1037-1046, June 1998.

QU, X.; HE, P. J.; SHAO, L. M.; LEE, D. J. Heavy metals mobility in full scale bioreactor landfill: initial stage. **Chemosphere**, v. 70, n. 5, p. 769-777, Jan. 2008.

RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. A. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, v. 8, n. 1, p. 120-129, jan./ dez. 2001.

RAMOS E PAULA, L. E.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **CERNE**, v. 17, n. 2, p. 237-246, Apr./ June 2011.

RECOUVREUX, D. O. S. **Produção de celulose bacteriana**: identificação bcs e produção de biofilme celulósico por *Chromobacterium violaceum*. 2004. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

REN, L. J.; SUN, C. R.; PENG, F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 4, p. 786-793, Apr. 2008.

REZENDE, A. A. P.; PEREIRA NETO, J. T. Estudo e avaliação da eficiência de uma usina DANO de compostagem: processo de produção de composto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 17., 1993, Natal. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 1993. v. 2, p. 22-38.

ROHELLA, R. S.; SAHOO, N.; PAUL, S. C.; CHOUDHURY, S.; CHAKRAVORTTY, V. Thermal studies on isolated and purified lignin. **Thermochimica Acta**, v. 28, n. 1, p. 131-138, Sept. 1996.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfas: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 472-476, jul./ago. 2000.

SAHA, B. C. Lignocellulose biodegradation and applications in biotechnology. In: SAHA, B. C.; HATASHI, K. (Ed.). **Lignocellulose biodegradation**. Washington: American Chemical Society, 2004. Cap. 1, v. 889, p. 2-34.

SAKAGAMI, H.; KUSHIDA, T.; OIZUMI, T.; NAKASHIMA, H.; MAKINO, T. Distribution of lignin-carbohydrate complex in plant kingdom and its functionality as alternative medicine. **Pharmacology & Therapeutics**, v. 128, n. 1, p. 91-105, Oct. 2010.

SALES, A.; LIMA, S. A. Use of Brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. **Waste Management**, v. 30, n. 6, p. 1114-1122, June 2010.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, set./out. 2001.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; CEGARRA, J.; BERNAL, M. P. Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 2, p. 193-201, Nov. 1999.

SANTOS, D. H.; SILVA, M. A.; TIRITAN, C. S.; FOLONI, J. S. S.; ECHER, F. R. Qualidade tecnológica da cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 5, p. 443-449, maio 2011.

SANTOS, E. C.; COTTA, J. T. B.; MUNIZ, J. A.; FONSECA, R. A.; TORRES, D. M. Validação de alguns materiais usados como cama sobre o desempenho de frangos de corte. **Ciência Agrotécnica**, v. 14, n. 4, p. 1024-1030, out./dez. 2000.

SANTOS, M. L.; LIMA, O. J.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 507-511, jan. 2011.

SCHALCH, V. **Produção e características do chorume em processo de decomposição de lixo urbano**. 1984. 103 f. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1984.

SEKIGUCHI, Y.; SAWATARI, C.; KONDO, T. A gelation mechanism depending on hydrogen bond formation in region selectively substituted o-methylcelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, n. 2, p. 145-153, Aug. 2003.

SELLAMI, F.; HACHICHA, S.; CHTOUROU, M.; MEDHIOUB, K.; AMMAR, E. Maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 15, p. 6900-6907, Oct. 2008.

SILVA, A. G.; LEITE, V. D.; SILVA, M. M. P.; PRASAD, S. FEITOSA, W. B. S. Compostagem aeróbia conjugada de lodo de tanque séptico e resíduos sólidos vegetais. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 13, n. 4, p. 371-379, out./ dez. 2008.

SILVA, C. da; COSTA, L. M. da; MATOS, A. T. de; CECON, P. R.; SILVA, D. D. Vermicompostagem de lodo de esgoto urbano e bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 3, p. 487-491, dez. 2002.

SILVA, M. A. S. da; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108-114, jan./fev. 2007.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. 3rd ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. 299 p.

SINGH, A.; SHARMA, S. Composting of a crop residue through treatment with microorganisms and subsequent vermicomposting. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 107-115, Nov. 2002.

SINGH, M.; REYNOLDS, D. L.; DAS, K. C. Microalgal system for treatment of effluent from poultry litter anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 10841-10848, Dec. 2011.

SMIDT, E.; MEISSEL, K. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management. **Waste Management**, v. 27, n. 2, p. 268-276, 2007.

SOUZA, F. C. **Avaliação da eficiência da compostagem mesofílica e termofílica**. 2002. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 2002.

SUKHIJA, S. P.; PALMIQUIST, D. L. Rapid method for determination of total fatty acid content and composition of feedstuffs and feces. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 1202-1206, Nov. 1988.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; ZHAO, H.; SUN, R. C. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 2, p. 331-339, May 2004.

SUN, J. X.; SUN, X. F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. Inhomogeneities in the chemical structure of sugarcane bagasse lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 3, p. 6719-6725, Nov. 2003.

SUN, R. C.; SUN, X. F.; FOWLER, P.; TOMKINSON, J. Structural and physic-chemical characterization of lignins solubilized during alkaline peroxide treatment of barley straw. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 7, p. 1399-1407, July 2002.

TEIXEIRA, D. E. ; COSTA, A. F.; SANTANA, M. A. E. Aglomerados de bagaço de cana-de-açúcar: resistência natural ao ataque de fungos apodrecedores. **Scientia Forestalis**, n. 52, p. 29-34, dez. 1997.

TRANI, P. E.; CAMARGO, M. S. do; TRANI, A. L.; PASSOS, F. A. **Superfosfato simples com esterco animal**: um bom fertilizante organomineral. 2008. Disponível em: <http://www.infobibos.com/Artigos/2008_2/organomineral/index.htm>. Acesso em: 26 fev. 2009.

TREBOUET, D.; SCHLUMPF, J. P.; JAOUEN, P.; QUEMENEUR, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration processes. **Water Research**, v. 35, n. 12, p. 2935-2942, Aug. 2001.

TSUJIYAMA, S. I.; MIYAMORI, A. Assignment of DSC thermograms of wood and its components. **Thermochimica Acta**, v. 351, n. 1-2, p. 177-181, June 2000.

UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Usina virtual**. Disponível em: <<http://www.unica.com.br/usina-virtual/video-new/usina-virtual.htm>>. Acesso em: 23 nov. 2011.

VENGLOVSKY, J.; SASAKOVA, N.; VARGOVA, M.; PACAJOVA, Z.; PLACHA, I.; PETROVSKY, M.; HARICHOVA, D. Evolution of temperature and chemical parameters during composting of the pig slurry solid fraction amended with natural zeolite. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 181-189, Jan. 2005.

WONGWILAIWALIN, S.; RATTANACHOMSRI, U.; LAOTHANACHAREON T.; EURWILAICHITR, L.; IGARASHI, Y.; CHAMPREDA, V. Analysis of thermophilic lignocelluloses degrading microbial consortium and multi-species lignocellulolytic enzyme system. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 47, n. 6, p. 283-290, Nov. 2010.

WOTTITZ, C. A.; PASQUALI, C. E. L.; HERRERA, H. A. Thermal decomposition of algarrobo negro (*Prosopis nigra*). Wood and its main components: lignin, alpha cellulose and hemicelluloses a and b. **Latin American Applied Research**, v. 31, n. 1, p. 37-40, 2001.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stem, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307-319, Jan. 2001.

XU, F.; JIN-XIA, S.; RUNCANG, S.; FOELER, P.; BAIRD, M. S. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. **Industrial Crops and Products**, v. 23, n. 2, p. 180 - 193, Mar. 2006.

YANG, B.; JIANG, Y.; WANG, R.; ZHAO, M.; SUN, J. Ultra-high pressure treatment effects on polysaccharides and lignins of longan fruit pericarp. **Food Chemistry**, v. 112, n. 2, p. 428-431, Jan. 2009.

YANG, H.; YAN, R.; HANPING, C.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, Aug. 2007.

ZHANG, Y.; LASHERMES, G.; HOUOT, S.; DOUBLET, J.; STEYER, J. P.; ZHU, Y. G.; BARRIUSO, E.; GARNIER, P. Modelling of organic matter dynamics during the composting process. **Waste Management**, v. 32, n. 1 p. 19-30, Jan. 2012.

APÊNDICE A - Carta de apresentação à Usina Zanin.

Araraquara, 22 de Outubro de 2009.

Ao Sr. Oswaldo Zanin Júnior
Diretor de Suprimentos
Usina Zanin Açúcar e Álcool LTDA
Rodovia Francisco José Zanin, Km 4
14.801-970 – Araraquara – SP

Assunto: **Doação de 100 kg de bagaço de cana-de-açúcar**

1. A doutoranda Giseli Aparecida Bernabé, aluna do Programa de Pós-Graduação em Química Analítica do Instituto de Química – UNESP/ Araraquara desenvolverá uma pesquisa envolvendo 100 kg de bagaço de cana-de-açúcar e 20 kg de adubo animal. O composto gerado em várias fases de degradação será analisado por meio de várias técnicas analíticas.
2. Para dar início à pesquisa são necessários 100 kg de bagaço de cana-de-açúcar, sendo providenciado pela aluna o transporte do produto até o Instituto de Química – UNESP.
3. Nesta oportunidade, não poderia deixar de renovar os laços de consideração, cooperação e respeito entre a Universidade e Usina Zanin. Desde já agradecemos a cooperação.

Atenciosamente,

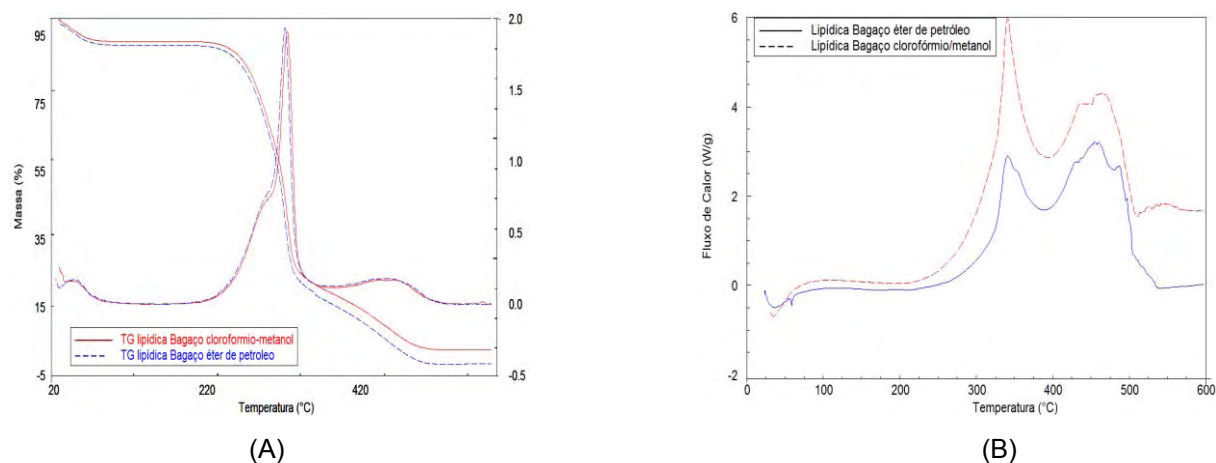


Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro
Departamento de Química Analítica

Instituto de Química – UNESP - Araraquara

APÊNDICE B – Comparação entre a extração de lipídios utilizando-se as metodologias: clorofórmio/metanol e éter de petróleo p.a

Figura 42 - Curvas TG (A) e DSC (B) para efeito de comparação entre as extrações lipídicas utilizando-se clorofórmio/metanol e éter de petróleo.



Através da Figura 42 (A-B) foi possível a constatação que tanto a extração com clorofórmio/metanol quanto a extração com éter de petróleo possuem eficiência muito similares, pois a análise do resíduo da extração mostrou picos característicos nas mesmas regiões de temperatura. Portanto, como a antiga extração é extremamente tóxica ao ser humano e ao meio-ambiente, adotou-se para as amostras subseqüentes, a extração com éter de petróleo.