

UNESP – Universidade Estadual Paulista

Campus de Araraquara

Programa de Pós-Graduação em Química

**Extração e identificação de material lignocelulósico presente
durante o processo de compostagem.**

GISELI APARECIDA BERNABÉ

Dissertação de Mestrado.
2008

Giseli Aparecida Bernabé

**Extração e identificação de material lignocelulósico presente durante
o processo de compostagem.**

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro.

Araraquara

2008

DADOS CURRICULARES

Giseli Aparecida Bernabé

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 06 de Abril de 1981

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: Américo Brasiliense - SP

1.4 Estado civil: solteira

1.5 Filiação: Pai: Odair Aparecido Bernabé

Mãe: Maria Helena de Oliveira Bernabé

1.6 Profissão: Licenciada em Química

1.7 Endereço Residencial: Av. Joaquim Afonso da Costa, 696

1.8 Endereço Profissional: Rua Prof. Degni, s/n. Instituto de Química Unesp –
Araraquara, SP - Departamento de Química Analítica.

1.9 e-mail: giselibernabe@hotmail.com

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Licenciatura Plena em Química

Curso de Licenciatura Plena em Química, concluído em 10/12/2005, na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar-SP).

2.2 Mestrado em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, concluído em 23/01/2008, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP-Araraquara-SP)

TRABALHOS E PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

“Estudo cinético da cristalização do composto de diclofenaco de cobalto (III)”.

Autores: KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C. A.; LIMA, E.N.; BERNABÉ, G. A.; SANTOS, D.; CRESPI, M.S..

Evento: XV Encontro de Química da Região Sul (SBQ-Sul) (Painel).

Data e Local: 17 de novembro de 2007 – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR.

“Estudo cinético não isotérmico do 2-metoxibenzalpiruvato de cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II)”.

Autores: BERNABÉ, G. A.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C.A.; CRESPI, M.S.

Evento: 16 ° Encontro da SBQ – Regional (SBQ-regional) (Painel).

Data e Local: 14 de Novembro de 2007- Universidade de Franca, Franca – SP.

“Compostagem: análise de materiais lignocelulósicos através da Calorimetria Exploratória Diferencial”.

Autores: BERNABÉ, G.A.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C.A.; CRESPI, M.S.

Evento: 16 ° Encontro da SBQ – Regional (SBQ-regional) (Painel).

Data e Local: 14 de Novembro de 2007- Universidade de Franca, Franca – SP.

“Extração de lignina de amostras do processo de compostagem”

Autores: BERNABÉ, G. A.; KOBELNIK, M.; RIBEIRO, C.A.; CRESPI, M.S.

Evento: III Encontro Regional de Usuários de Técnicas Termoanalíticas (Painel).

Data e Local: 05 de Novembro de 2007- USP São Carlos, São Carlos –SP.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus queridos e amados
pais: Maria Helena e Odair.*

*Muito obrigada pela motivação e incentivo a
estudar e por acreditarem em meus sonhos!*

AGRADECIMENTOS

A DEUS por sua infinita bondade em me colocar na família em que vivo; pelo ânimo nas horas de desânimo, pela fé nos momentos mais difíceis e por minha vida.

À Santa Rita de Cássia por uma das maiores graças da minha vida!

Aos meus pais pela paciência, esforço e apoio nos momentos de desabafos e pelo patrocínio dos meus estudos.

Ao meu orientador pelos ensinamentos, atenção, paciência e amizade.

Ao CNPq pela bolsa cedida.

À Professora Dra. Marisa S. Crespi pelos ensinamentos, por me ajudar muitas e muitas vezes e pela amizade.

Aos Professores Doutores Mary Rosa R. de Marchi e Luís Vitor Sacramento pelos auxílios para que a composteira fosse montada.

Aos meus avós Matilde e Waldemar (*in memoriam*) e Leonilda e João por me mostrarem a beleza que há em uma vida simples.

À minha irmã, Jéssica por me agüentar nos momentos de nervosismo!

Ao meu namorado, Sergio, a quem pude contar por todo este tempo, e também pelo seu carinho, paciência, incentivo e amor, sempre.

Ao Professor Dr. Nerilso Bocchi por acreditar em mim.

À minha inesquecível amiga Kallyni, por sua importante amizade, crédito e pelas horas e noites perdidas estudando para provas de Cálculo, Física, Química Orgânica, Fundamentos de Matemática...

Ao Féfis por sempre torcer por mim e pegar no meu pé quando necessário.

À Silvia pela “ajudinha” no Inglês.

À Dollynha por ter feito parte e alegrado minha vida e também, por ter estudado várias vezes comigo!

Aos colegas de laboratório: Evaneide (obrigada pelos gráficos!), Sônia (obrigada pelo auxílio nas tabelas), Diógenes, Marcelo, Paula, Josiane, Silene, Fanta, Zé, Sthefane, João, Gildo, Guilherme, Nenê, Adriana, Cláudia, Kell, Flávio, Gledison, Gisele e Dona Marilei, por momentos de descontração, amizade e valiosas ajudas.

A toda a minha família, muito obrigada!

RESUMO

Neste trabalho foram estudados a extração e identificação de material lignocelulósico presente durante o processo de compostagem de Resíduos Sólidos Domiciliares (R.S.D).

Amostras foram recolhidas em diferentes estágios de compostagem: cru (ou 0 dias), 15; 30; 60; 90 e 120 dias e realizadas suas respectivas extrações de lignina e celulose. Anteriormente à extração de lignina do composto, foi necessária a realização de duas extrações: aquosa e lipídica, a fim de que o máximo de substâncias solúveis e ácidos graxos fossem removidos previamente à extração de lignina, sendo que nesta, utilizou-se uma mistura de HCl/dioxano (9:1) para tal fim. Enquanto que para a extração de celulose do composto foi utilizada solução de NaOH (hidróxido de sódio a 4%).

Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram obtidas para as diversas amostras de composto; para celulose e lignina extraídas do mesmo, em diferentes períodos de compostagem. A caracterização de lignina do composto foi feita, também por diferentes técnicas: Termogravimetria (TG), Infravermelho (IV) e Ultravioleta (UV).

Os resultados obtidos pelas curvas DSC do composto, lignina e celulose mostraram que os dois últimos estavam presentes do início ao final da compostagem. No entanto, seus perfis não eram mais de lignina e celulose, mas sim, de material tipo-lignina e tipo-celulose, já que estes sofreram decomposição, combinação ou transformação em suas estruturas durante todo o processo; o que pode ser evidenciado, principalmente para material tipo-lignina, com as análises de Infravermelho e Ultravioleta.

Palavras-chave: lignina, celulose, compostagem, DSC.

ABSTRACT

The extraction and identification of lignincellulosic material during the composting process of domiciliar solid residues (RSD) were studied in this work.

Samples were collected in different composting steps: raw (or 0 days), 15, 30, 60, 90, and 120 days, lignins and cellulose extractions were performed.

Previously to the compost's lignin extraction, it was necessary aqueous and lipidic extractions so that the maximum of soluble substances and fatty acids were removed before lignin extraction. In this process was used HCl: dioxane (9:1) mixture, while to the compost's cellulose extraction was used (4% NaOH solution).

DSC curves were obtained to several compost samples; to cellulose and lignin extracted from the same compost in different composting periods. The lignin extracted from the compost was also analysed through several techniques: Thermogravimetry (TG), Infra Red (IR) and Ultraviolet (UV) spectrophotometry.

The obtained results through DSC curves of compost, lignin and cellulose showed that the last two ones were presented from the beginning to the end of composting process. However their structures weren't of lignin and cellulose anymore, but a material like-lignin and like-cellulose, because they undergone decomposition, combination and transformation in their structures during all process, which could be evidenced, mainly to like-lignin material, with the IR and UV analyses.

Keywords: lignin, cellulose, composting, DSC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Fotografia de um lixão de Tegucigalpa, 2002	29
Figura 2:	Fotografia de aterro controlado de Araraquara-SP	30
Figura 3:	Esquema de um aterro sanitário	31
Figura 4:	Fotografia do aterro sanitário de Bauru-SP.	31
Figura 5:	Fotografia de uma usina de incineração.	32
Figura 6:	Fotografia de uma usina de compostagem.	33
Figura 7:	O processo de compostagem.	35
Figura 8:	Estrutura proposta para lignina de madeira moída do <i>Eucalyptus grandis</i> .	39
Figura 9:	Unidades básicas C ₉ em ligninas: H: <i>p</i> -hidroxifenilpropano, G: guaiacilpropano e S: siringilpropano.	39
Figura 10:	Estrutura da celulose	45
Figura 11:	Arranjo de Fibrilas, Microfibrilas e Celulose na Parede Celular de Plantas.	47
Figura 12:	Representação esquemática da parede celular secundária lignificada	49
Figura 13:	Local onde foi colocado o material a ser compostado	54

e uma de suas divisões

Figura 14:	Diagrama representando a composteira em estudo, exemplos de alguns pontos de coleta e camadas atingidas. P1: ponto de coleta 1; P2: ponto de coleta 2; P3: ponto de coleta 3 e P4: ponto de coleta 4.	55
Figura 15:	Monitoramento de temperatura e pH na composteira para compostagem	60
Figura 16:	Curvas DSC para compostos com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético	62
Figura 17:	Curvas DSC ampliadas para compostos com diferentes tempos de compostagem. em atmosfera ar sintético.	63
Figura 18:	Alcalinidade total dos resíduos em função do tempo de compostagem	65
Figura 19:	Curvas DSC de material tipo- lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético.	75
Figura 20:	Curvas DSC ampliadas de material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético.	76
Figura 21:	Curvas DSC de material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de nitrogênio.	78
Figura 22:	Curvas DSC ampliadas de material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de nitrogênio.	79

Figura 23:	Curvas TG de material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético. lignina referência, cru e 15 dias.	81
Figura 24:	Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de ligninas extraídas dos compostos de Resíduos Sólidos Domiciliares (R.S.D) em diferentes estágios de compostagem	83
Figura 25:	Espectros de absorção na região do Ultravioleta para ligninas extraídas dos Resíduos Sólidos Domiciliares em diferentes estágios de compostagem.	88
Figura 26:	Curvas DSC de material tipo-celulose com diferentes tempos de compostagem em atmosfera ar sintético. Celulose referência, cru, 15; 30; 60; 90 e 120 dias.	95
Figura 27:	Curvas DSC ampliadas de material tipo-celulose com diferentes tempos de compostagem em atmosfera ar sintético. Celulose referência, cru, 15; 30; 60; 90 e 120 dias.	96
Figura 28:	Curvas DSC para celulose e lignina referência.	97
Figura 29:	Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose cru.	98
Figura 30:	Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 15 dias.	99
Figura 31:	Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 30 dias.	100
Figura 32:	Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 60 dias.	101
Figura 33:	Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 90 dias.	102

Figura 34: Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 120 dias.

103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Geração <i>per capita</i> de resíduos sólidos domiciliares em função da população urbana.	27
Tabela 2:	Ligninas e principais métodos de preparação.	43
Tabela 3:	Faixas de temperaturas correspondentes às fases no processo de compostagem.	60
Tabela 4:	Principais intervalos de Temperatura ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) e Temperatura de Pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) de compostos com diferentes tempos de compostagem em atmosfera oxidante.	64
Tabela 5:	pH e Alcalinidade Total dos resíduos com diferentes tempos de compostagem.	64
Tabela 6:	Principais Intervalos de Temperatura ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) e Temperatura de Pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) de Lignina Referência e Ligninas com diferentes tempos de compostagem em atmosfera oxidante.	77
Tabela 7:	Principais Intervalos de Temperatura ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) e Temperatura de Pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) de Lignina Referência e Ligninas de diferentes tempos de compostagem em atmosfera de N_2 .	80
Tabela 8:	Perdas de massas (porcentagem de peso da amostra total) principais correspondentes das curvas TG e intervalo de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em que elas ocorreram.	82
Tabela 9:	Ligninas extraídas em diferentes fases de compostagem e seus valores de aromaticidade.	90

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT :	Associação Brasileira de Normas Técnicas
IPT/CEMPRE:	Instituto de Pesquisas Tecnológicas – Compromisso Empresarial
CETESB:	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Agemcamp:	Agência Metropolitana de Campinas
RMC:	Região Metropolitana de Campinas
C/N:	Relação Carbono, Nitrogênio
IAC:	Instituto Agrônômico de Campinas
H, G, S:	<i>p</i> -hidroxifenilpropano; guaiacilpropano e siringilpropano.
G:	guaiacílica
G-S:	guaiacil-siringílica
H-G-S:	4-hidroxifenil-guaicil-siringila
H-G:	4-hidroxifenil-guaiacílica
I.V:	Infravermelho
R.M.N:	Ressonância Magnética Nuclear
LN:	Lignina Nativa
LB:	Lignina de brauns
MWL:	Lignina de madeira moída
C/H:	Relação Carbono, Hidrogênio
R.S.D:	Resíduos Sólidos Domiciliares
R.S.U:	Resíduos Sólidos Urbanos
R.S.U.D:	Resíduos Sólidos Urbanos Domiciliares
TG:	Termogravimetria

DSC:	Calorimetria Exploratória Diferencial
R.U:	Restaurante Universitário
ASTM:	American Society for Testing and Materials
T_p/°C:	Temperatura de pico em graus Celsius
ΔT/°C:	Intervalo de Temperatura em graus Celsius
M O:	Matéria Orgânica
U V:	Ultravioleta
I V:	Infravermelho
M O:	Matéria Orgânica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	24
1.1 Resíduos Sólidos	24
1.2 Resíduos Sólidos Urbanos e Resíduos Sólidos Urbanos Domiciliares	24
1.3 A problemática da geração de Resíduos Sólidos Urbanos	25
1.4 Geração, Tratamento e Destinação final dos Resíduos Sólidos Urbanos	26
1.5 Processo de Compostagem	33
1.6 Histórico da Compostagem	37
1.7 Lignina	38
1.8 Celulose	44
1.9 Material lignocelulósico	48
1.10 Pesquisas em Compostagem	50
2. OBJETIVOS	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 OBTENÇÃO DO COMPOSTO	53
3.1.1 Medida da temperatura da composteira	55
3.1.2 Medidas <i>in situ</i> do pH	56
3.1.3 Tratamento das amostras	56

3.1.4 Alcalinidade total do composto	56
3.1.5 Vidrarias e equipamentos	57
3.1.6 Reagentes	57
3.1.7 Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para composto oriundos do processo de compostagem.	57
3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.2.1 Valores de pH e temperatura	59
3.2.2 Curvas DSC para composto com diferentes tempos de compostagem em ar sintético	61
3.2.3 Alcalinidade total do composto	64
4 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIA TIPO-LIGNINA PRESENTE NO COMPOSTO	68
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1.1 Reagentes	68
4.1.2 Vidrarias e equipamentos	68
4.1.3 Curvas Termogravimétricas (TG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para ligninas extraídas do composto proveniente da compostagem	69
4.1.4 Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho	70
4.1.5 Espectrofotometria de Absorção na Região do Ultravioleta	70
4.1.6 Cálculo de aromaticidade	71

4.1.7 Procedimento para extração de lignina do composto	71
4.1.7.1 Extração preliminar com água destilada	72
4.1.7.2 Extração de lipídios do composto	72
4.1.7.3 Extração da lignina	73
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.2.1 Curvas DSC das substâncias tipo-lignina	74
4.2.2 Curvas DSC das substâncias tipo- lignina sob atmosfera de nitrogênio	77
4.2.3 Curvas TG de material tipo-lignina	80
4.2.4 Espectros de absorção na região do Infravermelho (I V) de material tipo-lignina extraídos do composto oriundo do processo de compostagem	82
4.2.5 Espectros de absorção na região do Ultravioleta (U V) de material tipo-lignina extraídos do composto oriundo do processo de compostagem	86
4.2.6 Cálculo de Aromaticidade (Relação E2/E3) para material tipo-lignina	90
5 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIA TIPO- CELULOSE PRESENTES NO COMPOSTO	91
5.1 MATERIAIS E MÉTODOS	91
5.1.1 Reagentes	91
5.1.2 Vidraria e equipamentos	91

5.1.3 Procedimento para extração de celulose do composto	92
5.1.4 Curvas DSC	93
5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de material tipo-celulose	94
5.2.2 Comparação entre lignina referência e celulose referência	96
5.2.3 Comparação entre curvas DSC (ar sintético) dos compostos com diferentes tempos de compostagem e suas respectivas curvas DSC para material tipo-lignina e tipo-celulose	98
6 CONCLUSÃO	105
7 TRATAMENTO DE RESÍDUOS	108
REFERÊNCIAS	109

1. INTRODUÇÃO

1.1 Resíduos Sólidos

Resíduos Sólidos são definidos, segundo a NBR 10.004 – Resíduos Sólidos da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) como:

“Resíduos nos estados sólidos e semi-sólidos ou que resultam da atividade da comunidade, de origem industrial, doméstica, hospitalar, agrícola, de serviços e de varrição. Considera-se também, resíduo sólido, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d’água, exigindo para isso soluções técnicas e economicamente viáveis face a melhor tecnologia disponível.”

1.2 Resíduos Sólidos Urbanos e Resíduos Sólidos Urbanos Domiciliares

De acordo com D’ALMEIDA; VILHENA (2000), é denominado resíduo sólido urbano (ou lixo em linguagem popular) o conjunto de detritos gerados em decorrência das atividades humanas nos aglomerados urbanos. São incluídos: resíduos domiciliares, os originados nos estabelecimentos comerciais, industriais e de prestação de serviços, os decorrentes dos serviços de limpeza pública urbana, aqueles oriundos dos estabelecimentos de saúde (sépticos e assépticos), os entulhos de construção civil e os gerados nos terminais rodoviários, ferroviários, portos e aeroportos.

O resíduo sólido urbano classificado como domiciliar é originado no cotidiano das residências, sendo constituído por: restos de alimentos (cascas de frutas, verduras, sobras e etc.) produtos deteriorados, jornais, revistas, frascos de vidro ou de plástico, embalagens em geral, papel higiênico, entre outros itens (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000). Estes resíduos possuem em média 50% do peso em fração orgânica que são resíduos orgânicos de origem animal e vegetal (BLEY JUNIOR, 2001) e, são caracterizados por serem materiais homogêneos ou, resíduos orgânicos limpos.

1.3 A problemática da geração de Resíduos Sólidos Urbanos

Os resíduos sólidos surgiram no dia em que os homens passaram a viver em grupos, fixando-se em determinados lugares e abandonando os hábitos de andar de lugar em lugar à procura de alimentos ou pastoreando rebanhos. No entanto, tais hábitos não eram tão agressivos ao meio ambiente como os atuais, aqueles visavam às necessidades básicas do ser humano como: moradia, alimentação e vestuário (DIAS, 2000).

A deterioração ambiental aumentou com a Revolução Francesa de 1789, já que o interesse não englobava somente necessidades, mas também, a geração e o acúmulo de capital. E nesta fase, não havia qualquer preocupação com os recursos naturais.

Com o decorrer do tempo a aceleração do crescimento populacional, econômico, industrial e tecnológico fez com que as pessoas tivessem qualidade de vida, e com isso, ocorreu maior intervenção nos recursos naturais. A geração de resíduos sólidos urbanos se enquadra perfeitamente a tal afirmação, pois ela está intimamente relacionada ao aumento populacional e industrial mundial.

Os problemas relativos aos resíduos sólidos urbanos (R.S.U) existem desde o seu surgimento, no entanto, ele foi agravado pelo desenvolvimento humano, e as práticas utilizadas para resolução de tais entraves se mantiveram inalteradas. Somente no século XIX começaram a surgir as primeiras alternativas para resolver o problema dos resíduos sólidos urbanos capazes de atender aos aspectos sanitários e econômicos; desde então passaram a ser adotadas medidas para a regulamentação dos serviços e procedimentos no campo da limpeza. No Brasil, o serviço sistemático de limpeza urbana foi iniciado oficialmente em 25 de novembro de 1880, na cidade de São Sebastião do Rio de Janeiro, então capital do Império. Nesse dia, D. Pedro II assinou o Decreto que aprovava o contrato de “limpeza e irrigação” da cidade (MANUAL gerenciamento integrado de resíduos sólidos).

A gestão de forma indevida destes resíduos contribui para a degradação de recursos naturais como: água, ar, solo e subsolo (ALVES, 2004; ABRELPE, 2003), os quais são primordiais para o ser humano. Portanto, o conhecimento da composição do lixo é imprescindível para o planejamento, tratamento e disposição final e se possível, aproveitamento dos resíduos sólidos. Neste âmbito, a compostagem é uma das formas para se reaproveitar o resíduo orgânico proveniente do lixo.

1.4 Geração, Tratamento e Destinação final dos Resíduos Sólidos Urbanos

A geração crescente e diversificada de resíduos sólidos nos meios urbanos e a necessidade de disposição final estão entre os mais sérios problemas ambientais enfrentados tanto por países ricos e industrializados quanto por nações em desenvolvimento.

A solução para o problema dos resíduos sólidos urbanos deve contemplar a questão dos resíduos a partir do momento de sua geração até a destinação final, passando pelo seu tratamento.

Segundo REIS e colaboradores (REIS; REICHERT; BRITO, 2000), um dos fatores fundamentais no sucesso do tratamento dos resíduos sólidos urbanos é a existência de programas de coleta diferenciada como: a coleta segregada que consiste na separação por tipo de material no momento da geração do resíduo e a coleta seletiva, ou seja, a coleta de materiais recicláveis. O objetivo principal é que estes materiais possam ser reciclados ou compostados, diminuindo assim, a quantidade de resíduo sólido a ser disposto em aterro. Entretanto, os resíduos de serviços de saúde e de indústrias por possuírem características de alto grau de patogenicidade e toxicidade devem ser destinados a aterros apropriados ou incinerados.

Vive-se em uma sociedade capitalista, na qual o consumismo é disseminado, desta forma, quanto maior o consumo, maior será a geração *per capita* de resíduos.

De acordo com dados da CETESB (2006) a geração *per capita* de resíduos sólidos domiciliares em função da população urbana, em média, pode ser apresentada na Tabela 1:

Tabela 1: Geração per capita de resíduos sólidos domiciliares em função da população urbana. (CETESB, 2006)

POPULAÇÃO (hab)	PRODUÇÃO (kg/hab.dia)
Até 100.000	0,4
De 100.001 a 200.000	0,5
De 200.001 a 500.000	0,6
Maior que 500.000	0,7

Dados recentes da Agência Metropolitana de Campinas (Agemcamp) quanto à produção diária de resíduo sólido urbano domiciliar (R.S.U.D) por habitante na Região Metropolitana de Campinas (RMC) revelaram que cada um dos aproximadamente 2,5 milhões habitantes da RMC

gera 814 gramas de R.S.U.D por dia. A pesquisa revelou que Nova Odessa é a maior geradora de resíduo sólido urbano domiciliar entre as 19 cidades pesquisadas. Cada um dos seus cerca de 45 mil habitantes produz diariamente, 1,358 kg de lixo, numa situação que a coloca muito próxima da cidade de São Paulo, que atingiu o índice de 1,5 kg de resíduos por habitante por dia (NUNES, 2007).

A disposição do lixo nas cidades representa uma problemática que envolve aspectos sanitários, ambientais e sociais. A disseminação de doenças, a contaminação do solo e das águas subterrâneas e superficiais, e a poluição do ar por metano são alguns dos sérios problemas causados pelo não tratamento desses resíduos e pela sua disposição final precária. Portanto, é imprescindível que haja locais e técnicas apropriadas para acomodá-los. As formas de disposição mais conhecidas e utilizadas para os resíduos sólidos urbanos são (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000):

. **Lixões:** são locais afastados das cidades nos quais são depositados sobre o solo todos os tipos de resíduos coletados, sem nenhuma forma de proteção ambiental ou à saúde pública, constituindo assim, uma maneira inadequada de descarte final dos resíduos sólidos urbanos.

A Figura 1 apresenta o triste retrato de um lixão, onde pessoas (inclusive uma criança) “disputam” os resíduos ali colocados com urubus.



Figura 1: Fotografia de um lixão de Tegucigalpa, 2002 (JENNINGS. C).

Disponível em:

<<http://www.iadb.org/idbamerica/index.cfm?thisid=2943www.colband.com.br/ativ/nete/lixo/imag/4.jpg>> Acesso em: 11 dez. 2007.

. **Aterro controlado:** Os resíduos sólidos são dispostos no solo para posterior recobrimento com terra, reduzindo a poluição do local, porém trata-se de solução primária para a resolução do problema por não ser a técnica mais adequada para evitar danos ambientais.

A Figura 2 mostra a fotografia do aterro controlado de Araraquara-SP. Observa-se que, apesar de ser mais organizado que um lixão, há a presença de pessoas que possivelmente, sobrevivem dos resíduos sólidos descartados.



Figura 2: Fotografia de aterro controlado de Araraquara-SP (LOPES, A.A. Tipos de Aterros de Resíduos Sólidos).

. **Aterro sanitário:** é a alternativa que reúne as maiores vantagens considerando a redução dos impactos ambientais. O aterro sanitário é caracterizado por: subdivisão da área de aterro em células de colocação de lixo; disposição dos resíduos no solo previamente preparado para que se torne impermeável, impossibilitando o contato dos líquidos residuais (água das chuvas e chorume) com o lençol freático; presença de lagoas de estabilização para a biodegradação da matéria orgânica contida nos líquidos residuais; presença de drenos superficiais para a coleta da água das chuvas; drenos de fundo para a coleta do chorume e para a dispersão do metano, coletores dos líquidos residuais em direção às lagoas de estabilização, confinamento dos R.S.U em camadas cobertas com solo.

A Figura 3 descreve a representação esquemática de um aterro sanitário, ou seja, seus setores, divisões e coletores (águas de superfície e gás), enquanto que na Figura 4, encontra-se uma fotografia do aterro sanitário de Bauru-SP.

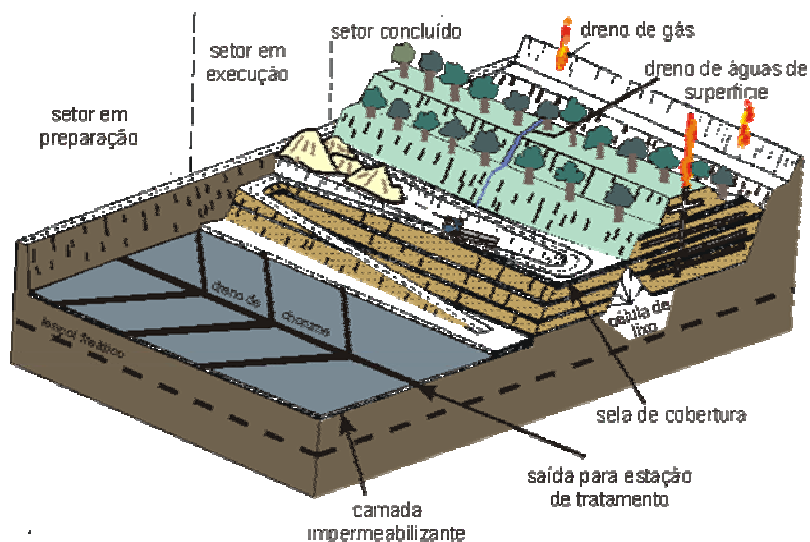


Figura 3: Esquema de um aterro sanitário (PROIN/CAPES e UNESP/IGCE – Material didático: arquivos de transparências). Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/igce/aplicada/ead/residuos/res13.html>>. Acesso em: 20 jan. 2008.



Figura 4: Fotografia do aterro sanitário de Bauru-SP (LOPES, A.A. Tipos de Aterros de Resíduos Sólidos).

. **Incineração:** é um processo de oxidação térmica que consiste na decomposição da matéria orgânica e/ou resíduos perigosos em um incinerador ou usina de incineração, a temperaturas superiores a 900° C. Para que um resíduo possa ser incinerado, o mesmo deverá possuir composição conhecida.

Como vantagens do método de incineração é possível citar: a redução significativa do volume dos dejetos municipais, tornar inerte materiais perigosos, minimizando as emissões para atmosfera; transformar resíduos em produtos secundários utilizáveis e utilização da energia liberada com a queima. A incineração apresenta custos elevados de instalação e de operação; no entanto, este custo, nas grandes metrópoles com baixa disponibilidade de áreas adequadas, está se aproximando do custo da disposição em aterros sanitários (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000).

A Figura 5 apresenta a fotografia de uma usina de incineração.



Figura 5: Fotografia de uma usina de incineração (LIMA, R.)

Disponível em:

<http://www.olharvirtual.ufrj.br/2006/index.php?id_edicao=115&codigo=1>. Acesso em: 10 dez. 2007.

. **Compostagem:** baseada em um processo controlado de decomposição microbiana de oxidação e oxigenação de uma massa heterogênea de matéria orgânica no estado sólido e úmido dos resíduos sólidos urbanos. O processo de compostagem se dá em três fases: inicial e rápida (composto cru ou imaturo), fase de semi-cura ou bioestabilização e por fim, uma terceira fase, de cura ou maturação do composto (KIEHL, 2002).

Verifica-se na Figura 6 a presença de leiras de compostagem em uma usina de compostagem.



Figura 6: Fotografia de uma usina de compostagem (Embrapa Agrobiologia)
Disponível em: <[http:// www.sct.embrapa.br/diacampo/2006/releases.htm](http://www.sct.embrapa.br/diacampo/2006/releases.htm). Acesso em 10 Dez. 2007.

1.5 Processo de Compostagem

Dá-se o nome de compostagem ao processo biológico de decomposição da matéria orgânica contida em restos de origem animal ou vegetal. Esse processo tem como resultado final um produto – o composto orgânico - que pode ser aplicado ao solo para melhorar suas

características físicas e químicas, sem ocasionar riscos ao meio ambiente (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000).

O processo de compostagem é constituído de três fases: fitotóxica, semicura ou bioestabilização e maturação (KIEHL, 1998).

No início, em condições adequadas, os microrganismos (bactérias e fungos atuando com maior intensidade) rapidamente proliferam e provocam oxidação da matéria orgânica (carboidratos, proteínas, aminoácidos), gerando moléculas de baixa massa molar: álcoois e ácidos carboxílicos de cadeias carbônicas menores (por exemplo: etanol e ácido acético) e toxinas de curta duração geradas pelo metabolismo existentes no substrato orgânico, que são responsáveis pelo aumento da fitotoxicidade do material no começo do processo de compostagem. Daí o nome de fase fitotóxica.

Após aproximadamente 20 dias do início, compostos orgânicos fitotóxicos começam a desaparecer devido à atividade microbiológica. Ao fim de 60 dias, aproximadamente, há redução da quantidade de compostos orgânicos lábeis (de fácil degradação) e a redução 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. A matéria orgânica, após esta fase, encontra-se mais estável, sendo tal etapa conhecida como: bioestabilização ou semicura.

Ao final da fase de bioestabilização, o composto não apresenta fitotoxicidade, podendo ser aplicado ao solo. No entanto, há maiores benefícios com o composto obtido após a fase de maturação, devido ao alcance do auge de suas propriedades benéficas ao solo e às plantas. Durante esta fase, há o início do processo de humificação acompanhado da mineralização de determinados componentes da matéria orgânica (processo que ocorre após aproximadamente 120 dias de compostagem). 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.

A presença de possíveis substâncias húmicas e ausência de compostos potencialmente fitotóxicos (metais pesados e moléculas orgânicas formadas devido à decomposição anaeróbica da matéria orgânica) podem conferir qualidade ao composto que, desta maneira, traz maiores benefícios ao solo (KIEHL, 2002).

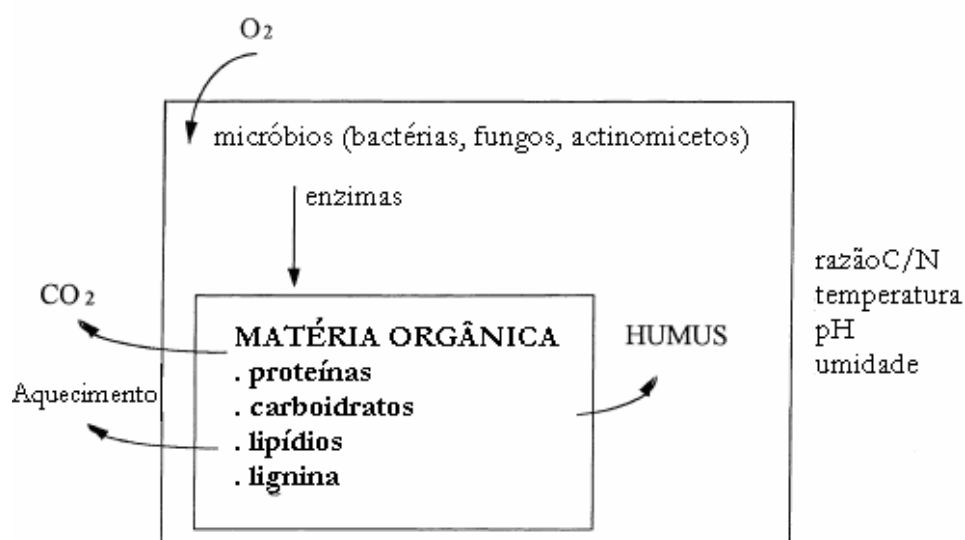


Figura 7: O processo de compostagem. Adaptado de ITÄVAARA; VENLAMPI; KARJOMAA, 1995)

Inúmeras são as vantagens da aplicação do composto maturado ao solo (KIEHL, 2002; JAHNEL, 1997):

- O emprego de condicionadores orgânicos ao solo proporciona, além de melhorias físicas e químicas, a redução na necessidade do uso de adubos minerais.
- Quanto mais diversificados os materiais com os quais o composto é feito, maior será a variedade de nutrientes que poderá suprir. Os nutrientes do composto, ao contrário do que ocorre

com os adubos minerais são liberados lentamente, realizando uma adubação de disponibilidade controlada.

- O composto possui nutrientes minerais como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre que são assimilados em maior quantidade (macro nutrientes) pelas raízes além de ferro, zinco, cobre, manganês, boro e outros que são absorvidos em quantidades menores e por isto, denominados micro nutrientes.

- O composto também melhora a qualidade do solo. A matéria orgânica compostada se liga às partículas (areia, limo e argila) formando pequenos grânulos que auxiliam na aeração e retenção de água, evitando desta maneira, a percolação excessiva, contribuindo para a conservação do solo contra a erosão.

- A matéria orgânica neutraliza várias toxinas e imobiliza metais pesados, tais como, cádmio e chumbo que são prejudiciais às plantas. Funciona, também, como solução tampão, isto é, a matéria orgânica impede mudanças bruscas de acidez ou alcalinidade no solo.

É válido ressaltar que para o processo de compostagem ocorrer corretamente, a fração orgânica do lixo deverá apresentar as seguintes características (KIEHL, 2002):

- . pH - o ideal é estar próximo da neutralidade;

- . Relação C/N – os teores de carbono (C) e nitrogênio (N) devem ter a relação 30/1;

- . Granulometria - As dimensões da partícula do resíduo devem atingir 1,2cm x 5cm.

Excesso de partículas finas pode acarretar produção de chorume e formação de torrões, portanto, tais partículas devem ser evitadas;

- . Umidade - deve estar entre 40 e 60% para possibilitar boa aeração.

- . Temperatura – Os microrganismos possuem metabolismo exotérmico, ou seja, realizam a decomposição de matéria orgânica gerando calor e elevando a temperatura da composteira. Considera-se, de maneira geral, a faixa ótima para os organismos a que vai de 45°C a 65 °C.

. Aeração – é o fator mais importante no processo da decomposição da matéria orgânica durante o processo de compostagem. A aeração pode ser realizada por revolvimentos periódicos, pois ao se realizar tal procedimento, ao mesmo tempo em que é introduzido ar novo, rico em oxigênio, é liberado ar contido na composteira, saturado de gás carbônico gerado pela respiração dos organismos.

. Evitar materiais indesejáveis - deve-se evitar dois tipos de materiais: os que podem prejudicar a qualidade do produto como cacos de vidro e pilhas, e aqueles que diminuem a eficiência do processo, como o excesso de plástico (que também afeta a qualidade do produto final).

1.6 Histórico da Compostagem

A compostagem é relatada desde a antiguidade (LINDENBERG, 1992). Os índios Maias, na América, por exemplo, ao plantar milho, colocavam um ou mais peixes no fundo da cova oferecendo-os aos Deuses e com isso realizavam, sem saber, uma adubação orgânica com matéria prima de fácil decomposição e rica em nutrientes. Já no Oriente, a compostagem se dava pela restituição ao solo dos restos de cultura e pela incorporação de esterco de animais.

Em 1843 George Bommer (ALVES, 1996) desenvolveu um processo para decomposição de resíduos agrícolas que fazia a recirculação de chorume e ficou conhecido como “Bommer method of making manure”. Enquanto que no Brasil, em 1888, Dafert, o primeiro diretor do IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) incentivou pela primeira vez os agricultores a produzirem adubos classificados como “estrume nacionais”, uma vez que os adubos minerais eram importados; Já em 1920 Albert Howard, criou o método que levou esse nome, o qual utilizava-se

de estrumes animais e resíduos vegetais em pilhas que atingiam elevadas temperaturas. O processo durava 06 meses e eram feitos apenas 02(dois) revolvimentos.

Entre 1926 a 1941 estudos feitos por WALLNY e WAKSMAN, mostraram a influência de parâmetros como microrganismos, umidade, aeração e temperatura na degradação da matéria orgânica. Houve o aprimoramento deste sistema, entre os quais pode-se citar: Dumfries, Windorw, Dano, Triga, Frazer-Eweson, Bio-Tank, Sanecon e outros.

Ainda que a compostagem tenha sido bastante divulgada, o percentual de lixo submetido a este processo é bem pequeno. Segundo a Cetesb (Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Domiciliares , 2006) dentre todas as cidades do estado de São Paulo que possuem instalação de tratamento e destinação de resíduos sólidos domiciliares em operação por tal agência, somente 3,24% têm usinas de compostagem.

1.7 Lignina

Ligninas (Figura 8) são substâncias de estruturas complexas, macromoléculas tridimensionais de origem fenilpropanóidica (C_9 ou C_6C_3), constituídas de unidades básicas de *p*-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano (Figura 9).

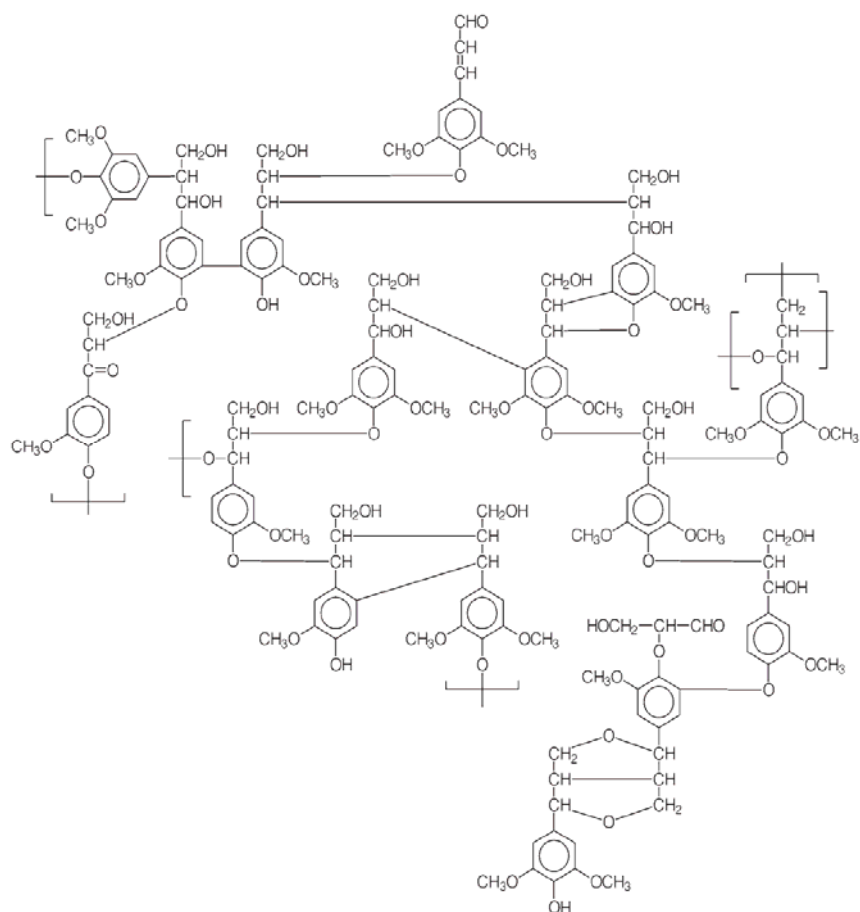


Figura 8: Estrutura proposta para a lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis* (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

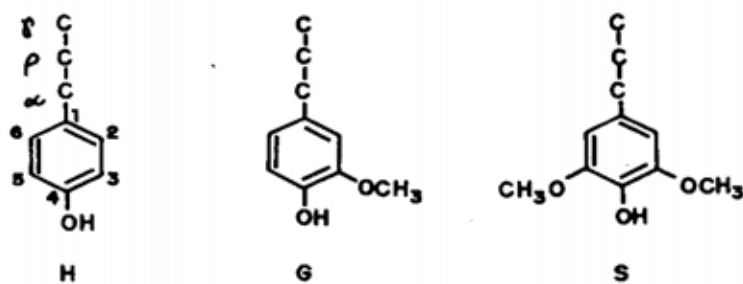


Figura 9: Unidades básicas C₉ em ligninas: H: p-hidroxifenilpropano, G: guaiacilpropano e S: siringilpropano (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

As ligninas enquadram-se entre as substâncias naturais mais abundantes da face da terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera (ROHELLA *et al.*, 1996). Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo também, em vegetais e tecidos vasculares, sendo a constituição em lignina da ordem de 20-30% (KIRK, 1984; FARRELL; KIRK, 1987). As ligninas têm grande importância no transporte de água, nutrientes e metabólitos (SALIBA *et al.*, 2001), atuam como uma substância cimentante dos polissacarídeos da parede celular, tanto química como fisicamente, dando maior resistência mecânica aos vegetais, bem como, protegem os tecidos contra agentes patógenos externos (LACERDA, 2001). Vegetais primitivos como fungos, algas e líquens não são lignificados (FENGEL; WEGENER, 1984).

Sabe-se que existe uma relevante diversidade de estruturas de ligninas para as diferentes espécies vegetais ou até, dentro da mesma espécie. Foram observadas diferenças na constituição de ligninas em eucaliptos cultivados na Europa e no Brasil, devidas, principalmente, às condições diferentes do solo. No entanto, não somente por sua estrutura complexa, baseada em unidades fenilpropanóides (H,G ou S) a lignina é transformada, mas também, durante o seu isolamento das paredes celulares (MORAIS, 1987, 1992 *apud* SALIBA¹ *et al.*, 2001, p.1).

Dependendo da relação entre as quantidades de *p*-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano, a lignina pode ser do tipo G (lignina guaiacólica), G-S (lignina guaiacil-

¹ MORAIS, S.A.L. Contribuição do estudo químico de Ligninas de *Eucalyptus grandis*. 1987, 175 p. Dissertação (Mestrado em Química)- UFMG/ICEx, Belo Horizonte, 1987.

MORAIS, S. A. L. Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: Isolamento, quantificação e análise estrutural. 1992, 260 p. Tese (Doutorado em Química- UFMG/ICEx, Belo Horizonte, 1992)

siringílica), H-G-S (lignina 4-hidroxifenil-guaiacil-siringílica) ou H-G (lignina 4-hidroxifenil-guaiacílica) (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

Estas quantidades relativas podem ser determinadas a partir de estudos de degradação da lignina. Produtos da oxidação da lignina com nitrobenzeno são formados e depois analisados por cromatografia gasosa com espectrômetro de massas. Uma outra forma de determinação do tipo de lignina seria a realização da pirólise desta com acoplamento a um cromatógrafo gasoso (SONODA *et al.*, 2001).

Ao se determinar a quantidade de grupo metoxila por unidade C₉, pode-se determinar o teor de unidade guaiacilpropano presente na lignina (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993 ; SALIBA *et al.*, 2002). Grupos fenóis podem ser quantificados por espectrofotometria na região do ultravioleta (GOLDSCHMID, 1994) ou condutometria (SARKANEN; SCHUERCH, 1955). Para se obter informações sobre a estrutura da lignina há a utilização da técnica de absorção na região do infravermelho (I.V) (ÇETIN; ÖZMEN, 2003; KHAN; ASHRAF; MALHOTRA, 2004; ROHELLA *et al.*, 1996), e também por espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) (ABREU; OERTEL, 1999; FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003; HATFIELD *et al.*, 1987), sendo possível determinar a quantidade relativa de grupos funcionais e a fórmula mínima da unidade polimérica.

Em reações de ligninas em meio básico, além da quebra das ligações éteres e ésteres de suas unidades fenilpropanóides, ocorre a desprotonação das hidroxilas fenólicas, contribuindo para sua dissolução. Com a quebra destas ligações surgem, conseqüentemente, modificações na estrutura da molécula polimérica, não permitindo sua caracterização na forma como se apresenta na natureza. Há na literatura vários trabalhos com extração alcalina (usando solução extratora de NaOH) da lignina de matrizes como caule de milho, de arroz, (XIAO; SUN; SUN, 2001), de

centeio (XIAO; SUN; SUN, 2001; SUN *et al.*, 2002), de palha de cevada(SUN *et al.*, 2002), e de trigo (DUROT; GAUDARD; KUREK, 2003).

A lignina obtida pela moagem da madeira e extração com a mistura dioxano/água 9:1 é chamada de protolignina, ou seja, lignina não modificada ao longo do processo de extração, que apresenta a mesma estrutura encontrada *in situ* (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993). Existem ainda, trabalhos utilizando acetona ou mistura dioxano/solução aquosa de HCl, para extração da lignina (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993; ABREU; OERTEL *et al.*, 1999; FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003). Estes tipos de extrações também não causam mudanças na estrutura da molécula da lignina. Outros procedimentos para obtenção de lignina podem ser vistos na Tabela apresentada a seguir:

Tabela 2: Ligninas e principais métodos de preparação (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993)

<i>Tratamento da Madeira</i>	<i>Tipo de Lignina</i>	<i>Reagentes</i>
Extração sem reação (dissolução)	Lignina nativa (LN) ou de brauns (LB)	EtOH
	Lignina de madeira moída (MWL)	Moagem e dioxano água (9:1)
Digestão enzimática(dissolução)	Lignina obtida Enzimaticamente	Fungos Glicosidase
Extração com reação (como derivado)	Lignina alcoólica	Álcool/Catalisador
	Lignina acetossolve	AcOH/catalisador
	Lignina dioxano	Dioxano/HCl
	Lignina de ácido tioglicólico	HSCH ₂ CO ₂ H
	Lignina fenólica	Fenol/HCl
	Lignina por solventes supercríticos	Condições supercríticas
Hidrogenação (como derivado)	Lignina de Hidrogenólise	H ₂
Reação com reagentes Inorgânicos (derivado)	Lignina Sulfitica	SO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻
	Álcali-lignina	NaOH
	Tiolignina	Na ₂ S/NaHS
	Lignina Kraft	NaOH/Na ₂ S
Hidrólise de polissacarídeos (como resíduo)	Lignina Klason	H ₂ SO ₄
	Lignina Runkel	H ₂ SO ₄ /HBr
	Lignina Willstatter	HCl
	Lignina fluorídrica	HF
	Lignina trifluoroacética	CF ₃ CO ₂ H
Oxidação com polissacarídeos(como resíduo)	Lignina Purves	Na ₃ H ₂ IO ₆

Durante as últimas décadas a lignina tem sido estudada como uma promissora e, natural alternativa na substituição de derivados petroquímicos, como o fenol, devido a sua similaridade estrutural (TEJADO et *al.*, 2007). Hoje, há grande interesse em se substituir produtos derivados de petróleo, seja pelo seu maior custo ou impacto ambiental. O fenol é utilizado em resina fenol-formadeído para fabricação de compensados e aglomerados de madeira, entretanto, o fenol encarece a resina, limitando o alcance de mercado. No intuito de baixar o valor acarretado à resina, estudos buscando substituir parte do fenol por ligninas extraídas de madeira ou bagaço de

cana (extração com hidróxido de sódio) têm mostrado que a nova resina, lignina-fenol-formaldeído, apresenta propriedades como força de adesão e resistência à água tão boas ou melhores que a resina fenol-formaldeído. Visando esta mesma aplicação, há trabalhos de extração e caracterização de ligninas presentes em casca de nozes, madeira, bagaço de cana (KHAN; ASHRAF; MALHOTRA *et al.*, 2004 ; MATHIAS; HALKAR, 2004) e caracterização de ligninas provenientes do processo Kraft de pinho, fibra de linho e tamarindo (TEJADO *et al.*, 2007).

Ligninas resultantes do processo de polpagem (lignossulfonatos) são amplamente usadas na indústria. As características poliméricas e o alto conteúdo de grupos sulfônicos lhes deram propriedades ligantes, às quais são utilizadas em várias aplicações, tais como: dispersantes – aproximadamente 90% da lignina comercializada é usada como aditivo ao concreto, emulsificantes e resinas de troca iônica (DIZHBITE *et al.*, 1999).

Por outro lado, a lignina é o material de partida para que se obtenha compostos de baixa massa molecular, como a vanilina que é amplamente usada em: cosméticos, quinonas, aldeídos, ácidos alifáticos e etc (JOHNSON *et al.*, 2005 *apud* TEJADO² *et al.*, 2007).

Indiscutivelmente é conhecida a notoriedade da lignina na área industrial, todavia ela merece destaque também, na área médica onde já há estudos sobre a redução de carcinogenicidade por seus derivados (KOSÍKOVÁ *et al.*, 2002) .

1.8 Celulose

Anselm Payen, em 1838, foi quem reconheceu a existência da celulose como material constituinte de células de plantas. A celulose ocorre em combinação com outros materiais, como

² JOHNSON, D. K.; BOZELL, J.; HOLLADAY, J. E.; WHITE, J. F. **Use of lignin in the biorefinery**. In: INTERNATIONAL LIGNIN INSTITUTE FORUM, 7th., 2005, Barcelona. p. 31-34.

a lignina e a hemicelulose, em madeiras, folhas de plantas e etc. Embora, considerada como material de plantas, a celulose é também produzida por algumas bactérias (FIBERWORLD CLASSROOM, 2006).

A Celulose apresenta fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, com um valor mínimo de $n = 200$ e, é caracterizada por possuir uma grande cadeia polimérica com repetições de unidades de β -glucose (Figura 10). A constituição de alfa celulose, em peso, é de C 44,4%, O 49,4% e H 6,2% (KHEZAMI et al., 2005). Na cadeia da celulose, as unidades glicoses são formadas por membros com seis ligações, chamadas de piranoses. Elas estão ligadas por átomos de oxigênio entre o C-1 da piranose e o C-4 do próximo anel (Figura 10).

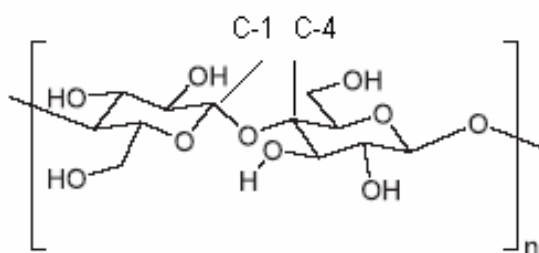


Figura 10: Estrutura da celulose . Adaptado de SILVA JÚNIOR et al., 2006.

As paredes de células vegetais são compostas por uma rede fibrosa de celulose, juntamente com a pectina heteropolimérica, hemicelulose e, em tecidos maduros, lignina. A matéria orgânica vegetal é constituída, geralmente, de celulose (40-60% do lenho maduro, 10% das folhas, 30-40% do caule e 90% das fibras de algodão); hemicelulose, (grupo de polissacarídeos solúveis em álcalis, intimamente associado à celulose); substâncias pecticas, polissacarídeos estruturais e lignina (TAUK, 1990).

No que se refere às hemiceluloses, estas são polímeros amorfos, constituídos de uma cadeia central à qual se somam cadeias laterais. Além de atuarem como uma "matriz" onde estão imersas as cadeias de celulose (nas paredes celulares dos elementos anatômicos que constituem a madeira, conforme será discutido mais adiante), as hemiceluloses são os componentes mais higroscópicos das paredes celulares (LABORATÓRIO DE MADEIRAS E ESTRUTURAS DE MADEIRAS, 2007). A associação de um grupo de cadeias de celulose "envolvidas" por moléculas de hemicelulose pode ser chamada de microfibrila; a orientação paralela destas cadeias propicia a formação de ligações de hidrogênio intramolecular, fazendo com que a celulose possa ser impenetrável a água, e originando fibras compactas que constituem a parede celular dos vegetais (RAVEN; EVERT; EICHHORN, 2001; FIBERWORLD CLASSROOM, 2006).

A Figura 11 mostra o arranjo de Fibrilas, Microfibrilas e Celulose na parede celular de vegetais.

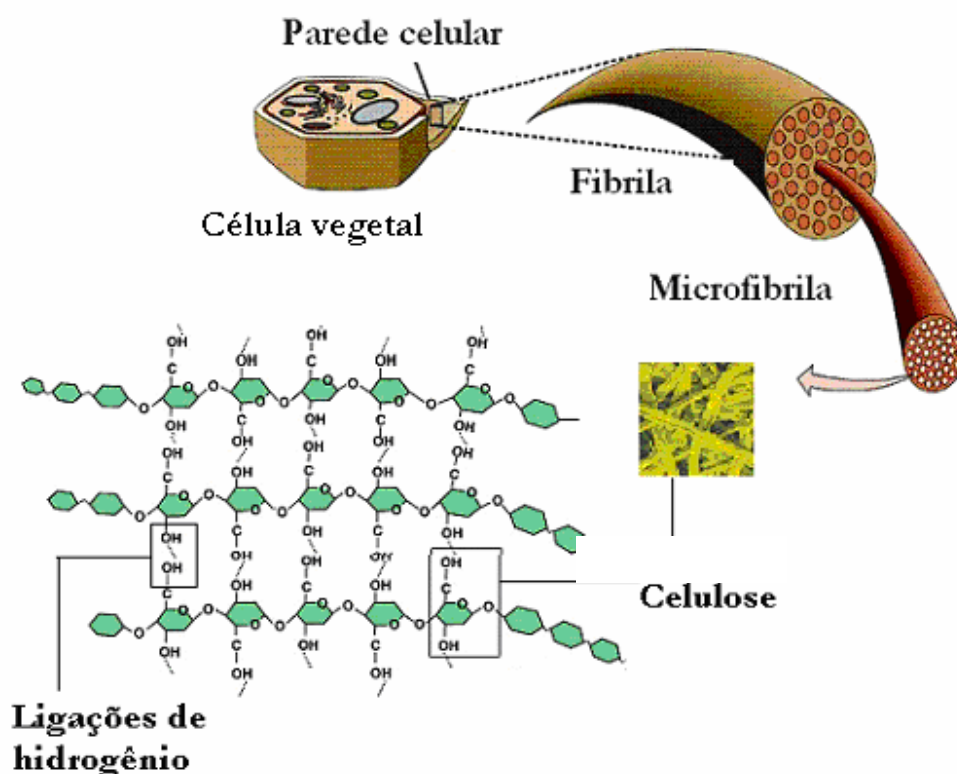


Figura 11: Arranjo de Fibrilas, Microfibrilas e Celulose na Parede Celular de Plantas. Adaptado de SANTOS, 2007.

A celulose é o maior biopolímero presente na Natureza e possui grande importância econômica mundial, sendo o principal constituinte do algodão (acima de 94%) e da madeira (acima de 50%). Juntos, tais produtos formam as maiores fontes de celulose para distintas aplicações, tais como: papéis, indústrias têxteis, materiais de construção, bem como, derivados de celulose: rayon e acetato de celulose (BROWN, 2004).

Com a crescente explosão populacional e o aumento industrial na demanda de celulose, gerou-se um desequilíbrio ecológico, haja visto que a maior parte dos produtos derivados de celulose é de origem vegetal. O processo de purificação da celulose vegetal (lignina e

hemicelulose) requer reagentes químicos com alto poder poluidor. Em contrapartida, a celulose bacteriana (RECOUVREUX , 2004) é quimicamente pura (livre de lignina e hemicelulose) (BROWN, 2004).

Para se obter a celulose livre da lignina (delignificação), geralmente, utiliza-se bissulfito de cálcio ou sulfato de sódio. Tal processo pode resultar em produtos com massa molecular menor como vanilina, dimetilsulfóxido, fenóis e seus derivados, benzeno e seus derivados, catecóis, metilmercaptanas e outros. A vanilina, por exemplo, pode ser utilizada na produção de resinas termorrígidas. De acordo com ABREU *et al.*, 2006 um método para se determinar o teor de celulose pode ser a reação com ácido nítrico e extração, utilizando NaOH 4%.

Desta maneira, observa-se a relevante importância da celulose e seus derivados não apenas na produção de polpas celulósicas (indústria papel e celulose) e na obtenção de fibras naturais, mas também, são exemplos: o seu poder antibacteriano (KOTELNIKOVA *et al.*, 1999), uso na medicina (MELLO *et al.*, 2001; RECOUVREUX, 2004) e sua transformação em insumos químicos, tais como: glicose, etanol, etileno, buteno, acetaldeído, ácido acético e etc. (SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

1.9 Material lignocelulósico

O composto pode apresentar em todas as etapas do processo de compostagem presença de lignina, hemicelulose, e celulose total ou parcialmente transformada. Isto porque lignina é de difícil biodegradação e reduz a biodegradabilidade de outros constituintes da parede celular devido à diminuição da área superficial disponível para penetração enzimática (RICHARD, 1996).

A Figura 12 demonstra a disposição de celulose, lignina e hemicelulose na parede celular secundária lignificada, evidenciando o entrelaçamento existente entre estas fibras em células vegetais.

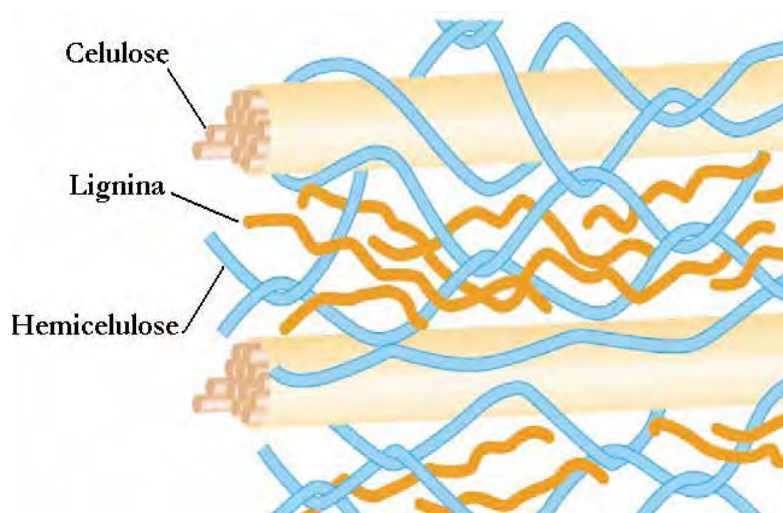


Figura 12: Representação esquemática da parede celular secundária lignificada. Adaptado de BOUDET et al., 2003.

Assim, a presença de material lignocelulósico (indicador de substância tipo-lignina e tipo-celulose) pode se constituir de um importante marcador no acompanhamento do processo de compostagem. A avaliação da presença, característica, principalmente da quantidade de substância tipo lignina e celulose durante o processo de compostagem pode ser importante identificador da eficiência do processo acrescentado de outros parâmetros já há tempos utilizados, tais como relação C/N, C/H, temperatura, outros.

1.10 Pesquisas em Compostagem

No Instituto de Química da Unesp de Araraquara-SP, foram realizados estudos referentes à compostagem de resíduos sólidos urbanos (OLIVEIRA, 2001; ITOKAGI, 2004; LIMA *et al.*, 2007).

OLIVEIRA, (2001) em sua tese estudou a compostagem de Resíduos Sólidos Urbanos (R.S.U) (em períodos regulares 0; 7; 15; 30; 45; 60; 90 e 132 dias), através de diferentes tipos de leiras e, obtenção de parâmetros para o acompanhamento do grau de maturação e qualidade do composto (temperatura, pH, concentração de amônio, matéria orgânica e condutividade elétrica). Foram avaliadas: leira com tubos de aeração sem revolvimentos periódicos; leira isenta de tubos, mas com revolvimentos periódicos; leira com material de poda de árvores e leiras com material de poda de árvores + cobertura de composto maturado e peneirado. Ela observou que cada uma das leiras apresentou vantagens e desvantagens, no entanto, quanto aos parâmetros para avaliação do grau de maturação é necessário que haja uma sinergia entre os mesmos.

Já ITOKAGI (2004) em sua dissertação, verificou o comportamento da solubilidade do composto maturado proveniente da compostagem de R.S.U frente à diferentes soluções extratores: água destilada, HCl 0,1 mol L⁻¹, H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, EDTA 0,25 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 e 1,0 mol L⁻¹. Primeiramente, utilizou-se de dois métodos de extração de lignina: dioxano/HCl, ou lignina dioxano e NaOH 0,1 mol L⁻¹, ou lignina básica e por fim, caracterizou tais extratos por análise térmica e infravermelho, descobrindo que a lignina básica apresentou estrutura mais oxidada que a lignina dioxano..

Enquanto que LIMA *et al* (2007) em seu trabalho analisou o comportamento cinético de amostras de chorume (Fase Orgânica e Aquosa) oriundos de aterro sanitário e de usina de compostagem, através do método não isotérmico. O método isoconversional de Flynn-Wall-

Ozawa foi utilizado para investigar o intervalo de temperatura. Os valores de E e $\log A$, associados com os procedimentos Málek e Koga possibilitaram predizer o modelo auto-catalítico de Sestak-Berggreen para as amostras analisadas. Tais modelos geraram dois expoentes cinéticos, os quais demonstram a complexidade dos componentes dos resíduos sólidos urbanos estudados.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve os seguintes objetivos:

- Montar uma composteira a partir de restos de alimentos provenientes do R.U do Campus da Unesp de Araraquara, e acompanhar parâmetros como: pH e temperatura durante todo o processo de compostagem.
- Extrair e caracterizar a lignina presente no composto durante os diferentes estágios de compostagem.
- Extrair, caracterizar a celulose do composto desde a formação da composteira até o produto obtido na fase maturada.
- Caracterizar os resíduos ligninocelulósicos por meio de técnicas de análise térmica (TG e DSC), espectrometria de absorção na região do infravermelho e na região do ultravioleta.

3 OBTENÇÃO DO COMPOSTO

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

Montou-se a composteira no Horto de Plantas Medicinais e Tóxicas da Faculdade de Ciências Farmacêuticas, situado no Campus da Unesp de Araraquara. A composteira foi montada a partir de restos de alimentos do Restaurante Universitário (R.U) da mesma Instituição, sendo acrescentado folhas e galhos secos. É válido lembrar que tais resíduos eram compostos por: cascas de frutas e legumes, verduras, arroz, feijão, macarrão e frutas, não contendo restos animais e separando-se alguns materiais que poderiam ser indesejáveis, como por exemplo, sacos e copos plásticos.

O material a ser compostado foi depositado diariamente, durante um período de 10 dias em um local apropriado (Figura 13) com as seguintes medidas: 2 metros de comprimento por 2 metros de altura, entretanto, tal acomodação é dividida em dois espaços de 1 metro de comprimento x 1 metro de altura, a fim de que possa ser realizado o revolvimento do material a ser compostado. A cada camada de alimento do R.U, adicionava-se uma camada de folhas e galhos secos. Ao final de 10 dias, obteve-se uma composteira com cerca de 0,5 metro de altura por 1 metro de comprimento.



Figura 13: Local onde foi colocado o material a ser compostado e uma de suas divisões.

No início, após a montagem da composteira, o revolvimento era realizado 1 vez por semana durante o primeiro mês; 2 revolvimentos foram realizados de 15 em 15 dias e nos meses seguintes, o revolvimento foi feito 1 vez por semana. O material é considerado compostado em média após 120 dias (KIEHL, 2002).

A amostragem da composteira foi feita a partir de quatro a cinco pontos com profundidades diferentes (Figura 14), compondo ao final 1kg aproximadamente do composto recolhido. Colocou-se este material em um saco plástico bem vedado para posterior secagem em estufa por 24 horas e a 105°C (ASTM E-1755, 1995). OBS: Realizava-se a coleta do material e imediatamente, colocava-o em estufa para secagem. Assim, coleta e secagem eram feitas no mesmo dia.

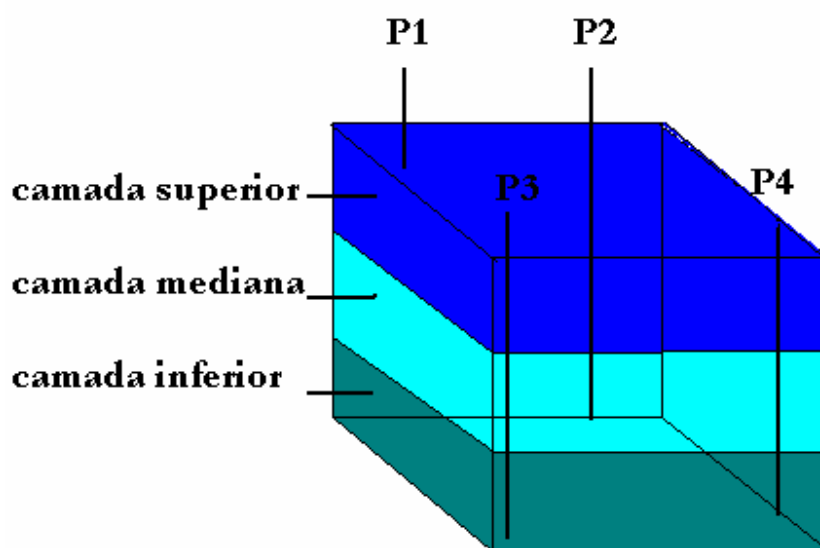


Figura 14: Diagrama representando a composteira em estudo, exemplos de alguns pontos de coleta e camadas atingidas. P1: ponto de coleta 1; P2: ponto de coleta 2; P3: ponto de coleta 3 e P4: ponto de coleta 4.

3.1.1 Medida da temperatura da composteira

As temperaturas da composteira inicialmente foram medidas, no dia das amostragens e revolvimentos, utilizando-se um termômetro termopar de 1,10 m (MM Schmelze N 422010 12x1), contudo, houve problemas técnicos com tal equipamento (termômetro não efetuava leitura), assim, os monitoramentos restantes foram feitos com termômetro Incoterm de 30cm e um Higrôtermômetro digital da Alla-France.

As medidas de temperatura foram feitas em dois pontos distintos da composteira, após introdução dos termômetros aguardou-se cerca de 20 minutos para efetuar a leitura. Entre uma e outra medida aguardou-se que a temperatura retornasse a do ambiente e iniciava-se nova medição.

3.1.2 Medidas *in situ* do pH

As medidas de pH foram feitas com o material recém coletado, recolheu-se amostras com aproximadamente 200g de composto. As medidas eram feitas em três a quatro pontos (Figura 14) da composteira com o intuito de comparar se o pH permanecia o mesmo.

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. 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*.

3.1.3 Tratamento das amostras

As amostras foram levadas ao laboratório e foram dispostas em bandejas e secas em estufa de aeração forçada em uma temperatura de 105°C (Norma ASTM E-1755, 1995) A seguir, as amostras foram trituradas com auxílio de um pistilo e almofariz e posteriormente, peneiradas em malha de 2 mm.

3.1.4 Alcalinidade total do composto

Titulações foram realizadas para os compostos com distintos tempos de compostagem: cru, 15; 30; 60; 90 e 120 dias. Utilizou-se como titulante solução de H_2SO_4 0,147 mol L^{-1} (padronizado com Na_2CO_3 0,1 mol L^{-1}) e indicador ácido-base: alaranjado de metila.

3.1.5 Vidrarias e equipamentos

Utilizaram-se os seguintes materiais de laboratório: peneira de 2mm, almofariz, pistilo e espátula, balões volumétricos de 250 mL, pipeta volumétrica de 1 mL, erlenmeyer de 100 mL, béquers de 50 e 100 mL, bureta volumétrica de 50 mL e bastão de vidro.

Para limpeza da vidraria utilizou-se somente detergente água destilada e estufa para secagem do material quando pertinente.

Equipamentos utilizados:

- Estufa
- Agitador magnético da marca Corning
- Papel indicador da marca MERCK (0-14)

3.1.6 Reagentes

Os reagentes utilizados foram:

- H_2SO_4 P.A da marca Synth
- Na_2CO_3 P.A da marca Synth
- Água destilada

3.1.7 Curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para composto oriundo do processo de compostagem.

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram obtidas em aparelho TA Instruments DSC 2910. As curvas DSC foram obtidas com cadinho de alumínio (aberto em

atmosfera de ar sintético e cadinho furado em atmosfera de nitrogênio) com: razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, intervalo de temperatura de $30 - 600^{\circ}\text{C}$, atmosfera de ar sintético (atmosfera oxidante), vazão de gás de 50 mL min^{-1} e amostras com massa de aproximadamente 6,5 mg.

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.2.1 Valores de pH e temperatura

O monitoramento do pH e da temperatura foi feito a partir da composteira montada e revolvida, ou seja, após 16 dias, desde o início de sua montagem. Assim, foi considerado como tempo 0, a primeira amostra recolhida para extração e quantificação de lignina e celulose, isto é, aquela denominada como cru. Retirou-se amostras em: 0; 15; 30; 60; 90 e 120 dias.

Verificou-se que após a montagem da composteira, a temperatura média do interior da mesma foi inferior ao valor da temperatura ambiente, já que esta estava acima de 30°C, abaixo da temperatura média no interior da composteira. Segundo KIEHL (1998), isso ocorre devido ao resfriamento provocado pela evaporação da água presente na massa a ser compostada, essa fase é denominada criofílica. A elevação da temperatura durante o processo é a primeira característica demonstrando que a compostagem se iniciou, pode-se observar este aumento da temperatura média na composteira na Figura 15, em que a decomposição do material começa a gerar calor e a temperatura começa a elevar-se, nessa ascensão tem-se inicialmente a fase mesofílica, seguida de outra denominada termofílica (KIEHL, 1998).

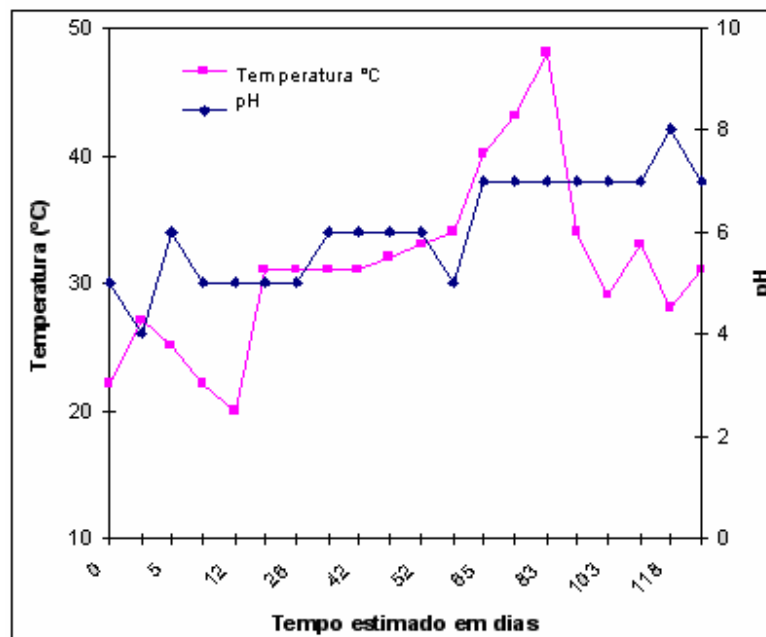


Figura 15: Monitoramento de temperatura e pH na composteira.

Tabela 3: Faixas de temperaturas correspondentes às fases no processo de compostagem - KIEHL, 1998

Temperatura	Característica
50-70 °C	Fase de decomposição (termofílica)
30-40 °C	Fase de maturação (mesofílica)
Abaixo de 30 °C	Criofílica

Pode-se observar a fase mesofílica para a composteira com tempo estimado de 30 dias. Já a fase termofílica, pode ser notada para o tempo estimado de 60 dias. A temperatura ótima para a fase termofílica encontra-se entre 40 e 60 °C, a ausência de calor no material da composteira pode ser atribuída a dois fatores: falta de microrganismos para inocular a massa e excesso ou falta de água.

Já o comportamento dos valores de pH está de acordo com os referidos na literatura (KIEHL, 1998; GROSSI, 1993; OLIVEIRA, 2001). A tendência do pH é se estabilizar no decorrer das fases de decomposição e humificação. Os níveis de pH alcançam valores mais elevados no final do processo de compostagem, pois há formação de carbonatos, tornando o meio mais básico. Enquanto que os valores baixos no início da compostagem são explicados pela presença de ácidos orgânicos presentes nesta fase do processo.

3.2.2 Curvas DSC para composto com diferentes tempos de compostagem em ar sintético

Analisando-se as amostras com diferentes tempos de compostagem foi possível verificar a presença de dois picos exotérmicos principais nas curvas DSC e em algumas amostras, picos endotérmicos não tão pronunciados. Desta maneira, ao se estudar os picos principais foi notado a tendência do primeiro a ser mais intenso quanto maior o tempo de compostagem, enquanto que no segundo pico quanto menor o período de compostagem, mais intenso foi o pico. Este comportamento foi exceção aos compostos de 90 e 120 dias.

As curvas de DSC foram caracterizadas por picos endotérmicos entre 90 (MELIS; CASTALDI, 2004; DELL'ABATE et al., 1998; DELL'ABATE; BENEDETTI.; SEQUI, 2000) e 133°C, o que geralmente representa reações de desidratação, e dois picos exotérmicos distintos (200-380 e 400-600°C) com diferentes estabilidades térmicas. O primeiro pico pode ser atribuído à decomposição oxidativa de compostos tipo-lignina e compostos celulósicos (como poderá ser observado para as curvas DSC para as ligninas e celulose adiante). O segundo pico, em maiores temperaturas, deve-se, provavelmente, à degradação destes dois tipos de materiais, condensação

destas moléculas, decomposição de celulose do interior da estrutura de lignina ou para os compostos de 90 e 120 dias uma provável formação de substâncias húmicas.

A Figura 16 mostra as curvas DSC obtidas para o composto com diferentes tempos de compostagem, enquanto que a Figura 17 é uma ampliação das curvas DSC encontradas na Figura 16.

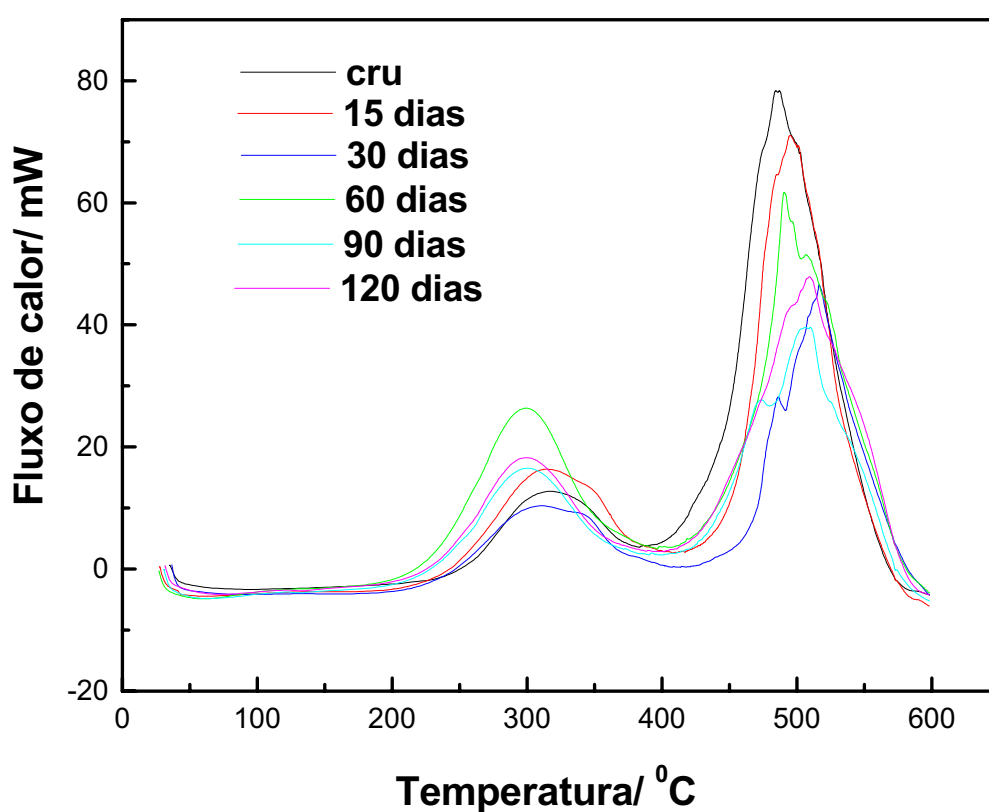


Figura 16: Curvas DSC para compostos com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético.

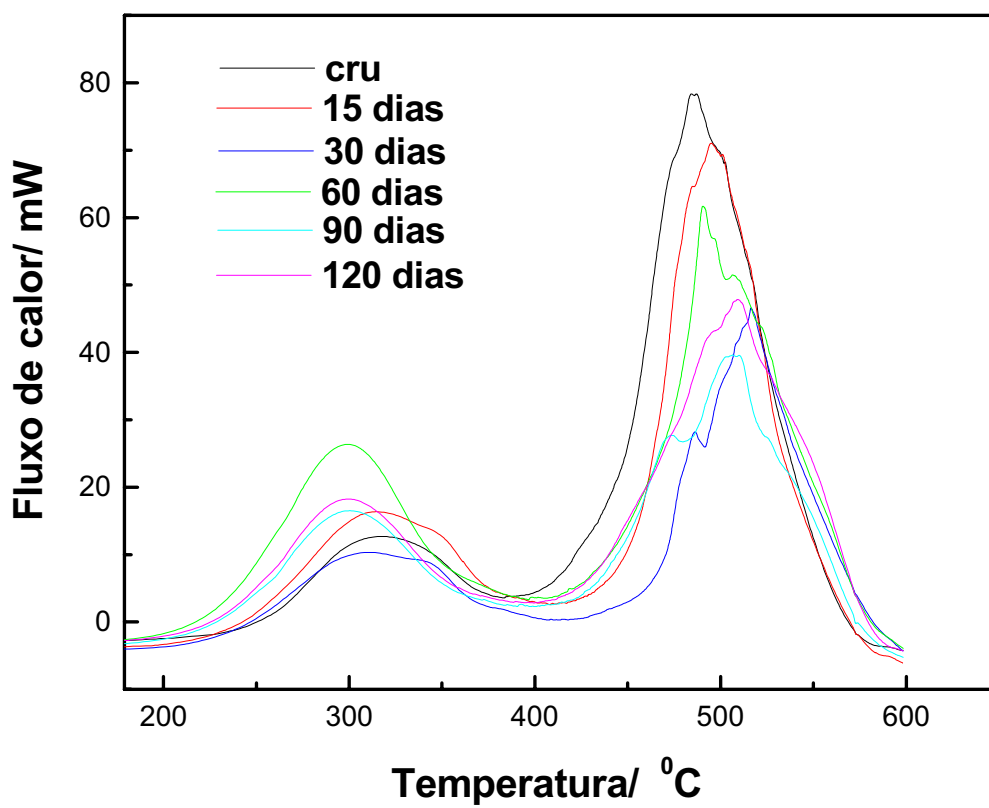


Figura 17: Curvas DSC ampliadas para compostos com diferentes tempos de compostagem em atmosfera ar sintético.

A Tabela 4 mostra os principais intervalos de temperatura ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) e temperatura de pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) obtidos através de curvas DSC para o composto com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético.

Tabela 4: Principais intervalos de Temperatura ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) e Temperatura de Pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) de compostos com diferentes tempos de compostagem em atmosfera oxidante

COMPOSTO				
1) Cru	200-----400-----600	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$		
	$T_p/^{\circ}\text{C}$ 318,56 487,10			
2) 15 dias	200-----400-----492-----600	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$		
	$T_p/^{\circ}\text{C}$ 316,55 480,21	516,78		
3) 30 dias	200-----420----468-472-----600	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$		
	$T_p/^{\circ}\text{C}$ 309,08 466,77 469,73 504,00			
4) 60 dias	200-----400-----495-503-----600	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$		
	$T_p/^{\circ}\text{C}$ 299,01 490,46 496,56 506,39			
5) 90 dias	200-----400-----480-----600	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$		
	$T_p/^{\circ}\text{C}$ 300,78 473,18	506,70		
6) 120 dias	200-----400-----600	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$		
	$T_p/^{\circ}\text{C}$ 299,60	509,67		

3.2.3 Alcalinidade total do composto

A tabela 5 apresenta o estágio do processo de compostagem para as distintas amostras, valores de alcalinidade total e pH, determinados via titulação.

Tabela 5: pH e Alcalinidade Total dos resíduos com diferentes tempos de compostagem

Tempo de compostagem	pH	Alcalinidade Total (H_2SO_4 g/kg resíduo)
Cru	5	10,4
15 dias	5	7,7
30 dias	5	17,5
60 dias	6	11,2
90 dias	7	27,3
120 dias	7	31,65

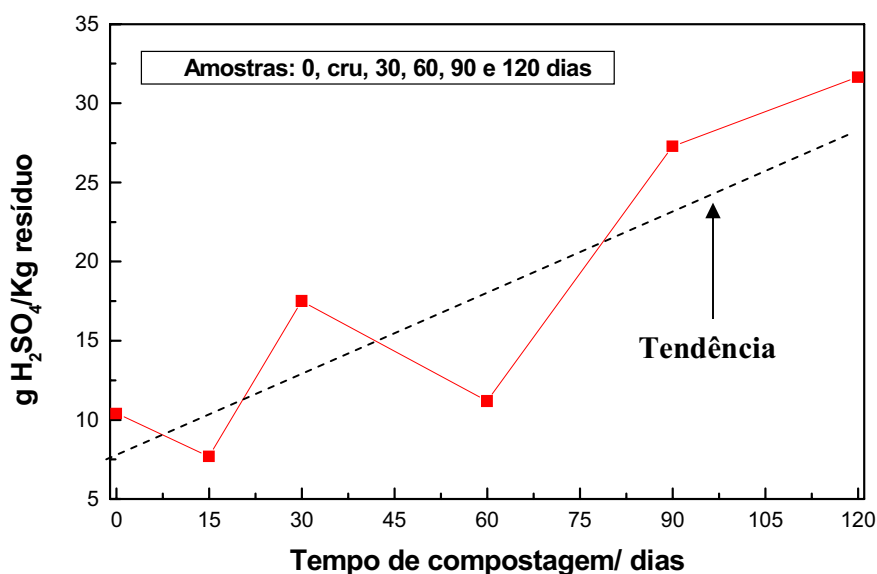


Figura 18: Alcalinidade total dos resíduos em função do tempo de compostagem.

Verifica-se pela Figura 18 que o comportamento da alcalinidade total foi crescente com o tempo de compostagem, estando de acordo com SOUTO; CARNEIRO; POVINELLI, 2005. Exceto para os valores do composto de 15 e 60 dias, os quais não seguem esta tendência, já que o valor do composto cru é maior que o composto de 15 dias e por sua vez, a amostra de 60 dias apresenta menor alcalinidade se comparado à amostra de 30 dias.

As diferenças de alcalinidade são devidas às diversas etapas de degradação da Matéria Orgânica (M.O) presentes nos resíduos, pois no decorrer do processo de compostagem as substâncias presentes podem ser degradadas, ou mesmo, ser transformadas e originar subprodutos que aumentem ou diminuam aquele parâmetro.

Segundo DEVLIN³ (1990 apud ZANTA, 2002, p.9) os ácidos graxos de cadeia curta, principalmente, acetatos, podem contribuir para a alcalinidade total de amostras de percolado. No entanto, ao termo “alcalinidade total”, infere-se não somente acetatos, mas também bicarbonatos, carbonatos, hidróxidos, óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Conforme IGLESIAS *et al*, (1997) a fermentação anaeróbia de um resíduo concentrado produz maior alcalinidade que um resíduo diluído. No entanto, ao pensarmos no início do processo de compostagem há uma série de compostos e substâncias passando por degradações ou transformações em sua estrutura, tais como: lipídios, hemicelulose, celulose, lignina, liberação de ácidos orgânicos: ácido acético, amônia entre outros; desta maneira, os resíduos do começo deste processo (cru, 15; 30 e 60 dias) podem ser classificados como diluídos. Enquanto que os resíduos no final da compostagem (90 e 120 dias) não possuem uma gama de compostos como no seu começo, pois microrganismos agem na M.O de fácil degradação, restando ao final, compostos modificados como: celulose e lignina e liberação de carbonatos (como foi demonstrado por curvas DSC, vide Figuras 29-34) e, portanto, pode-se assim dizer que os resíduos com maiores tempos de compostagem são mais concentrados, já que possui menos substâncias como constituintes.

Assim, a classificação apresentada anteriormente para resíduo diluído, também considera a liberação de ácidos orgânicos que acidificam o composto, e desta maneira auxiliam nos menores resultados de alcalinidade total (cru, 15; 30; e 60 dias). Os maiores valores de alcalinidade total foram observados para 90 e 120 dias que foram designados como resíduos

DEVLIN, J.F. Field evidence for the effect of acetate on leachate alkalinity. **Ground Water**, v. 28, n.6, p. 863-67, 1990

concentrados, nesta fase, há a liberação de carbonatos para o meio, os quais se somam à contribuição para tal crescimento.

4 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIA TIPO-LIGNINA PRESENTE NO COMPOSTO

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Reagentes

Duas extrações preliminares foram feitas antes de fazer a extração da lignina do composto, uma aquosa e uma extração para remoção dos lipídios presentes no material, com uma mistura extratora de clorofórmio/metanol 2:1. Os reagentes utilizados para tais extrações são:

- Metanol P.A da marca J.T. Baker.
- Clorofórmio P.A da marca Mallinckrodt
- 1,4 Dioxano P.A, marca: F.Maia e p-dioxano, marca: Mallinckrodt.
- HCl em solução concentrada 37% da Merck
- NaHCO₃ P.A da marca Mallinckrodt
- Na₂SO₄ P.A anidro da marca J. T. Baker
- Água destilada.

4.1.2 Vidrarias e equipamentos

Utilizou-se os seguintes materiais de laboratório: balão de fundo redondo de 500 mL, condensador Allihn tipo bola para refluxo, béqueres de 500 e 1000 mL, balão volumétrico de

250mL, tubos para centrifugação, bagueta, provetas de 250 mL, filtro de Buchner, frasco de 500 mL Schott, papel de filtro qualitativo e papel de filtro quantitativo Wathman 42.

Para limpeza da vidraria utilizou-se somente detergente, água destilada e estufa para secagem do material quando pertinente.

Alguns dos equipamentos utilizados:

- Balança analítica Mettler Toledo com precisão de 0,1 mg.
- Agitador Mecânico da marca Quimis.
- Chapa de aquecimento da marca Corning.
- Manta de aquecimento da marca J.P
- Rota-evaporador da marca Büchi, modelo R- 214.
- Centrífuga da marca QUIMIS Q-222T8
- Estufa

4.1.3 Curvas Termogravimétricas (TG) e de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para ligninas extraídas do composto proveniente da compostagem.

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas utilizando-se o aparelho TA Instruments SDT Q600 Simultaneous TGA – DTA. Todas as curvas TG foram obtidas com cadinho de alumina e material de referência de α -alumina, nas seguintes condições: razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, intervalo de temperatura de 30 – 800°C , atmosfera de ar sintético (atmosfera oxidante) com vazão de gás de 50 mL min^{-1} .

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em aparelho da TA Instruments DSC 2910. As curvas DSC foram obtidas com cadinho de alumínio (cadinho

furando quando a atmosfera utilizada era nitrogênio e ar sintético) com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, intervalo de temperatura de $30 - 600^{\circ}\text{C}$, atmosfera de ar sintético (atmosfera oxidante) e atmosfera de gás nitrogênio (atmosfera inerte) vazão de gás de 50 mL min^{-1} . Foram utilizadas amostras com massa de aproximadamente 6,5 mg em atmosfera oxidante (sendo para lignina referência, usou-se duas massas diferentes: 5,3 e 2,6 mg), enquanto que em atmosfera inerte as massas da amostra variavam entre 5,0 a 7,0 mg.

4.1.4 Espectrofotometria de Absorção na Região do Infravermelho

Foi utilizado o aparelho Espectrofotômetro “NICOLET” modelo Impact 400 SX-FT. Região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

Todos os espectros de absorção na região do infravermelho ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) foram obtidos no Departamento de Química Geral e Inorgânica. Como todas as amostras estavam na forma de pó, utilizou-se a técnica de pastilha de KBr.

4.1.5 Espectrofotometria de Absorção na Região do Ultravioleta

Utilizou-se o aparelho Espectrofotômetro “MICRONAL” modelo B582 equipado com duas lâmpadas – deutério e halogênio; cubetas de quartzo (7Q) com percurso óptico de 10 mm.

Todos os espectros foram obtidos no Laboratório de Análises Especiais do Instituto de Química da Unesp - Araraquara.

As amostras de ligninas: referência, cru, 15; 30; 60; 90 e 120 dias foram redissolvidas em dioxano/HCl na proporção 9:1.

Pesou-se 2,1 mg de cada amostra e a esta, adicionou-se 0,5 mL de HCl e 4,5 mL de dioxano. Como a solução apresentou forte coloração e não foi possível a obtenção de leituras de UV, houve a necessidade de diluí-la. Desta forma, foi retirada de cada solução, uma alíquota de 0,5 mL sendo adicionada novamente, 0,5 mL de HCl e 4,5 mL de dioxano, obtendo-se uma concentração final de $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mg mL}^{-1}$.

4.1.6 Cálculo de aromaticidade

Para cada lignina redissolvida em dioxano:HCl, com concentração de $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ mg mL}^{-1}$, foi medida absorvâncias em 250 nm (E2) e 365 nm (E3) para cálculo de aromaticidade (ROCHA; ROSA, 2003):

$$\text{aromaticidade} = 52,509 - 6,780 \times \frac{E2}{E3}$$

4.1.7 Procedimento para extração de lignina do composto

Antes de fazer a extração da lignina do composto de R.S.D para diferentes períodos de compostagem fez-se duas extrações preliminares, a primeira com água destilada para retirar o máximo de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas solúveis em água e a segunda extração com clorofórmio/metanol 2:1 para remoção de lipídios totais presentes nas amostras e finalmente, extração das ligninas com dioxano/HCl 9:1, como se descreve a seguir..

4.1.7.1 Extração preliminar com água destilada

O seguinte procedimento foi adotado para a extração do máximo de substâncias solúveis em água: 25 g do composto e 400 mL de água destilada foram misturados em um béquer de 1000 mL. Então, deixou-se esta mistura sob agitação mecânica durante 24 horas. Em seguida filtrou-se esta suspensão com papel de filtro qualitativo. O filtrado foi descartado. Para se solubilizar a máxima quantidade de componentes solúveis em água, ao resíduo sólido foi adicionado mais 400 mL de água destilada deixando em agitação mecânica por mais 4 horas e depois centrifugou-se esta mistura, lavando-se o resíduo sólido com água destilada tantas vezes até que a solução apresentasse uma coloração quase límpida. O resíduo sólido não solúvel em água foi seco em estufa por 12 horas à 105°C e então aproveitado para a segunda extração preliminar, para remoção dos lipídios totais. Fez-se o mesmo procedimento para amostras de diferentes tempos de compostagem: material de referência (galhos e folhas), cru (0 dias, ou 1ª coleta), 15; 30; 60; 90 e 120 dias.

4.1.7.2 Extração de lipídios totais do composto

Pesou-se 20 g do resíduo sólido não solúvel em água colocou-se em um frasco de 500 mL Schott com tampa que suporta temperaturas até 140°C e adicionou uma mistura 2:1 de clorofórmio/metanol, isto é 140 mL de clorofórmio para 70 mL de metanol, que após homogeneizar com um bastão de vidro o frasco foi fechado e levado à estufa a uma temperatura de 105°C por 4 horas. Em seguida filtrou-se esta solução em papel de filtro qualitativo, e com o resíduo sólido fez-se uma segunda extração, como já descrito, por mais 4 horas. Fez-se uma terceira extração e deixou a mistura na estufa por 18 horas. O resíduo sólido foi filtrado em papel

de filtro qualitativo e seco em estufa por 12 horas à 105°C. Fez-se este mesmo procedimento para as diferentes amostras com diferentes tempos de compostagem, inclusive para o material de referência.

4.1.7.3 Extração da lignina

Para realizar a extração da lignina das amostras de composto com diferentes tempos de compostagem, utilizou-se o seguinte procedimento: 15 g de resíduo sólido, que foi tratado previamente com as duas extrações preliminares já citadas, foi misturado a uma solução de 20 mL de HCl 2 mol L⁻¹ e 180 mL de dioxano (9:1) em um balão de fundo redondo de 500 mL. Deixou-se esta mistura em refluxo durante 40 minutos. Em seguida, filtrou-se a solução em papel de filtro qualitativo. Descartou-se o resíduo sólido retido no papel e ao filtrado adicionou-se 5 g de bicarbonato de sódio para neutralização do ácido clorídrico. Realizou-se nova filtração em papel Whatman 42 para eliminação de partículas finas e então, submeteu-se o extrato a um rota-evaporador até reduzir o volume para 10 mL. A este adicionou-se 400 mL de água destilada e aproximadamente 5g de sulfato de sódio anidro. Aqueceu-se esta solução para haver maior agregação das moléculas de lignina. Ao final, fez uma centrifugação da solução para separação do precipitado que foi seco em estufa a 105°C, obtendo-se assim cristais marrom escuro de lignina.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Curvas DSC das substâncias tipo - lignina

Comparando-se as ligninas extraídas de amostras nos diferentes tempos de compostagem com relação à lignina de folhas e galhos (classificada como lignina referência de massa igual a 2,6 mg), foi perceptível a diferenças entre elas. A lignina referência apresenta picos exotérmicos característicos, sendo o segundo pico bastante intenso o que denota a grande quantidade de calor liberado na reação. Entretanto, quando analisadas as curvas para lignina referência, lignina cru, lignina 15 dias, lignina 30 dias, lignina 60 dias e lignina 90 dias, percebeu-se o deslocamento dos picos para temperaturas maiores quanto menor o tempo de compostagem da lignina estudada. Assim, foi possível a verificação de mudanças relevantes na estrutura da lignina com o decorrer do período. No intervalo de temperatura de 379 – 466 °C, para lignina cru, 15; 30; 60 e 90 dias foi encontrado um pico semelhante, sendo que, quanto maior o período, menos intenso é o pico exotérmico.

Percebeu-se na maioria das curvas de ligninas estudadas, que existe um pico na região de 220-270°C, que demonstra perda de água de constituição, ou interação entre as ligações –OH da estrutura de lignina, ou ainda, hidróxidos metálicos.

Ao serem analisadas as curvas de DSC para lignina 60 dias e 90 dias foi verificada grande semelhança entre as mesmas, já que apresentavam o mesmo comportamento térmico para três picos principais, contudo os dois primeiros eram mais intensos para lignina 90 dias e menos intenso se comparado com lignina 60 dias, enquanto, que a intensidade para o terceiro pico seguiu o inverso. Esperava-se que a lignina de 120 dias seguisse um comportamento análogo ao das

ligninas de 60 e 90 dias, todavia os picos indicaram provável combinação de componentes lignocelulósicos na amostra provavelmente tendendo para humificação.

A Figura 19 mostra as curvas DSC obtidas para o material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem, enquanto que a Figura 20 é uma ampliação das curvas DSC encontradas na Figura 19.

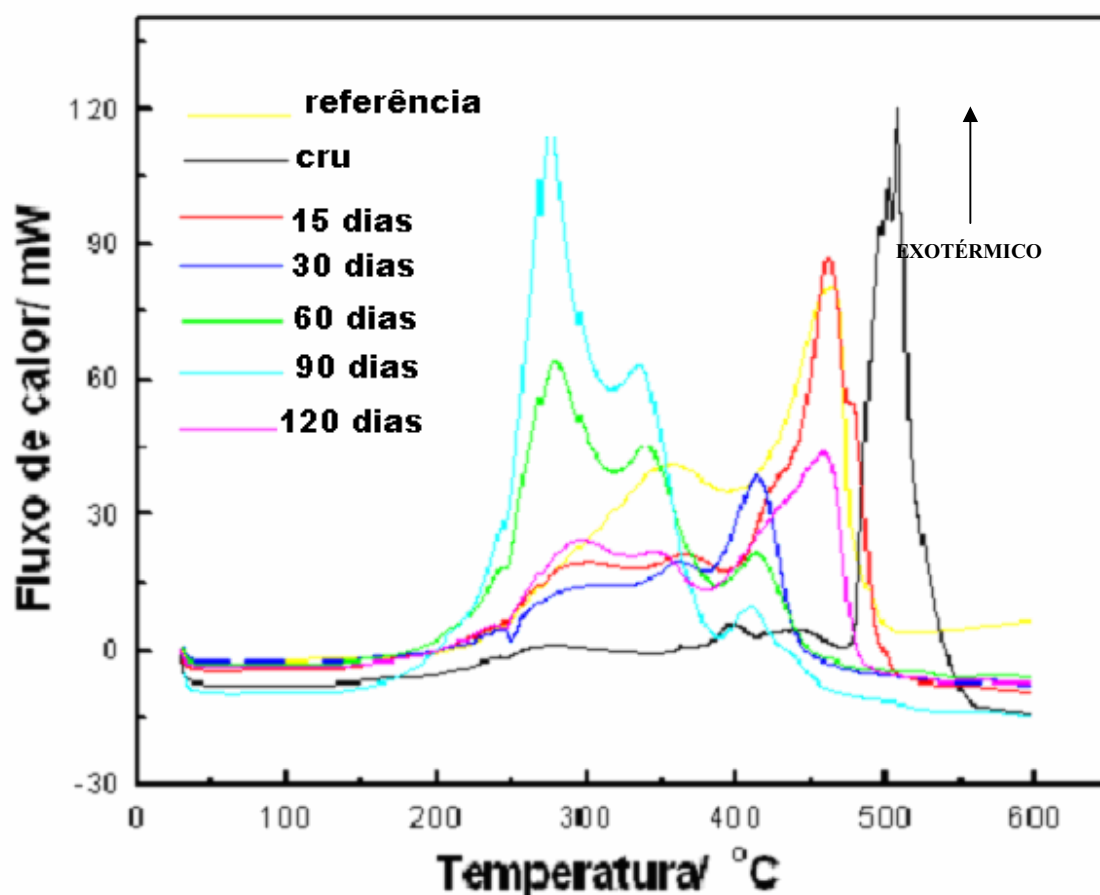


Figura 19: Curvas DSC de material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético.

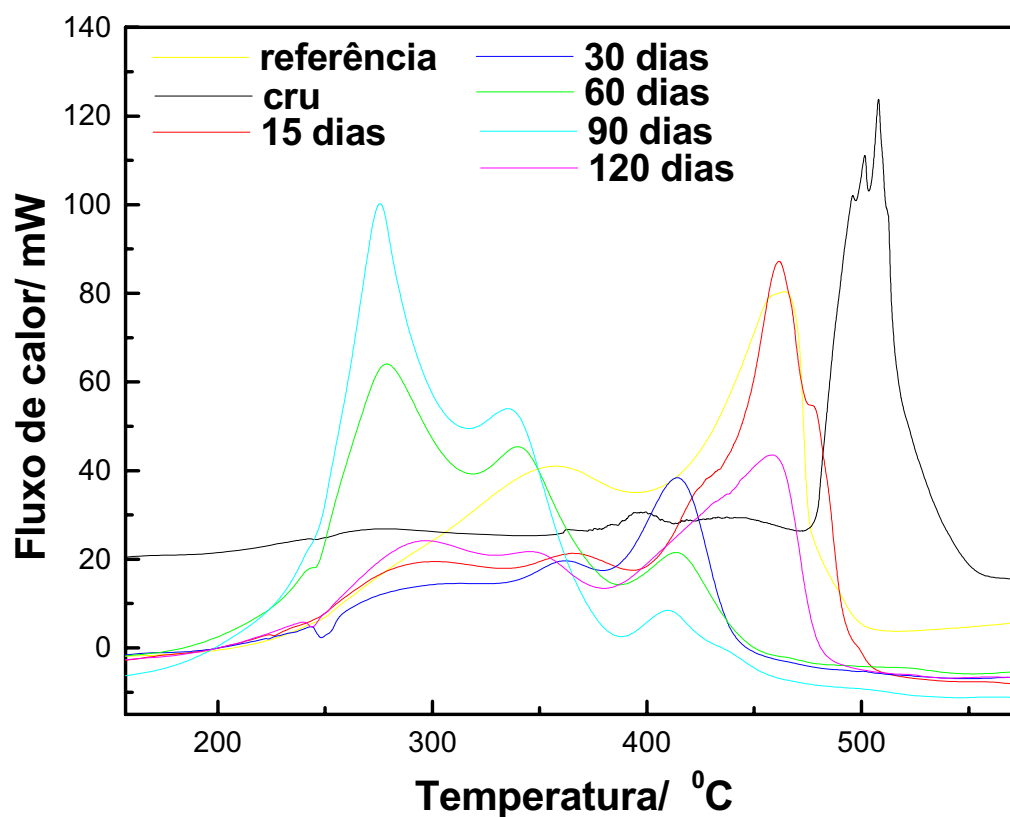


Figura 20: Curvas DSC ampliadas de material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético.

A Tabela 6 mostra os principais intervalos de temperatura ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) e temperatura de pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) obtidos através de curvas DSC para material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético.

Tabela 6: Principais Intervalos de Temperatura ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) e Temperatura de Pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) de Lignina Referência e Ligninas com diferentes tempos de compostagem em atmosfera oxidante

COMPOSTO									
1) Lignina	200-----375----	420-----500	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$						
Referência	$T_p/^{\circ}\text{C}$	333,85	426,27	430,6					
2)Lignina Cru	200---246-----340-----413----	470--497---503.3-----560	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$						
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	242,03	277	362,29	396,71	444,9	495,91	501,6	508,23
3) Lignina 15 dias	200-----330-----394-----474-----560	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$							
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	299,96	366,31	462,65	477,69				
4) Lignina 30 dias	200---250-----380-----560	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$							
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	243,07	361,80	414,53					
5) Lignina 60 dias	250-320-----387-----560	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$							
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	278,40	340,41	413,00					
6) Lignina 90 dias	100-----315-----387-----560	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$							
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	275,79	335,98	409,92					
7) Lignina 120 dias	100-----244-----329-----380-----560	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$							
	$T_p/^{\circ}\text{C}$	240,36	297,63	345,81	458,85				

4.2.2 Curvas DSC das substâncias tipo - lignina sob atmosfera de nitrogênio

Utilizando-se atmosfera inerte para as análises de DSC de ligninas, percebe-se picos endotérmicos no intervalo de 50-150 $^{\circ}\text{C}$, os quais, podem ser devidos à presença de umidade. Já no intervalo de 200-300 $^{\circ}\text{C}$ os picos endotérmicos podem ser devidos à água de constituição ou

hidróxidos metálicos presentes nas amostras em estudo, ou então, interação entre grupos -OH da própria estrutura de lignina.

A Figura 21 mostra as curvas DSC obtidas para o material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem, enquanto que a Figura 22 é uma ampliação das curvas DSC encontradas na Figura 21.

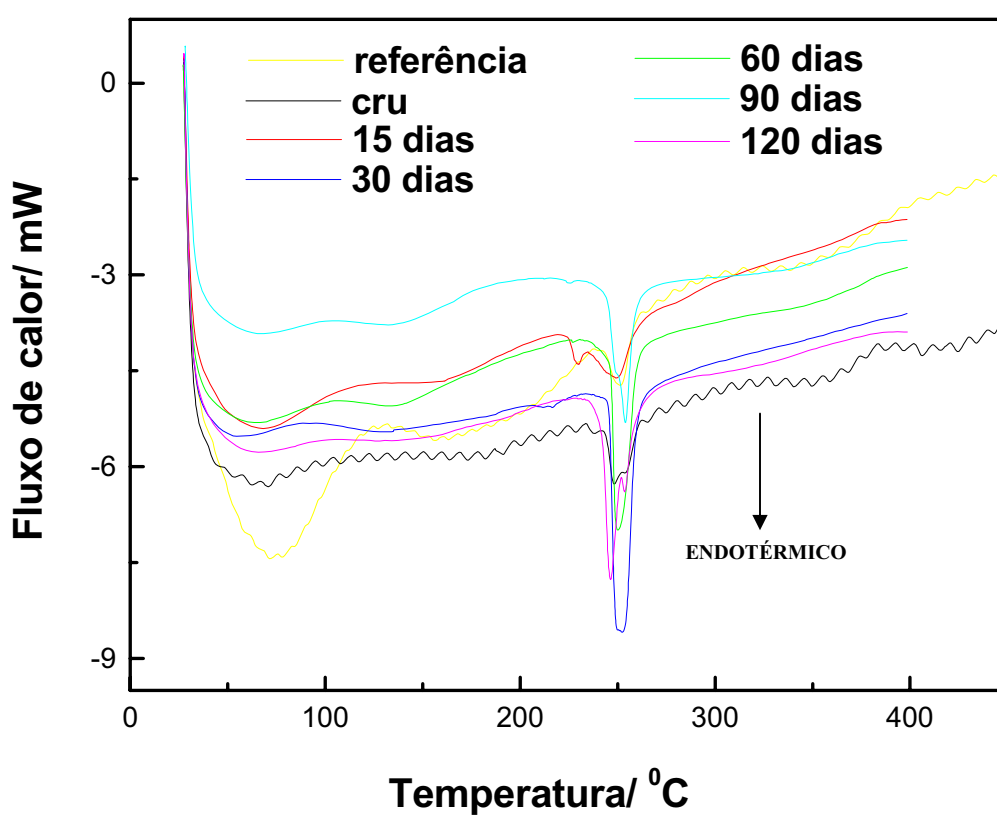


Figura 21: Curvas DSC de material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de nitrogênio.

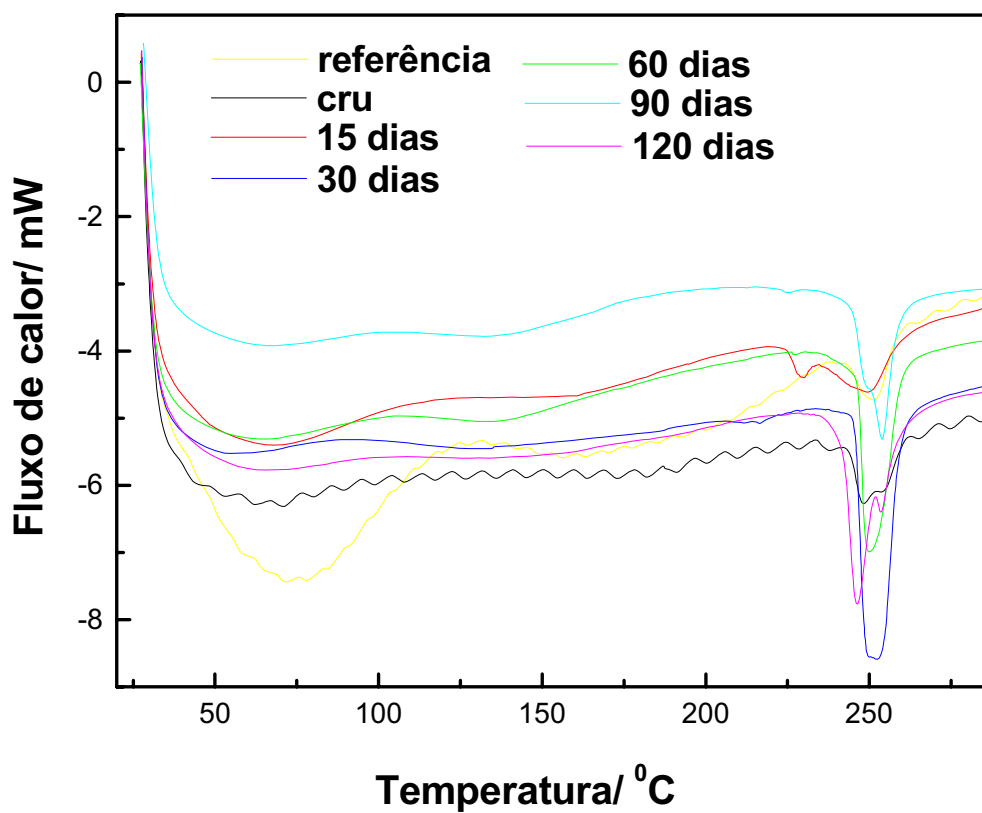


Figura 22: Curvas DSC ampliadas de material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de nitrogênio.

A Tabela 7 mostra os principais intervalos de temperatura ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) e temperatura de pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) obtidos através de curvas DSC para o composto com diferentes tempos de compostagem em atmosfera nitrogênio.

Tabela 7: Principais Intervalos de Temperatura ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) e Temperatura de Pico ($T_p/^{\circ}\text{C}$) de Lignina Referência e Material tipo-lignina de diferentes tempos de compostagem em atmosfera de N_2

COMPOSTO						
1) Lignina Referência		75-----100-----200-----250-----300				$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
	$T_p/^{\circ}\text{C}$		132,88		251,60	
2) Lignina Cru			200-----250-----300			$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
	$T_p/^{\circ}\text{C}$			248,33	254,02	
3) Lignina dias 15			200-----250-----300			$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
	$T_p/^{\circ}\text{C}$			229,82	250,20	
4) Lignina dias 30			200-----250-----300			$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
	$T_p/^{\circ}\text{C}$				252,57	
5) Lignina dias 60			200-----250-----300			$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
	$T_p/^{\circ}\text{C}$				250,20	
6) Lignina dias 90			200-----250-----300			$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
	$T_p/^{\circ}\text{C}$				253,52	
7) Lignina dias 120			200-----250-----300			$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
	$T_p/^{\circ}\text{C}$			246,41	253,99	

4.2.3 Curvas TG de material tipo-lignina

As curvas TG para os diferentes tipos de ligninas mostraram perda de massa na região de 30-120 $^{\circ}\text{C}$ que é representada por reações de desidratação. Entre 120 e 600 $^{\circ}\text{C}$; a perda de massa pode ser atribuída à decomposição ou transformação de material tipo-lignina. No entanto, em regiões que compreendem 300-600 $^{\circ}\text{C}$, encontram-se picos que são atribuídos às segundas exotermas presentes nas curvas DSC de ligninas (referência, cru e 15 dias) em atmosfera de ar sintético (Figuras 19 e 20).

Ao se comparar as curvas TG de lignina extraída de composto com a lignina referência, verifica-se comportamento similar entre as mesmas, o que denota presença de lignina nas amostras de lignina extraídas no processo de compostagem.

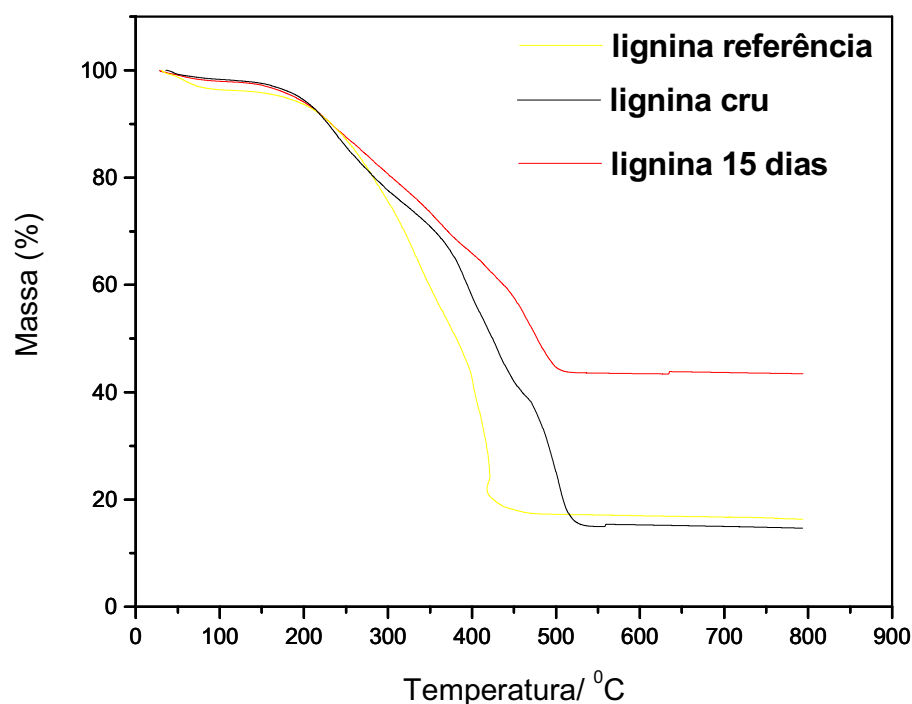


Figura 23: Curvas TG de material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem em atmosfera de ar sintético. Lignina referência, cru e 15 dias.

Os dados da Tabela 8 mostram que entre 120-600 °C houve uma redução progressiva de material tipo-lignina, já que a lignina 15 dias teve menor perda de massa que a crua (menos maturada). Praticamente, a reação de decomposição, ou transformação da lignina para designada crua, termina em 570 °C, enquanto que para aquela com 15 dias de maturação, a reação é

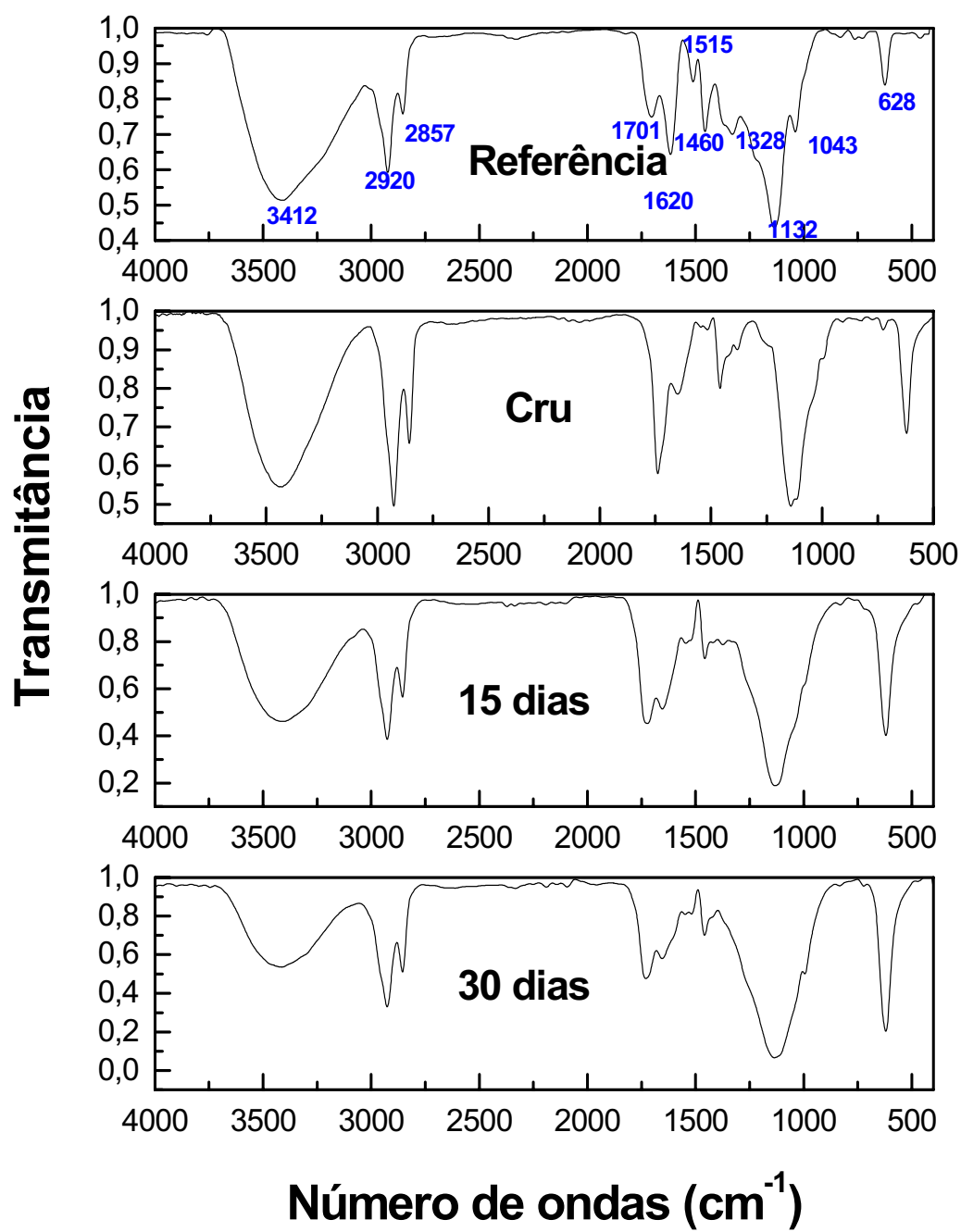
finalizada em 520 °C, o que demonstra de acordo com as curvas DSC para as respectivas ligninas (Figura 19 e 20) que a primeira apresenta maior estabilidade térmica do que a segunda lignina.

Tabela 8: Perdas de massas (porcentagem de peso da amostra total) principais correspondentes as curvas TG (Figura 23) e intervalo de temperatura (°C) em que elas ocorreram

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)		
	Lignina Referência	Lignina Cru	Lignina 15 dias
30-120	3,78	1,95	2,24
120-600	79,25	82,77	56,45
120-300	24,61	22,42	19,42
300-600	58,72	60,40	36,09

4.2.4 Espectros de absorção na região do Infravermelho (I V) de material tipo-lignina extraídos do composto oriundo do processo de compostagem.

A espectroscopia no infravermelho é muito utilizada na caracterização dos constituintes de uma cadeia polimérica, pois, permite determinar os tipos de ligações e grupos funcionais. A região de interesse no espectro I V de ligninas é também a mais comum para substâncias orgânicas, geralmente, compreendida entre 4000 e 700 cm^{-1} (SALIBA, et *al.*, 2001).



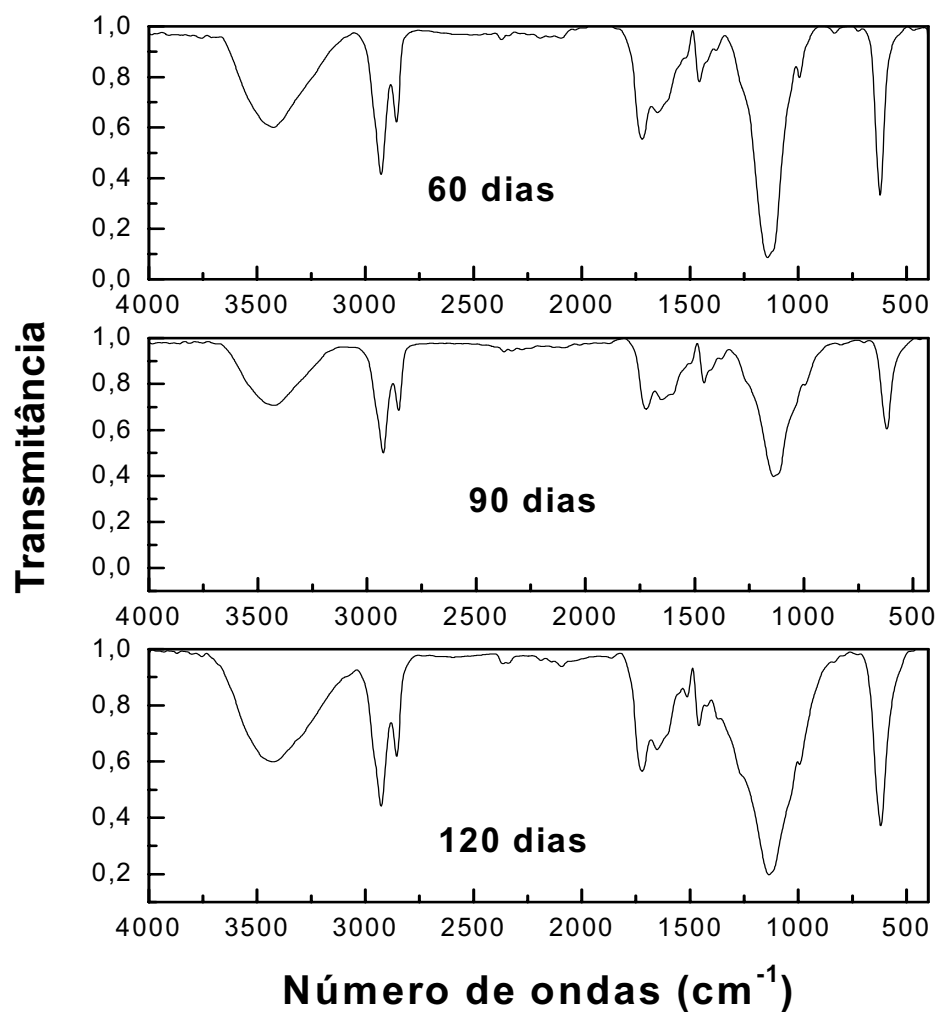


Figura 24: Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de ligninas extraídas dos compostos de Resíduos Sólidos Domésticos (R.S.D) em diferentes estágios de compostagem.

Analisando os espectros, de uma maneira geral, para a lignina referência e material tipo-lignina com diferentes tempos de compostagem, pode-se inferir que: a banda larga com máximo que varia de 3406 a 3433 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento OH; as duas bandas, a primeira entre valores de 2920-2929 cm⁻¹ e a segunda de 2865-2852 cm⁻¹ são referentes à deformação axial de C-H alifático, metílico e metilênico; a absorção na região de 1701-1735 cm⁻¹ pode ser indicativa de estiramento C=O carbonílico de cetonas ou ácidos carboxílicos. A absorção em

valores próximos a 1515 cm^{-1} deve-se a vibração C=C do anel aromático e presença de associação de lignina em hemicelulose, a banda que compreende a região de 1474 a 1454 cm^{-1} é devida à deformação angular assimétrica C-H em $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$; já as bandas que possuem comprimento de onda entre 1328 e 1381 cm^{-1} , pode-se dizer que a atribuição para valores próximos a 1328 cm^{-1} foi feita para vibração do anel siringílico com contribuição do estiramento de C=O e de estruturas condensadas, enquanto que o intervalo de 1364 - 1381 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento de C-H e CH_3 alifático; as absorções em 1224 e 1230 cm^{-1} estão associadas com o estiramento de C-O, C-C com estiramento de C=O sensível a substituição do anel aromático e também, com C-O de anéis siringílicos. Bandas na região compreendida em 1132 a 1139 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação no plano C-H de anel aromático guaiacílico ou típico de anel siringílico; a absorção de bandas em comprimentos de onda de 1043 a 989 cm^{-1} pode estar, possivelmente, associada à deformação no plano de C-H do anel guaiacílico mais deformação de C-O em álcool primário e em éter com contribuição do estiramento de C=O não conjugado; Picos de intensidade moderada à forte foram encontrados entre 628 - 618 cm^{-1} , os quais são provavelmente devidos à vibração de compostos de silício (XIAO; SUN; SUN, 2001; SUN et al., 2002; ABREU, 1997; ABREU; OERTEL, 1999; LANDIM; RUGGIERO, 2002; ROHELLA et al., 1996; SALIBA et al., 2001; SILVERSTEIN, 1979).

A presença de estruturas de ligninas pode ser evidenciada por bandas que ocorram em 1458 , 1377 , 1230 e 1157 cm^{-1} (PROVENZANO; SENESI; MIIKKI, 1998). Portanto, analisando-se o espectro de absorção na região do Infravermelho para lignina referência (Figura 24), nota-se que apresenta bandas muito próximas aos valores da literatura.

Observando-se os espectros da Figura 24, percebe-se que para as ligninas extraídas do composto com diferentes tempos de compostagem, a existência de bandas características de ligninas, no entanto, alguns de seus valores sofrem acréscimos ou decréscimos de algumas

unidades. Desta forma, pode ser evidência de transformação estrutural da lignina com o decorrer do processo de compostagem, concordando com os resultados de DSC para as ligninas extraídas do composto, que indicavam a incidência de lignina em todas as amostras sujeitas à extração, ainda que elas estivessem modificadas (material tipo-lignina) (Figuras 19 e 20).

Foi possível ainda, a constatação de unidades siringílicas e/ou guaiacílicas em todas as ligninas estudadas, denotando presença destes constituintes de lignina do início até 120 dias de compostagem.

Supôs-se para a curva DSC de lignina de 120 dias que ela estivesse tendendo à humificação, esta suposição pode continuar sendo sustentada, pois ligninas são importantes precursores na formação de substâncias húmicas (ROCHA; ROSA, 2003). Conseqüentemente, ao final do processo de compostagem, nas estruturas de substâncias tipo-húmicas do composto, há estruturas similares aos monômeros arilpropanóis constituintes da lignina ou então, ligninas poderiam estar presentes na constituição substâncias tipo-húmicas (ITOKAGI, 2004).

4.2.5 Espectros de absorção na região Ultravioleta de material tipo-lignina extraídos do composto oriundo do processo de compostagem.

A absorção molecular na região do ultravioleta (U V) e do visível é dependente da estrutura eletrônica da molécula. Esta absorção é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado (SILVERSTEIN, 1979).

De acordo com vários estudos (XIAO; SUN, SUN, 2001; SUN *et al.*, 2002; FUKUSHIMA; HATFIELD, 2001 e 2003; LANDIM; RUGGIERO, 2002), os espectros típicos de U V de ligninas têm um máximo de absorbância em 280 nm, originados de grupos fenólicos

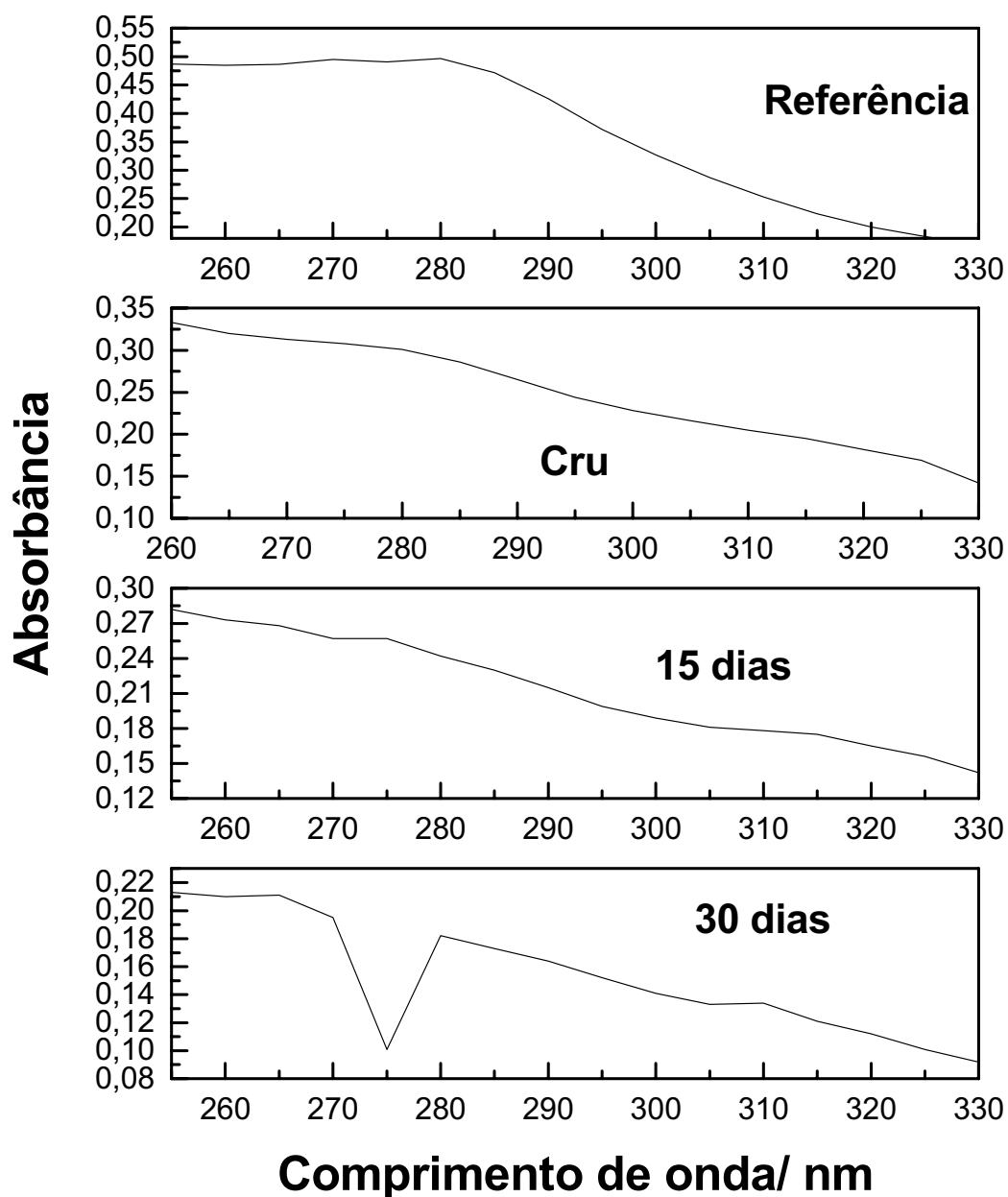
não conjugados de lignina, tais como: álcool sinapílico, coniferílico e p-coumarílico. O segundo máximo de absorção ocorre na região de 310-320 nm é devido, principalmente, a ésters de ácidos hidroxicinâmico, como ácidos p-coumarílico e ferúlico (XIAO; SUN, SUN, 2001; SUN *et al.*, 2002;). Entretanto, segundo FUKUSHIMA e HATFIELD estes ácidos absorvem fortemente na mesma região da lignina, isto é, 280 nm (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003).

Observa-se pela Figura 25 que a lignina referência apresenta um máximo em 280 nm que é característico para ligninas; lignina cru apresenta dois máximos de absorbância: o primeiro em 260 nm e o segundo em 280 nm o que denota a presença de unidades fenilpropílicas, que constituem o polímero de lignina; lignina 15 dias possui três absorções máximas: 260, 275 e 315 nm, os quais podem ser devidos a presença de unidades fenilpropílicas, lignina rica em unidades siringílicas, onde o máximo (280 nm) passou a 275 nm (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2001) e clivagem de ligações éster ou éster e ácidos hidroxicinâmicos, respectivamente.

A partir da lignina 30 dias (Figura 25), verificou-se grande mudança no perfil da curva UV, se comparada às ligninas com tempos inferiores. Tal teve absorbâncias máximas em 265, 280 e 310 nm (os quais já foram definidos anteriormente). Todavia, ao se observar as curvas de absorbância para lignina 60, 90 e 120 dias, nota-se certa analogia entre as mesmas, especialmente, entre as duas últimas que são muito similares. Estas três ligninas apresentaram máximos nos mesmos comprimentos de onda: 260; 285 e 295 nm tendo como ínfima diferença, somente a intensidade de absorção, já que a lignina 60 dias apresentou maiores intensidades.

Portanto, pode-se inferir que a estrutura de Ligninas com o decorrer do tempo de compostagem sofreu drásticas transformações (decomposição de suas partes alifáticas, condensação entre as moléculas de lignina ou mesmo entre outros constituintes, como celulose), concordando com os resultados de Infravermelho e curvas DSC para todas as ligninas em questão

(material tipo-lignina), estando de acordo também com a proposta para o material tipo-lignina de 90 e de 120 dias, onde, provavelmente poderia ocorrer formação de material tipo-húmico.



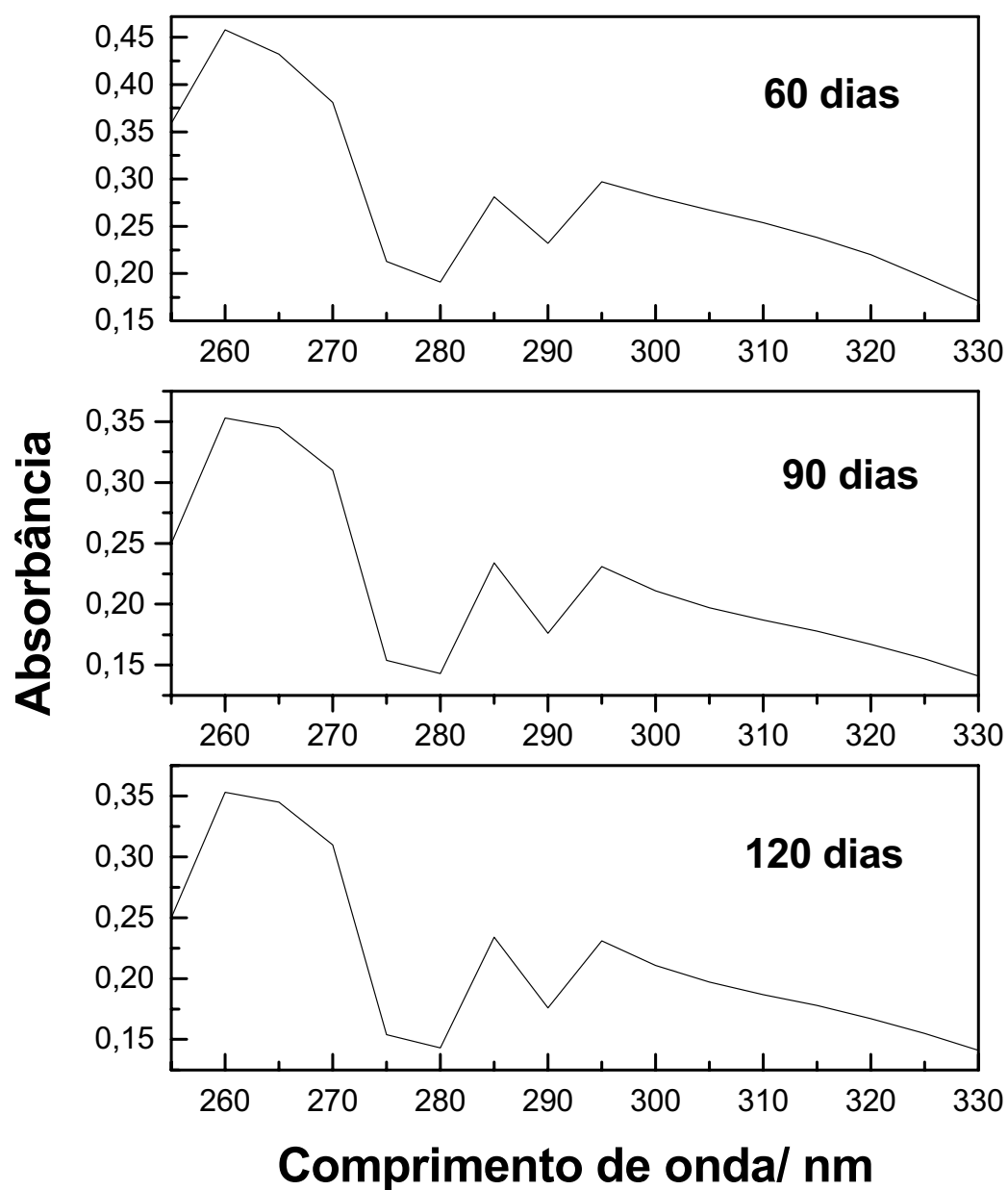


Figura 25: Espectros de absorção na região do Ultravioleta para ligninas extraídas dos Resíduos Sólidos Domiciliares em diferentes estágios de compostagem.

4.2.6 Cálculo de Aromaticidade (Relação E2/E3) para material tipo-lignina

Na Tabela (Tabela 9) a seguir podem ser verificados os valores encontrados para aromaticidade de cada lignina.

Tabela 9: Ligninas extraídas em diferentes fases de compostagem e seus valores de aromaticidade

LIGNINA	AROMATICIDADE
Referência	21,73
Cru	28,93
15 dias	38,84
30 dias	31,36
60 dias	34,13
90 dias	34,32
120 dias	29,78

Para as ligninas extraídas com diferentes tempos de compostagem, verificou-se que a lignina 15 dias é que tem a maior aromaticidade, enquanto que a lignina referência possui o menor valor. Isto é possível devido a origem destas ligninas, pois a referência para lignina é considerado com certo grau de pureza, enquanto que a lignina advinda da compostagem, já sofreu inúmeras transformações, caracterizando-a não mais como tal polímero, mas sim, como tipo-lignina.

Não se observa uma tendência entre aromaticidade e o tempo de compostagem. Lignina de 60 e 90 dias apresentam valores muito próximos (34,13 e 34,32; respectivamente), enquanto que lignina 30 dias possui aromaticidade igual a 31,36 e lignina 120 dias igual a 29,78.

Valores tão diferentes entre si de aromaticidade, somam-se a outros fatores já discutidos anteriormente (curvas DSC, Infravermelho e Ultravioleta) e, portanto, denotando as prováveis modificações sofridas pela estrutura de lignina com o decorrer do período de compostagem.

5 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIA TIPO-CELULOSE PRESENTE NO COMPOSTO

5.1 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para tais extrações foram:

- NaOH P.A da marca Cinética.
- Ácido Acético Glacial P.A da marca Mallinckrodt
- HNO₃ P.A da marca J. T. Baker
- Água destilada.

5.1.2 Vidrarias e equipamentos

Utilizou-se os seguintes materiais de laboratório: balão de fundo redondo de 500 mL, condensador Allihn tipo bola para refluxo, béqueres de 50, 100, 500 e 1000 mL, balão volumétrico de 100mL, tubos de vidro para centrifugação, bagueta, espátula, pipetas de 1 e 25 mL,

Para limpeza da vidraria utilizou-se detergente, água destilada e estufa para secagem do material quando pertinente.

Alguns dos equipamentos utilizados:

- Balança analítica Mettler Toledo com precisão de 0,1 mg.
- Chapa de aquecimento da marca Corning.

- Manta de aquecimento da marca J.P
- Centrífuga Ciclo C.I da marca Revan
- Estufa

5.1.3 Procedimento para extração de celulose do composto

Foram mantidos sob refluxo por 1 hora em meio de solução de HNO_3 25% (100 mL), 5g do composto proveniente da compostagem, já triturado e peneirado.

A mistura do refluxo (solvente + resíduo) foi então colocada em 4 tubos de vidros e posteriormente centrifugados por 15 minutos a uma velocidade entre 250-400 r.p.m (rotações por minuto), a fim de separar a fração sólida do solvente.

A fração sólida foi lavada com quantidades de água destilada quente. A cada 10 minutos este solvente era trocado. Foram efetuadas 3 trocas de água destilada quente, ou seja, o material ficou em contato com o líquido de lavagem por 30 minutos.

Após a última troca de água destilada quente, colocou-se 100 mL de NaOH 4% em cada tubo, e deixou-se centrifugando por 40 minutos. Após este período a fração líquida foi desprezada.

Lavou-se o resíduo com mais água destilada e centrifugou-se por 20 minutos efetuando-se a troca de água a cada 10 minutos, restando depois deste tempo, somente a fase sólida.

Adicionou-se ao resíduo sólido 100 mL de solução de ácido acético 1% e centrifugou-se por mais 40 minutos. Novamente, foi rejeitada a fase líquida.

O resíduo foi novamente lavado com água destilada e centrifugado por 20 minutos, trocando-se a água a cada 10 minutos. A fase líquida foi rejeitada e a fase sólida foi colocada em estufa e seca a 105°C por 18 horas.

5.1.4 Curvas DSC

As curvas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em aparelho TA Instruments DSC 2910. As curvas DSC foram obtidas com cadinho de alumínio (cadinho furado) com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, intervalo de temperatura de $30 - 600^{\circ}\text{C}$, atmosfera de ar sintético (atmosfera oxidante), vazão de gás de 50 mL min^{-1} e amostras com massa de aproximadamente 2,6 mg .

5.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de material tipo-celulose

As Figuras 26 e 27 mostram as curvas DSC para celulose sob atmosfera de ar sintético. Percebe-se que a celulose “referência” (folhas e galhos utilizados durante o processo de compostagem) possui dois picos exotérmicos característicos: o primeiro em 330°C e um segundo em 447°C, os quais possuem comportamento próximo ao da celulose natural (WOTTITZ; PASQUALI; HERRERA., 2001; XIAO; SUN; SUN, 2001). Já para as curvas de celuloses extraídas do composto, verificou-se comportamento semelhante ao da “Referência”, principalmente quando se refere à intensidade do primeiro pico, enquanto que o segundo pico não apresenta intensidade tão pronunciada quanto ao da “celulose Referência”. Tais diferenças são devidas provavelmente à degradação ou formação de celuloses modificadas com o decorrer do tempo de compostagem.

Em temperaturas superiores a 460°C é notada a presença de vários picos (exotérmicos e/ou endotérmicos) de baixa intensidade nas curvas DSC de celulose obtida dos compostos. Esse comportamento é provavelmente devido às impurezas presentes mesmo após a extração, tais como sílica ou materiais inorgânicos.

A Figura 26 mostra as curvas DSC obtidas para material tipo-celulose com diferentes tempos de compostagem, enquanto que a Figura 27 é uma ampliação das curvas DSC encontradas na Figura 26

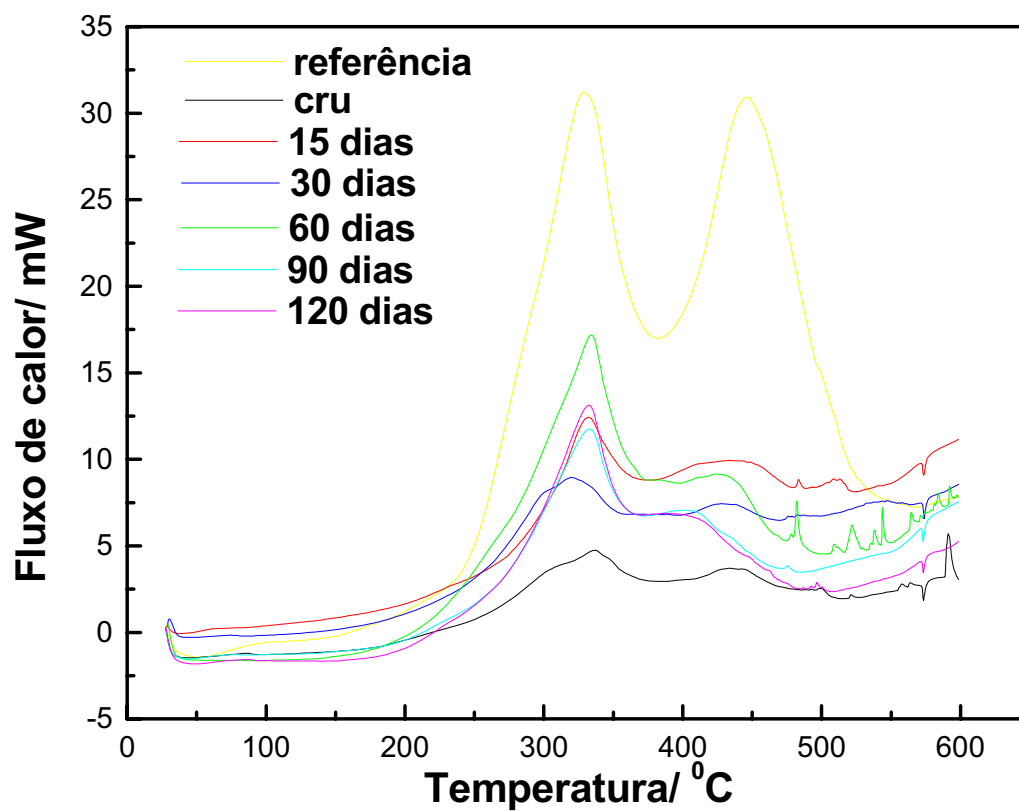


Figura 26: Curvas DSC de material tipo-celulose com diferentes tempos de compostagem em atmosfera ar sintético. Celulose referência, cru, 15; 30; 60; 90 e 120 dias.

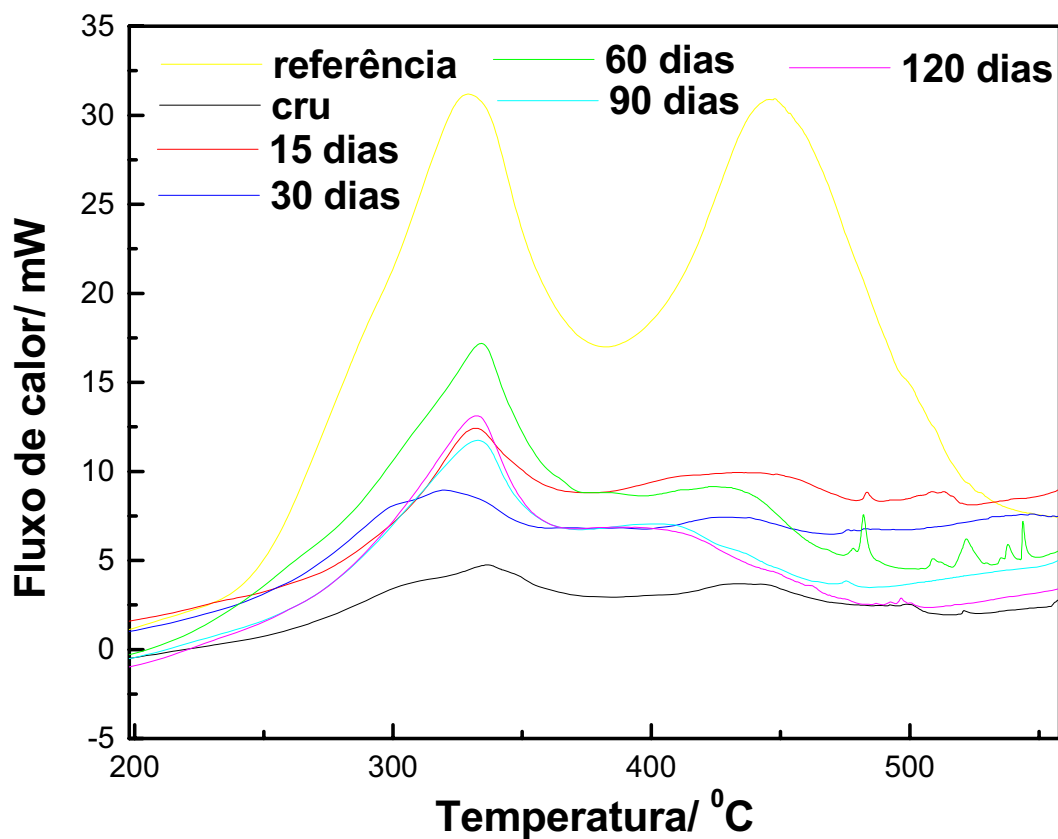


Figura 27: Curvas DSC ampliadas de material tipo-celulose com diferentes tempos de compostagem em atmosfera ar sintético. Celulose referência, cru, 15; 30; 60; 90 e 120 dias.

5.2.2 Comparação entre lignina referência e celulose referência

Curvas DSC para lignina referência e celulose referência podem ser vistas na Figura 28. Verifica-se grande semelhança entre o primeiro pico de ambas, pois a celulose apresenta um máximo em 328°C e lignina em 357°C. Desta maneira, há a possibilidade da celulose extraída conter resíduos de lignina e, por sua vez, a lignina extraída conter resíduos de celulose. No entanto, acima de 300°C cadeias laterais alifáticas da estrutura de lignina começam a ser

degradadas (LEVAN, S.L., 1989), enquanto que o pico exotérmico (de curvas DTA - Análise Térmica Diferencial) relatado por alguns autores para celulose se encontra entre 339 e 340°C (NADA; MOHAMMAD; HASSAN., 2000; ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEREDO, 1999) e no DSC em 300°C (XIAO; SUN; SUN, 2001). Já outro estudo afirma que o pico DTA para celulose está em 350°C e para lignina, em 315°C (KHEZAMI *et al.*, 2005).

Portanto, de acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a celulose referência e lignina referência apresentam estabilidades semelhantes. Assim, não há uma região certa para o evento de decomposição da celulose ou lignina acontecer. A degradação ou condensação destas espécies ocorre entre 200-550°C.

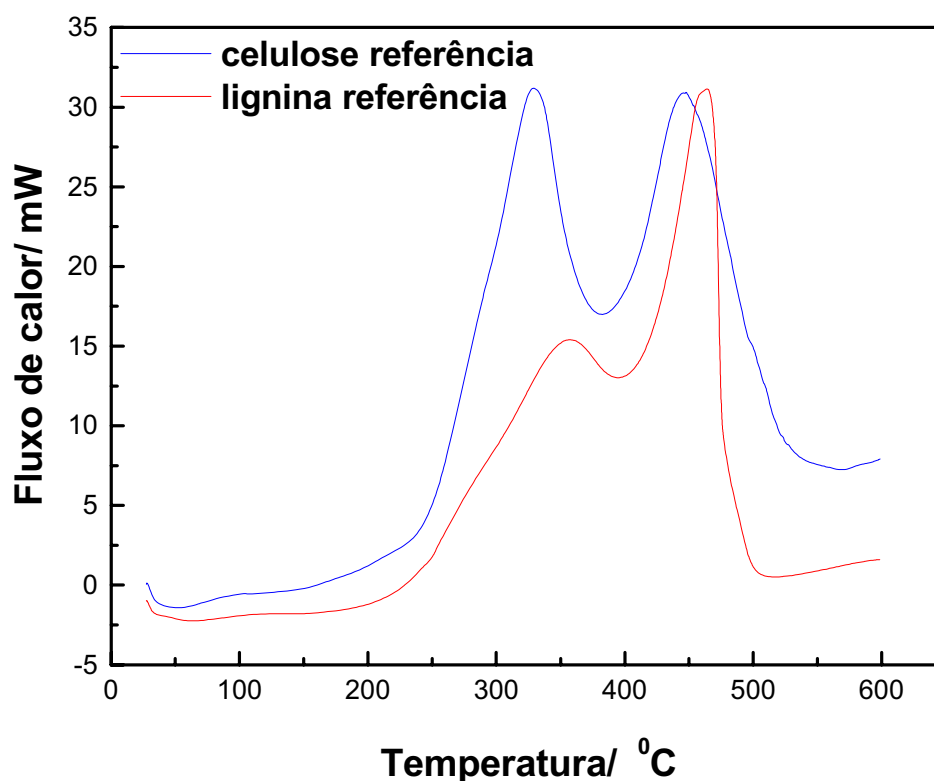


Figura 28: Curvas DSC para celulose e lignina referência.

5.2.3 Comparação entre curvas DSC (ar sintético) dos compostos com diferentes tempos de compostagem e suas respectivas curvas DSC para material tipo-lignina e tipo-celulose

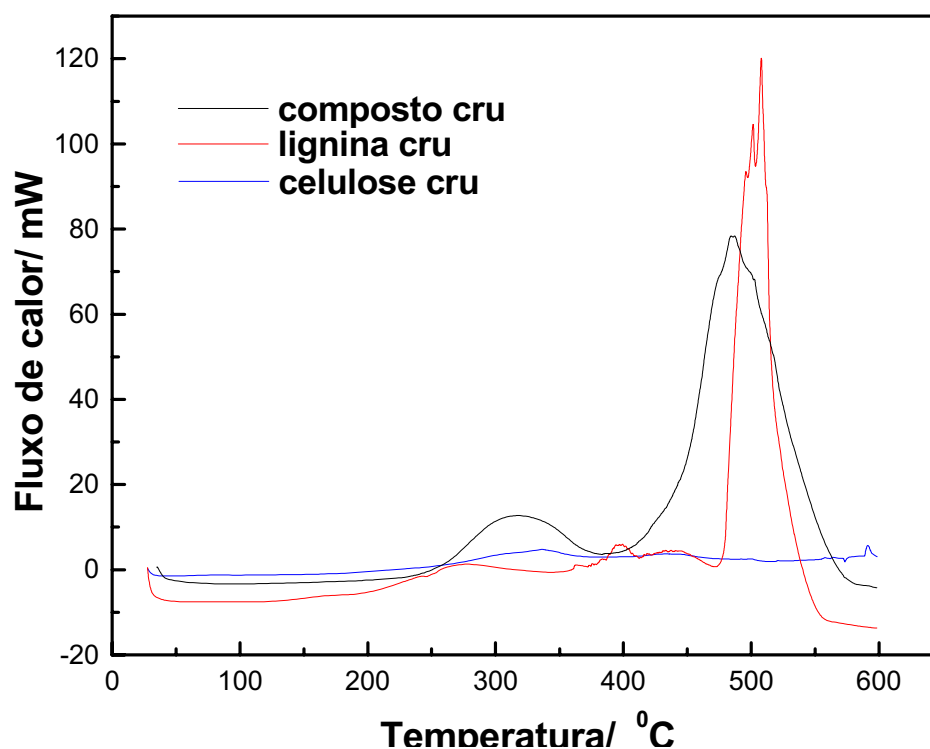


Figura 29: Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose cru.

Comparando-se as curvas DSC para o composto cru e os extratos celulose e lignina do correspondente composto foi possível verificar os dois picos existentes no composto podem ser devidos, provavelmente, à celulose e lignina (extraídos), já que são semelhantes aos picos das respectivas curvas.

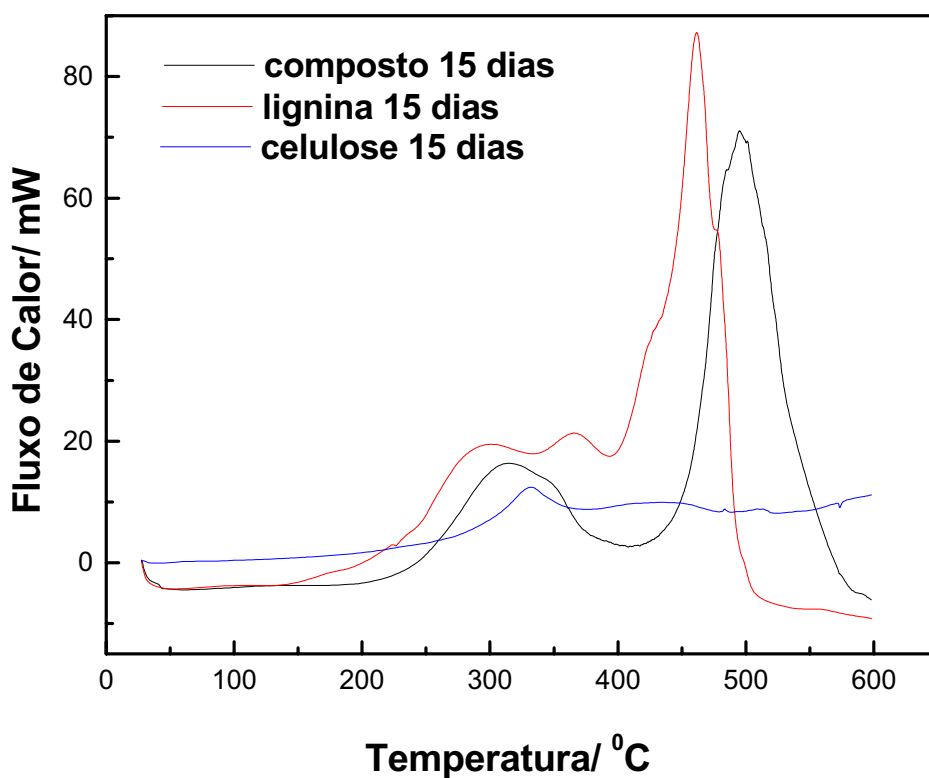


Figura 30: Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 15 dias.

Ao se observar as curvas DSC referentes ao composto, celulose e lignina de 15 dias verifica-se que o composto apresenta características tanto de lignina quanto de celulose, no entanto, o seu comportamento é mais próximo ao da celulose. Assim, até o período de 15 dias a presença de celulose deve ser significativa.

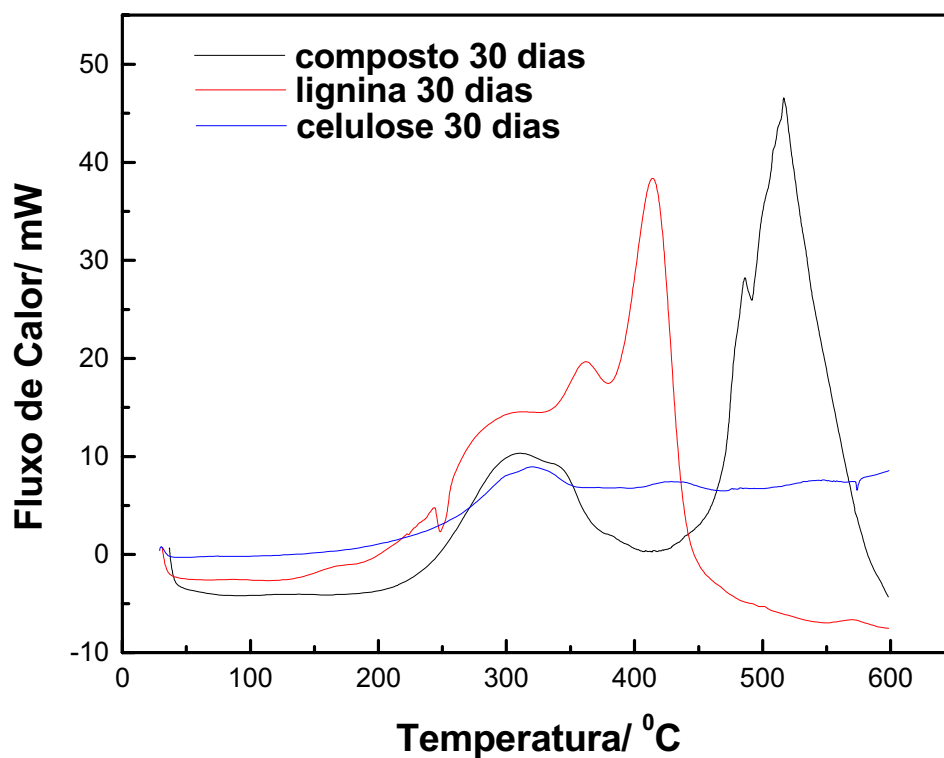


Figura 31: Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 30 dias.

Verifica-se que a curva DSC para composto de 30 dias possui atribuições tanto de celulose quanto de lignina, principalmente na região que compreende o primeiro pico do composto, pois neste, ocorre quase que toda a atribuição de material tipo- lignina e uma parcela referente às reações de decomposição ou modificação de material tipo-celulose.

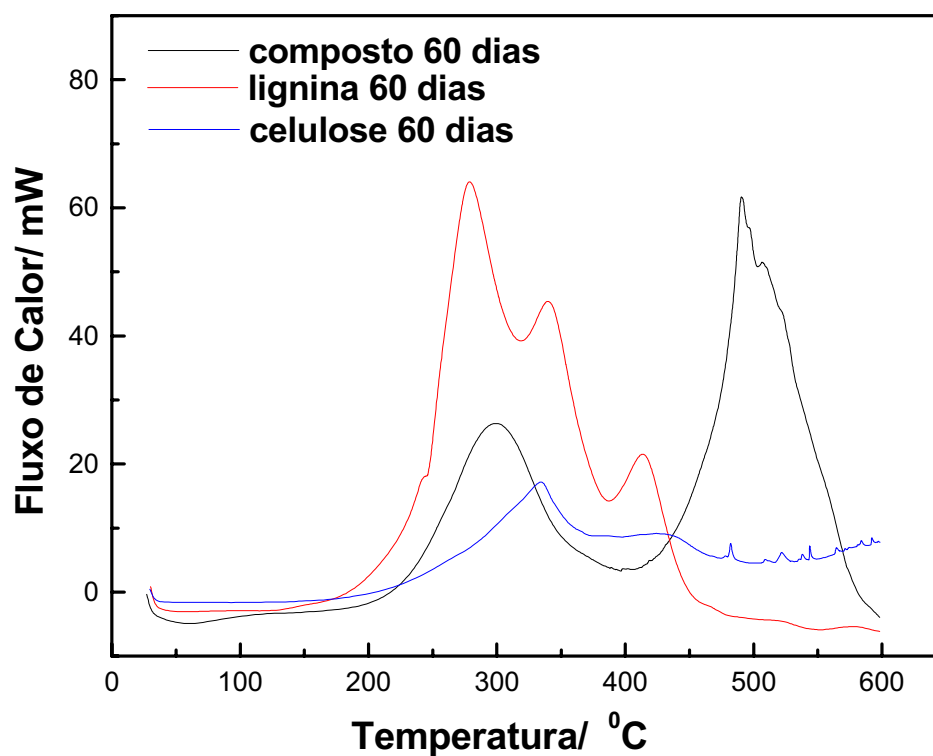


Figura 32: Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 60 dias.

O composto de 60 dias apresenta indicativo de mistura de celulose e lignina, porém, agora mais presença de lignina que celulose é verificada. No entanto, o segundo pico do composto, não tem correspondência de celulose ou lignina é provável a combinação de materiais lignocelulósicos juntamente com outros compostos presentes, isto é, estes podem estar se combinando ou então, formando outros produtos.

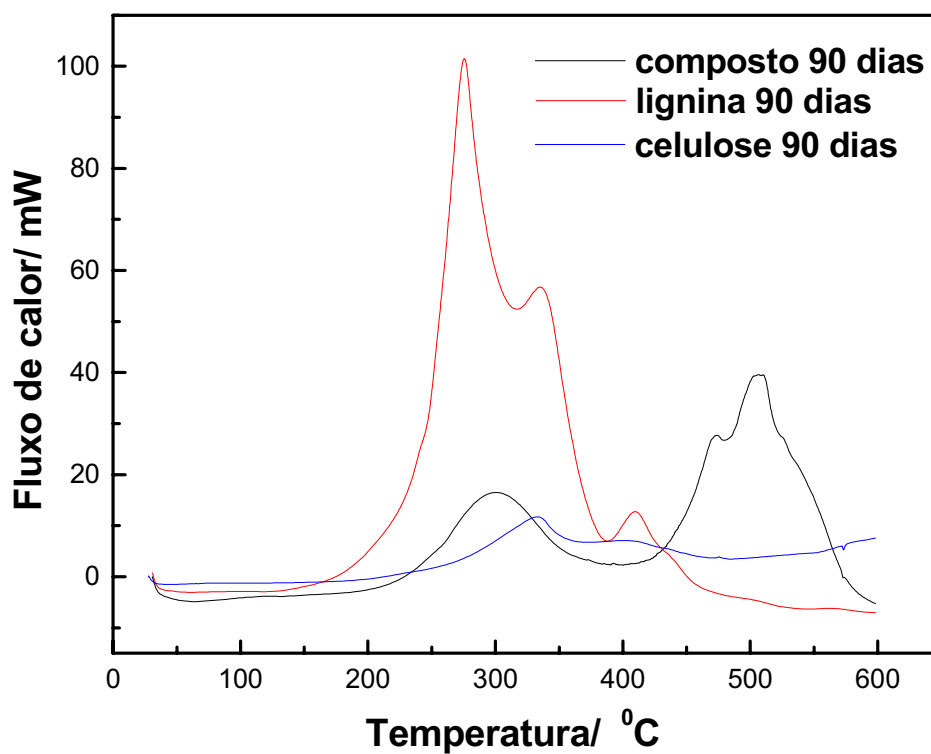


Figura 33: Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 90 dias.

Nota-se que o composto, ainda que tenha 90 dias de maturação, sugere a presença de celulose e lignina, no entanto, seu segundo pico, já não apresenta nem um e nem outro comportamento, o que se deve provavelmente, à interação entre estas moléculas, ou, formando substâncias humificadas.

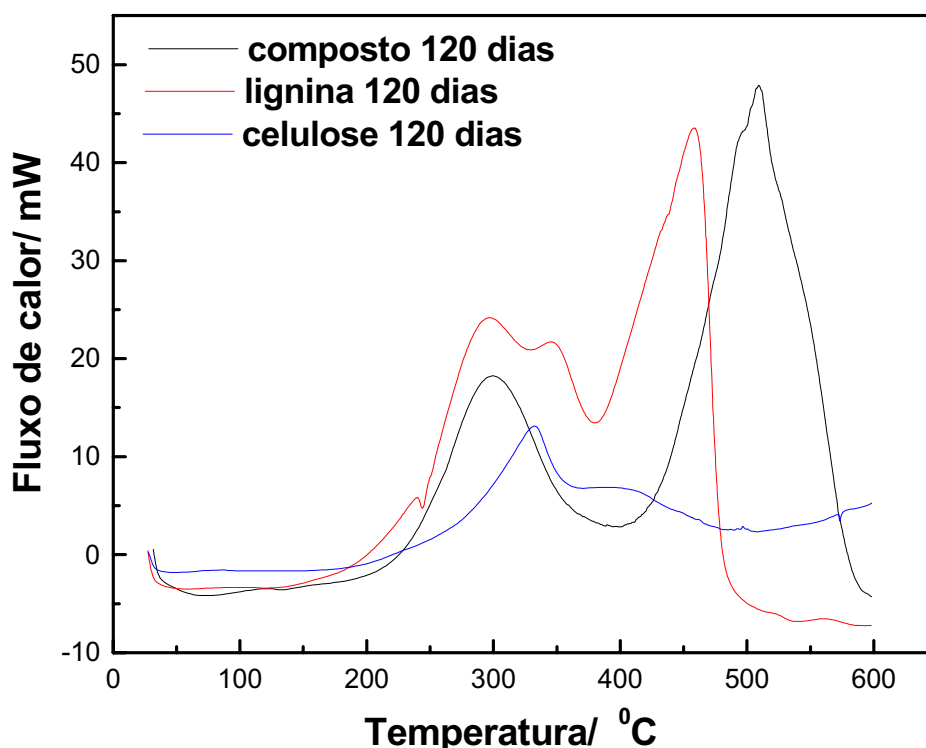


Figura 34: Curvas DSC para Composto, Lignina e Celulose de 120 dias.

Verifica-se que o composto com tempo de 120 dias de maturação possui características de material tipo-lignina e tipo-celulose, contrariando muitos autores, os quais dizem que a primeira exoterma pode ser atribuída a alifáticos e a segunda, em maiores temperaturas, ao desarranjo térmico de estruturas aromáticas (MELIS; CASTALDI, 2004; CRESPI, *et al.*, 2003; MARHUENDA-EGEA *et al.*, 2007). Entretanto, observando as curvas das Figuras acima, verifica-se que não há um intervalo de temperatura em que ocorre decomposição de aromáticos e alifáticos, mas sim, a constituição de uma estrutura onde são combinadas ou decomponíveis celulose, lignina e outros materiais que podem estar contidos no composto.

Se fosse levada em consideração a suposição dos autores anteriormente mencionados, era de se esperar que a lignina sofresse decomposição a altas temperaturas, já que possui uma estrutura maior e mais complexa que a celulose, contudo, sua decomposição térmica acontece

entre 200 e 500°C. Enquanto que a celulose por possuir uma estrutura menor e assim, mais fácil de ser degradada deveria se decompor a baixas temperaturas, entretanto, o que se observou foi uma degradação com picos que vão desde temperaturas menores até temperaturas maiores (200-500°C).

Desta maneira, pode-se dizer que tanto celulose quanto lignina não são decomponíveis em certas faixas de temperaturas. O correto seria mencionar que estas substâncias possuem picos característicos, mas que, no entanto, são degradados desde baixas até altas temperaturas, o que é provavelmente decorrente das transformações (modificações em suas estruturas, quebras de ligações, condensação entre os diferentes compostos contidos na composteira, ou mesmo, polimerização) sofridas durante o processo de compostagem.

Ainda, segundo MARHUENDA-EGEA e colaboradores (MARHUENDA-EGEA *et al.*, 2007) entre 200-400°C a celulose e lignina são decompostas preferencialmente e elas decrescem com o decorrer do tempo devido à ação microbiológica que ocorre durante a compostagem. Todavia o que se verificou em todas as figuras anteriormente apresentadas foi a presença material tipo-celulose e tipo-lignina desde o começo até o final do processo de compostagem.

É válido salientar que o segundo pico exotérmico para o composto de 120 dias demonstra provável comportamento (maior que para o composto de 90 dias) de material tipo-húmico, já que seu pico ocorre à temperatura superior ao composto de 90 dias.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos para os valores de temperatura, pode-se inferir que a fase mesofílica ocorreu com tempo estimado de 30 dias, já a fase termofílica, com 60 dias de compostagem. A verificação de um período longo para que fosse alcançado temperatura próxima a 50 °C , pode ser devido às chuvas que ocorreram durante o período de estudo da compostagem (novembro de 2006 a março de 2007), contribuindo para o aumento de umidade na mesma e impedindo a transferência de oxigênio do ar para a célula dos microrganismos. Desta maneira, o calor desenvolvido por eles é suficiente para aquecer a massa orgânica e o ar contido nos poros, mas não para aquecer a água de um composto encharcado (KIEH, 2002).

A tendência do pH foi se estabilizar no decorrer das fases de decomposição e humificação. Os níveis de pH alcançam valores mais elevados no final do processo de compostagem, pois houve provavelmente formação de carbonatos, tornando o meio mais básico. Enquanto que os valores baixos no início da compostagem podem ser explicados pela presença de ácidos orgânicos presentes nesta fase do processo.

As amostras do composto foram retiradas em diferentes tempos de compostagem: (cru (0 dias), 15; 30; 60; 90 e 120 dias) e obtidas curvas DSC em ar sintético e obtidos valores de alcalinidade total. Referentes às curvas DSC, pôde-se verificar a incidência de dois picos exotérmicos que podem ser atribuídos, o primeiro, à decomposição de compostos tipo-lignina e tipo-celulose e o segundo; deve-se, provavelmente à degradação destes dois tipos de materiais, condensação destas moléculas, decomposição de celulose do interior da estrutura de lignina ou para os compostos de 90 e 120 dias uma tendência para formação de substâncias húmicas. Os maiores valores de alcalinidade encontrados foram para os compostos de 90 e 120 dias, os quais

foram designados concentrados, já que com tal tempo de compostagem não há inúmeros compostos presentes como no início (celulose, lignina, ácidos graxos, liberação de ácidos orgânicos), mas sim, materiais tipo-lignina, tipo-celulose ou tipo-húmico, e na fase final, há liberação de carbonatos que podem influenciar nos altos valores de alcalinidade total.

Extrações de material tipo-lignina do composto em diferentes estágios de compostagem mostraram que todas as ligninas extraídas apresentavam características de lignina referência, no entanto, com certas modificações que podem ser devidas às decomposições, condensações, ou transformações em suas estruturas, o que puderam ser evidenciados através das curvas TG e DSC e dos espectros de absorção na região do Infravermelho e de Ultravioleta.

Já as curvas DSC para material tipo-celulose extraído do composto quando comparadas à curva de celulose extraída da referência, denotaram a presença de celulose durante todo o processo de compostagem (o que pode ser característico de celulose dentro da lignina). No entanto, as características de suas exotermas não seguem a tendência da celulose referência, o que podem ser decorrentes da degradação ou formação de celulosas modificadas com o decorrer do tempo de compostagem.

Entretanto, ao se comparar curvas DSC celulose e lignina, foi possível a constatação de que o processo de extração de lignina deve também ter extraído celulose e que esta, por sua vez, havia extraído juntamente, lignina. Analisando-se as curvas para os compostos provenientes da compostagem, celulose e lignina observou-se que estes possuíam características tanto de lignina quanto de celulose, contudo os compostos de 90 e 120 dias não apresentavam contribuição nem de uma nem de outra, o que pode ser justificado pela tendência destes à humificação ou então, interação entre os dois compostos.

É válido enfatizar que com os resultados de DSC obtidos para lignina e celulose neste estudo, foi possível concluir que certos artigos não estão corretos ao afirmarem que celulose se

decompõe anteriormente à lignina, pois foi verificado que tanto celulose quanto lignina possuem picos característicos, e são degradadas desde baixas até altas temperaturas, o que é provavelmente decorrente das transformações (modificações em suas estruturas, quebras de ligações, condensação entre os diferentes compostos contidos na composteira, ou mesmo, polimerização) sofridas durante o processo de compostagem.

7 TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Resíduos Sólidos

Os Resíduos Sólidos Domiciliares provenientes do Restaurante Universitário do Campus da Unesp-Araraquara e, utilizados para montagem da composteira por passar pelo processo de compostagem, foram utilizados como condicionante do solo para os vegetais existentes no Horto de Plantas Medicinais.

OBS: Horto de Plantas Medicinais - local onde a composteira foi montada.

Resíduos Líquidos

Todos os reagentes utilizados foram dispostos em bombas para posterior tratamento pela Unidade de Tratamento de Resíduos do Instituto de Química da Unesp - Araraquara.

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, 1997.

ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de *Paullinia rubiginosa*. **CERNE**, v.5, n. 1, p. 52-60, 1999

ABREU, H. S.; CARVALHO, A. M.; MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ROCHA E SILVA, H.; SOUZA, K. C. A.; AMPARADO, K. F.; CHALITA, D. B. Métodos de análise em química de madeira: métodos de análise química utilizados no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Produtos Florestais do Instituto de Florestas da UFRRJ. **Serie Técnica Floresta e Ambiente**, p. 1-20, 2006.

ALVES, F. Disposição inadequada ainda é o grande problema. **Saneamento ambiental**, n. 103, p. 14-21, mar. 2004.

ALVES, W. L. **Compostagem e vermicompostagem no tratamento de lixo urbano**. Jaboticabal: FUNEP, 1996. 47 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **E 1755**: standard test method for ash in biomass. West Conshohocken, 1995. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10.004 - resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

BLEY JUNIOR, C. **As usinas de processamento de lixo no Brasil**. Disponível em: <<http://www.ecoltec.com.br/publicaçõe técnicas.htm>>. Acesso em: 16 maio 2001.

BOUDET, A. M.; KAJITA, S.; GRIMA-PETTENATI, G.; GOFFNER, D. Lignins and lignocellulosics: a better control of synthesis for new and improved uses. **Trends in Plant Science**, v. 8, n. 12, p. 576-581, 2003.

BROWN, J. R. **Microbial cellulose**: a new resource for wood, paper, textiles, food and speciality products. Disponível em:

<<http://www.botany.utexas.edu/facstaff/facpages/mbrown/position1.htm>>. Acesso em: 3 dez. 2007.

COMPANHIA TECNOLÓGICA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Inventário estadual de resíduos sólidos domiciliares**: relatório 2006. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios.asp>>. Acesso em: 15 nov. 2007.

ÇETIN, N. S.; ÖZMEN, N. Studies on lignin-based adhesives for particleboard panels. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 27, n. 3, p. 183-189, 2003.

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

DELL'ABATE, M. T.; CANALI, S.; TRINCHERA, A.; BENEDETTI, A.; SEQUI, P. Thermal analysis in the evaluation of compost stability: a comparison with humification parameters. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 51, p. 217-224, 1998.

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, p. 289-396, 2000.

DIAS, G. F. **Educação ambiental**: princípios e práticas. 6. ed. São Paulo: Gaia, 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, p. 221-228, 1999.

DUROT, N.; GAUDARD, F.; KUREK, B. The unmasking of lignin structures in wheat straw by alkali. **Phytochemistry**, v. 63, n. 5, p. 617-623, 2003.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984. 613 p.

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 : 07 maio 2006.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Composição fenólica de ligninas dioxano determinadas pela reação oxidativa com nitrobenzeno. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 9. 373-378, 2003.

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.

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, 2001.

GOLDSCHMID, O. Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparations by ultraviolet spectrophotometry. **Analytical Chemistry**, v. 26, p. 1421-1423, 1954.

GROSSI, M. G. L. **Avaliação da qualidade dos produtos obtidos de usinas de compostagem brasileiras de lixo doméstico através de determinação de metais pesados e substâncias orgânicas tóxicas**. 1993. 222 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1993.

HATFIELD, G. R.; MACIEL, G. E.; ERBATUR, O.; ERBATUR, G. Qualitative and quantitative analysis of solid lignin samples by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 59, p. 172-179, 1987.

IGLESIAS, J. R.; CASTRILLON, L.; MARANÓN, E.; SASTRE, H. Solid-state anaerobic digestion of unsorted municipal solid waste in a pilot-plant scale digester. **Bioresource Technology**, v. 63, p. 29-35, 1998.

ITÄVAARA, M.; VENELAMPI, O.; KARJOMAA, S. Testing methods for determining the compostability of packaging materials. In: BARTH, J. (Ed.). **Proceedings of biological waste management wasted chance**. Bochum, BWM Infoservice, 1995.

ITOKAGI, D. M. **Extração e caracterização de material lignocelulósico do composto proveniente de resíduos sólidos urbanos**. 2004. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

JAHNEL, M. **Compostagem**: a outra metade da reciclagem. São Paulo: IPT, 1997. 30 p.

KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M.; MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 24, n. 6, p. 485-493, Dec. 2004.

KHEZAMI, L.; CHETOUANI, A.; TAOUK, B.; CAPART, R. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan. **Powder Technology**, v. 157, p. 48-56, 2005.

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

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

KIRK, T. K. Degradation of lignin. In: GIBSON, D.T. (Ed.). **Microbial degradation of organic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1984.

KIRK, T. K.; FARREL, R. L. Enzymatic combustion: the microbial degradation of lignin. **Annual Review Microbiology**, v. 41, p. 465-505, 1987.

KOSÍKOVÁ, B.; SLAMENOVÁ, D.; MIKULÁSOVÁ, M.; HORVÁTHOVÁ, E.; LÁBAJ, J. Reduction of carcinogenesis by bio-based lignin derivatives. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 153-159, 2002.

KOTELNIKOVA, N. E.; PANARIN, E. F.; SHCHUKRAREV, R.; SERIMAA, R.; PAAKKARI, T.; JOKELA, K.; SHILOV, S. V.; KUDINA, N. P.; WEGENERA, E.; WINDEISEN, I. S. The effect of quaternary ammonium base adsorbates on the molecular and morphological structure of microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 38, p. 239-246, 1999.

LACERDA, R. S. **Teores de lignina estimados através do método espectrofotométrico lignina solúvel em brometo de acetila de alguns cultivares de aveia**. 2001. 93 f. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2001.

LABORATÓRIO DE MADEIRAS E ESTRUTURAS DE MADEIRAS. **Algumas informações sobre a madeira**. Disponível em: <<http://www.set.eesc.usp.br/lamem/>>. Acesso em: 18 nov. 2007.

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

LEVAN, S. L. Thermal Degradation. In: SCHIEWIND, A. P. (Ed.). **Concise encyclopedia of wood & wood-based materials**. New York: Pergamon Press, 1989. p. 271-273.

LIMA, E. N.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; ALMEIDA, S. Non-isothermal kinetic for lyophilized leachate from sanitary landfill and composting usine. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2007. In press.

LINDENBERG, R. C. **60 Questões sobre a compostagem**. São Paulo: [S.n.], 1992. 15 p.

MANUAL de gerenciamento integrado de resíduos sólidos. Disponível em: <<http://www.resol.com.br>>. Acesso em: 10 nov. 2007

MARHUENDA-EGEA, F. C.; MARTÍNEZ-SEBATER, E.; JORDÁ, J.; SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, A.; MORAL, R.; BUSTAMANTE, M. A.; PAREDES, C.; PÉREZ-MURCIA, M. D. Evaluation of the aerobic composting process of winery and distillery residues by thermal methods. **Thermochimica Acta**, v. 454, p. 135-143, 2007.

MATHIAS, E. V.; HALKAR, V. P. Separation and characterization of lignin compounds from the walnut (*Juglans regia*) shell oil using preparative TLC, GC-MS and ¹H-NMR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 515-524, 2004.

MELIS, P.; CASTALDI, P. Thermal analysis for the evaluation of the organic matter evolution during municipal solid waste aerobic composting process. **Thermochimica Acta**, v. 413, p. 209-214, 2004.

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

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

NUNES, A. Lixo da RMC supera média nacional. **Correio Popular Cidades**, Campinas, 16 jan. 2007. Disponível em:
<http://www.unicamp.br/unicamp/canal_aberto/clipping/janeiro2007/clipping070116_cpopular.html>. Acesso em: 21 fev. 2007.

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, p. 349-358, 1999.

PANORAMA dos resíduos sólidos no Brasil. **Abrelpe**. São Paulo: Expressão Design, 2003. 64 p

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

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**, v. 52, p. 1037-1046, 1998.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2001. 906 p.

RECOUVREUX, D. O. S. **Produção de celulose bacteriana**: identificação *bcs* e produção de biofilme celulósico por *Chromobacterium violaceum*, 2004. 124 f. Dissertação (Mestrado) -

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

REIS, M. F. P.; REICHERT, G. A.; BRITO, M. J. P. Segregação na origem: uma solução para a qualificação do composto produzido em unidade de triagem e compostagem de resíduos sólidos. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27., 2000, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: ABES, 2000, p. 6.

RICHARD, T. **The effect of lignin on biodegradability**, 1996. Disponível em: <<http://compost.css.cornell.edu/calc/lignin.html>>. Acesso em: 15 nov. 2007.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. 120 p.

ROHELLA, R. S.; SAHOO, N.; PAUL, S. C.; CHOUDHURY, S.; CHAKRAVORTTY, V. Thermal studies on isolated and purified lignin. **Thermochimica Acta**, v. 287, p. 131-138, 1996.

SALIBA, E. O. S.; RODRÍGUEZ, N. M.; PILO-VELOSO, D.; MORAIS, S. A. L. Chemical characterization of the lignins of corn and soybean agricultural residues. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 54, n. 1, p. 1-12, 2002

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

SANTOS, D. M. M. **Parede celular - celulose (microfibrila e fibrila)**, 2007. Disponível em: <http://www.ualr.edu/botany/cellulose_microfibrils.jpeg>. Acesso em: 20 nov. 2007.

SARKANEN, K.; SCHUERCH, C. Conductometric determination of phenolic groups in mixtures such as isolated lignins. **Analytical Chemistry**, v. 27, n. 8, p. 1245-1250, 1955.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L.; GONÇALVES, A. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 247-251, 2001.

SILVA JÚNIOR, I. J.; VEREDAS, V. D.; SANTOS, M. A. G.; SANTANA, C. C.; CARPES, M. J. S.; CORREIA, C.R. Cromatografia em leito móvel simulado na produção de substâncias

enantiomericamente puras ou enriquecidas em larga escala. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1027-1037, 2006.

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

SONODA, T.; ONA, T.; YOKOI, H.; ISHIDA, Y.; OHTANI, H.; TSUGE, S. Quantitative analysis of detailed lignin monomer composition by pyrolysis-gas chromatography combined with preliminary acetylation of the samples. **Analytical Chemistry**, v. 73, n. 22, p. 5429-5435, 2001.

SOUTO, G. D. B.; CARNEIRO, P. H.; POVINELLI, J. Aceleração da digestão anaeróbia de resíduos sólidos urbanos domésticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: ABES, 2005. p. 65-69.

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

TAUK, S. M. Biodegradação de resíduos orgânicos no solo. **Revista Brasileira de Geociência**, v. 20, p. 299-301, 1990.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1655-1663, 2007.

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.

ZANTA, V. M. **Gestão de resíduos sólidos**. Disponível em:
<<http://cooptec.coop.br/downloads/ambiental/Apostila%20sobre%20aterro%20sanit%20e%20compostagem.doc>>. Acesso em: 05 dez. 2007.

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, p.37, 2001.