

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ASSOCIADO UEL/UEPG/UNICENTRO
DOUTORADO EM QUÍMICA

ROSIMARA ZITTEL

COMPOSTAGEM EM REATORES DE TABACO DE CIGARROS
CONTRABANDEADOS E LODO DE ETE INDUSTRIAL: ESTUDO DA
ESTABILIDADE E MATURIDADE POR MEIO DE PARÂMETROS FÍSICO-
QUÍMICOS, BIOLÓGICOS E ESPECTROSCÓPICOS

PONTA GROSSA
2019

ROSIMARA ZITTEL

COMPOSTAGEM EM REATORES DE TABACO DE CIGARROS
CONTRABANDEADOS E LODO DE ETE INDUSTRIAL: ESTUDO DA
ESTABILIDADE E MATURIDADE POR MEIO DE PARÂMETROS FÍSICO-
QUÍMICOS, BIOLÓGICOS E ESPECTROSCÓPICOS

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Química no
Programa de Pós-Graduação Associado
UEL/UEPG/UNICENTRO em Química da
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de
Campos

PONTA GROSSA

2019

Zittel, Rosimara

Z82

Compostagem em reatores de tabaco de cigarros contrabandeados e lodo de ETE industrial: estudo da estabilidade e maturidade por meio de parâmetros físico-químicos, biológicos e espectroscópicos/ Rosimara Zittel. Ponta Grossa, 2019. 133f.

Tese (Doutorado em Química- Área de Concentração Química Analítica), Universidade Estadual de Londrina - Universidade Estadual de Ponta Grossa - Universidade do Centro Oeste.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos

1. Compostagem - reatores facultativos. 2. Tabaco de cigarros - contrabando. 3. Lodo de ETE industrial. 4. Degradação de nicotina. I. Campos, Sandro Xavier de. II. Universidade Estadual de Londrina. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. IV. Universidade do Centro Oeste. V. T.

CDD: 543

TERMO DE APROVAÇÃO

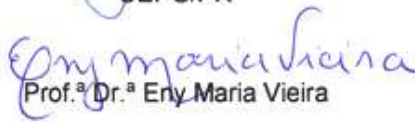
ROSIMARA ZITTEL

“COMPOSTAGEM EM REATORES DE TABACO DE CIGARROS CONTRABANDEADOS E LODO DE ETE INDUSTRIAL: ESTUDO DA ESTABILIDADE E MATURIDADE POR MEIO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS, BIOLÓGICOS E ESPECTROSCÓPICOS”

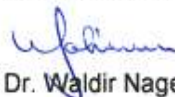
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.



Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos (Orientador)
UEPG/PR



Prof.ª Dr.ª Ery Maria Vieira
USP-São Carlos/SP



Prof. Dr. Waldir Nagel Schirmer
UNICENTRO/PR



Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab
UEPG/PR



Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
UEPG/PR

Ponta Grossa, 22 de março de 2019.

“Dedico essa conquista aos meus queridos pais Ivaldir e Gema e a minha querida irmã Rosangela, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos e que sem o amor incondicional e a presença deles eu não teria vencido essa caminhada. E de forma muito especial e carinhosa dedico a minha maravilhosa mãe, que foi para o céu semanas depois da conclusão desse trabalho”.

Muito obrigada!!!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força para concluir essa jornada e por me presentear com pessoas tão especiais e sem as quais não seria possível conquistar mais essa etapa.

Ao orientador Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos pela orientação, atenção e compreensão ao longo desse trabalho, pelas palavras certas em todos os momentos. Minha sincera admiração e meu respeito ao profissional e ao ser humano. Deixo aqui meu agradecimento especial por acreditar em mim e pela oportunidade de crescimento profissional.

Agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa durante o período de realização do doutorado.

Agradeço à Universidade Estadual de Ponta Grossa por me acolher desde o período de graduação e ao Programa de Pós-Graduação, Doutorado em Química Associado UEL/UEPG/UNICENTRO.

Agradeço ao grupo de Pesquisa Química Analítica Ambiental e Sanitária (QAAS), no qual eu desenvolvi os trabalhos de pesquisa de mestrado e doutorado.

À professora Dra. Luciléia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) pela ajuda e por dividir seus conhecimentos comigo. Aprendi muito e lhe agradeço pela oportunidade de trabalharmos juntas.

Ao professor Ruben Estrada da Universidade Estadual de Ponta Grossa (Departamento de Física), pela colaboração e realização da análise de ressonância magnética nuclear.

Aos técnicos do Complexo de Laboratório Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela realização de análises.

À Delegacia Regional de Ponta Grossa e à Receita Federal do Brasil (Unidade de Ponta Grossa) pelo fornecimento dos cigarros contrabandeados para a realização do projeto.

Agradeço imensamente aos meus pais Ivaldir Zittel e Gema Cimaroski Zittel por me tornarem uma pessoa de caráter humano. Pai e mãe obrigada por me ensinarem valores para toda a vida: humildade, honestidade, persistência, coragem. Obrigada por me ouvirem, me apoiarem sempre nas minhas decisões e etapas, e sempre com muito amor e carinho. A

conclusão deste trabalho só foi possível porque vocês sempre acreditaram em mim. Eu dedico a vocês mais essa conquista.

Agradeço a minha melhor amiga e inseparável irmã gêmea Rosangela, com quem dividi todas as etapas trilhadas e conquistadas. Aprendemos a falar juntas, aprendemos a escrever e a ler juntas; dividimos tantas alegrias e lágrimas. Obrigada pela amizade incondicional, pela motivação, por ouvir as prévias, por cuidar de mim.

Agradeço as minhas amigas especiais Tatiana e Cinthia por estarem ao meu lado no decorrer do doutorado. Pela ajuda em muitos momentos, pela amizade e pelo carinho. Apreendi muito com vocês.

A minha amiga Karine. Nossa amizade nasceu no grupo de pesquisa e se estendeu para a vida. Muitos almoços e amoras nos momentos de descontração.

Ao Cleber, Thiago, Daniele e Angela pelo auxílio em algumas análises e em momentos da pesquisa. Agradeço imensamente pelo companheirismo ao longo desse trabalho. A ajuda de vocês foi muito importante.

A minha prima e grande amiga Fabiany, com quem dividi muitos momentos e conquistas; alguém que me ajudou a escalar os degraus dessa caminhada e me amparou quando tropecei, e sempre com muito carinho e amizade imensa.

Agradeço minha amiga muito especial Monalisa pela amizade e carinho desde o primeiro ano de graduação, pela companhia nos estudos, nos almoços e em todos os momentos. Rimos e comemoramos juntas muitas vezes. Nossa amizade é para a vida toda.

A minha amiga Letícia, que conheci no projeto Pibid. Aquele companheirismo de trabalho se transformou em uma linda e verdadeira amizade que irá perdurar.

Aos meus grandes amigos: Rosane, Luciane, Dirlene, Renate, Carlos Eduardo, os quais sempre torceram por mim. Tenho imenso orgulho de dividir essa conquista com vocês.

Agradeço a um homem muito especial e importante, Wesley, que esteve sempre ao meu lado acreditando que tudo daria certo. Obrigada por tornar essa caminhada mais leve, por cuidar de mim e ficar ansioso comigo muitas vezes. Por me fazer companhia de madrugada. Obrigada por me ouvir sempre e me ensinar que o melhor da vida é poder dividir os nossos dias com alguém que confiamos e alguém nos faz feliz com as coisas simples. Muito obrigada por fazer parte da minha vida e da minha história.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para essa conquista. Muito obrigada.

“Quem caminha sozinho pode até ir mais rápido, mas aquele que vai acompanhado, com certeza vai mais longe”

(Clarisse Lispector)

RESUMO

A compostagem em reatores tem se mostrado uma tecnologia eficiente e de baixo custo para tratar diferentes resíduos sólidos orgânicos. A preocupação a respeito da crescente geração desses resíduos vem despertando interesse em relação à gestão e ao seu reaproveitamento, com o intuito de minimizar os impactos causados quando descartados indevidamente no meio ambiente. Diante dessa problemática, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a estabilidade e a maturidade de compostos de tabaco de cigarros contrabandeados (TCC) e de lodo de Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) industrial, produzidos em processo de compostagem em reatores. A estabilidade dos compostos foi avaliada por resultados de variações de temperatura, pH e umidade; enquanto que a maturidade foi verificada por dados de condutividade elétrica (CE), razão C/N, capacidade de troca catiônica (CTC) e índice de germinação de sementes (IGS). Os compostos finais foram avaliados quanto ao teor de nutrientes, concentração de metais potencialmente tóxicos, porcentagem de remoção de nicotina e patógenos humanos. O aumento da fração de ácidos húmicos foi caracterizado por técnicas espectroscópicas: UV/Vis, FTIR e RMN ^{13}C -CP/MAS. Verificou-se que a compostagem em reatores facultativos foi eficiente no autocontrole da umidade e da aeração, o que contribuiu para maiores exposições de temperaturas termofílicas (acima de 52 °C), resultando na eliminação de microrganismos patogênicos dos três compostos. As baixas razões de C/N iniciais para os reatores R2 e R3 possibilitaram o tratamento de grandes quantidades de resíduos de TCC e lodo de ETE industrial e a diminuição ao longo da compostagem mostrou que os três compostos alcançaram maturidade. O aumento dos índices de IGS e dos valores de CTC, durante o processo de compostagem, conferiu maturidade e alto grau de humificação aos compostos, indicando um aumento de grupos funcionais ionizáveis (carboxilatos, fenólicos e metoxílicos). A diminuição das razões de E_2/E_6 e E_4/E_6 , o aumento de picos e bandas nos espectros de FTIR, característicos de grupos aromáticos e, o aumento da porcentagem dos principais grupos de C aromáticos na análise de RMN ^{13}C -CP/MAS indicaram aumento da fração de ácidos húmicos e de grupos oxigenados ligados a sua estrutura. Os compostos dos reatores R2 e R3 apresentaram uma tendência para maiores proporções de grupos oxigenados e nitrogenados, possivelmente devido à maior composição de tabaco de cigarros contrabandeados e lodo de ETE industrial nas misturas iniciais. Os compostos finais (180 dias de processo) apresentaram teores de (NPK) considerados benéficos para o desenvolvimento de plantas. Ainda, verificou-se que as concentrações de metais potencialmente tóxicos: Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Cd, Pb e Cr estavam abaixo do limite máximo permitido para composto orgânico e, que, os compostos estavam ausentes de microrganismos patogênicos ou abaixo dos limites estabelecidos. A porcentagem de remoção de nicotina de 72; 96,4; 99,6% para os compostos de R1, R2 e R3, respectivamente, indicou a eficiência do processo na degradação dessa substância e formação de materiais ausente de toxicidade. Diante dos resultados, concluiu-se que a compostagem de tabaco de cigarros contrabandeados e lodo de ETE industrial, por meio de reatores facultativos, produziu compostos ausentes de toxicidade, com alto grau de estabilidade, de maturidade e ricos em nutrientes.

Palavras-chave: compostagem, reatores facultativos, tabaco de cigarros contrabandeados, lodo de ETE industrial, degradação de nicotina.

ABSTRACT

The composting in reactors has presented an efficient and low-cost technology to treat different organic solid residue. The preoccupation about the growing generation of these residue has aroused interest in relation to administration and its reuse, with the intention to minimize the effects of impacts when discarded improperly in the environment. Facing this problem, the present research has the objective to assess the stability and maturity of smuggled cigarettes tobacco compound and sludge from WTP industrial produced in composting reactors. The stability of the compounds was evaluated by results of temperature, pH and humidity, while the maturity was verified by data of electrical conductivity (EC), C/N ratio, cation exchange capacity (CEC) and seed germination index (SGI). The final compounds were evaluated for nutrient content, concentration of potentially toxic metals, percentage of nicotine removed and human pathogens. The increase of the humic acid fraction was characterized by spectroscopic techniques: UV/Vis, FTIR and NMR ^{13}C -CP/MAS. It was verified that composting in facultative reactors was efficient in the self-control of humidity and aeration, which contributed to higher exposures of thermophilic temperatures (above 52°C), resulting in the elimination of pathogenic microorganisms from the three compounds. The low initial C/N ratios for the R2 and R3 reactors enabled the treatment of large amounts of SCT residues and industrial WTP sludge and the decrease over the composting showed that the three compounds reached maturity. The increase in SGI and CEC values during the composting process, conferred maturity and high degree of humification to the compounds, indicating an increase in ionizable functional groups (carboxylates, phenolics and methoxylics). The subtraction of the E_2/E_6 and E_4/E_6 ratios, the increase of peaks and bands in the FTIR spectra, the characteristics of aromatic groups and the increase in the percentage of the main groups of aromatic C in the NMR ^{13}C -CP/MAS analysis indicated increased fracture of humic metals and oxygen groups linked to their structure. The compounds of reactors R2 and R3 showed a tendency towards higher proportions of oxygenated and nitrogenated groups, possibly due to the greater tobacco composition of smuggled cigarettes and industrial WTP sludge in the initial mixtures. The final compounds (180 days of process) presented levels of (NPK) considered beneficial for the development of plants. Furthermore, it was found that concentrations of potentially toxic metals: Co, Ni, Cu, Mn, Fe, Cd, Pb and Cr were below the maximum allowed limit for organic compound and that the compounds were absent from pathogenic microorganisms or below the established limits. The percentage of nicotine withdrawal of 72; 96.4; 99.6% for the compounds of R1, R2 and R3, respectively, indicated the efficiency of the process in the degradation of this substance and formation of materials with absent toxicity. In view of the results, the smuggled cigarettes tobacco and sludge from WTP industrial produced in composting, through facultative reactors, produced compounds that are absent of toxicity, with a high degree of stability, maturity and richness in nutrients.

Keywords: composting, facultative reactors, smuggled cigarette tobacco, sludge from WTP industrial, nicotine degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado da produção de lodo em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) de indústrias de processamento de alimentos.....	24
Figura 2 - Estrutura de substâncias húmicas (SH).....	31
Figura 3 - Representação de estrutura húmica prevista como resultado da técnica "Humeomics".....	33
Figura 4 - Modelo de estrutura de ácidos húmicos (AH) proposto por Schulten e Schnitzer (1993).....	34
Figura 5 - Modelo de estrutura de ácidos húmicos (AH) proposto por Stevenson (1994); R: aril ou alquil.....	35
Figura 6 - Modelo de estrutura de ácidos húmicos (AH) proposto por Simpson (2002).....	36
Figura 7 - Modelo de representação real da estrutura de ácidos húmicos (AH) proposto por Leenheer (2007).....	37
Figura 8 - Modelo de estrutura de ácidos fúlvicos (AF) proposto por Buffle et al. (1977).....	38
Figura 9 - Estrutura da molécula de nicotina.....	48
Figura 10 - Vias metabólicas de degradação da nicotina - 1. <i>Pseudomonas</i> sp. HZN6 e <i>P. putida</i> S16; 2. <i>Pseudomonas</i> sp. HF-1; 3. <i>Pseudomonas</i> sp. HF-1 e <i>Pseudomonas</i> sp. Nic22; 4. <i>Pseudomonas</i> sp. HF-1, <i>Pseudomonas</i> sp. Nic22 e CS3; 5. <i>Pseudomonas</i> sp.....	50
Figura 11 - Esquema dos principais processos morfológicos durante a germinação de sementes, crescimento radicular e da planta.....	52
Figura 12 - Tampa de plástico dos reatores facultativos (300 mm de diâmetro e 60 mm de altura) com 120 orifícios de 5 mm.....	61
Figura 13 - Modelo de reator facultativo com tampa e orifícios para entrada de ar e torneira aclopada para coleta do chorume.....	62
Figura 14 - Desenho esquemático dos reatores facultativos (todas as dimensões em milímetros).....	63
Figura 15 - Triturador orgânico utilizado para a trituração de cigarros contrabandeados.....	64
Figura 16 - Etapas de separação do tabaco de cigarros contrabandeados após a sua trituração.....	65

Figura 17 - Esquema de coleta de amostras nas camadas do topo e do fundo da massa para os três reatores facultativos.....	68
Figura 18 - Representação da região de crescimento radicular da semente de agrião.....	73
Figura 19 - Etapas da extração de ácidos húmicos (AH) dos compostos dos três reatores...	
Figura 20 - Variação média do teor de umidade das regiões do topo e do fundo na massa dos três reatores, em períodos quinzenais, até 180 dias de compostagem.....	79
Figura 21 - Variação média da temperatura das regiões do topo e do fundo na massa dos três reatores, nos períodos de 01 a 180 dias de compostagem.....	81
Figura 22 - Variação média de pH das regiões do topo e do fundo da massa dos três reatores, em períodos quinzenais, até 180 dias de compostagem (média± DP; n=2).....	84
Figura 23 - Variação média da condutividade elétrica das regiões do topo e do fundo da massa dos três reatores, em períodos quinzenais, até 180 dias de compostagem (média± DP; n=2).....	87
Figura 24 - Razões de C/N para amostras do composto dos três reatores, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem (média± DP; n=3).....	89
Figura 25 - Evolução da CTC nos compostos de R1, R2 e R3 em 01; 60; 120; 180 dias de compostagem (média ± DP; n=3).....	91
Figura 26 - Resultados da porcentagem de remoção de nicotina no composto final dos três reatores em 180 dias de compostagem (DP ± média; n=3).....	98
Figura 27 - Evolução de índice de germinação de sementes (IGS) para os compostos dos três reatores, em estágios de 01; 30; 60; 90; 120; 150; 180 dias de compostagem.....	100
Figura 28 - Espectros de absorção do UV/Vis de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R1, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.....	104
Figura 29 - Espectros de absorção do UV/Vis de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R2, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.....	105
Figura 30 - Espectros de absorção do UV/Vis de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R3, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.....	105
Figura 31 - Razões de absorbância E ₄ /E ₆ de amostras de ácidos húmicos dos três compostos nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.....	106

Figura 32: Razões de absorbância E_2/E_6 de amostras de ácidos húmicos dos três compostos nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.....	107
Figura 33 - Espectros de absorção de FTIR de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R1, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.....	109
Figura 34 - Espectros de absorção de FTIR de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R2, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias.....	110
Figura 35 - Espectros de absorção de FTIR de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R3, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias.....	110
Figura 36 - Razões entre as absorbâncias: $1652/2930$; $1652/1116$; $1387/1544\text{ cm}^{-1}$ de AH dos compostos de R1, R2 e R3 nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.....	113
Figura 37 - Distribuição relativa (%) do sinal em relação ao deslocamento químico (ppm) nos espectros de RMN ^{13}C -CP/MAS de ácidos húmicos de compostos dos três reatores, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da nicotina.....	49
Tabela 2 - Proporções dos resíduos nas três misturas e características físico-químicas das misturas iniciais.....	66
Tabela 3 - Principais características físico-químicas e composição química dos resíduos.....	78
Tabela 4 - Teor total de nutrientes do composto dos três reatores em amostras de 01 e 180 dias de processo de compostagem.....	93
Tabela 5 - Concentração de metais potencialmente tóxicos dos compostos finais dos três reatores e limites máximos permitidos.....	96
Tabela 6 - Resultados de quantificação dos principais microrganismos patogênicos nos composto final dos três reatores.....	102
Tabela 7 - Principais bandas e picos de absorbância do espectro de FTIR de amostra de AH e suas respectivas atribuições.....	111
Tabela 8 - Sinais de ressonância em espectros de RMN ^{13}C -CP/MAS e atribuições dos principais grupos químicos.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácidos Fúlvicos
AH	Ácidos Húmicos
CE	Condutividade elétrica
CG-FID	Cromatografia gasosa com Detector por Ionização em Chama
CTC	Capacidade de troca catiônica
E ₂ /E ₄	Razão entre as absorbâncias em 250 nm e 465 nm
E ₂ /E ₆	Razão entre as absorbâncias em 250 nm e 665 nm
EPA	Environmental Protection Agency
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FASS	Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MO	Matéria orgânica
PJ	Poda de jardim
RFB	Receita Federal do Brasil
RMN- ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13
RSO	Resíduos Sólidos Orgânicos
SH	Substâncias húmicas
TMCCE	Test Methods for the Examination of Composts and Composting
TCC	Tabaco de cigarros contrabandeados
USDA	Department of Agriculture American
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV/Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	PRODUÇÃO E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS DA CULTURA E DO PROCESSAMENTO DE TABACO	20
3.2	PRODUÇÃO E APREENSÃO DE CIGARROS FALSIFICADOS E CONTRABANDEADOS	21
3.3	PRODUÇÃO, DESTINAÇÃO E PROPRIEDADES DO RESÍDUO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)	23
3.4	CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM	26
3.5	CARACTERÍSTICAS E VANTAGENS DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM EM REATORES	27
3.6	ESTRUTURA, PROPRIEDADES QUÍMICAS E FUNÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS (SH)	30
3.6.1	Características Químicas dos Ácidos Húmicos (AH)	33
3.6.2	Características Químicas dos Ácidos Fúlvicos (AF)	37
3.7	PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE E DA MATURIDADE DOS COMPOSTOS	39
3.7.1	Parâmetros Físico-Químicos Utilizados para Avaliação dos Compostos	40
3.7.1.1	Teor de umidade dos compostos	40
3.7.1.2	Temperatura dos compostos	41
3.7.1.3	pH dos compostos	42
3.7.1.4	Condutividade elétrica (CE) dos compostos	43
3.7.1.5	Razão carbono/nitrogênio (C/N) dos compostos	44
3.7.1.6	Capacidade de troca catiônica (CTC) dos compostos	45
3.7.1.7	Teor de nutrientes dos compostos	46
3.7.1.8	Concentração de metais potencialmente tóxicos dos compostos	47
3.7.1.9	Degradação da nicotina presente no tabaco de cigarros contrabandeados	48

3.7.2	Parâmetros Biológicos Utilizados para Avaliação dos Compostos.....	52
3.7.2.1	Índice de germinação de sementes (IGS) dos compostos.....	52
3.7.2.2	Microrganismos patogênicos dos compostos.....	53
3.7.3	Parâmetros Espectroscópicos Utilizados para Avaliação dos Compostos.....	55
3.7.3.1	Caracterização espectroscópica de ácidos húmicos (AH) dos compostos.....	55
3.7.3.2	Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV/Vis) dos compostos.....	56
3.7.3.3	Espectroscopia de infravermelho (FTIR) dos compostos.....	57
3.7.3.4	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido (RMN ¹³ C-CP/MAS) dos compostos.....	58
4	MATERIAIS E METODOLOGIAS.....	61
4.1	ESTRUTURAÇÃO E MONTAGEM DOS REATORES FACULTATIVOS.....	61
4.2	RESÍDUOS UTILIZADOS NOS REATORES FACULTATIVOS.....	63
4.3	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS E MONTAGEM DOS EXPERIMENTOS.....	64
4.4	PONTOS DE COLETA NOS REATORES E AMOSTRAGEM DOS COMPOSTOS..	67
4.5	PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	68
4.5.1	Teor de Umidade dos Substratos e dos Compostos.....	68
4.5.2	Medição da Temperatura dos Compostos.....	69
4.5.3	pH dos Substratos e dos Compostos.....	69
4.5.4	Condutividade Elétrica (CE) dos Substratos e dos Compostos.....	69
4.5.5	Análise Elementar de C e N e Razão Carbono/Nitrogênio (C/N) dos Substratos e dos Compostos.....	70
4.5.6	Capacidade de Troca Catiônica (CTC) dos Compostos.....	70
4.5.7	Teor de Nutrientes dos Substratos e dos Compostos.....	71
4.5.8	Concentração de Metais Potencialmente Tóxicos dos Substratos e dos Compostos..	71
4.5.9	Porcentagem de Remoção de Nicotina dos Compostos.....	72
4.6	PARÂMETROS BIOLÓGICOS UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	73
4.6.1	Índice de Germinação de Sementes (IGS) dos Compostos.....	73
4.6.2	Quantificação de Microrganismos Patogênicos dos Compostos.....	74
4.7	PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS.....	75

4.7.1	Extração de Ácidos Húmicos (AH) dos Compostos.....	75
4.7.2	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV/Vis) dos Compostos.....	76
4.7.3	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos Compostos.....	76
4.7.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 em Estado Sólido (RMN ¹³ C-CP/MAS) dos Compostos.....	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
5.1	RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS COMPOSTOS.....	78
5.1.1	Caracterização Físico-Química dos Resíduos.....	78
5.1.2	Resultados do Teor de Umidade dos Compostos.....	79
5.1.3	Resultados da Variação da Temperatura dos Compostos.....	81
5.1.4	Resultados do pH dos Compostos.....	84
5.1.5	Resultados da Condutividade Elétrica (CE) dos Compostos.....	86
5.1.6	Resultados da Razão Carbono/Nitrogênio (C/N) dos Compostos.....	88
5.1.7	Resultados de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) dos Compostos.....	90
5.1.8	Resultados de Teor de Nutrientes dos Compostos.....	93
5.1.9	Resultados de Concentração de Metais Potencialmente Tóxicos dos Compostos.....	95
5.1.10	Resultados de Porcentagem de Remoção de Nicotina dos Compostos.....	97
5.2	RESULTADOS BIOLÓGICOS DOS COMPOSTOS.....	100
5.2.1	Resultados de Índice de Germinação de Sementes (IGS) dos Compostos.....	100
5.2.2	Resultados de Quantificação de Microrganismos Patogênicos dos Compostos.....	102
5.3	RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS DOS COMPOSTOS.....	104
5.3.1	Resultados de Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV/Vis) e Razões E ₂ /E ₆ ; E ₄ /E ₆ dos Compostos.....	104
5.3.2	Resultados de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos Compostos.....	109
5.3.3	Resultados de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 no Estado Sólido (RMN ¹³ C – CP/MAS) dos Compostos.....	115
5.4	CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS FINAIS.....	118
6	CONCLUSÕES.....	120
	REFERÊNCIAS.....	122

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a destinação de resíduos sólidos urbanos e industriais tem atingido patamares cada vez maiores na sociedade, visto que mundialmente é gerado 1,3 bilhão de toneladas desses resíduos. Uma grande parcela orgânica desses materiais pode ser reutilizada após processo de tratamento adequado. Nas últimas décadas, a elevada fração de resíduos sólidos orgânicos (RSO) gerada pelas atividades humanas e industriais vem despertando uma percepção em relação a sua disposição inadequada no meio ambiente, exigindo uma gestão que minimize esses impactos (CESARO et al., 2015; CAMPOS et al., 2017).

A disposição final desses resíduos representa uma grande problemática de âmbito mundial e há uma demanda significativa por tecnologias que sejam eficientes e que contribuam para o tratamento e aproveitamento desses substratos. Em vista disso, sua utilização como matéria-prima em processo de compostagem representa uma alternativa segura para o meio ambiente e economicamente viável, pois possibilita o seu tratamento e o uso do composto em solos e culturas (CAMPOS et al., 2017; KOMINKO et al., 2017).

Neste contexto, dentre os resíduos sólidos orgânicos que vêm se tornando passivos ambientais, devido à presença de substâncias tóxicas em sua composição e ao elevado volume produzido em escala mundial, podem-se destacar os cigarros ilegais que são apreendidos pelas atividades de contrabando e o lodo que é gerado nas Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) de indústrias de processamento de alimentos (AWASTHI et al., 2016; MALAMIS et al., 2016; CAMPOS et al., 2017).

Nos últimos anos, a compostagem em reatores tem se mostrado uma tecnologia eficiente e promissora para o tratamento adequado de diversos RSO, quando comparada com processos convencionais, como pilhas e processo de biodigestão (MALAMIS et al., 2016; CAMPOS et al., 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

A degradação microbiológica tem sido utilizada para a gestão de diferentes RSO, pois acarreta a eliminação de patógenos, devido à eficiência de altas temperaturas na fase termofílica e, promove a formação de compostos com propriedades de substâncias húmicas e ricos em nutrientes tais como: fósforo (P), nitrogênio (N) e demais macro e micronutrientes, o que afeta a atividade microbiana no solo e o suprimento nutricional para as plantas (GUTTIÉREZ et al., 2017; GONZÁLES et al., 2019).

O monitoramento do processo de compostagem pode ser realizado por um conjunto de parâmetros físicos, químicos e biológicos e técnicas espectroscópicas, os quais são importantes para avaliar a evolução da estabilidade, da maturidade e da formação de substâncias húmicas, além de fornecer resultados a respeito dos níveis nutricionais de macro e micronutrientes, de toxicidade e de carga patogênica.

Quando aplicado ao solo, esse composto aumenta as frações de carbono lábeis, que exerce a função de catalisador para os microrganismos, melhorando as propriedades químicas, físicas e biológicas do solo e suas interações com as plantas (ZHOU et al., 2014; MALAMIS et al., 2016; WANG et al., 2016; KHALID et al., 2018). Além disso, afeta a complexação de metais tóxicos, a capacidade de troca de cátions e a captação de nutrientes, tais como: nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) (SPACCINI; PICCOLO, 2009; ANTILÉN et al., 2014).

Diante disso, a compostagem em reatores se apresenta como uma alternativa viável para o destino de grandes quantidades de diferentes RSO, como tabaco de cigarros contrabandeados e lodo de ETE industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a estabilidade e a maturidade de compostos produzidos a partir de resíduos de tabaco de cigarros contrabandeados e lodo de Estação de Tratamento de Esgoto industrial em compostagem de reatores facultativos, utilizando parâmetros físico-químicos, biológicos e espectroscópicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a estabilidade dos compostos quanto à variação de parâmetros de temperatura, umidade e pH.
- Estudar a maturidade dos compostos em relação à variação da razão C/N, condutividade elétrica (CE), capacidade de troca catiônica (CTC) durante o processo de compostagem.
- Analisar a maturidade e humificação dos compostos quanto ao aumento do índice de germinação de sementes (IGS) durante o processo de compostagem.
- Verificar a eficiência do processo de compostagem de reatores para a remoção de nicotina nos compostos.
- Relacionar o teor inicial de nutrientes (Mg^{+2} , Ca^{+2} , K^{+1} , N, P), a razão N/P e o teor de NPK com a maturidade dos compostos finais.
- Analisar os compostos finais em relação à concentração de metais potencialmente tóxicos (Ni, Co, Cd, Cr, Pb, Cu, Mn e Fe) e presença de microrganismos patogênicos.
- Caracterizar os ácidos húmicos (AH) extraídos dos compostos em diferentes estágios por meio de técnicas espectroscópicas: Ultravioleta-Visível (UV/Vis), Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 (RMN ^{13}C - CP/MAS).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRODUÇÃO E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS DA CULTURA E DO PROCESSAMENTO DE TABACO

O tabaco é cultivado em grandes quantidades principalmente em países como: Brasil, China, Cuba, Índia e Estados Unidos, totalizando uma produção cerca de 6,7 milhões de toneladas/ano. A totalidade ou parte da folha de tabaco geralmente é utilizada como matéria-prima para confecção de cigarros, charutos e tabaco de mascar (GURUSSAMY; NATARAJAN, 2013; RAMAN et al., 2013).

Durante os processos de cultivo de tabaco e processamento na indústria de cigarros são geradas grandes quantidades de resíduos sólidos, tais como: pó, caules, folhas, rejeitos de cigarros, além de efluentes. Esses resíduos apresentam alta toxicidade devido à presença de nicotina, representando em torno de 95% da composição total das folhas de tabaco. Além disso, devido a sua alta solubilidade em água, torna-se uma problemática o destino desses resíduos e seu impacto no meio ambiente (RUAN et al., 2005; SAI THEP et al., 2009; BRISKI et al., 2012; COSIC et al., 2012; SILVA et al., 2016).

Geralmente, esses resíduos são descartados no solo, sem armazenamento e processamento adequados, sendo cerca de 30% descartados em aterros sanitários ou incinerados (ZHU et al., 2010; BRISKI et al., 2012; COSIC et al., 2012; ZHAO et al., 2017).

O impacto desses resíduos tóxicos gerados no processamento de tabaco inclui consequências de contaminação ao meio ambiente e riscos à saúde humana, quando descartados diretamente no solo sem nenhum tratamento, devido à alta solubilidade da nicotina em água e à alta concentração de metais potencialmente tóxicos (ZI et al., 2013; LIU et al., 2015; SHA et al., 2015; KRUPEZ et al., 2018; PAN et al., 2018;).

Embora apresente toxicidade, o tabaco é um resíduo orgânico, que pode ser tratado e transformado em composto de interesse agrícola (CHATURVEDI et al., 2008; SZWED; BOHACZ, 2014). Algumas pesquisas demonstraram que os resíduos de tabaco originados nas fábricas de cigarros (pó, folhas, caules, etc.) podem ser compostados por meio da compostagem em pilhas ou reatores (BRISKI et al., 2012; KOPCIC et al., 2014).

Devido ao teor de nitrogênio (N), carbono (C), potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca) e fósforo (P) disponível, os resíduos de tabaco se caracterizam como um componente importante no processo de compostagem, conferindo potencial utilização do composto no solo

(CHATURVEDI et al., 2008; KOPIC et al., 2014; SZWED; BOHACZ, 2014; ZHAO et al., 2017).

Considerando o estudo de uso do tabaco na Turquia, sem ser tratado por processo de compostagem, Okur et al. (2008) investigaram a combinação de resíduos de tabaco oriundos do processamento da fabricação de cigarros com resíduo de esterco bovino, em diferentes proporções e em cultura de alface. Os autores observaram que, a utilização da composição de 100% de tabaco e da mistura de 75% de tabaco e 25% de esterco, contribuíram para melhorar a matéria orgânica nutricional do solo e aumentar a atividade da biomassa microbiana. Entretanto, os autores não mencionaram a respeito do efeito do uso direto do resíduo na toxicidade dos vegetais produzidos.

Similarmente aos resíduos de plantas de tabaco e rejeitos de fábricas de cigarros, o tabaco processado para produção de cigarros falsificados, pode ser tratado em processo de compostagem de reatores (CAMPOS et al., 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

3.2 PRODUÇÃO E APREENSÃO DE CIGARROS FALSIFICADOS E CONTRABANDEADOS

Na China, os cigarros falsificados são produzidos a partir do tabaco com diferentes níveis de qualidade, podendo ser acrescentados no processo de fabricação sobras de folhas e caules podres de tabaco, pontas de cigarros e serragem, o que torna necessário o uso de substâncias tóxicas no processamento, como o enxofre e carbamida, visando melhorar o aspecto desse produto (SHEN et al., 2010).

As fábricas clandestinas, além de realizarem a produção paralela de cigarros, sem controle de produção e cuidados sanitários, falsificam marcas nacionais e paraguaias e selos fiscais, além de utilizarem trabalho escravo para realizar a operação (FNCP, 2018).

Devido à falta de qualidade dessas fábricas, os cigarros contrabandeados podem ser ainda mais prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, visto que esses cigarros são processados com excesso de substâncias tóxicas como a amônia e a nicotina, além de apresentarem maior concentração de metais tóxicos e agentes de contaminação biológica (colônias de ácaros e fungos) (SHEN et al., 2010; SILVA et al., 2014, 2016; FNCP, 2018).

Estima-se que aproximadamente 48,3 bilhões de cigarros falsificados e contrabandeados foram apreendidos e consumidos em 2016 em vários países, representando em torno de 31 mil toneladas de tabaco (OLAF, 2017). Na União Européia foram apreendidos

11 bilhões de unidades em 2016 e o consumo de origem ilícita foi estimado em 8,7% do consumo total em 2017, representando 44,7 bilhões de cigarros (OLAF, 2017; EUROPEAN COMMISSION, 2018; KPMG, 2018).

No Brasil, os cigarros originados do Paraguai correspondem acima de 50% de todos os cigarros consumidos e mais de 90% do mercado ilegal. De dez marcas mais vendidas em território nacional, quatro são fabricadas no Paraguai (FNCP, 2018).

Diante disso, a apreensão de unidades de cigarros ilegais totalizou 44, 4 bilhões em 2017, que representa 28 mil toneladas de tabaco. Esse volume alcançou 58 bilhões de unidades e 36 mil toneladas de tabaco em 2018 (BRF, 2017; FNCP, 2018).

Considerando a baixa qualidade na sua fabricação, Silva et al. (2016) verificaram que os cigarros ilegais apresentaram resultados de parâmetros físicos e químicos (umidade, cinzas, sujidades e pH) com níveis acima dos permitidos para produção desse material.

Atualmente, a principal forma de tratamento para o tabaco de cigarros contrabandeados no Brasil é a incineração. Tal destino utiliza uma grande quantidade de energia e ainda pode liberar parte desses componentes poluentes, como dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, dioxinas, etc., caso não sejam controladas as emissões geradas durante a queima desse resíduo (NOVOTNY; SLAUGHTER, 2014; ELDRIGDE et al., 2015; SILVA et al., 2016; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

De forma semelhante aos resíduos de tabaco, o destino direto de cigarros em solo pode provocar contaminação do meio e de seres vivos, em vista dos altos teores de metais potencialmente tóxicos e de nicotina presentes no tabaco processado. A falta de controle durante a cultura de tabaco e nas etapas de fabricação de cigarros ilegais intensifica os níveis de toxicidade (SHEN et al., 2010; SILVA et al., 2016; FNCP, 2018).

Em estudo sobre a presença de metais no tabaco industrializado no Brasil, Silva et al. (2014) investigaram 18 marcas de cigarros contrabandeados. Os metais analisados: Cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn), ferro (Fe), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobalto (Co), prata (Ag), níquel (Ni) e cádmio (Cd) apresentaram concentrações superiores a estudos encontrados na literatura sobre tabaco de cigarros legalizados. Os autores sugeriram que os altos teores desses metais poderiam estar associados ao excesso de uso de fertilizantes e às etapas de processamento.

Diante desses dados, o volume de cigarros falsificados e apreendidos vem se tornando um passivo ambiental, devido as suas propriedades tóxicas, o que implica na necessidade de

um tratamento que possibilite seu uso seguro em solos ou culturas. Outro resíduo, que vem despertando interesse de tratamento, devido ao grande volume gerado e ao seu efeito de contaminação no meio ambiente, é o lodo de esgoto.

3.3 PRODUÇÃO, DESTINAÇÃO E PROPRIEDADES DO RESÍDUO DE LODO DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE)

O lodo de Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) é um dos resíduos extensivamente produzidos no mundo, como consequência do aumento da urbanização e da industrialização (KOMINKO et al., 2017; WANG et al., 2017).

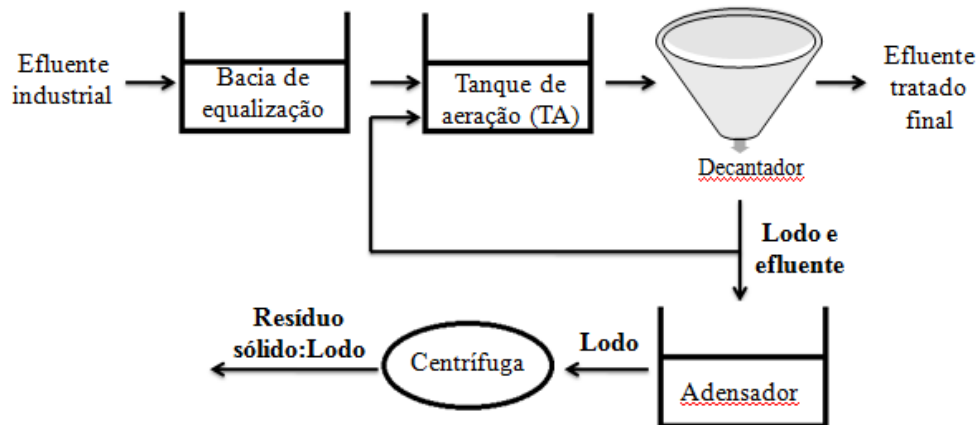
Nesse sentido, os processos de produção industrial de alimentos envolvem elevado consumo de água e geração de efluentes de alto teor de matéria orgânica (DIONG et al., 2007; AWASTHI et al., 2016; MALAMIS et al., 2016; VILLAR et al., 2016).

O processo biológico é o mais utilizado para o tratamento de efluentes urbanos e industriais. Entretanto, esse processo gera o lodo de esgoto, que é um material residual semi-sólido, subproduto inevitável, resultante da sedimentação do sólido suspenso durante os processos de tratamento de efluentes, sendo produzido em processo biológico pela ação de bactérias e outros microrganismos (ARTHURSON, 2008; VILLAR et al., 2016; KOMINKO et al., 2017; LAMASTRA et al., 2018).

Dois tipos principais de lodo de ETE podem ser produzidos: o lodo primário, resultante da captura de sólidos orgânicos suspensos através da sedimentação gravitacional e, o lodo secundário que é produzido pela atividade de microrganismos que consomem matéria orgânica (LAMASTRA et al., 2018).

As principais etapas que compõem o sistema de tratamento de efluentes de indústrias de processamento de alimentos estão representadas de forma simplificada na Figura 1.

Figura 1 - Esquema simplificado da produção de lodo em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) de indústrias de processamento de alimentos.



Fonte: O autor.

A Figura 1 apresenta as etapas de produção de resíduo de lodo de esgoto, proveniente de processamentos industriais de alimentos: o efluente é direcionado a um tanque de equalização (homogeneização) e seguem para o flotador ou tanque de aeração (separação de líquidos e sólidos). Após os processos físicos e químicos, o efluente segue para o tratamento biológico (sistema de microrganismos heterogêneos específicos e aeróbios), no qual ocorre a geração do lodo de esgoto (decantador). Este resíduo-semi-sólido segue para adensadores (concentração do lodo) e centrifugação (retirada da água) (VILLAR et al., 2016; LAMASTRA et al., 2018).

A taxa atual global de produção de lodo de ETE sanitário e industrial é cerca de 45 milhões de toneladas/ano em massa seca. Na Austrália, a produção anual média alcança 3 milhões de toneladas/ano, enquanto que nos países europeus essas indústrias geraram em 2015 em torno de 21 milhões de toneladas/ano de matéria orgânica (VILLAR et al., 2016; WANG et al., 2017).

Na China, o lodo de esgoto produzido a partir de estações de tratamento de efluentes residuais e industriais, totalizou 30 milhões de toneladas/ano, atingindo 3 milhões de toneladas/ano provenientes das indústrias de processamento de alimentos (MENG et al., 2017; WANG et al., 2017; LAMASTRA et al., 2018).

As principais formas de descarte são a incineração e o aterro sanitário ou a aplicação diretamente no solo. Entretanto, nas últimas décadas, o gerenciamento desse resíduo por meio da técnica de compostagem é o processo biológico que vem sendo utilizado para o seu

tratamento em diversos países (KOMINKO et al., 2017; LAMASTRA et al., 2018; GONZÁLES et al., 2019).

O lodo de ETE industrial, originado dos resíduos de processamento de alimentos, pode ser utilizado como fonte de matéria orgânica e de nutrientes para as plantas, devido à presença de microrganismos e de elementos químicos, como o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K) na sua composição, possibilitando seu uso para fins agrícolas para beneficiar as condições físicas, químicas e biológicas do solo (ARTHURSON, 2008; KOMINKO et al., 2017; LAMASTRA et al., 2018; GONZÁLES et al., 2019).

Entretanto, somente uma pequena parcela de nitrogênio e fósforo orgânico está na forma que pode ser assimilado pelas plantas. A compostagem promove o processo de mineralização dos resíduos e esses nutrientes são convertidos na sua forma disponível (CÁCERES et al., 2017; KOMINKO et al., 2017; LAMASTRA et al., 2018).

O descarte desse resíduo diretamente no solo, sem uma forma de tratamento adequada, representa um risco potencial ao meio ambiente e à saúde humana, em vista do alto teor de contaminantes orgânicos, de propriedades de bioacumulação de metais tóxicos, de presença de microrganismos patogênicos e de emissões de gases de efeito estufa, produzidas pela decomposição anaeróbia de compostos orgânicos altamente nitrogenados (ALVARENGA et al., 2015; NAFEZ et al., 2015; AWASTHI et al., 2016; WANG et al., 2017).

Além disso, a mobilidade ou a lixiviação desses contaminantes em solos agrícolas os tornam disponíveis para a absorção de plantas, inibição do seu crescimento e acarreta efeitos negativos para o metabolismo de microrganismos (ALVARENGA et al., 2015; NAFEZ et al., 2015; GUTTIEREZ et al., 2017; LI et al., 2017).

Diante disso, e considerando suas características nutricionais, esse resíduo deve ser submetido a um tratamento de estabilização e higienização antes de seu uso, e o processo de compostagem tem sido proposto como uma tecnologia promissora (AMIR et al., 2010; AWASTHI et al., 2016; MENG et al., 2016; ZHANG et al., 2018).

O lodo é um resíduo orgânico que exerce uma função importante no processo de compostagem, pois é rico em diferentes grupos de microrganismos e é uma fonte de matéria orgânica prontamente disponível, o que acelera o consumo desses nutrientes. Isso implica em processos exotérmicos, como resultado do crescimento da biomassa microbiana e intensa degradação de resíduos, que gera calor e consequente elevação da temperatura na fase termofílica (AWASTHI et al., 2016; MENG et al., 2016).

3.4 CARACTERÍSTICAS DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM

A compostagem é um processo de decomposição biológica que converte matéria orgânica em produtos ricos em nutrientes estabilizados por meio do crescimento e da atividade microbiana, e que podem ser usados para o enriquecimento e nutrição do solo (ZHAO et al., 2016; MALAKAHMAD et al., 2017).

A complexidade do processo de compostagem é determinada pelas interações entre os mecanismos biológicos, químicos e físicos que ocorrem em uma matriz de composto de alta heterogeneidade (ZHAO et al., 2016; KHALID et al., 2018).

O processo aeróbio utiliza oxigênio em condições controladas para decompor biologicamente os resíduos sólidos. A decomposição ocorre em três fases: mesofílica, termofílica e maturação, que são caracterizadas por uma sucessão diversificada de populações microbianas dominantes em ambientes específicos e em condições favoráveis, tais como: pH, umidade, aeração e teor de nutrientes (ZHAO et al., 2016; KHALID et al., 2018; GONZÁLES et al., 2019).

A fase inicial se caracteriza por ação de microrganismos mesofílicos (<40 °C). Posteriormente, a fase termofílica é identificada por temperaturas elevadas (40-65 °C) e pelo processo de amonificação, o que resulta na liberação de amônia e proteínas solúveis, devido à intensa degradação da matéria orgânica como fonte de nutrientes para os microrganismos, enquanto as reações de nitrificação e a formação de composto humificado predominam no período de maturação, em temperaturas mesofílicas (ZHAO et al., 2016; CÁCERES et al., 2017; AZIM et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

A compostagem permite a transformação de substratos residuais (resíduos domésticos, resíduos agrícolas e agroindustriais, lodo de ETE industrial, resíduos da colheita de tabaco e da produção de cigarros, etc.) em um composto estabilizado (KOPCIC et al., 2014; MALAMIS et al., 2016; CUNHA et al., 2018; ZHANG et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Tabaco de cigarros contrabandeados (TCC) e lodo de ETE industrial são substratos importantes no processo de degradação microbiana, devido ao alto teor de nitrogênio, fósforo e macro e micronutrientes na sua composição, o que favorece o processo de compostagem (CHATURVEDI et al., 2008; SATHI et al., 2009; SZWED; BOHACZ, 2014; AWASTHI et al., 2017).

A eficiência da compostagem é dependente de agentes estruturantes (serragem, poda de jardim, folhas, etc.), que tem em sua composição alto teor de carbono, o que favorece a

absorção de água e o controle da volatilização da amônia, como resultado da decomposição de compostos nitrogenados (proteínas e aminoácidos). Além disso, esses substratos fornecem suporte estrutural e porosidade à mistura para a difusão uniforme de oxigênio (AWASTHI et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Dentre as tecnologias de compostagem, os sistemas de reatores facultativos estão sendo muito utilizados para o tratamento de diferentes RSO, devido a otimização do processo e controle de parâmetros, quando comparados a sistemas abertos.

3.5 CARACTERÍSTICAS E VANTAGENS DO PROCESSO DE COMPOSTAGEM EM REATORES

Nos últimos anos, pesquisas estão sendo desenvolvidas para o tratamento de diferentes resíduos orgânicos, e dentre as técnicas de degradação microbiológica, o processo de compostagem em reatores facultativos tem se mostrado eficaz quando comparada a sistemas aeróbios abertos ou sistemas anaeróbios (biodigestão) (CAMPOS et al., 2014; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Estudos recentes demonstraram que a compostagem em reatores é considerada uma tecnologia simples, de alta eficiência, de baixo custo para o tratamento de RSO e que apresenta vantagens em relação aos processos tradicionais de sistemas de leiras ou pilhas (CÁCERES et al., 2017; JEONG et al., 2017; KIM et al., 2017).

Além de produzir composto final maturado e ausente de toxicidade, não necessitando de revolvimento da mistura e de fornecimento de oxigênio mecânico, este processo microbiológico em reatores facultativos proporciona controle de parâmetros físico-químicos, tais como: entrada de ar, temperatura, umidade, emissões de odores e lixiviado, e pode ser utilizada em diferentes estações climáticas e menor espaço físico (CAMPOS et al., 2014, 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Dessa forma, a compostagem em reatores se apresenta como uma alternativa viável para o tratamento de diferentes resíduos orgânicos, acarretando benefícios ambientais e econômicos e permitindo a transformação da matéria orgânica em composto estável e humificado, ausente de compostos fitotóxicos e de patógenos. Além disso, podem contribuir para o controle de emissões de gases de efeito estufa quando comparados à digestão anaeróbica ou à incineração (USEPA, 2016; CAMPOS et al., 2017; GUTTIÉREZ et al., 2017; ZITTEL et al., 2018).

Ainda, a compostagem em reatores facultativos possibilita o crescimento de diferentes grupos de microrganismos e a intensificação do mutualismo entre as espécies, devido à existência de regiões do topo e fundo da massa, proporcionando grandes vantagens ao processo como degradação de substâncias tóxicas (KOPCIC et al., 2014; CAMPOS et al., 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Esse estudo sobre a associação de ambientes aeróbio e anaeróbio em processos de reatores facultativos tem sido realizado pelo grupo Química Analítica Ambiental e Sanitária (QAAS) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Essas pesquisas foram desenvolvidas em reatores domésticos, com capacidade de 250 L de volume, tendo sido proposta a utilização de diferentes resíduos sólidos orgânicos, dentre os quais foi tratado o tabaco de cigarros contrabandeados, combinados com cepilho e resíduos alimentares (CAMPOS et al., 2014, 2017; ZITTEL et al., 2018).

Considerando que o processo de nitrificação produz compostos nas formas que podem ser utilizadas pelas plantas, o processo minimiza as perdas de NH_3 e contribui para a conservação do nitrogênio no sistema. As condições controladas de trocas gasosas nos reatores facultativos podem criar um ambiente favorável e eficiente para otimizar a transformação de compostos amoníacos em nitrogênio inorgânico (AWASTHI et al., 2016; MENG et al., 2016; CÁCERES et al., 2017).

Dessa forma, a aeração passiva na parte superior dos reatores facultativos, além de melhorar os resultados do processo, reduz custos de aeração mecânica. O oxigênio circula pelas camadas devido à porosidade da massa, que é devido ao efeito dos agentes de volume acrescentados à mistura inicial. Além disso, a interação física e microbiológica das camadas do fundo e do topo evita os maus odores causados pelos processos anaeróbios (CAMPOS et al., 2014, 2017; ZITTEL et al., 2018).

Em vista disso, a compostagem em reatores facultativos reduz as perdas excessivas de amônia (NH_3) (CAMPOS et al., 2017; ZITTEL et al., 2018), e a combinação de resíduos de TCC e de lodo de ETE, em condições de aeração, pH e temperatura favoráveis, pode contribuir para a intensificação do processo de nitrificação, resultando na formação de grupos inorgânicos nitrogenados ligados às estruturas húmicas estáveis (MENG et al., 2016; CÁCERES et al., 2017; ZITTEL et al., 2018).

Os sistemas abertos de compostagem apresentam desvantagens devido à elevada alcalinidade que alguns compostos apresentam na sua composição, como por exemplo, lodo

de ETE e tabaco, gerando alta emissão de amônia devido à atividade microbiana na fase termofílica (AWASTHI et al., 2016; CÁCERES et al., 2017).

A técnica de compostagem em reatores facultativos permite o maior controle de temperatura, resultando em períodos mais longos da fase termofílica. Essa técnica também contribui de forma mais significativa para a formação e a conservação do nitrogênio, o que pode contribuir para a redução do tempo necessário para a produção de composto maturado e aumento da segurança sanitária, visto que, além da temperatura, parâmetros como a umidade e a entrada de ar são controlados eficientemente (CAMPOS et al., 2017; GUTTIÉREZ et al., 2017; MALAKAHMAD et al., 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Considerando que o processo microbiano em reatores pode tratar diferentes RSO, Zhang et al. (2018) estudaram a compostagem de sete experimentos com diferentes proporções de resíduos alimentares e talos de milho (agente estruturante), misturados a lodo de ETE sanitário (proporção fixa de 15% na mistura). Os reatores cilíndricos tinham capacidade de 60 L, com estruturas constituídas de duas camadas de aço inoxidável para minimizar as perdas de calor, sendo o ar injetado mecanicamente no sistema. Os autores verificaram que a utilização de maior quantidade de resíduos alimentares prolongou o período termofílico e aumentou o grau de humificação, entretanto quando adicionado acima 55% na mistura, exigiu maior tempo de processo de compostagem.

Jeong et al. (2017) pesquisaram o efeito do processo de compostagem em reatores no tratamento de esterco bovino. Os experimentos foram realizados em triplicatas, totalizando duas combinações de esterco bovino e serragem. As misturas foram compostadas por período de 42 dias, em reatores verticais e cilíndricos de volume de 100 L (escala laboratorial), feitos de aço inoxidável e isolados com poliuretano nas paredes externas para minimizar as perdas de calor. A aeração foi mantida com injeção mecânica de ar. A partir dos resultados de índice de germinação de sementes e relação da concentração de amônia e de nitrato, os autores demonstraram que os compostos produzidos apresentaram características de maturidade e ausência de fitotoxicidade, considerando que não existem muitos estudos sobre compostagem de esterco de animais em reatores.

Em estudo recente sobre compostagem em reatores facultativos, Zittel et al. (2018) investigaram a eficiência do processo na degradação do tabaco de cigarros contrabandeados, misturados a resíduos orgânicos domésticos, serragem e lascas de madeira, totalizando quatro combinações desses resíduos. Os reatores cilíndricos e verticais, com capacidade de 240 L,

foram confeccionados de liga metálica, tampa plástica com orifícios para entrada passiva de ar e trocas gasosas e torneira na parte inferior para coleta do lixiviado. Os autores verificaram que a fase termofílica resultou em maior tempo de exposição, o que contribuiu para a eliminação de microrganismos patogênicos. Além disso, as condições de autocontrole de umidade, temperatura e entrada de ar em toda a massa, bem como as variações dos valores de pH, possibilitaram o crescimento de diferentes classes microbianas nas três regiões monitoradas (topo, meio e fundo da massa), otimizando o processo de degradação e consequente formação de composto estabilizado e ausente de toxicidade.

Nos últimos anos, o Grupo de Pesquisa Química Analítica Ambiental e Sanitária (QAAS) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, estudou o tratamento de diferentes resíduos sólidos orgânicos em sistema de reatores facultativos (CAMPOS et al., 2014, 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018). Haja vista a importância dessas pesquisas, este trabalho apresenta um estudo inédito sobre a estabilidade e a maturidade dos compostos produzidos a partir de resíduos de tabaco de cigarros contrabandeados e de lodo de ETE industrial por meio do processo de compostagem em reatores facultativos.

3.6 ESTRUTURA, PROPRIEDADES QUÍMICAS E FUNÇÕES DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS (SH)

Nas últimas décadas, uma atenção importante foi voltada ao estudo da formação de substâncias húmicas (SH) durante o processo de compostagem, devido à sua contribuição para a melhoria das propriedades químicas e físicas do solo, bem como para a estimulação do crescimento das plantas (ZHANG; SUN, 2016; ZHAO et al., 2016).

Portanto, a transformação da matéria orgânica tem sido estudada por meio do monitoramento das mudanças estruturais relacionadas à formação de substâncias húmicas (WANG et al., 2014; ZHAO et al., 2016).

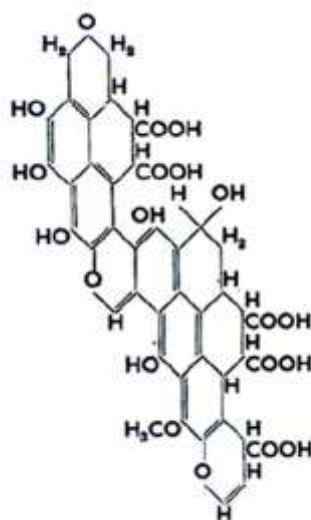
As SH são descritas como substâncias orgânicas quimicamente complexas e altamente heterogêneas, compreendendo grandes macromoléculas aromáticas com grupo funcionais oxidados na sua estrutura (BALDOTTO et al., 2014; CALVO et al., 2014; WANG et al., 2014).

As substâncias húmicas apresentam propriedades de colóides e são caracterizadas pela capacidade de absorção, na formação de complexos e em processos de óxido-redução. Sua estrutura é composta por diferentes grupos funcionais: carboxílicos, fenólicos, álcoois,

quinonas, aminas e amidas. Essas substâncias, ainda contêm grandes proporções de radicais livres estáveis, os quais podem reagir com diversos ambientes bióticos e com compostos abióticos (SUTTON; SPOSITO, 2005; PAUL et al., 2006).

Vários estudos foram realizados a fim de se propor uma estrutura representativa das substâncias húmicas. Diante disso, Stevenson (1994) propôs uma estrutura que representa as substâncias húmicas (Figura 2). Embora não exista uma estrutura definitiva, os estudos já comprovaram a composição elementar e os grupos funcionais oxigenados presentes.

Figura 2 - Estrutura de substâncias húmicas (SH).



Fonte: Stevenson (1994).

A complexidade estrutural das SH está relacionada à presença de grupos funcionais orgânicos que desempenham diferentes funções de nutrição às plantas e, melhoria das propriedades químicas e físicas do solo, tais como: armazenamento de carbono orgânico, retenção de água, capacidade de troca catiônica, disponibilização de nutrientes, redução da mineralização de compostos lábeis, aumento do efeito tampão e do crescimento microbiano (SPACCINI; PICCOLO, 2009; CALVO et al., 2014; ALVARENGA et al., 2017).

Grupos carboxílicos, fenólicos, álcoois e aminos são majoritários nas SH e a predominância desses grupos caracteriza sua acidez total. Estes grupos carregados negativamente podem reagir com compostos orgânicos contendo em sua composição íons

positivos como NH_4^+ e íons metálicos, tais como: Mg, K, Ca, Fe, etc., por meio de troca catiônica (YAMAMOTO et al., 2010; BALDOTTO et al., 2014).

Uma das mais importantes propriedades das substâncias húmicas é a sua capacidade de interagir com os íons metálicos, tanto nutrientes quanto tóxicos, para formar complexos organometálicos e quelatos de diferentes estabilidades e características estruturais, controlando sua disponibilidade no ambiente (YAMAMOTO et al., 2010; BALDOTTO et al., 2014; NAFEZ et al., 2015).

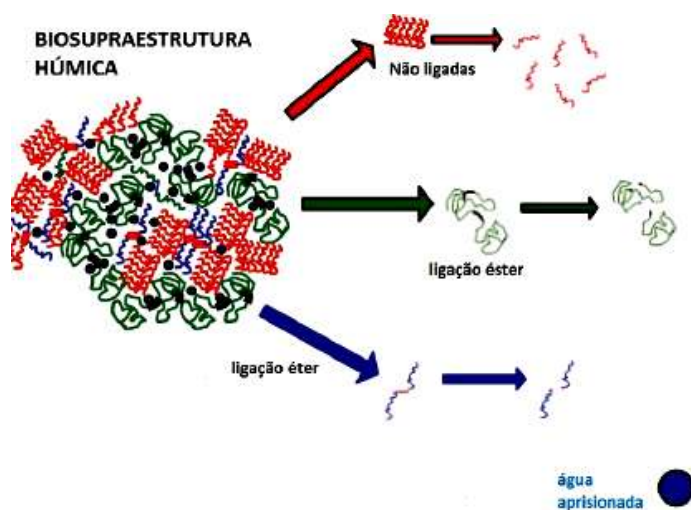
As estruturas moleculares e conformacionais dos compostos húmicos são consideradas macromoléculas entrelaçadas aleatoriamente ou polímeros levemente ramificados que podem formar um emaranhado ou uma conformação estendida, de acordo com as propriedades das amostras estudadas (STEVENSON, 1994).

Alguns estudos mostraram que, em pH básico e baixa interação iônica, as SH se comportam como macromoléculas lineares estendidas, enquanto que, níveis baixos de pH e aumento da interação iônica, leva à formação de estruturas entrelaçadas e esféricas (STEVENSON, 1994).

Segundo estudos realizados por Piccolo (2004), as substâncias húmicas podem ser definidas como estruturas supramoleculares, constituídas por moléculas heterogêneas e de baixa massa molecular e, que permanecem associadas por ligações hidrogênio e interações hidrofóbicas, as quais podem ser interrompidas na presença de ácidos orgânicos.

Estudos recentes propuseram uma representação para as substâncias húmicas como superestruturas e de fórmula $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{N}_4$, sendo presentes em sua estrutura anéis triazol, fragmentações de ésteres e ligações C-N alquil-aril. Além disso, a hidrofobicidade e a carga iônica dessas moléculas são essências para a estabilização das superestruturas dos materiais orgânicos (NEBBIOSO; PICCOLO, 2015). A estrutura proposta por Nebbioso e Piccolo (2015) é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Representação de estrutura húmica prevista como resultado da técnica "Humeomics".



Fonte: Nebbiosi e Piccolo (2015).

As substâncias húmicas são divididas em três frações: ácidos húmicos (AH); ácidos fúlvicos (AF) e a humina (H) que é a fração insolúvel. O fracionamento químico das SH é baseado nas características de solubilidade ácido-alcalino, em diferentes níveis de pH (STEVENSON, 1994; TAHIRI et al., 2016).

3.6.1 Características Químicas dos Ácidos Húmicos (AH)

A separação analítica pode ser feita por meio da ionização de extratos alcalinos, que permite solubilizar AH e AF. Os ácidos húmicos são solúveis em meio álcali, entretanto insolúveis em meio ácido; os ácidos fúlvicos são solúveis em meio álcali e em meio ácido, enquanto que a fração da humina é insolúvel em ambos os meios (RIGOBELLO et al., 2017).

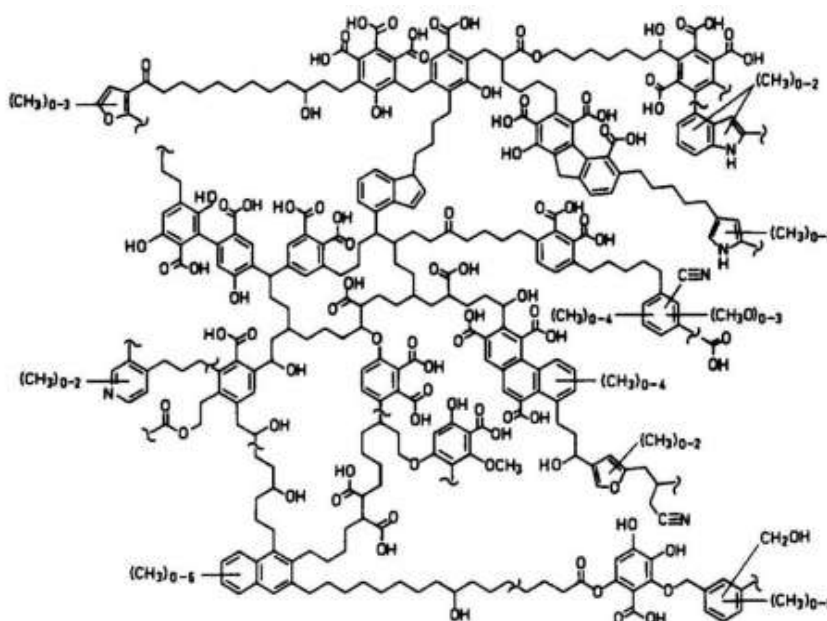
A etapa de acidificação promove a precipitação apenas de AH, pois essa fração apresenta caráter menos polar que a fração de AF. A humina é a fração insolúvel, remanescente da extração de AH e AF (RIGOBELLO et al., 2017).

A fração de ácidos húmicos corresponde a parte coloidal de substâncias húmicas, que se apresenta insolúvel em condições ácidas ($\text{pH} < 2$), o que implica que elas podem ser encontradas em sistemas aquosos. Além disso, se comportam como ácido fraco e representam a principal fração extraível de substâncias húmicas de amostras de solo (PICCOLO, 2004).

Sua estrutura é composta predominantemente por grupos alifáticos e aromáticos, representando, 35% e 65% da sua composição, respectivamente, o que confere propriedades ativas na superfície e, que permite estabelecer interações hidrofóbicas. As propriedades hidrofílicas são mantidas pela presença de grupos fenólicos e carboxílicos (PICCOLO, 2004; ADANI; SPAGNOL, 2008; SALATI et al., 2011).

Os avanços obtidos nas técnicas de espectroscopia possibilitaram avaliar o grau de aromaticidade dessas substâncias, constatando que os grupos alifáticos apresentavam porções maiores se comparados às estruturas aromáticas. Dessa forma, estudos realizados por Schulten e Schnitzer (1993), propuseram um modelo macromolecular para a estrutura de AH (Figura 4), representando alto teor de grupos alifáticos (SCHULTEN; SCHNITZER, 1993; NOVOTNY; MARTIN-NETO, 2008).

Figura 4 - Modelo de estrutura de ácidos húmicos (AH) proposto por Schulten e Schnitzer (1993).



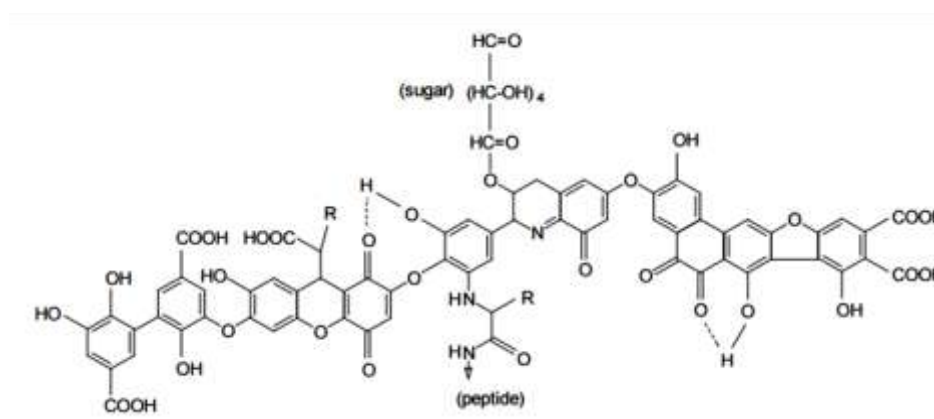
Fonte: Schulten; Schnitzer (1993).

Esses agregados de AH, apresentados na Figura 4, são mantidos por ligações hidrogênio e por interações hidrofóbicas, e que, além de contribuir para uma forte estruturação dessas substâncias, interfere no aumento da massa molecular (BALDOTTO et al., 2014).

Os ácidos húmicos (AH) são compostos formados por estruturas moleculares policondensadas e, em solo tem a função de tamponamento devido à dissociação dos grupos funcionais ácidos (AMIR et al., 2010; BALDOTTO et al., 2014).

Em 1994, Stevenson propôs um modelo de AH, sugerindo que a composição da estrutura era composta por maiores porções de núcleos aromáticos de éteres, quinonas, alcoóis e ácidos carboxílicos, possibilitando diversas reações de oxidação (Figura 5) (STEVENSON, 1994; PICCOLO, 2004).

Figura 5 - Modelo de estrutura de ácidos húmicos (AH) proposto por Stevenson (1994); R: aril ou alquil.



Fonte: Stevenson (1994).

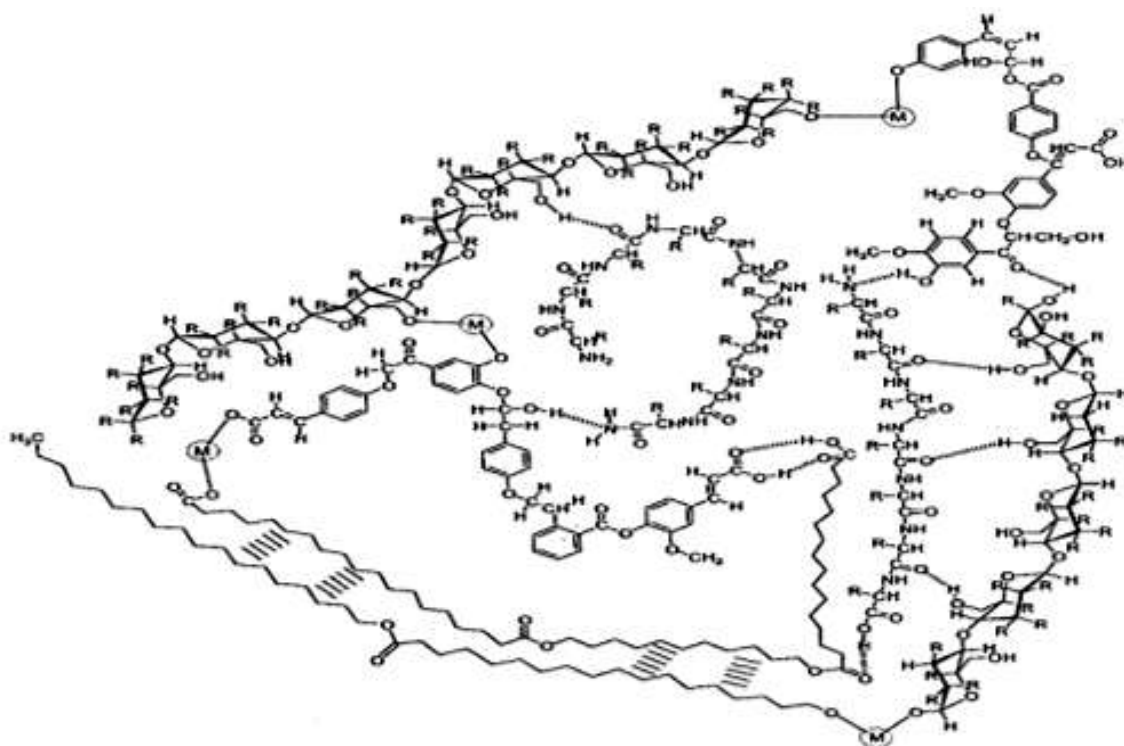
Devido a sua massa molecular mais elevada e baixo conteúdo de grupos funcionais ácidos, os agregados de AH são menos solúveis, móveis e biodisponíveis, sendo mais estáveis no ambiente em relação à fração de AF (STEVENSON, 1994; BALDOTTO et al., 2014) (Figura 5).

Os AH são considerados a fração mais predominante das SH e, também, a mais complexa e estável, com formação de alto grau de compostos aromáticos. Os AH apresentam maior massa molecular e contém menos grupos funcionais oxigenados que os AF (ZHOU et al., 2014; LI et al., 2017).

Entretanto, tem se estudado que esta fração tem afinidade elevada por cátions, tais como: Ca^{+2} , Cu^{+2} e Fe^{+2} , o que desempenha papel importante no grupo de substâncias essenciais para o crescimento da planta, retenção de água e transferência de micronutrientes no solo (YAMAMOTO et al., 2010; OUAQOUDI et al., 2015).

O modelo mais recente baseado em estudos e resultados de RMN ^{13}C , que explica a natureza complexa das estruturas de ácidos húmicos e a interação com elementos metálicos, é proposto por Simpson et al. (2002). O modelo de estrutura de AH é representado na Figura 6.

Figura 6 - Modelo de estrutura de ácidos húmicos (AH) proposto por Simpson (2002).



Fonte: Simpson et al. (2002).

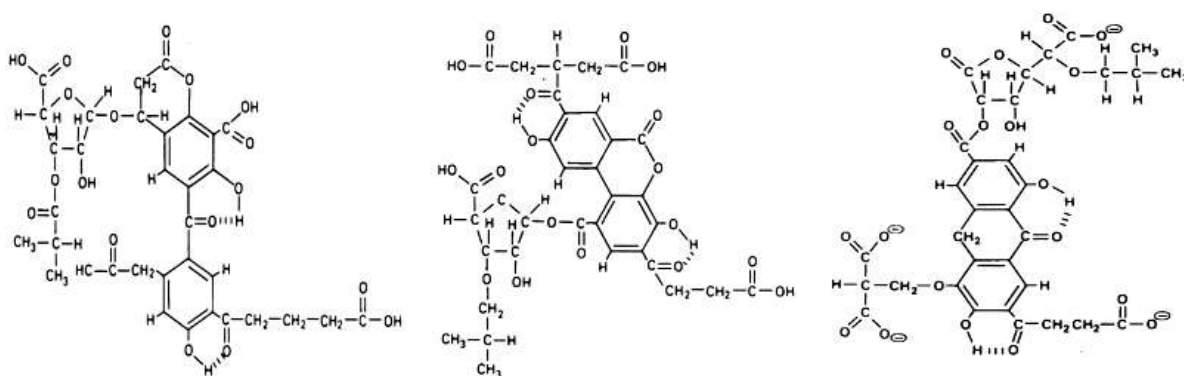
As propriedades dos ácidos húmicos interferem diretamente no metabolismo vegetal em diferentes etapas do desenvolvimento fisiológico. Em pesquisas recentes, os efeitos mais relatados da fração de AH estão relacionados significativamente com o sistema radicular e com a formação e crescimento de raízes laterais (CANELLAS et al., 2008; BALDOTTO et al., 2014; TAHIRI et al., 2016; KHALID et al., 2018).

Esses fatores aumentam a massa radicular e a área de superfície das raízes, contribuindo para maior absorção de água e de nutrientes, além de alterar a química e a dinâmica microbiana na região radicular, por estimularem a exsudação de ácidos orgânicos e de açúcares pelas raízes. Essas alterações interferem nas interações solo-microorganismos-planta, principalmente associadas à disponibilidade, acumulação e à assimilação de nutrientes (CANELLAS et al., 2008; BALDOTTO et al., 2014; KHALID et al., 2018).

Os AH podem conter quantidades significativas de nutrientes de grupos nitrogenados, de acordo com as características do composto de origem (Figura 7), podendo ser usados como suporte nutricional para culturas (CANELLAS et al., 2008). Além disso, quando aplicado ao solo, o composto humificado pode promover a imobilização desses nutrientes e incremento de compostos inorgânicos, que representam a forma disponível às plantas (CÁCERES et al., 2017; GUTTIÉREZ et al., 2017).

Recentemente, Leenheer (2007) desenvolveu um modelo para tentar representar uma estrutura real supramolecular. Este modelo está ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Modelo de representação real da estrutura de ácidos húmicos (AH) proposto por Leenheer (2007).



Fonte: Leenheer (2007).

A Figura 7 representa estruturas de ácidos húmicos constituídos por anéis aromáticos e grupos alifáticos oxigenados, sendo a região periférica com alta reatividade, possibilitando interações com cátions (LEENHEER, 2007). Outra fração importante na composição das substâncias húmicas são os ácidos fúlvicos (AF).

3.6.2 Características Químicas dos Ácidos Fúlvicos (AF)

Os ácidos fúlvicos representam a fração solúvel em água em todas as condições de pH e, permanecem em solução quando os ácidos húmicos são removidos por acidificação. Apresentam propriedades coloidais, o que aumenta a sua disponibilidade para as plantas. Além disso, são considerados agentes quelantes minerais, conferindo-lhes características essenciais para a qualidade do solo (PICCOLO, 2004; SALATI et al., 2011).

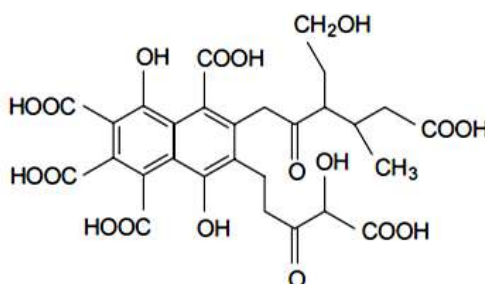
Os altos teores de oxigênio na forma de carboxila (-COOH) e hidroxila (-OH), além dos grupos cetônico e carbonil, tornam os AF muito ativos quimicamente e aumentam sua solubilidade em água. Enquanto que as cadeias alifáticas e grupos aromáticos caracterizam a natureza anfifílica, uma vez que apresenta a capacidade de interagir com compostos hidrofóbicos e hidrofílicos (STEVENSON, 1994; PICCOLO, 2004).

O maior teor de oxigênio na sua estrutura é atribuído ao fato de serem ricos em grupos funcionais ácidos, como ácido carboxílico, fenólicos e cetônicos e, seu teor em grupos aromáticos e alifáticos é menor que na estrutura de AH (PICCOLO, 2004).

Essa característica explica a solubilidade dos AF em qualquer faixa de pH e a insolubilidade dos ácidos húmicos (sendo mais alifáticos e aromáticos e mais pobres em grupos carboxílicos e fenólicos) em pH baixo, pois o processo de protonação de seus grupos carboxílicos torna-os altamente hidrofóbicos (PICCOLO, 2004).

Alguns estudos demonstraram que a fração de AF apresenta baixa massa molecular e maior mobilidade. Considerando a estrutura proposta por Buffle et al. (1977) (Figura 8), a sua acidez total mais elevada, comparada aos ácidos húmicos, está relacionada ao maior teor de grupamentos carboxílicos e fenólicos (AMIR et al., 2010; BALDOTTO et al., 2014; CALVO et al., 2014).

Figura 8 - Modelo de estrutura de ácidos fúlvicos (AF) proposto por Buffle et al. (1977).



Fonte: Buffle et al. (1977).

Ao longo do período de compostagem, a degradação microbiana reduz o teor de AF e o carbono orgânico solúvel do composto. Em paralelo, o incremento de estruturas de AH com massa molecular crescente e características aromáticas, é indicativo de composto maturado. (BALDOTTO et al., 2014; CALVO et al., 2014; WANG et al., 2014).

As características estruturais específicas de AH e de AF variam de acordo com a fonte de materiais orgânicos de origem e do processo de formação (CALVO et al., 2014; KHALID et al., 2018).

A natureza heterogênea complexa das SH apresenta característica anfifílica, sendo constituída por sítios hidrofílicos e hidrofóbicos. Os grupos hidrofílicos nas estruturas AH e FA estão na região periférica da estrutura, incluindo os grupos oxigenados predominantes: carboxílicos e fenólicos, que contribuem para sua carga superficial e reatividade. As cadeias alifáticas e os anéis aromáticos conferem atividades hidrofóbicas dos AH (BALDOTTO et al., 2014; CALVO et al., 2014).

O composto orgânico humificado afeta as mudanças biológicas e químicas que ocorrem no solo e nas plantas e, as frações de AF e de AH afetam essas interações, entretanto, a predominância de AH com características hidrofóbica-hidrofílicas e alta estabilidade, favorece a retenção de nutrientes e a troca de cátions e ânions (CANELLAS et al., 2008; BALDOTTO et al., 2014).

3.7 PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE E DA MATURIDADE DOS COMPOSTOS

A estabilidade está diretamente relacionada com a taxa de decomposição da matéria orgânica por ação de bactérias e fungos, bem como a mineralização do composto, resultando na redução de massa e de microrganismos patogênicos. Além disso, está associada aos estágios de temperatura. A aproximação da temperatura do composto à temperatura ambiente é um indicativo do equilíbrio microbiológico. Os parâmetros físico-químicos de umidade, temperatura e pH são indicativos de estabilidade do composto (BERNAL et al., 2009; OUAQOUDI et al., 2015; CAMPOS et al., 2017).

A maturidade é um indicador do grau de humificação por meio de mudanças na estrutura química e é um parâmetro associado ao efeito do crescimento de raízes e plantas, considerando o composto humificado um suprimento de nutrientes (ALBRECHT et al., 2011; OUAQOUDI et al., 2015; ZHAO et al., 2016; LUO et al., 2018).

Diferentes parâmetros e métodos têm sido propostos como índices de maturidade do composto. Dentre estes, são utilizadas análises químicas: condutividade elétrica (CE), relação C/N, capacidade de troca catiônica (CTC), análise biológica: índice de germinação de sementes (IGS); análises espectroscópicas: Ultravioleta-Visível (UV/Vis), Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C) (AMIR et al., 2010; ALBRECHT et al., 2011; OUAQOUDI et al., 2015).

Para garantir o uso em solos ou em culturas, o composto orgânico necessita adequar-se a critérios de qualidade estabelecidos, os quais podem ser avaliados quanto aos parâmetros de: quantidade de microrganismos patogênicos, substâncias tóxicas, teor de nutrientes e concentração de metais potencialmente tóxicos (CESARO et al., 2015; KOMINKO et al., 2017; LAMASTRA et al., 2018).

As regulamentações devem fornecer, para cada classe de contaminantes, concentrações-limite, capazes de assegurar que o risco associado ao uso do composto para fins agrícolas seja aceitável tanto para o meio ambiente, quanto para a saúde humana (CESARO et al., 2015; KOMINKO et al., 2017; LAMASTRA et al., 2018).

3.7.1 Parâmetros Físico-Químicos Utilizados para Avaliação dos Compostos

3.7.1.1 Teor de umidade dos compostos

A umidade é um parâmetro essencial de estabilidade no processo de compostagem e está relacionado intimamente às reações biológicas dos grupos microbianos, pois a água é utilizada para o transporte de nutrientes e elementos energéticos por meio da membrana celular (NAYAK; KALAMDHAD, 2015; AZIM et al., 2018).

Segundo diversos estudos, a umidade excessiva reduz o espaço de ar na massa e, assim, causa a limitação de oxigênio. Portanto, a umidade ideal da mistura no início da compostagem é de fundamental importância para o desenvolvimento correto do processo (CAMPOS et al., 2014, 2017; AZIM et al., 2018; CUNHA et al., 2018).

O teor de umidade ideal entre 40 e 65% caracteriza a existência de um espaço poroso entre as partículas para ocorrer um fluxo de ar, que é necessário para a máxima intensidade das atividades metabólicas dos microrganismos em diferentes estágios do processo (NAYAK; KALAMDHAD, 2015; AZIM et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Considerando as variações que esse fator causa durante o processo de compostagem, Nayak e Kalamdhad (2015) ressaltaram a importância de adicionar agentes estruturantes aos resíduos com alto teor de umidade como o lodo de ETE sanitário, pois garantiram a distribuição do oxigênio e melhoraram a capacidade de retenção de água. Esse resultado foi demonstrado pela diminuição de teores iniciais de 68,74; 64,93; 68,10 % para teores de 48,80; 47,18; 55,16 % nos compostos estabilizados.

Em relação ao oxigênio fornecido passivamente em sistemas de reatores facultativos, Zittel et al. (2018) afirmaram que o controle da umidade foi otimizado, devido a minimização de perdas de vapor de água, resultando em teores na faixa de 50 a 60 % durante o processo.

3.7.1.2 Temperatura dos compostos

A temperatura é um dos principais fatores que influencia na compostagem e na sua composição final, associada a outros parâmetros fundamentais, tais como: razão C/N, circulação de oxigênio, pH, teor de umidade, tamanho de partículas, porosidade e humificação (ZHAO et al., 2016; AZIM et al., 2018).

Altas temperaturas são consideradas uma condição necessária para o saneamento do composto, uma vez que influencia na taxa de muitos processos biológicos do processo de compostagem e desempenha um papel seletivo na evolução e sucessão da comunidade microbiana (PANDEY et al., 2016; ZHAO et al., 2016).

O fluxo de calor com diferentes faixas é um indicador de compostagem bem sucedida (AZIM et al., 2018). No início do processo, os microrganismos mesofílicos são predominantes. Este estágio de temperatura moderada (20 - 40 °C) envolve a decomposição de compostos prontamente degradáveis, constituintes dos resíduos. As atividades metabólicas e o crescimento desses organismos levam à evolução do calor e a um rápido aumento da temperatura (PANDEY et al., 2016; ONWOSI et al., 2017; AZIM et al., 2018).

Em vista disso, esse aumento de temperatura faz com que os mesofílicos sejam sucedidos pelos microrganismos termofílicos, originando a fase de aquecimento (40 - 65°C), na qual a alta temperatura permite que essas populações degradem os polissacarídeos, proteínas e gorduras. Além disso, os patógenos e as larvas de sementes de ervas daninhas são destruídos pelo calor metabólico gerado (PANDEY et al., 2016; AZIM et al., 2018; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Os mesofílicos tornam-se predominantes no estágio final do processo, que envolve resfriamento e maturação da massa até o composto atingir a temperatura ambiente, caracterizando estabilidade dos compostos (ONWOSI et al., 2017; AZIM et al., 2018; ZITTEL et al., 2018). Este estágio é importante para a redução da temperatura a níveis que permitam o desenvolvimento de fungos das classes de eumicetes e actinomicetos, que

representam os principais decompositores de polímeros de cadeia longa (celulose e lignina) (AZIM et al., 2018).

Considerando que a faixa de temperatura de 50 - 60 °C em 5 dias é suficiente para a higienização do composto, Meng et al. (2016) mostraram que as temperaturas máximas alcançadas em três experimentos de compostagem de lodo de ETE sanitário e sacarose, em sistemas de reatores, foram de 54,2; 52,9 e 52,4 °C, em período de 5 dias, o que foi eficaz para eliminação de patógenos.

Em estudo de compostagem em reatores com tabaco de cigarros contrabandeados, resíduos de alimentos domésticos e serragem, Cunha et al. (2018) verificaram que as temperaturas termofílicas alcançaram médias acima de 40 °C e média de picos entre 54 °C e 60 °C (topo e na base das misturas) em período de 50 dias, e que ao final do processo os compostos não apresentaram microrganismos patogênicos.

3.7.1.3 pH dos compostos

O pH é um parâmetro importante no processo de compostagem, pois afeta as reações biológica e físico-químicas. Além disso, a alcalinização da matéria orgânica pode dificultar a sobrevivência de microrganismos sensíveis ao pH, contribuindo para o saneamento (NAFEZ et al., 2015; MENG et al., 2016).

Os resultados de pH podem sofrer poucas ou significativas variações durante o processo, dependendo da composição da mistura inicial e das características dos resíduos. A faixa de pH pode variar entre 5,0 à 9,0, sendo os valores de pH próximos da neutralidade considerados eficientes para o crescimento de muitos grupos de microorganismos (ZHANG; SUN, 2016; ZITTEL et al., 2018).

As mudanças de pH, ao longo do processo de compostagem, podem ser explicadas por três etapas: Fase I (alcalinização): caracterizada pelo aumento do pH, devido à hidrólise de proteínas e à transformação do nitrogênio orgânico em amônia, por ação bacteriana; Fase II (estabilização): a razão C/N tende a diminuir e uma parte da amônia perdida pela volatilização (especialmente com pH > 8) é fonte de nitrogênio para os microrganismos na síntese de novos compostos húmicos; Fase III (maturação): faixa próxima ao pH neutro. Esta estabilidade é devida às reações lentas de grupos de fungos e à influência da formação de composto humificado (AZIM et al., 2018).

A proliferação de diferentes grupos de bactérias precisam de intervalos de pH entre 6,0 e 7,5, enquanto os fungos, que são predominantes no estágio mesofílico de maturação, apresentam maior tolerância de pH próximo a 8,0 e a espécie dos actinomicetos entre 5,0 - 9,0 (KOPCIC et al., 2014; AZIM et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

O pH é um parâmetro que pode estar associado à temperatura, atribuído possivelmente à existência de diferentes populações microbianas, as quais possibilitam inúmeras combinações entre faixas de pH e de temperatura (ONWOSI et al., 2017).

Zhang e Sun (2016) mostraram que uma faixa de pH entre 7,0 e 9,5 durante a compostagem de poda de jardim e cepilho é considerada favorável para a atividade de diferentes grupos microbianos, responsáveis pela decomposição dos substratos e, afirmaram que os compostos finais com pH entre 7,5 e 8,5 podem contribuir para as reações biológicas e químicas no solo.

De acordo com estudo realizado por Meng et al. (2016), em quatro experimentos de compostagem em reatores, de diferentes proporções de lodo de ETE sanitário e sacarose, os picos de pH (8,31; 5,64; 8,53; 8,69) ocorreram na fase termofílica e diminuíram até a neutralidade ao final do processo, alcançando medições entre 7,8 e 8,0, o que implicou na estabilidade da matéria orgânica.

3.7.1.4 Condutividade elétrica (CE) dos compostos

Os dados de condutividade elétrica (CE) refletem o grau de salinidade do composto orgânico e seu possível efeito de fitotoxicidade no crescimento da planta, uma vez que quanto maior a CE, maior a concentração de sais na amostra. Dessa forma, esse parâmetro pode ser utilizado para avaliar a maturidade do composto, além de atuar como indicativo de toxicidade, pois elevados níveis de CE podem inibir a germinação de sementes (JIANG et al., 2015; ZHANG; SUN, 2016; KHALID et al., 2018).

O excesso de sais prejudica a germinação e acarreta a diminuição do enraizamento e desenvolvimento das plantas, uma vez que maior concentração de sais requer mais energia das plantas para absorção de água e nutrientes, o que interfere em importantes processos metabólicos (VARMA et al., 2015; YUAN et al., 2016; KHALID et al., 2018).

O limite máximo determinado para esse parâmetro pode ter faixas variáveis. Segundo estudo realizado por Zhang; Sun (2016), em compostagem de poda de jardim e cepilho,

resultados abaixo de $4,0 \text{ mS cm}^{-1}$ foram estabelecidos como limite para aplicação segura de composto, obtendo níveis abaixo de $2,0 \text{ mS cm}^{-1}$ nos materiais finais.

As variações moderadas dos índices de CE durante a compostagem pode estar relacionada com a proporção dos substratos, como demonstrado por Varma et al. (2015), que estudaram quatro combinações de quantidades fixas de resíduos de vegetais, esterco de gado, serragem e folhas secas misturados com diferentes proporções de lodo de ETE sanitário e, verificaram que os valores finais de $2,5\text{-}5,2 \text{ mS cm}^{-1}$ nos compostos indicaram salinidade dentro do limite proposto ($1,0\text{-}12 \text{ mS cm}^{-1}$).

3.7.1.5 Razão carbono/nitrogênio (C/N) dos compostos

A relação carbono/nitrogênio (C/N) é um importante parâmetro utilizado para avaliar o nível de maturidade de substâncias orgânicas e seus efeitos no crescimento microbiológico, visto que a atividade microbiana depende do nitrogênio para síntese de proteínas e do carbono como fonte de energia para seu metabolismo (NAYAK; KALAMDHADA, 2015).

Dessa forma, a razão C/N deve ser determinada no início do processo, em amostras das misturas dos resíduos para promover o equilíbrio de nutrientes, e também no decorrer da compostagem a fim de avaliar a qualidade do composto.

De acordo com diversos pesquisadores, a relação C/N inicial pode ser variável e é dependente das proporções iniciais de resíduos e do teor de carbono do agente estruturante, sendo mais comumente utilizadas razões entre a faixa de $15/1\text{ - }30/1$, entretanto razões mais baixas ($14/1\text{ - }20/1$) foram consideradas favoráveis para a compostagem realizada em reatores (KOPCIC et al., 2014; ZHANG et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Em pesquisas recentes de tratamento de RSO em reatores, Awasthi et al. (2016) e Jeong et al. (2017) demonstraram que índices abaixo de 20 são considerados indicativos de composto maturado, enquanto que razões abaixo de 15 foram resultados encontrados em pesquisa realizada por Kopcic et al. (2014).

Em estudo realizado com processo de compostagem em reatores facultativos, Zittel et al. (2018) demonstraram que diferentes combinações de resíduos orgânicos domésticos (ROD), tabaco de cigarros contrabandeados (TCC) e serragem, de razões iniciais entre $17\text{-}20$ foram suficientes para o metabolismo dos microrganismos, além de possibilitar o tratamento

de maiores quantidades de resíduos de ROD e TCC. Os autores concluíram que as razões finais entre 8-13 indicaram parâmetro de composto maturado.

Considerando diferentes proporções de lodo de esgoto sanitário, talos de milho e resíduo orgânico doméstico, Zhang et al. (2018) verificaram que as misturas iniciais de compostagem em reatores apresentaram razões entre 14-25 e, atingiram índices entre 12-18 no estágio final, indicando alto grau de maturidade.

3.7.1.6 Capacidade de troca catiônica (CTC) dos compostos

A capacidade de troca catiônica (CTC) representa a quantidade total de cátions adsorvidos na superfície do composto orgânico em condições permutáveis (Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} , H^{+}). A CTC é considerada um parâmetro muito importante em relação ao fornecimento de nutrientes às plantas e na fertilidade do solo, pois reflete a capacidade total de retenção de cátions como fonte disponível às plantas (BALDOTTO et al., 2014).

Na região periférica das estruturas dos compostos orgânicos se encontram as cargas negativas, formadas pelos grupos funcionais carboxílicos ($-\text{COOH}$), fenólicos e alcoóis ($-\text{OH}$) e metoxílicos ($-\text{OCH}_3$), e que são responsáveis pela retenção dos cátions (BERNAL et al., 2009; ANTILÉN et al., 2014; BALDOTTO et al., 2014).

O aumento da CTC acarreta o aumento do poder tampão, pois os íons hidrogênio pouco dissociados atuam no tamponamento de substâncias alcalinas presentes no solo, enquanto que um baixo grau de dissociação dos íons Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^{+} em solo e retidos no composto orgânico agem como tampão em decorrência à alterações provocadas por certas substâncias (BALDOTTO et al., 2014; AZIM et al., 2018).

Os compostos húmicos têm alta capacidade de adsorver íons carregados positivamente, que são facilmente trocados por outros cátions nos mesmos locais de adsorção. Esta propriedade tende a aumentar durante a compostagem, à medida que os materiais orgânicos são humificados e grupos funcionais carboxílicos e fenólicos são formados na estrutura das substâncias húmicas (BERNAL et al., 2009; BALDOTTO et al., 2014; AZIM et al., 2018).

Em relação ao limite máximo para esse parâmetro de maturidade não há um padrão determinado. Esse fator é dependente dos substratos, da disponibilidade de compostos oxigenados, da temperatura, etc. (BERNAL et al., 2009).

Zhang e Sun (2016) verificaram que a combinação de 35% de resíduos de jardim e 15% de lascas de madeira resultou no aumento significativo da CTC ao longo do processo e que essas proporções favoreceram as temperaturas termofílicas, a velocidade de decomposição e humificação dos materiais, o que aumentou os grupos funcionais fenólicos e carboxílicos. Os autores demonstraram que os níveis de CTC nos compostos maturados foram entre 400 e 1800 mmol Kg⁻¹.

Do ponto de vista agrícola, Antilén et al. (2014) verificaram que os solos com alta CTC tendem a ser mais férteis, pois a probabilidade de perdas de nutrientes por lixiviação é baixa, o que contribui para seu maior armazenamento e capacidade de fornecimento às culturas.

3.7.1.7 Teor de nutrientes dos compostos

Os nutrientes (Na, K, Mg, Ca) nas suas formas iônicas regulam o pH do solo e são essenciais para o crescimento das plantas e de bactérias no solo, além de afetar a disponibilidade de nutrientes no solo (MANOHARA et al., 2017; BOZYM; SIEMIATKOWSKI, 2018).

O composto produzido a partir da compostagem em reatores pode proporcionar efeitos benéficos ao solo, devido ao equilíbrio de conteúdo de nutrientes disponíveis para as plantas: fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), razão N/P e teor de NPK, além de micronutrientes, melhorando as propriedades químicas e físicas do solo e aumentando o teor de matéria orgânica. A concentração de macronutrientes são parâmetros importantes para determinar a qualidade do composto final (CHATURVEDI et al., 2008; AWASTHI et al., 2017; KOMINKO et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

KOMINKO et al. (2017) demonstraram que apesar de um conteúdo relativamente alto de nutrientes no lodo de esgoto, a concentração de macronutrientes não é suficiente para atender às necessidades das culturas. Além disso, a baixa relação N/P, que usualmente é característico da composição desse resíduo, leva a um acúmulo de fósforo no solo, resultando em perdas desse nutriente por lixiviação e provocando a eutrofização da água.

Os teores de nutrientes são importantes indicadores para avaliar a qualidade do composto final. Sendo assim, durante o processo de compostagem, os níveis de macro e micronutrientes podem ser enriquecidos e agregados em substâncias húmicas mais estáveis,

contribuindo para a fertilidade do solo e o crescimento de plantas (OKUR et al., 2008; ZHAO et al., 2016; KOMINKO et al., 2017). Os nutrientes podem ter diferentes níveis de concentração no composto final, pois é dependente das características nutricionais dos resíduos (KOMINKO et al., 2017).

Em relação à interação nutrientes-plantas, Bozym e Siemiatkowski (2018), relataram que a alta concentração de elementos como Ca, Mg e K podem afetar a salinidade do solo e os níveis de absorção de água pelas plantas, entretanto um teor nutricional adequado desses elementos no solo, afeta as etapas dos processos realizados pelos microrganismos e estimula o desenvolvimento das plantas.

3.7.1.8 Concentração de metais potencialmente tóxicos dos compostos

A aplicação direta em solo de resíduos, tais como: o lodo de ETE sanitário e industrial, rejeitos produzidos durante o processamento de cigarros e tabaco de cigarros industrializados, pode se tornar restrita, devido à alta concentração de metais potencialmente tóxicos, que pode provocar contaminação no ambiente e efeitos negativos no desenvolvimento das plantas, além de causar riscos à saúde humana (SILVA et al., 2016; ALVARENGA et al., 2017; KOMINKO et al., 2017; WANG et al., 2017).

Portanto, ao realizar a compostagem desses resíduos, é importante analisar ao final do processo a concentração de metais, tais como: Ni, Cd, Cr, Pb, Cu, Zn, Fe e Mn, a fim de verificar se o composto apresenta níveis que não se tornem prejudiciais quando utilizados em solo ou em culturas (NAFEZ et al., 2015; MORALES et al., 2016; KOMINKO et al., 2017).

O processo de compostagem pode diminuir a disponibilidade de metais tóxicos no composto, pois a concentração desses metais pode ser reduzida pelo efeito de diluição, que ocorre após o resíduo estruturante (serragem, poda de jardim, folhas, etc.) ser combinado em quantidades favoráveis aos resíduos tóxicos. Além disso, devido à propriedade complexante das substâncias húmicas, esses metais podem reagir e permanecer agregados a sua estrutura, controlando sua disponibilidade no ambiente (BALDOTTO et al., 2014; MORALES et al., 2016; CUNHA et al., 2018;).

A partir de estudos de compostagem de lodo de esgoto, Morales et al. (2016) e Nafez et al. (2015) investigaram a concentração de metais tóxicos em composto estabilizado, e verificaram que a combinação de agentes estruturantes na mistura resultou na diluição desses

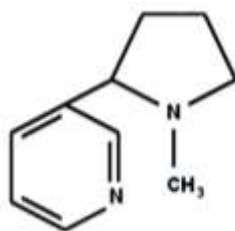
metais, obtendo-se níveis de concentração abaixo dos níveis máximos permitidos para uso de composto em solos, produzido a partir do processo de compostagem.

Em estudo sobre tratamento microbiológico, de diferentes proporções de tabaco de cigarros contrabandeados em reatores facultativos, Zittel et al. (2018) demonstraram altas concentrações de metais nesse resíduo, entretanto os níveis encontrados nos compostos finais foram abaixo daqueles propostos para uso de composto orgânico. Os autores concluíram que, além do efeito de diluição, devido às proporções de resíduos de alimentos, serragem e cepilho na mistura, esses resultados indicaram uma possível interação dos metais com as substâncias húmicas formadas.

3.7.1.9 Degradação da nicotina presente no tabaco de cigarros contrabandeados

A nicotina [1-metil-2-(3-piridil) pirrolidina] é uma amina terciária volátil composta por anéis de piridina e pirrolidina, de fórmula molecular $C_{10}H_{14}N_2$ e estrutura representada na Figura 9. A nicotina é o componente ativo mais importante do tabaco, sendo líquida à temperatura ambiente, incolor, inodora e oleosa e, quando exposta à luz ou ao calor adquire uma coloração marrom e odor característico do tabaco (YILDIZ, 2004; KRUPEZ et al., 2018).

Figura 9 - Estrutura da molécula de nicotina.



Fonte: Yildiz (2004).

Em análise à Figura 9, observa-se que a presença de um anel de piridina na estrutura da nicotina possibilita a formação de ligações hidrogênio, o que caracteriza a alta solubilidade desse composto em água ($1,0 \times 10^6 \text{ mg L}^{-1}$) (KRUPEZ et al., 2018). Sua propriedade hidrofílica acarreta riscos ao meio ambiente, durante o descarte e o armazenamento de resíduos de tabaco, por lixiviação em águas superficiais e subterrâneas (LI et al., 2010; ZHAO et al., 2010; LIU et al., 2014; KRUPEZ et al., 2018).

A nicotina é um importante alcalóide tóxico, que representa uma fração de 95% em massa da composição total das folhas de tabaco (LI et al., 2010; GURUSSAMY; NATARAJAN, 2013; KRUPEZ et al., 2018; PAN et al., 2018). A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físico-químicas da nicotina.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da nicotina.

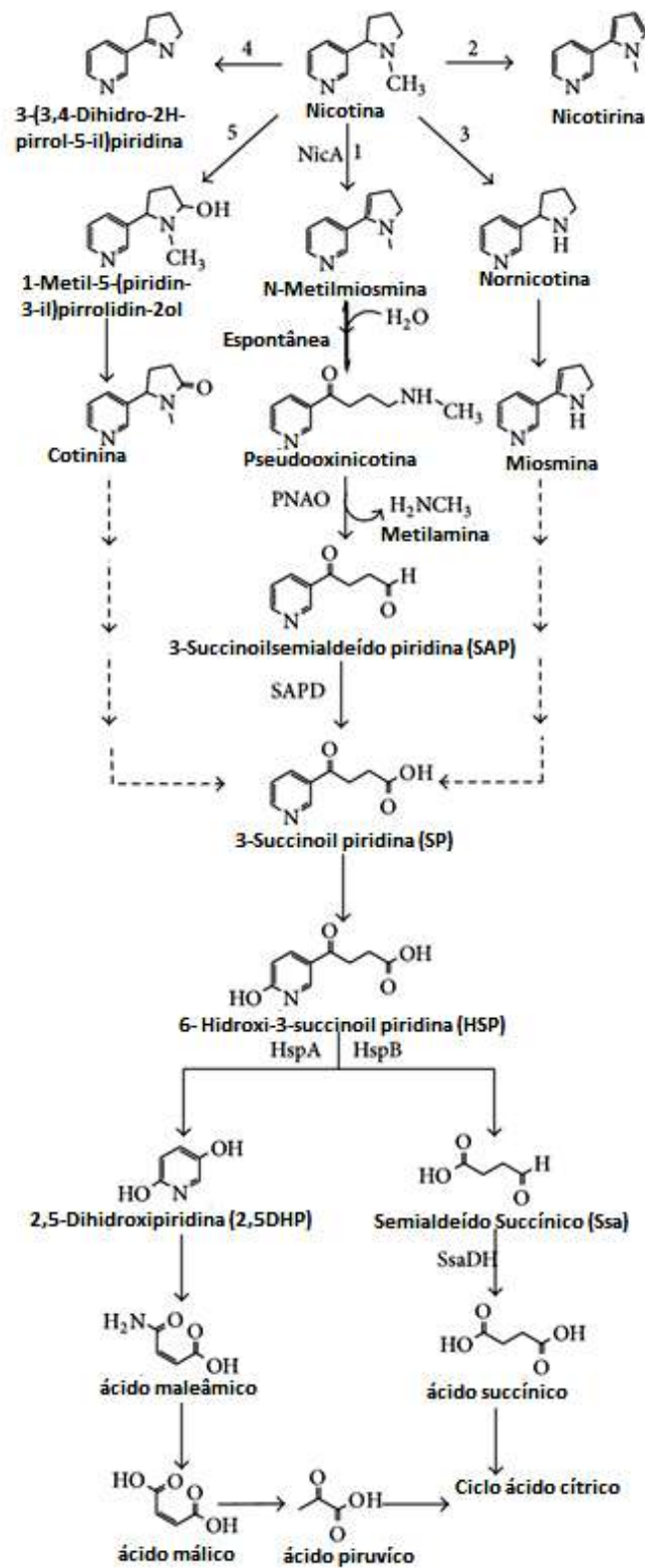
Nomenclatura	1-metil-2-(3-piridil) pirrolidina
Fórmula Molecular	C ₁₀ H ₁₄ N ₂
Massa Molar (g mol ⁻¹)	162,23
pK _a	~ 8,0
Ponto de ebulição (°C)	246-247
Estado físico	Líquido amarelo
Solubilidade	Solúvel em água e álcool etílico
Toxicidade (mg kg ⁻¹)	LD _{50(oral)} =50; LD _{50(cutâneo)} =140

Fonte: Yildiz (2004).

A consequência do aumento na fabricação desses produtos interfere na produção de resíduos com teor médio de nicotina de 18,0 g/Kg (massa seca), sendo considerada uma substância tóxica (WANG et al., 2004; PIOTROWSKA-CYPLIK et al., 2009; GURUSSAMY; NATARAJAN, 2013). Sua alta toxicidade pode ser caracterizada em relação à dose letal média, a partir de concentrações de LD: 50 mg kg⁻¹ (ingestão) e LD: 140 mg kg⁻¹ (cutâneo) (Tabela 1).

A Figura 10 representa cinco possíveis vias metabólicas de degradação da molécula de nicotina pela quebra da pirrolidina, por ação de bactérias *Pseudomonas sp.*, que podem atuar na degradação da nicotina em processos de tratamento microbiológico de resíduos de tabaco e de resíduos semelhantes (WANG et al., 2004; GONG et al., 2009; KRUPEZ et al., 2018).

Figura 10 - Vias metabólicas de degradação da nicotina - 1. *Pseudomonas* sp. HZN6 e *P. putida* S16; 2. *Pseudomonas* sp. HF-1; 3. *Pseudomonas* sp. HF-1 e *Pseudomonas* sp. Nic22; 4. *Pseudomonas* sp. HF-1, *Pseudomonas* sp. Nic22 e CS3; 5. *Pseudomonas* sp.



Fonte: Gurusamy; Natarajan (2013).

Estudos apontaram que os principais microrganismos que degradam a nicotina incluem as bactérias dos gêneros *Pseudomonas* e *Arthrobacter*, pois apresentam capacidade de utilizar carbono e nitrogênio, extraídos da quebra de moléculas de nicotina e transformá-los em fonte de energia para suas atividades (LI et al., 2010; GURUSSAMY; NATARAJAN, 2013; LIU et al., 2015; PAN et al., 2018).

Algumas pesquisas afirmaram que essas vias de degradação da molécula de nicotina com formação de compostos não tóxicos (Figura 10) podem ser explicadas pela atuação de genes de *Pseudomonas sp.*, que são eficientes na degradação poluentes orgânicos, tais como: octano, tolueno, benzoato de metila, naftaleno e xileno (LI et al., 2010; GURUSSAMY; NATARAJAN, 2013; LIU et al., 2015; PAN et al., 2018).

O processo de compostagem, em condições controladas e por meio da ação de microrganismos, tem se mostrado um método promissor, devido ao baixo custo e alta eficiência na degradação de altas concentrações de nicotina (BRISKI et al., 2012; LIU et al., 2014; LEI et al., 2015; DELIBACAK; ONGUN, 2016).

Parâmetros como temperaturas mesofílicas, pH e alta taxa de crescimento de classes de bactérias que utilizam o nitrogênio e o carbono da nicotina para suas atividades, contribuíram para a eficiência da degradação desse composto tóxico (WANG et al., 2004; RUAN et al., 2005; YUAN et al., 2007; ZHONG et al., 2010; JIANG et al., 2011).

Ruan et al. (2005) realizaram estudo sobre a dexintoxicação de tabaco utilizando cepas de bactérias da classe de *Pseudomonas* e, demonstraram que a diminuição da temperatura nos reatores afetou o aumento do teor de degradação da nicotina, atingindo uma média de 89,9% até o final do processo. Os autores relacionaram este resultado com a atividade de bactérias mesofílicas, que são predominantemente responsáveis pela degradação da nicotina.

Em estudo de compostagem de talos e folhas de tabaco, lodo ETE sanitário e palha de trigo, em duas proporções diferentes de substratos, Piotrowska-Cyplic et al. (2009) demonstraram que a combinação desses resíduos favoreceu o período termofílico (14-16 dias) e a alta degradação da nicotina, alcançando uma média de 79% de remoção, principalmente em temperaturas mesofílicas.

3.7.2 Parâmetros Biológicos Utilizados para Avaliação dos Compostos

3.7.2.1 Índice de germinação de sementes (IGS) dos compostos

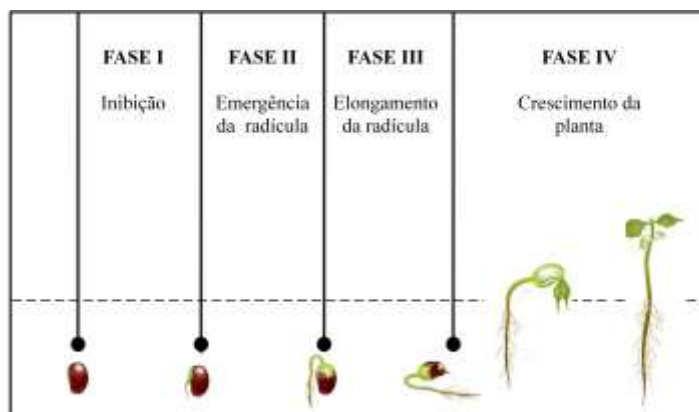
O índice de germinação de sementes (IGS) informa sobre a fitotoxicidade e, ao considerar que este ensaio é afetado pelas mudanças contínuas da maturidade do composto, deve-se ocorrer efeitos nocivos sobre a germinação e crescimento das raízes nos estágios iniciais do processo, enquanto que, ao passar do tempo, tornam-se benéficos decorrente da maturação do material (CESARO et al., 2015; KHALID et al., 2018; ZHANG et al., 2018).

O resultado do teste de germinação é um parâmetro dependente do tipo de semente utilizada, pois a escolha da espécie deve garantir reprodutibilidade e padronização da análise (CESARO et al., 2015; LUO et al., 2018; ZHANG et al., 2018).

Em estudo realizado com diferentes espécies de sementes, Cesaro et al. (2015) mostraram que o efeito inibitório do composto foi afetado pelo grau de maturidade e pelo tipo de semente utilizada nos testes de germinação, em diferentes estágios do processo de compostagem, e verificaram que a espécie de planta *Lepidium sativum* (agrião) é utilizada frequentemente nos bioensaios por apresentar maior sensibilidade a substâncias tóxicas.

O tempo de germinação de sementes geralmente ocorrem em períodos de 3 a 5 dias sob condições adequadas, e conforme a morfologia, pode ser dividido em quatro fases, que estão representadas na Figura 11 (LUO et al., 2018).

Figura 11 - Esquema dos principais processos morfológicos durante a germinação de sementes, crescimento radicular e da planta.



Fonte: Luo et al. (2018), adaptado.

A absorção de água é determinante na germinação de sementes durante a fase I, o que podem ser negativamente afetadas pela alta salinidade do composto. Durante a fase II, as substâncias tóxicas (ácidos orgânicos, metais, et.) pode ser o principal inibidor da emergência da radícula após a ruptura da camada exterior. O alongamento da radícula pode ser inibido pelo amônio (NH_4^+) durante a fase III (LUO et al., 2018).

A qualidade e a maturidade do composto devem ser verificadas antes de sua aplicação, pois o uso de material imaturo pode ter efeitos adversos na germinação das sementes, no crescimento das plantas e no solo, devido à diminuição do suprimento de oxigênio e de nitrogênio disponível ou à presença de compostos fitotóxicos (NAYAK; KALAMDHAD, 2015; BOZYM; KHALID et al., 2018; LUO et al., 2018; BOZYM; SIEMIATKOWSKI, 2018).

Cunha et al. (2018) realizaram o teste de fitotoxicidade com sementes de agrião, utilizando compostos produzidos a partir de duas proporções de tabaco de cigarros contrabandeados em reatores facultativos, e verificaram que a maturidade foi alcançada a partir de 90 e 120 dias, com IGS acima de 50%. Os autores concluíram que a mistura composta com maior quantidade de tabaco necessitou de 120 dias de processo para produzir composto ausente de toxicidade.

Em estudo realizado com compostagem de lodo de esgoto sanitário, Wang et al. (2017) verificaram que a partir de 56 dias, o teste de germinação alcançou índices acima de 50% para os quatro experimentos estudados, indicando a formação de compostos ausentes de toxicidade.

3.7.2.2 Microrganismos patogênicos dos compostos

A matéria orgânica imatura, proveniente de diferentes fontes de resíduos, pode representar um risco, tanto para os seres humanos quanto para os animais, pois contém organismos patogênicos, como por exemplo, coliformes fecais e parasitas intestinais (ONWOSI et al., 2017).

O processo de compostagem tem se mostrado eficiente para eliminar ou reduzir os patógenos e sementes de ervas daninhas existentes em diversos resíduos, a um nível abaixo do limite capaz de acarretar o perigo de transmissão de doenças (ONWOSI et al., 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Estudos mostraram que a relação temperatura/tempo é utilizada como parâmetro determinante para eliminar essas espécies patogênicas. Sendo assim, a combinação de longo tempo da fase termofílica em uma faixa de temperatura entre 40 - 65 °C demonstrou ser efetiva (ARTHURSON, 2008; OTTOSON et al., 2008; MARTENS; BOHM, 2009; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Considerando que na fase mesofílica, a temperatura não é a condição determinante na inativação desses microrganismos, alguns estudos apontaram que fatores como: competição entre espécies microbianas, variação de faixa de pH, reações químicas e concentração de amônia, podem interferir favoravelmente na redução da carga de patógenos humanos (coliformes fecais, *Salmonella spp.* e ovos viáveis de helmintos) nesse estágio (OTTOSON et al., 2008; ZITTEL et al., 2018).

Em estudo realizado por Arthurson (2008), os autores demonstraram que a temperatura de 55 °C em período de 4 horas foi suficiente para a sanitização do lodo de ETE sanitário (ARTHURSON, 2008).

A normativa da USEPA (2003) sugeriu que, em sistemas de reatores, temperaturas acima de 40 °C, em período de 5 dias, na qual a temperatura exceda pico de 50 °C por 12-24 horas de exposição, garante a higienização sanitária do composto.

Em estudo sobre a influência dos parâmetros tempo/temperatura no efeito de eliminação de patógenos humanos, Kopcic et al. (2014) demonstraram que faixas de temperaturas entre 40 - 65 °C em exposição de uma semana, são consideradas suficientes para a completa eliminação desses microrganismos, como resultado de diferentes comunidades microbianas na massa (KOPCIC et al., 2014).

Cunha et al. (2018) investigaram a evolução da quantificação de patógenos humanos em compostos produzidos a partir de tabaco de cigarros contrabandeados, resíduos alimentares e serragem, em reatores facultativos e, verificaram que a longa duração de fase termofílica (cerca de 50 dias) em faixa de temperatura entre 40 - 57 °C foram condições apropriadas para eliminação desses microrganismos.

3.7.3 Parâmetros Espectroscópicos Utilizados para Avaliação dos Compostos

3.7.3.1 Caracterização espectroscópica de ácidos húmicos (AH) dos compostos

A transformação da matéria orgânica (processo de humificação) pode ser avaliada pelo estudo de ácidos húmicos (AH) extraído do composto, em diferentes estágios do processo. A caracterização espectroscópica avalia a humificação do composto durante o processo de compostagem, sendo realizado estudo dos AH, visto que é a fração mais estável e dominante na estrutura das SH (SPACCINI; PICCOLO, 2009).

O teor e a estrutura química das substâncias húmicas, principalmente de ácidos húmicos, formados durante a compostagem, constituem o principal índice para avaliar a maturidade do composto (AMIR et al., 2004, 2010; HUANG et al., 2017). A caracterização de AH utilizando técnicas espectroscópicas (UV/Vis, FTIR e RMN ^{13}C) constitui um parâmetro essencial para avaliar a maturidade e o grau de humificação (AMIR et al., 2010; ALBRECHT et al., 2011; TAHIRI et al., 2016; HUANG et al., 2017).

A espectroscopia de UV/Vis é utilizada para refletir qualitativamente as características de compostos aromáticos ou insaturados (SELLAMI et al., 2008; TAHIRI et al., 2016). A espectroscopia de FTIR é uma técnica qualitativa para caracterizar os principais grupos químicos (AMIR et al., 2010; TAHIRI et al., 2016). A ressonância magnética de carbono 13 no estado sólido (RMN ^{13}C - CP/MAS) é utilizada para identificar a distribuição de núcleos de carbono e quantificar os principais grupos funcionais (SPACCINI; PICCOLO, 2009; AMIR et al., 2010; WANG et al., 2014).

O grau de polimerização também foi proposto para ser um importante indicador de maturidade do composto e, reflete a utilização de grupos alifáticos, de componentes peptídicos e de carboidratos que são facilmente degradados por microrganismos para a formação de estruturas complexas de ácidos húmicos e com alto teor de grupos oxigenados hidrofílicos ligados a anéis aromáticos da estrutura húmica (WANG et al., 2014; ZHANG; SUN, 2016).

3.7.3.2 Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV/Vis) dos compostos

As radiações ultravioletas encontram-se na faixa de comprimento de onda situada entre 200 a 400 nm, e as radiações de luz visível entre 400 nm a 800 nm. Estas radiações provocam transições eletrônicas, nas quais os elétrons ligantes σ e π e os elétrons não ligantes são promovidos do estado fundamental para os estados excitados σ^* e π^* , denominados antiligantes (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Estas transições são detectadas na forma de picos proporcionais à probabilidade de ocorrência da transição e à concentração da molécula na amostra analisada. Devido às associações dos estados rotacionais e vibracionais, formam-se bandas de absorção UV/Vis, as quais apresentam como principais características a sua localização e a sua intensidade (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

O espectro é representado como um gráfico de absorbância em função do comprimento de onda da irradiação e os parâmetros utilizados para caracterizar uma ligação são a energia em comprimento de onda, λ (nm), no máximo de sua absorção e a sua intensidade. A cor de um composto é determinada por compostos denominados cromóforos. As moléculas da matéria orgânica são constituídas por diversificados grupos de cromóforos e seus espectros são formados pela sobreposição de várias bandas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Três faixas espectrais são importantes para serem analisadas: absorbâncias em $\lambda = 280$ nm, entre 400-500 nm e entre 600-665 nm. A análise de UV/Vis dos extratos alcalinos baseia-se no pressuposto de que a absorbância em 260-280 nm é decorrente das porções de lignina e de quinona, o que caracteriza o material no início da transformação. A absorbância a 460-480 nm reflete a matéria orgânica no início da humificação e a absorbância a 600-665 nm é indicativa de material fortemente humificado com alto grau de grupos condensados aromáticos de substâncias húmicas (ALBRECHT et al., 2011; ANTILÉN et al., 2014; TAHIRI et al., 2016).

Utilizando algumas razões a partir dessas absorbâncias, é possível determinar o grau de maturação (humificação) da matéria orgânica no composto. A razão E_2/E_6 (absorbâncias 280 e 665 nm) fornece uma relação entre os grupos não humificados e humificados. A razão E_4/E_6 (absorbâncias 465 e 665 nm) é utilizada para indicar o grau de condensação e dos

constituintes aromáticos durante a compostagem, podendo indicar a humificação do composto (ALBRECHT et al., 2011; ANTILÉN et al., 2014; TAHIRI et al., 2016).

Em estudo recente de compostagem de lodo de esgoto em reatores (escala laboratorial), Zhang et al. 2018 demonstraram que os resultados da razão E_4/E_6 diminuíram gradualmente durante o processo, alcançando índices entre 2,0 e 3,0. Esses resultados indicaram que a matéria orgânica foi transformada em ácidos húmicos com características aromáticas, e que maiores proporções de resíduo de lodo de ETE sanitário podem intensificar a humificação devido à maior carga microbiana.

Zhao et al. (2017) investigaram o grau de humificação do composto produzido em compostagem de reatores, utilizando folhas e caules de tabaco, descartados no processo de secagem. Os autores verificaram que a diminuição da razão E_4/E_6 indicou um aumento no tamanho molecular de AH, bem como o seu grau de aromaticidade.

3.7.3.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) dos compostos

A radiação de Infravermelho (FTIR) encontra-se no espectro eletromagnético, aproximadamente entre as regiões das microondas e do visível. Uma radiação infravermelha com número de onda menor que 100 cm^{-1} e, que ao ser absorvida por uma molécula, converte-se em energia de rotação molecular. Este processo é quantizado e origina um espectro formado por uma série de bandas. Uma radiação infravermelha com número de onda de aproximadamente 10.000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} ao ser absorvida por uma molécula converte-se em energia de vibração molecular (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Isto pode ser explicado pela mudança de nível de energia vibracional, que corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacionais. São essas bandas de vibração-rotação que são utilizadas na espectroscopia de FTIR, principalmente as situadas na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . As massas relativas dos átomos, as constantes de força das ligações e a geometria dos átomos interferem nas frequências, nos comprimentos ou nos números de onda (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

A espectroscopia de Infravermelho (FTIR) baseia-se na interação da luz com os principais grupos químicos funcionais presentes, tais como: aromáticos, carboxílicos, alifáticos, nitrogenados, polissacarídeos, entre outros. Dessa forma, FTIR permite monitorar a transformação de grupos funcionais de ácidos húmicos (AH) extraídos do composto em

diferentes estágios durante a compostagem. Razões de absorbâncias entre os principais picos indicam a humificação do composto (AMIR et al., 2010; ZHOU et al., 2014)

Li et al. (2017) estudaram a transformação da matéria orgânica e a maturidade do composto, utilizando resíduos de lodo de ETE sanitário e talos de milho, em compostagem de reatores com volume de 60 L. Os autores mostraram que ao longo do processo ocorreu a diminuição de bandas que caracterizam compostos alifáticos e a intensidade da banda na região de 1650 cm^{-1} , caracterizando um aumento no teor anéis aromáticos de ácidos húmicos.

Em outro estudo, Amir et al. (2010) investigaram a maturidade do composto produzido a partir de resíduos de lodo ativado sanitário e de restos de jardinagem, por meio de espectroscopia de FTIR, e verificaram que o aumento das razões 1652/2925 e 1652/1384 indicou o aumento grupos funcionais oxigenados e nitrogenados, ligados às estruturas aromáticas de ácidos húmicos. Esses resultados mostraram que o controle de aeração contribuiu para a alta aromatização, devido à eficiência dos processos de oxidação.

3.7.3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 no estado sólido (RMN ^{13}C -CP/MAS) dos compostos

Nas últimas décadas, a espectroscopia avançada de Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 no estado sólido contribui para o estudo da estrutura química de solos. Em anos recentes, a polarização cruzada no estado sólido (RMN ^{13}C -CP/MAS) permitiu investigar amostras de substâncias húmicas e de frações de ácidos húmicos e fúlvicos. Dessa forma, tornou-se possível analisar as informações diretas sobre as características estruturais da matéria orgânica durante o processo de compostagem (ATKINS; JONES, 2006; AL-FAYZ et al., 2017).

Os prótons, assim como os elétrons, possuem “spin”, que pode ser relacionado a um movimento de rotação. Por possuírem carga elétrica, este movimento faz com que se comportem como minúsculos ímãs, podendo assumir duas orientações: $\uparrow$ (α) ou $\downarrow$ (β) (ATKINS; JONES, 2006).

Quando um campo magnético externo é aplicado estas duas orientações correspondem a energias diferentes e, a separação entre elas é proporcional à intensidade do campo aplicado. Esta separação corresponde à frequência da radiação eletromagnética absorvida. Dessa forma, ao se submeter uma amostra à radiação eletromagnética, os núcleos mudam de uma orientação para outra quando a energia dos fótons incidentes for igual à diferença de energia

entre as duas orientações de spin. Denomina-se condição de ressonância a coincidência entre a diferença de energia entre as duas orientações de spin e a radiofrequência. São empregados ímãs supercondutores para gerar campos magnéticos muito intensos e, para que ocorra ressonância são necessárias radiações de radiofrequência da ordem de 400 MHz. Ao se satisfazer a condição de ressonância, a radiação será fortemente absorvida fazendo com que um pico fino seja observado no sinal de saída do detector (ATKINS; JONES, 2006).

Ao absorver a energia eletromagnética o núcleo passa para um estado de energia mais elevado e depois retorna ao estado fundamental, o que se denomina processo de relaxação e que pode ocorrer de diferentes formas. No processo de relaxação longitudinal ou spin-rede ocorre a transferência de energia do núcleo no estado excitado para as moléculas mais próximas (rede molecular), sendo a eficiência do processo caracterizada pela constante de tempo T_1 . Na relaxação transversal ou spin-spin, com constante de tempo T_2 , acontece a transferência de energia de um núcleo para o outro. Não ocorre perda de energia no processo, porém o espalhamento (defasagem) de energia entre os núcleos causa perda de sinal e o alargamento do pico de absorção (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Por meio da espectroscopia de RMN ^{13}C -CP/MAS é possível analisar amostras sólidas e líquidas, medindo as pequenas diferenças de energia (deslocamentos químicos) que refletem pequenas diferenças na estrutura molecular. Amostras sólidas têm sido bastante utilizadas por apresentarem a vantagem de não destruir a amostra, a qual pode ser utilizada para outras análises, além de dispensarem o uso de solventes. A caracterização de AH por RMN ^{13}C -CP/MAS, utilizando polarização cruzada e ângulo mágico é realizada preferencialmente no estado sólido devido à concentração das amostras serem muito pequenas em solução (ALBRECHT et al., 2008; AL-FAYZ et al., 2017). Portanto, essa técnica é utilizada para identificar a distribuição de carbono no ambiente químico, bem como quantificar os principais grupos funcionais (AMIR et al., 2010; WANG et al., 2014).

Em estudo sobre compostagem de resíduos curtidos de curtume e farelo de trigo, Amir et al. (2008) investigaram a maturidade do composto por meio de caracterização espectroscópica de RMN ^{13}C . Os autores encontraram um aumento de 10,7% na intensidade dos picos de C-aromático não-substituído (130 ppm) e C-substituído (160 ppm) e, uma diminuição na intensidade dos espectros na região de C-alifático (0-100 ppm) de 69,3% para 63,2%, o que foi indicativo da formação de AH com alto grau de humificação.

Albrecht et al. (2008) estudaram o processo de compostagem em leiras de lodo de ETE sanitário e resíduos verdes e verificaram que compostos mais facilmente degradáveis foram consumidos pelos microrganismos, e que estruturas condensadas de aromáticos de AH com grupos fenólicos e carbonil-carboxílicos mostraram um aumento significativo. Ainda, a degradação da lignina desempenhou um papel fundamental na maturação do composto.

4 MATERIAIS E METODOLOGIAS

4.1 ESTRUTURAÇÃO E MONTAGEM DOS REATORES FACULTATIVOS

A montagem dos três reatores facultativos (reator R1, reator R2 e reator R3) foi realizada segundo referência de Zittel et al. (2018) (autorização para pedido de patente: (BR 10 2013 0044784 – data de depósito: 26/02/2013).

Os reatores tinham as mesmas estruturas e dimensões, sendo preparados a partir de recipientes cilíndricos verticais, constituídos de metal de cobre e zinco com capacidade em torno de 240 L (570 mm de diâmetro e 870 mm de altura).

Na parte superior dos reatores foi encaixada uma tampa de plástico de 300 mm de diâmetro e 60 mm de altura, com 120 orifícios de 5 mm para favorecer as trocas gasosas, de forma natural, não necessitando de aeração forçada e mecânica.

A entrada de ar ocorreu através dos orifícios distribuídos simetricamente na lateral do recipiente plástico (Figura 12). Esse sistema de areação exerce a função de promover o autocontrole de parâmetros de temperatura e de umidade (CAMPOS et al., 2014, 2017; ZITTEL et al., 2018). A tampa foi aberta na etapa de preenchimento dos reatores, nos períodos de coleta de amostras e para medição de temperatura.

Figura 12 - Tampa de plástico dos reatores facultativos (300 mm de diâmetro e 60 mm de altura) com 120 orifícios de 5 mm.



Fonte: A autora.

Para o escoamento do lixiviado foi colocada uma tela metálica (orifícios de 5 mm) na parte interna dos reatores, a 100 mm da base, sendo recoberta com uma tela de nylon

(orifícios de 1 mm). Nesta base foi distribuída uma camada fina de serragem (R3) e poda de jardim (R1 e R2) para controlar a umidade e melhorar a aeração no fundo dos reatores. Para a coleta de chorume, foi acoplada uma torneira na lateral (entre a altura de 100 mm da base), conforme ilustrado na Figura 13.

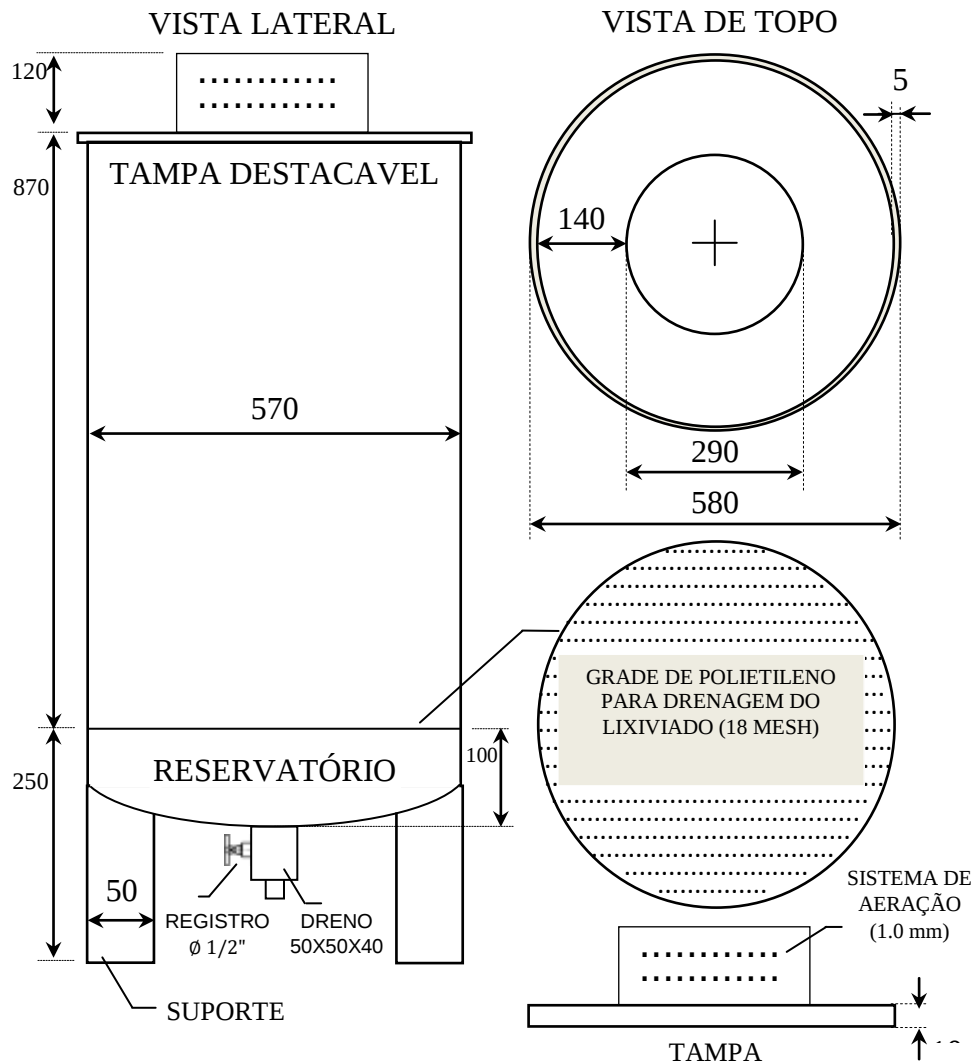
Figura 13 - Modelo de reator facultativo com tampa e orifícios para entrada de ar e torneira acoplada para coleta do chorume.



Fonte: A autora.

A Figura 14 representa a estrutura e as dimensões da parte interna e da parte externa dos reatores facultativos, com a tampa para ocorrência de aeração e a torneira acoplada para saída do lixiviado produzido.

Figura 14 - Desenho esquemático dos reatores facultativos (todas as dimensões em milímetros).



Fonte: Zittel et al. (2018).

4.2 RESÍDUOS UTILIZADOS NOS REATORES FACULTATIVOS

Para a preparação dos três reatores facultativos foram utilizados tabaco de cigarros contrabandeados (TCC) e lodo de ETE industrial. Devido ao alto teor de nitrogênio (TCC: 6,55% e LEI: 2,69%), esses substratos foram misturados com agentes estruturantes: poda de jardim para os reatores R1 e R2 e serragem para o reator R3, pois são materiais ricos em carbono, contribuindo para o ajuste da umidade e da razão C/N, além de promover a porosidade adequada na mistura para a difusão de oxigênio e redução da volatilização da amônia (AWASTHI et al., 2016; CAMPOS et al., 2017).

Os cigarros contrabandeados foram adquiridos da Receita Federal do Brasil (Unidade de Ponta Grossa) em atividade de apreensão. O lodo de ETE foi fornecido por uma indústria de processamento de alimentos da cidade de Ponta Grossa (PR). A poda de jardim foi coletada no campus da Universidade Estadual de Ponta Grossa, e a serragem foi adquirida em serralheria na cidade de Ponta Grossa.

4.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS E MONTAGEM DOS EXPERIMENTOS

Os cigarros contrabandeados, provenientes da apreensão ilegal, foram retirados das caixas e triturados em um Triturador de Resíduos Orgânicos da marca TR 200 (triturador comercial), ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Triturador orgânico utilizado para a trituração de cigarros contrabandeados.



Fonte: A autora.

Após o processo de trituração, o tabaco foi separado do papel e do filtro por meio de peneira com orifícios de dimensões 6,0 mm x 6,0 mm, resultando em partículas com tamanho médio de 2,0 mm. As etapas são mostradas na Figura 16.

Figura 16 - Etapas de separação do tabaco de cigarros contrabandeados após a sua trituração.



Legenda: Mistura de tabaco e papel triturados (esquerda); resíduo de tabaco de cigarro (direita). Fonte: a autora.

Utilizando o mesmo triturador orgânico (Figura 15), os resíduos de poda de jardim (PJ) foram triturados em duas etapas, até resultar em partículas com granulometria de 2,0 – 3,0 mm. O tamanho médio das partículas de serragem foi em torno de 1,30 mm. O lodo de ETE industrial se caracterizou como um sólido pastoso e úmido.

A composição quantitativa inicial de cada reator foi determinada de acordo com as diferentes proporções de carbono e de nitrogênio presentes nos resíduos em estudo. A razão inicial é fundamental para a eficiência do processo, haja vista que os microrganismos necessitam de teores equilibrados de C e N para suas atividades.

Para o preparo inicial das misturas foi estimada uma razão C/N teórica de cada substrato, com base em dados da literatura. A fim de obter-se razões entre 15/1 e 21/1, as quantidades dos resíduos para os três experimentos foram calculadas de acordo com a Equação 1 (CARICASOLE et al., 2011).

Equação 1 - Equação para determinação da razão C/N inicial das misturas dos reatores facultativos.

$$\frac{C}{N}_{inicial} = \frac{A(a) + (b)}{A(c) + B(d)}$$

Nota: A) massa em kg do material rico em carbono; B) massa em kg do material rico em nitrogênio; a) porcentagem de carbono do material rico em carbono; b) porcentagem de C do material rico em nitrogênio; c) porcentagem de nitrogênio do material rico em carbono; d) porcentagem de nitrogênio do material rico em nitrogênio.

Os substratos foram misturados em diferentes proporções para obter-se as seguintes relações C/N: R1 (18,6/1); R2 (15,5/1); R3 (20,1/1), uma vez que essas razões apresentam conteúdo nutricional para o crescimento microbiano, além de permitir o tratamento de maiores quantidades de resíduos de lodo de ETE e TCC nos reatores R2 e R3 (ZITTEL et al., 2018).

A umidade inicial das misturas foi ajustada com o acréscimo de água, resultando em teores de 61 - 73%, que são considerados favoráveis para o transporte de nutrientes às espécies decompositoras (CAMPOS et al., 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

A partir das razões C/N, os resíduos foram combinados em diferentes proporções:

- Reator R1: TCC/Lodo de ETE/PJ (1:1:6);
- Reator R2: TCC/ Lodo de ETE/PJ (1:1:1);
- Reator R3: TCC/ Lodo de ETE/S (1:1:3).

As quantidades de matérias-primas utilizadas em cada experimento e as características físico-químicas das misturas iniciais são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Proporções dos resíduos nas três misturas e características físico-químicas das misturas iniciais.

Reatores	Resíduos (kg)				Parâmetros					
	TCC	Lodo de ETE	PJ	S	pH	Umidade (%)	CE (%)	C (%)	N (%)	C/N
Reator R1	1,3	1,3	8,5	0	8,01	61,2	2,18	39,1	2,1	18,6
Reator R2	8,3	10	10	0	7,28	72,4	2,31	38,5	2,48	15,5
Reator R3	8,0	10	0	10,5	6,64	64,1	1,71	39,7	1,97	20,1

Legenda: TCC: Tabaco de cigarros contrabandeados; ETE: Estação de Tratamento de Esgoto; PJ: Poda de jardim; S: Serragem (fonte de lignina); CE: Condutividade elétrica.

A montagem dos experimentos foi realizada em galpão, no campus da Universidade Estadual de Ponta Grossa, entre os meses de fevereiro e março de 2016. Os reatores foram preenchidos com as misturas dos substratos em 90 % de seu volume. O monitoramento foi realizado em período de 180 dias de processo de compostagem.

4.4 PONTOS DE COLETA NOS REATORES E AMOSTRAGEM DOS COMPOSTOS

A fim de monitorar a transformação do composto de uma forma representativa ao longo da altura dos reatores, a amostragem foi realizada em duas regiões: topo e fundo da massa. Para minimizar o revolvimento da mistura, utilizou-se um coletor adaptado, sendo confeccionado de material plástico de cloreto de polivinila (PVC) e graduado.

As coletas foram realizadas em períodos quinzenais e mensais, até o período de 180 dias. Em cada região dos reatores, topo e fundo, foram feitas coletas de amostras em quatro pontos distintos, totalizando 500 g de amostra de cada camada, em cada período determinado.

As amostras da camada superior foram coletadas a partir de 200 mm do topo da mistura, sendo realizada uma coleta no ponto central e três coletas em pontos laterais a 100 mm do ponto central da mistura. As amostras da camada inferior foram coletadas a 200 mm da base dos reatores nos mesmos pontos distribuídos para a camada superior. Esses pontos de coleta estão representados na Figura 17.

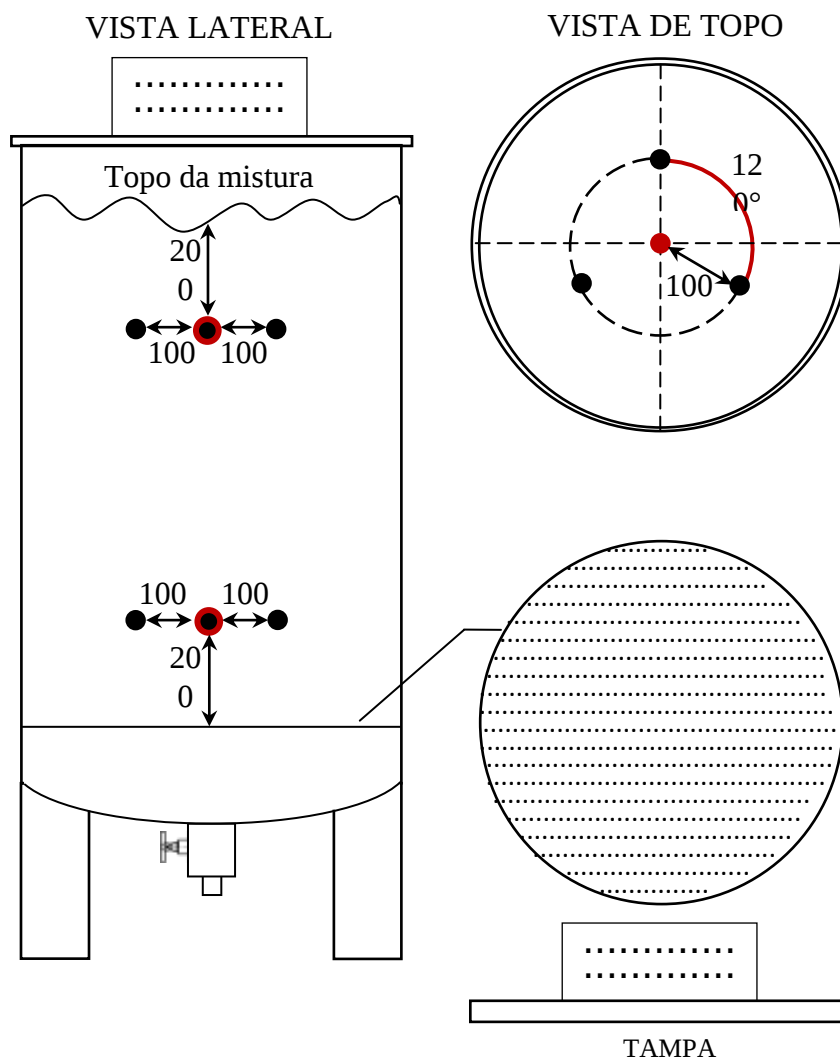
Em todos os períodos de coleta, as amostras das duas regiões foram misturadas para realização do processo de quarteamento, de acordo com o procedimento de amostragem de resíduos (USEPA, 2014), resultando em amostras representativas em torno de 200 g de cada reator.

A fração representativa foi dividida em duas partes: 50 g de amostras “in natura” dos compostos foram utilizadas para as análises de microrganismos patogênicos, IGS, CE, CTC, pH e umidade; 50 g de amostras dos compostos foram secas (secagem a 40 °C) e trituradas para determinação de concentração de metais e teores de nutrientes, de nicotina e de C e N.

A partir de 100 g de amostras “in natura” dos compostos, procedeu-se a extração e fracionamento de ácidos húmicos. Essa fração foi seca (secagem a 40 °C) e triturada para a realização de análises espectroscópicas: UV/Vis, FTIR e RMN ^{13}C -CP/MAS.

A Figura 17 mostra os pontos de coleta para cada região e a profundidade em relação à superfície e a base dos reatores.

Figura 17 - Esquema de coleta de amostras nas camadas do topo e do fundo da massa para os três reatores facultativos.



NOTA: Dimensões em milímetros (Figura ilustrativa fora de escala).

Fonte: A autora.

4.5 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS

4.5.1 Teor de Umidade dos Substratos e dos Compostos

O teor de umidade foi analisado pela metodologia por via seca, em estufa a 105°C, durante período de 24 horas, a partir de 10 g de amostra dos compostos “in natura” e de amostras dos substratos, em cápsula de porcelana (APHA, 2005). Foi realizada uma média

aritmética dos valores de umidade do fundo e do topo da mistura, em períodos quinzenais até 180 dias de processo.

4.5.2 Medição da Temperatura dos Compostos

A temperatura foi monitorada diariamente, em três pontos diferentes das regiões do topo e do fundo da massa, sendo realizada a média aritmética referente aos pontos de medição de cada região e média aritmética da massa total. As medidas foram realizadas com termômetro digital da marca Inconterm®.

4.5.3 pH dos Substratos e dos Compostos

Os níveis de pH foram medidos em potenciômetro com eletrodo combinado de vidro, da marca Quimis®, em amostras do topo e do fundo da mistura. As variações desse parâmetro foram analisadas em amostras dos compostos, em períodos quinzenais, até 180 dias de processo e em amostras dos substratos. As análises foram realizadas em duplicata.

Para o preparo das amostras pesou-se 5,0 g de composto e dissolveu-se em 50 mL de solução de cloreto de cálcio, CaCl_2 0,01 mol L^{-1} (o pH no cloreto de cálcio determina a concentração dos íons hidrogênio na solução e aqueles aderidos à superfície dos colóides). Agitou-se a solução por 30 minutos em um agitador orbital, e após repouso, filtrou-se a suspensão para leitura (MAPA, 2017).

4.5.4 Condutividade Elétrica (CE) dos Substratos e dos Compostos

As análises de condutividade elétrica (CE) foram realizadas em amostras dos compostos, em duplicata e em períodos quinzenais, até 180 dias de processo e amostras dos substratos, utilizando um condutímetro digital com célula de condutividade.

A solução/suspensão para a leitura foi preparada na proporção 1:10 de composto/água destilada. Pesou-se 10 g da amostra e transferiu-se para um béquer de 250 mL. Após o acréscimo de 100 mL de água, agitou-se a mistura por 20 minutos. Para suspensões ou amostras sólidas não totalmente solúveis, deve-se utilizar papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, obtendo um filtrado isento de partículas em suspensão (MAPA, 2017).

4.5.5 Análise Elementar de C e N e Razão Carbono/Nitrogênio (C/N) dos Substratos e dos Compostos

A medição dos teores dos elementos de C e N foi realizada a partir de 100 mg de amostras dos compostos secas e trituradas, utilizando o método de combustão seca em analisador elementar de C e N (TruSpec CN LECO® 2006, St. Joseph, EUA).

As análises, realizadas em triplicatas, foram determinadas em amostras coletadas nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem e em amostras dos substratos. A razão C/N foi calculada a partir das porcentagens obtidas desses elementos (MAPA, 2017).

4.5.6 Capacidade de Troca Catiônica (CTC) dos Compostos

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada em triplicata, de acordo com a metodologia descrita por MAPA (2017), em períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem, haja vista que quanto maior o grau de humificação dos compostos, maior a quantidade grupos oxigenados responsáveis interação com os cátions.

Para a extração, pesou-se uma massa de 2,0 g do composto orgânico seco a 45°C e pulverizado, com precisão de 0,1 mg. Acrescentou-se 1,0 g de carvão ativado (pesado com a mesma precisão) e transferiu-se para erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 100 mL de HCl 0,5 molL⁻¹ e agitou-se a mistura por 30 minutos na mesa agitadora modelo Wagner a 30-40 rpm. Realizou-se essa etapa para promover a ocupação dos sítios de troca do composto com íons hidrogênio.

Após o preparo do conjunto de filtração sob vácuo, com papel filtro de porosidade fina (filtração lenta) e de diâmetro suficiente para cobrir o fundo, umedeceu-se o papel filtro, aplicando sucção moderada. Transferiu-se o conteúdo do erlenmeyer, lavando com 150 mL de água destilada para eliminação de excesso de ácido. Lavou-se a fração sólida retida no papel filtro com 50 mL de acetato de cálcio (0,5 mol L⁻¹) e com 100 mL de água destilada, resultando no deslocamento dos íons hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio.

A titulação do ácido acético formado foi realizada com o extrato remanescente no erlenmeyer. As proporções de CTC ao longo do processo de compostagem foram calculadas através da fórmula abaixo.

$$CTC_{(\text{mmolcKg}^{-1})} = \frac{1000M(V_a - V_b)}{G}$$

V_a = volume da solução de NaOH 0,1 molL⁻¹ gasto na titulação da amostra, em mL.

V_b = volume médio da solução de NaOH 0,1 molL⁻¹ gasto na titulação das provas em branco, em mL.

G = massa da amostra, em gramas.

M = concentração da solução de NaOH padronizada, em molL⁻¹.

4.5.7 Teor de Nutrientes dos Substratos e dos Compostos

A análise foi realizada quantitativamente em Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X com comprimento de onda dispersiva (WDS), marca Rigaku ZSX Primus II.

Os teores de nutrientes: N, P, K, Ca e Mg foram determinados a partir de amostras do composto dos três reatores e de amostras dos substratos, nos períodos de 01 e 180 dias. As pastilhas foram preparadas a partir de 0,5 g de cada amostra e foi utilizada prensa mecânica (1 minuto), sem necessidade de acrescentar agente complexante.

4.5.8 Concentração de Metais Potencialmente Tóxicos dos Substratos e dos Compostos

Amostras dos três compostos de 180 dias de processo e amostras dos substratos foram analisadas em triplica. O processo de digestão foi realizado conforme metodologia descrita por USEPA-1996 (EPA 3050), em Bloco Digestor Microcontrolado Tecnal, Modelo 40/25.

Para cada análise pesou-se em balança analítica *Shimadzu* AY220 0,5g ± 0,01g o composto dos reatores R1, R2 e R3, em tubos de borosilicato, adicionando-se 10 mL de HNO₃ concentrado PA, repousando as soluções por período de 2 horas. Posteriormente, aqueceram-se as amostras em solução à temperatura de 110°C por um período de 7 horas. Após o resfriamento, adicionou-se 2,0 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30%, permanecendo em aquecimento à 110°C por 4 horas. Transferiram-se os extratos obtidos para balões volumétricos de 50 mL por processo de filtração em filtro quantitativo Whatman nº 540. Realizaram-se lavagens sucessivas e aferição com água ultrapura de Ultrapurificador de Água e Osmose Reversa (Milli-Q; Gehaka®). Armazenou-se os extratos sob refrigeração à 4°C até a realização da leitura dos metais.

Para o preparo das soluções padrão utilizou-se soluções estoque de 1000 mg L^{-1} da Marca Qhemis High Purity. As curvas analíticas foram construídas a partir destes padrões, em concentrações que variaram de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ a $5,00 \text{ mg L}^{-1}$.

A análise de concentração de metais: níquel (Ni), cobalto (Co), cádmio (Cd), cromo (Cr), chumbo (Pb), cobre (Cu), manganês (Mn) e zinco (Zn) dos três compostos foi determinada em duplicata, em Espectrofotômetro de Absorção Atômica de Chama (FAAS), marca *Varian, modelo 240FS*, equipado com lâmpada de deutério como corretor de fundo e lâmpadas de cátodo-oco multielementares. Utilizou-se chama oxidante de ar/acetileno, com fluxo de $13,50 \text{ L min}^{-1}$ e $2,0 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente.

4.5.9 Porcentagem de Remoção de Nicotina dos Compostos

A determinação da porcentagem de remoção de nicotina foi realizada em triplicata, em amostras coletadas no período de 180 dias de processo de compostagem.

A extração das amostras dos três compostos foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Who (2014). A partir de $1,5 \text{ g}$ de composto seco e triturado, preparou-se o extrato com 20 mL de água deionizada, 40 mL de solução de extração de padrão interno (Isoquinoline 100 mgL^{-1}) em hexano e 10 mL de solução de NaOH (2 molL^{-1}). Após agitação de 60 min , a mistura permaneceu em repouso por 20 min para otimizar a separação das fases. Analisou-se uma alíquota da fase orgânica.

A análise da fase orgânica foi realizada quantitativamente em Cromatógrafo com Detector por Ionização em Chama (CG-FID), marca Shimadzu, 2014, com coluna capilar RT x 5MS de $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$, em modo splitless. A temperatura do injetor foi de 230°C com fluxo de nitrogênio de $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ e a temperatura do detector foi de 300°C . Rampa de aquecimento: temperatura inicial do forno de 60°C mantida por período de 1 min e taxa de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$, até atingir a temperatura de 280°C , mantida por período de 2 min (SHENG et al., 2005).

4.6 PARÂMETROS BIOLÓGICOS UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS

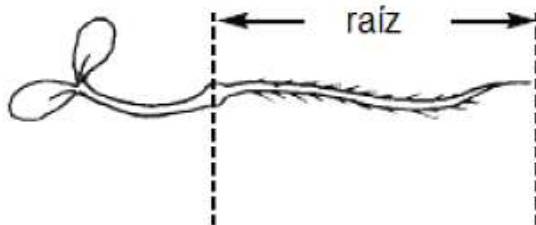
4.6.1 Índice de Germinação de Sementes (IGS) dos Compostos

O índice de germinação de sementes (IGS) foi determinado conforme metodologia descrita por Fels et al. (2014), modificada. Os testes foram realizados em triplicatas, nos períodos de 01; 30; 60; 90; 120; 150; 180 dias, utilizando sementes de agrião (*Lepidium sativum*).

Preparou-se os extratos das amostras na proporção de 1:10 (m/v) com água destilada, agitados por 2 horas e centrifugados a 9000 rpm por 5 minutos. Dez sementes foram distribuídas em placa petri (100 mm). Nos ensaios de controle foi utilizada água destilada.

Após 120 horas de incubação a $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, determinaram-se as médias das porcentagens de germinação e do comprimento da raiz nos extratos das amostras e do controle (Equações 2 e 3). A Figura 18 representa a região para a medição da raiz (CUNHA et al., 2018). O IGS (Equação 4) foram calculado a partir das Equações 2 e 3.

Figura 18 - Representação da região de crescimento radicular da semente de agrião.



Fonte: Cunha et al. (2018).

Equação 2 - Percentual relativo de germinação de sementes.

$$\text{RSG}(\%) = \frac{\text{Média aritmética do n}^{\circ} \text{ de sementes germinadas em cada extrato} \times 100}{\text{Média aritmética do n}^{\circ} \text{ de sementes germinadas no branco}}$$

Equação 3 - Percentual relativo do comprimento da raiz.

$$\text{RRG}(\%) = \frac{\text{Média aritmética n}^{\circ} \text{ dos comprimentos das raízes de cada extrato} \times 100}{\text{Média aritmética dos comprimentos das raízes do branco}}$$

Equação 4 - Cálculo de índice de germinação de sementes (IGS).

$$IGS = \frac{RSG \times RRG}{100}$$

Fonte: Fels et al. (2014).

4.6.2 Quantificação de Microrganismos Patogênicos dos Compostos

As análises de coliformes termotolerantes, de ovos viáveis de helmintos e *Salmonella spp.* foram realizadas em amostras de 180 dias de compostagem.

A análise de quantificação da *Salmonella spp.* foi determinada de acordo com o método descrito pela Agência de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2004). A partir de 10 g de amostra e 10 mL de água esterilizada, a solução obtida foi semeada com ágar SS (*Salmonella Shigella*). O processo de incubação em estufa bacteriológica decorreu por período de 24 horas, em temperatura de 36 °C.

A análise de coliformes termotolerantes foi realizada de acordo com método proposto por Food and Drug Administration (FDA). As diluições foram realizadas a partir de 10 g de amostra em solução salina 5%, com proporções de 10^{-1} , 10^{-2} e 10^{-3} , e os resultados foram analisados por meio da técnica de tubos múltiplos (FENG et al., 2002).

Para a quantificação de ovos viáveis de helmintos foi utilizada a metodologia descrita por Hoffman et al. (1934). 10 g de amostra foram dissolvidas em 10 mL de água esterilizada e a mistura foi filtrada em copo de sedimentação. Ao extrato foi acrescentado água, seguido de homogeneização e repouso por período de 24 horas. Uma alíquota de amostra foi retirada do fundo do recipiente, a qual foi colocada sobre uma lâmina de vidro e adicionada solução de lugol e recoberta por lâmina de vidro. Em seguida, o material foi analisado por microscopia óptica (ampliação 10x e 40x vezes) para verificar a presença desses microrganismos.

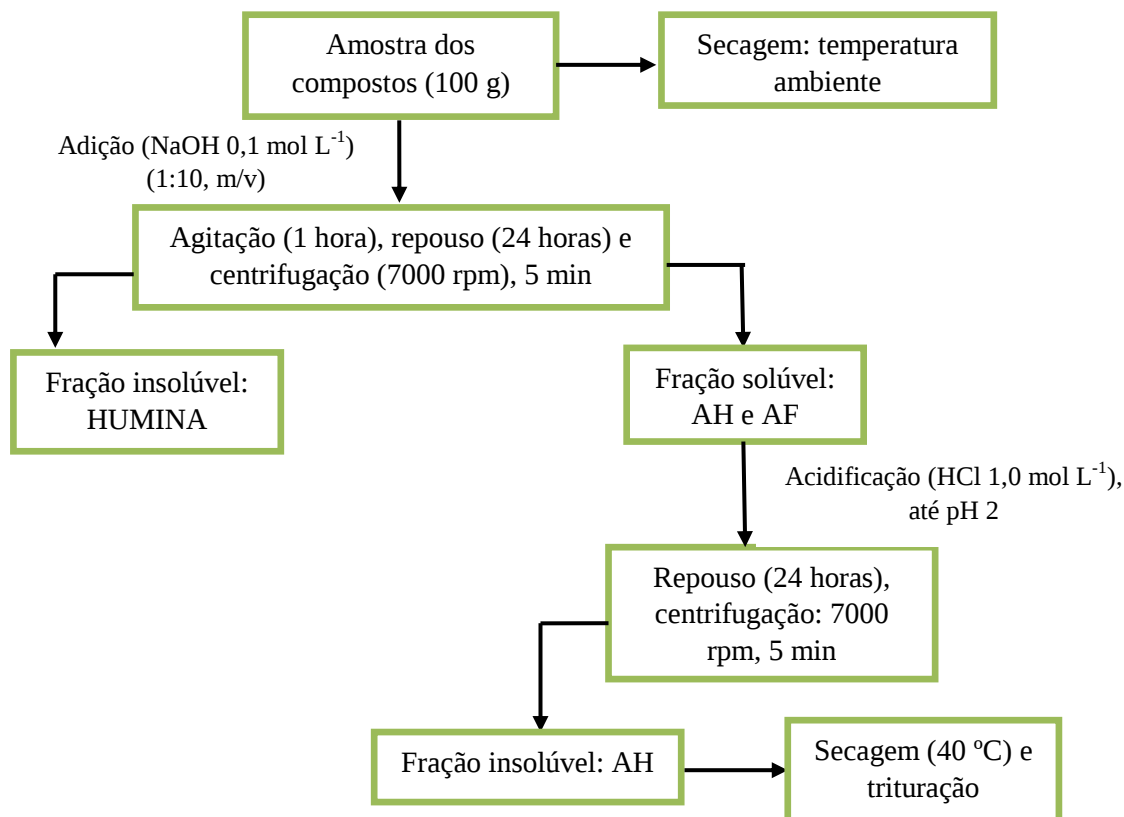
4.7 PARÂMETROS ESPECTROSCÓPICOS UTILIZADOS PARA AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS

4.7.1 Extração de Ácidos Húmicos (AH) dos Compostos

As substâncias húmicas foram extraídas de acordo com a metodologia proposta pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS, 2014), modificada. As extrações foram realizadas em períodos de 01; 60; 120; 180 dias de processo de compostagem.

Pesou-se 100 g de amostras secas à temperatura ambiente e acrescentou-se solução de NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na proporção 1:10 (m/v) e, agitou-se por 2 horas, deixando em repouso por período de 24 horas. Posteriormente, centrifugou-se por 5 minutos à rotação de 7.000 rpm. Em seguida, separou-se o sobrenadante (frações de AH e AF) e acidificou-se com solução de ácido clorídrico (HCl, 1 mol L^{-1}) até pH 2, permanecendo em repouso por 24 horas. Centrifugou-se por 5 minutos a 7.000 rpm. O precipitado era constituído pela fração de ácido húmico (AH). As etapas da extração estão apresentadas na Figura 19.

Figura 19 - Etapas da extração de ácidos húmicos (AH) dos compostos dos três reatores.



Fonte: IHSS (2014), adaptado.

Secaram-se as amostras em estufa a temperatura de 40°C para realização de análises espectroscópicas na região do Ultravioleta-Visível (UV/Vis), Infravermelho (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN ^{13}C -CP/MAS).

4.7.2 Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV/Vis) dos Compostos

Analisaram-se amostras nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de processo de compostagem. Os espectros de absorção na região do UV/Vis foram obtidos dissolvendo-se cerca de 1,0 mg de AH em 80,0 mL de uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,05 mol.L $^{-1}$ e pH em torno de 8,5. Após agitação mecânica por 30 minutos, realizou-se a filtração.

As medidas de absorbância da solução foram obtidas na faixa de trabalho de 200-800 nm, utilizando espectrofotômetro de Ultravioleta-Visível, aparelho *Varian Cary 50 BIO* e cubeta de quartzo de 1,00 cm de caminho óptico. As razões de E_2/E_6 e E_4/E_6 foram calculadas a partir das absorbâncias: 280 nm (E_2); 465 nm (E_4); 665 nm (E_6) (TAHIRI et al., 2016).

4.7.3 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos Compostos

Analisaram-se amostras nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de processo de compostagem. Os espectros de absorção do FTIR foram obtidos por meio de pastilhas preparadas a partir de 1,0 mg de amostras de AH misturadas com 100 mg KBr e comprimiu-se sob vácuo durante 1 minuto.

As pastilhas foram analisadas na faixa de trabalho entre 400 a 4000 números de ondas de frequência (cm^{-1}), utilizando espectrofotômetro da marca *Shimadzu, modelo IR* (TAHIRI et al., 2016). As absorbâncias em 2930; 1652; 1544; 1387; 1116 cm^{-1} foram utilizadas para calcular os índices de humificação: 1652/2930; 1652/1116; 1387/1544 (AMIR et al., 2010).

4.7.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 em Estado Sólido (RMN ^{13}C -CP/MAS) dos Compostos

A espectroscopia de RMN ^{13}C -CP/MAS no estado sólido foi realizada em um espectrômetro *Bruker 400 MHz*. A sequência de pulsos de rotação do ângulo mágico de polarização cruzada, de amplitude variável (VACP-MAS) com supressão total de bandas laterais girantes (TOSS) foi implementada usando uma sonda MAS padrão de 4,0 mm à temperatura ambiente (YE et al., 1993).

Os espectros foram obtidos aplicando os seguintes procedimentos e parâmetros: Colocaram-se amostras de ácidos húmicos (AH) dos três compostos em um rotor Kel F e foram giradas a 5 kHz; a sequência de pulsos de polarização cruzada foi realizada usando tempo de contato de 1,0 ms; o sinal foi detectado para 15,92 ms do parâmetro de tempo de aquisição (uma sequência de pulso do SPINAL-64 foi realizada para o processo de desacoplamento entre núcleos de Hidrogênio e Núcleo de Carbono). Entre cada varredura, havia 0,5 s de parâmetro de tempo de retardo de reciclagem e aproximadamente 58.000 varreduras foram acumuladas para cada espectro. Foram analisadas amostras nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de processo de compostagem.

Os principais deslocamentos químicos analisados nos espectros e suas respectivas atribuições foram feitas segundo Spaccini e Piccolo (2009): 0-45 ppm (C-alifático); 45-110 ppm (C-O-alifático); 110-140 ppm (C-aromático); 140-160 ppm (C-O-aromático); 160-190 ppm (C-carboxílico; C-carbonila). A intensidade relativa (%) do sinal dos grupos funcionais foi obtida por integração da respectiva região espectral, por meio do software MESTRENOVA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS DOS COMPOSTOS

5.1.1 Caracterização Físico-Química dos Resíduos

As principais características físico-químicas, os teores de nutrientes e de metais potencialmente tóxicos dos substratos são apresentados na Tabela 3. Esses dados dos resíduos são muito importantes para verificar a composição e as propriedades dos compostos, durante e ao final do processo.

Tabela 3 - Principais características físico-químicas e composição química dos resíduos.

Parâmetros físico-químicos	Resíduos			
	TCC	Lodo de ETE	PJ	S
Umidade (%)	18,3	89,5	13,4	11,9
Ph	7,15	7,35	7,60	6,23
CE (mS cm ⁻¹)	14,23	5,64	2,71	0,23
Densidade (g cm ⁻¹)	0,68	1,28	0,43	0,61
N total (%)	2,69	6,55	1,62	0,23
C total (%)	38,8	44,4	30,9	42,3
Razão C/N	14,42	6,77	19,07	183,91
Nutrientes				
Ca total (%)	4,18	1,47	1,61	0,0991
K total (%)	5,46	1,21	1,62	0,0651
Mg total (%)	0,866	0,345	0,651	0,0357
P total (%)	0,364	2,24	0,352	0,0179
Razão N/P	7,39	2,92	4,60	12,84
Metais potencialmente tóxicos				
Cd (mg Kg ⁻¹)	2,84±0,53	3,35±0,12	<LQ	<LQ
Cr (mg Kg ⁻¹)	7,75±0,44	7,94±1,08	<LQ	<LQ
Pb (mg Kg ⁻¹)	7,38±1,19	8,45±1,29	<LQ	<LQ
Cu (mg Kg ⁻¹)	24,33±1,02	19,58±1,03	2,51±0,456	7,12±0,81
Mn (mg Kg ⁻¹)	204,35±7,5	34,38±2,36	1,52±0,243	51,3±6,4
Zn (mg Kg ⁻¹)	34,18±4,55	278,35±14,3	54,26±6,62	17,26±1,6
Fe (mg Kg ⁻¹)	810,9±24,01	1199,1±86,8	6,254±0,65	120,2±19,5
Ni (mg Kg ⁻¹)	9,68±1,51	32,56±3,29	<LQ	<LQ

Em relação aos dados apresentados na Tabela 3, verificou-se que o alto teor de umidade do lodo de ETE industrial foi corrigido com a combinação de tabaco de cigarros e de serragem ou poda de jardim. Ainda, as principais fontes de nitrogênio total foram os substratos de tabaco e de lodo, enquanto a proporção de carbono necessária para equilíbrio foi proveniente dos agentes estruturantes.

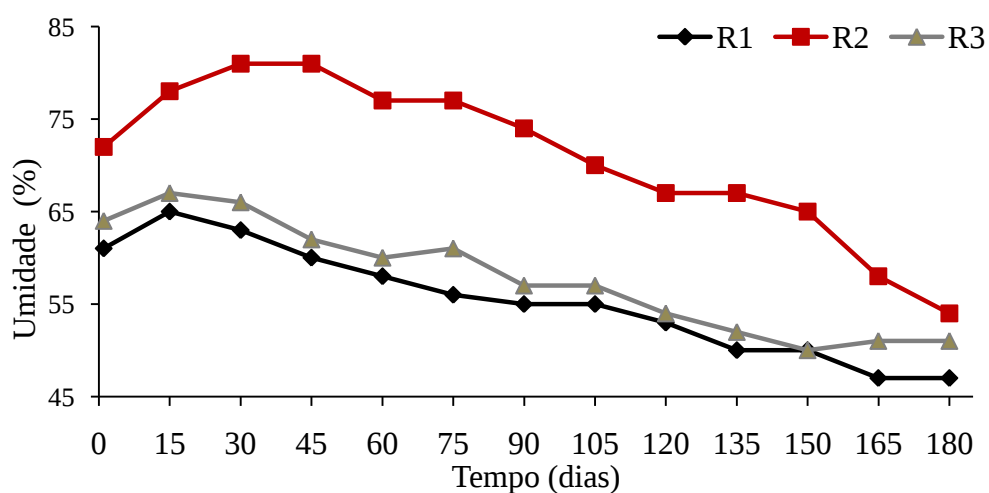
Os resíduos de lodo e de tabaco apresentaram as maiores proporções de nutrientes essenciais como, cálcio, potássio, magnésio e nitrogênio na sua composição, contribuindo para a produção de compostos com altos níveis nutricionais.

As concentrações de metais potencialmente tóxicos analisados (Tabela 3) mostraram que os resíduos de tabaco e de lodo necessitam de tratamento antes de sua aplicação em solos, pois o processo de compostagem possibilita o efeito de diluição dos resíduos ou complexação, resultando na diminuição da concentração desses metais nos compostos finais e abaixo de limites máximos estabelecidos para uso de composto orgânico.

5.1.2 Resultados do Teor de Umidade dos Compostos

A variação média do teor de umidade das regiões do topo e do fundo da massa nos três reatores, em períodos quinzenais, é mostrada na Figura 20.

Figura 20 - Variação média do teor de umidade das regiões do topo e do fundo na massa dos três reatores, em períodos quinzenais, até 180 dias de compostagem.



A umidade é um parâmetro essencial para a atividade microbiológica, haja vista que a água é utilizada para o transporte de nutrientes e para as reações metabólicas (NAYAK; KALAMDHAD, 2015; AZIM et al., 2018).

O teor de umidade inicial foi de 61; 72; 64% e alcançou valores de 65; 78; 64% na fase termofílica, respectivamente para R1, R2 e R3 (Figura 20). Umidade acima de 70% pode dificultar a circulação gasosa no ambiente de compostagem, enquanto que abaixo de 40% pode ser desfavorável para o crescimento microbiano, responsável pela degradação da matéria orgânica (CAMPOS et al., 2017; ZITTEL et al., 2018).

Em análise aos resultados (Figura 20), a redução de umidade durante a degradação foi observada para as três misturas. Verificou-se que os maiores teores foram registrados durante a fase termofílica, com diminuição ao longo do processo.

Alguns estudos apontaram que essas variações são decorrentes da decomposição da matéria orgânica, uma vez que a geração de calor está relacionada com a intensificação de reações metabólicas, com produção de água e perda por vaporização (NAYAK; KALAMDHAD, 2015; NIKAEEN et al., 2015; CAMPOS et al., 2017).

Em análise aos dados apresentados na Figura 20, verificou-se que o teor de umidade inicial da mistura de R2 (72%) apresentou-se mais elevado em comparação ao teor inicial das misturas de R1 e R3. Entretanto, ao longo do processo, esse fator manteve-se na faixa de 45-65% nos três reatores.

No composto estabilizado, os valores da umidade foram 47; 54; 51%, para R1, R2 e R3, respectivamente (Figura 20). Esses resultados indicaram que o teor de água gerada está relacionado com a intensidade das atividades metabólicas, em diferentes estágios. Redução do teor de umidade acarreta diminuição da atividade microbiana (NAYAK; KALAMDHAD, 2015; NIKAEEN et al., 2015; AZIM et al., 2018).

Durante a compostagem em reatores, o teor de água pode ter um efeito acumulativo, decorrente da alta atividade metabólica de microorganismos que decompõem matéria orgânica na presença de oxigênio. Dessa forma a umidade e a aeração estão relacionadas, pois o aumento de temperatura e entrada de ar suficiente na massa leva a sua perda na forma de vapor (AZIM et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Considerando que a umidade é dependente essencialmente da estrutura física, do tamanho das partículas dos substratos e aeração, essa estabilização foi demonstrada em estudos realizados recentemente sobre compostagem em reatores, evidenciando a eficiência

da tecnologia no controle desse parâmetro (CAMPOS et al., 2014; KOPCIC et al., 2014; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

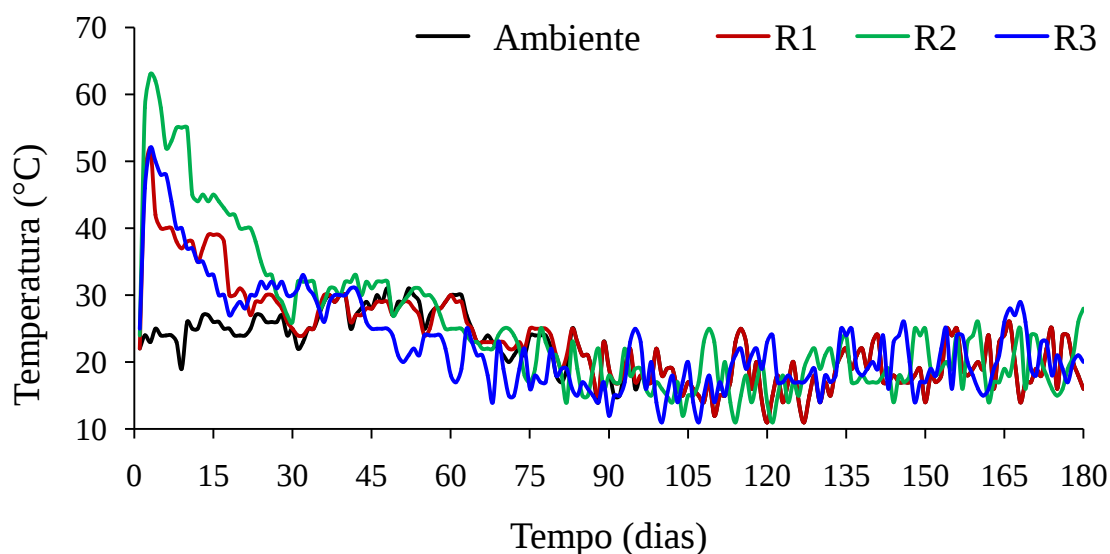
Portanto, essa tecnologia de compostagem em reatores facultativos proporciona um autocontrole desse parâmetro, haja vista que, o vapor de água produzido com maior intensidade na fase termofílica, ao se condensar na tampa dos reatores, retorna à massa e estabiliza o teor de umidade necessário para os processos microbiológicos (CAMPOS et al., 2014, 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018). Enquanto que, para a compostagem em ambientes abertos, a estabilização ideal da umidade é mais difícil de ser controlada (AZIM et al., 2018).

5.1.3 Resultados da Variação da Temperatura dos Compostos

A temperatura é um dos principais parâmetros utilizados para monitorar o processo de compostagem, pois afeta diretamente as reações biológicas e pode desempenhar uma função seletiva na sucessão e evolução das comunidades microbianas, que são favoráveis para a morte dos patógenos e para a degradação de compostos tóxicos (ZHAO et al., 2016).

A Figura 21 apresenta a variação média de temperatura das regiões do topo e do fundo na massa nos três reatores, no período de 01 a 180 dias do processo de compostagem.

Figura 21 - Variação média da temperatura das regiões do topo e do fundo na massa dos três reatores, nos períodos de 01 a 180 dias de compostagem.



Em análise à Figura 21, observou-se que, após 2 dias de processo, a temperatura nas três misturas, passou da fase mesofílica inicial (<40 °C) para o estágio termofílico (40–65 °C), alcançando picos 48; 58; 46 °C nos reatores R1, R2 e R3, respectivamente.

O aumento da temperatura no início da compostagem pode ser atribuído à grande disponibilidade de carbono facilmente biodegradável. À medida que a temperatura ultrapassa 40 °C, os microrganismos mesofílicos tendem a se tornarem menos competitivos e presentes, pois a predominância pela fase de alto aquecimento da massa é representada pelos grupos termofílicos ou termicamente aquecedores (NAYAK et al., 2014; AZIM et al., 2018).

Os resultados mostraram que a duração da fase termofílica foi diferente nos reatores (Figura 21). No reator R1, a fase termofílica se manteve por 16 dias e alcançou pico máximo de 52 °C. Para o reator R2, observou-se que o pico máximo de temperatura atingiu 63 °C, permanecendo por 21 dias o período termofílico, enquanto que a temperatura mais elevada em R3 foi 52 °C, permanecendo por 10 dias o período termofílico. Nessa fase, as populações degradam os polissacarídeos, proteínas e gorduras (PANDEY et al., 2016; AZIM et al., 2018; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Essas diferenças podem estar relacionadas às proporções de resíduos nas misturas iniciais e às propriedades dos agentes estruturantes (Tabela 2, p. 62). Pesquisas recentes relataram que microrganismos e nutrientes presentes no resíduo de lodo de ETE podem favorecer a degradação de substratos orgânicos e a perda de calor metabólico durante a compostagem (AWASTHI et al., 2016; MENG et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Dessa forma, a maior proporção de resíduos de lodo de ETE no reator R2 combinado com poda de jardim, sugeriu um aumento no suprimento de nutrientes para a e proliferação de diferentes espécies termofílicas, resultando em maior calor produzido mais tempo do período termofílico.

De acordo com resultados encontrados na literatura, a temperatura da massa aumentou mais significativamente quando foi utilizada quantidade maior de lodo de esgoto de indústria de gelatina no processo de compostagem (AWASTHI et al., 2016).

A temperatura também pode ser afetada pela porosidade do processo, devido aos espaços entre as partículas de resíduos (CUNHA et al., 2018). As pequenas variações nas regiões do topo e do fundo dos reatores indicaram que não ocorreu compactação da massa, e que a troca de gases ocorreu em toda extensão da massa dos reatores, devido às proporções

ideais de agentes de volume, que favorecem a umidade e a aeração (CAMPOS et al., 2014, 2017; CUNHA et al., 2018).

A duração da fase termofílica é dependente das proporções e características dos resíduos. Para eliminação de patógenos em sistemas de reatores, a temperatura deve permanecer acima de 40 °C, por período mínimo de 5 dias, no qual a temperatura deva exceder 55 °C por 12-24 horas de exposição (USEPA, 2003). Temperaturas mantidas acima de 50 °C em um período de 12-18 horas, em sistema de reatores, são suficientes para eliminar microrganismos patogênicos presentes no resíduo de lodo de ETE (CHRONI et al., 2009; NAYAK; KALAMDHAD, 2015).

Alguns estudos de compostagem em reatores facultativos de tabaco de cigarros demonstraram que temperaturas termofílicas, entre a faixa de 40 a 56 °C, em um período de exposição mais longo, resultou no saneamento do composto (KOPCIC et al., 2014; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Além do calor gerado durante a compostagem, a eliminação de patógenos é frequentemente uma consequência da interação de vários fatores, tais como: presença de compostos tóxicos (amônia e ácidos orgânicos), competição microbiológica por nutrientes, parasitismo e produção de substâncias antimicrobianas (SHEPHERD et al., 2011; WICHUK et al., 2011; MILLNER et al., 2014; NARTEY et al., 2017). Temperatura de 38 °C, em um período de 3 dias, é considerada suficiente para inativação de *Salmonella spp.* (MILLNER et al., 2014).

A temperatura está diretamente relacionada ao processo de nitrificação (oxidação de amônia e formação de compostos inorgânicos nitrogenados). Durante o período termofílico, o nível de nitrogênio amoniacal na massa tende a ser elevado, indicando uma alta taxa de degradação de compostos orgânicos presentes na composição inicial, pela ação microbiana (CÁCERES et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Durante a fase de maturação, a diminuição da temperatura sugere um aumento nos teores de nitrogênio inorgânico, uma vez que o processo de nitrificação é intensificado em temperaturas mesofílicas (abaixo de 40 °C) (JIANG et al., 2015; AWASTHI et al., 2016; CÁCERES et al., 2017; JEONG et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Essas temperaturas, no estágio final da compostagem, permitem o crescimento de fungos (eumicetes e actinomicetos), que representam os principais responsáveis na degradação de polímeros de cadeia longa (celulose e lignina) (AZIM et al., 2018). Além

disso, a presença de algumas espécies de bactérias nessa fase pode intensificar a remoção de nicotina (RUAN et al., 2005; PIOTROWSKA-CYPLIK et al., 2009).

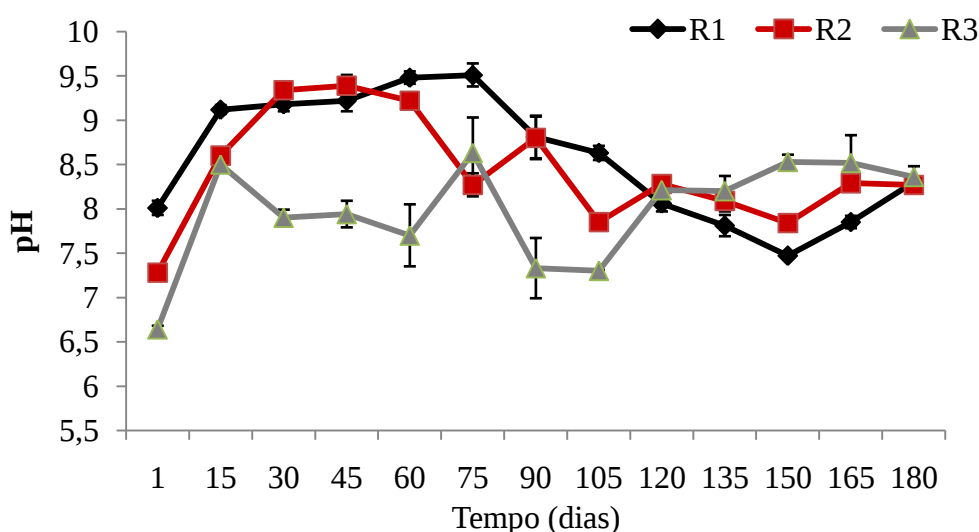
Após 50 dias de processo, a temperatura das três misturas atingiu a temperatura ambiente, conferindo a fase de estabilidade dos compostos, associada à baixa atividade microbiana. Isso sugere que a maior fração de compostos biodegradáveis foi consumida nas fases iniciais mesofílicas e termofílicas (KOPCIC et al., 2014; AWASTHI et al., 2016; ZHAO et al., 2016).

A partir dos dados, verificou-se que as condições de entrada de ar de forma passiva, através de orifícios na tampa dos reatores facultativos, foram suficientes para obterem-se temperaturas altas por longos períodos, sendo evidenciado pela evolução das fases de temperatura. Essas altas temperaturas resultaram em alto teor de água liberada pela atividade microbiana, entretanto, esse fator não afetou a transferência de oxigênio necessário para as reações de oxidação, o que comprovou a eficiência de autocontrole desses parâmetros (CAMPOS et al. 2014, 2017; CUNHA et al., 2018, ZITTEL et al., 2018).

5.1.4 Resultados do pH dos Compostos

A Figura 22 apresenta a variação média de pH das regiões do topo e do fundo da massa dos três reatores, em períodos quinzenais.

Figura 22 - Variação média de pH das regiões do topo e do fundo da massa dos três reatores, em períodos quinzenais, até 180 dias de compostagem (média± DP; n=2).



O pH é um fator significativo na qualidade do composto, uma vez que afeta as reações químicas e atividades microbianas em solo (NIKAEEN et al., 2015).

Em análise aos resultados (Figura 22), verificou-se que as variações de pH durante a compostagem mantiveram-se na faixa alcalina nas três misturas, e que à medida que as temperaturas atingiram a fase termofílica, os valores de pH tiveram um acréscimo, atingindo picos de 9,22; 9,67; 8,15, em período de 80 dias, para os reatores R1, R2 e R3, respectivamente.

Os três tratamentos mostraram um aumento gradual do pH nas primeiras semanas de compostagem, possivelmente atribuído ao crescimento da flora microbiana termofílica, responsável pelo processo intenso de amonificação, por meio das reações de hidrólise de proteínas e de consumo de nitrogênio orgânico facilmente disponíveis, o que gerou altos níveis de amônia no sistema. Além disso, a quantidade excessiva de nitrogênio orgânico não é utilizada por grupos microbianos e isso pode ter aumentado o pH do composto (NIKAEEN et al., 2015; VARMA et al., 2015; CÁCERES et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Considerando que as misturas de R2 e R3 foram preparadas com maiores proporções de resíduos de lodo de ETE e TCC (Tabela 2, p. 62), observaram-se maiores valores de pH nos compostos, o que pode ser devido ao alto teor de amônia livre existente tanto no lodo de ETE, proveniente do processo de calagem, (NIKAEEN et al., 2015; AWASTHI et al., 2016; ZHANG et al., 2018), quanto no tabaco, devido aos aditivos de compostos nitrogenados (amônia e compostos fenólicos) adicionados ao processo de fabricação de cigarros, com intuito de melhorar a disponibilidade da nicotina (RABINOFF et al., 2007; AMSTERDAN et al., 2011; NOVOTNY; SLAUGHTER, 2014; NOBELEN et al., 2016).

Essa alcalinidade durante as fases da compostagem pode favorecer a qualidade do composto produzido em reatores facultativos, uma vez que as perdas de nitrogênio são minimizadas pelo sistema e os processos de amonificação e de nitrificação podem ser intensificados, o que acarreta a formação compostos inorgânicos, que são formas elementares mais disponíveis às plantas (ZHANG; SUN, 2016; KOMINKO et al., 2017; MENG et al., 2017; ZITTELet al., 2018).

Esse comportamento de neutralidade pode dificultar a proliferação de microrganismos sensíveis ao pH e, dessa forma, contribuir para estabilidade e saneamento dos compostos (HACHICHA et al, 2009; AZIM et al., 2018).

Observou-se que a utilização de grandes quantidades de resíduos com alto teor de nitrogênio (lodo de ETE e TCC) nos reatores R2 e R3 (Tabela 2, p. 62) não afetou o processo. Estudos relataram que a compostagem pode ocorrer com mais eficiência quando o pH é de aproximadamente entre 8,0-9,0, pois essa faixa de variação é considerada eficiente para o crescimento de microorganismos (KOPCIC et al., 2014; ZHANG; SUN, 2016; AZIM et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Em análise à Figura 22, verificou-se que, após 100 dias de processo, o pH diminuiu e alcançou níveis de 8,63 (R1); 7,85 (R2); 7,30 (R3), o que pode ser resultante da produção de compostos fenólicos e produção de ácidos carboxílicos durante a degradação de resíduos de lignocelulose, como a serragem e a poda de jardim (AZIM et al., 2018).

Visto que os compostos estabilizados atingiram níveis de pH de 8,34; 8,27; 8,36, em 180 dias de processo, para os compostos dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente (Figura 22). A neutralidade do pH nos compostos finais implica a estabilidade da matéria orgânica e a faixa de 6,0-9,5 ao final do processo indicaram produção de composto maturado (RIHANI et al., 2010; NAFEZ et al., 2015; MENG et al., 2016; ZHANG; SUN, 2016).

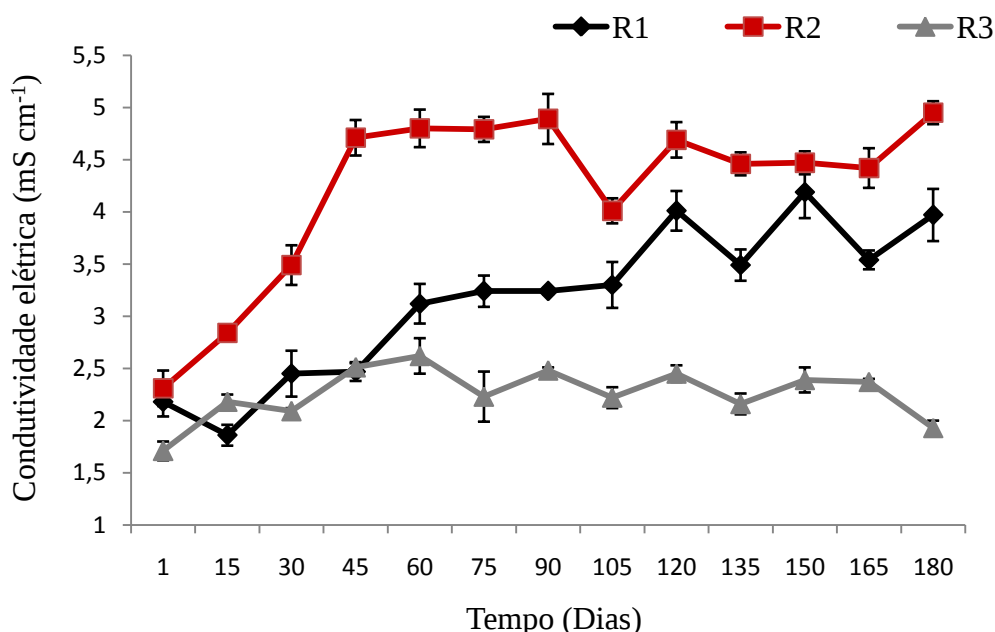
Em relação a esse parâmetro de estabilidade, os compostos finais são considerados adequados para uso em solos e culturas, estando dentro da faixa sugerida para composto maturado e estabilizado (6,0 a 9,0) (USEPA, 1995). Além disso, compostos com pH acima de 7,5 equilibram a acidez do solo (AWASTHI et al., 2017).

5.1.5 Resultados da Condutividade Elétrica (CE) dos Compostos

Os valores de condutividade elétrica (CE) das amostras de compostos orgânicos refletem o grau de salinidade do composto, pois afeta a disponibilidade de nutrientes, a germinação de sementes e o crescimento das plantas (NAFEZ et al., 2015; SHARMA et al., 2017).

Na Figura 23 é mostrada a evolução do parâmetro de condutividade elétrica média das regiões do topo e do fundo da massa dos três reatores, em períodos quinzenais.

Figura 23 - Variação média da condutividade elétrica das regiões do topo e do fundo da massa dos três reatores, em períodos quinzenais, até 180 dias de compostagem (média± DP; n=2).



Em análise aos dados da Figura 23, verificou-se que a condutividade elétrica inicial foi de 2,18; 2,31; 1,71 mS cm⁻¹ para os reatores R1, R2 e R3, respectivamente. O aumento nos valores da CE foi observado no início da fase termofílica, alcançando picos de 3,12; 4,80; 2,62 mS cm⁻¹ em 60 dias de processo.

A principal razão para o aumento gradual da CE pode estar relacionada ao efeito de concentração de sais, decorrente da formação de material húmico, principalmente no início do processo termofílico e altos teores de umidade, devido à intensa degradação da matéria orgânica e à conversão de nutrientes disponíveis, que são consumidos por diferentes grupos microbianos, em sais minerais como amônio e fosfato (NAYAK; KALAMDHAD, 2014; ZHOU et al., 2016; KHALID et al., 2018).

Além disso, a variação de nutrientes como: Na, K, Ca e P, tende a aumentar com o tempo de compostagem, o que pode ter contribuído para o aumento desse parâmetro, e que o intervalo de 0,14-12 mS cm⁻¹ é considerado adequado para o crescimento de plantas (NAYAK; KALAMDHAD, 2014; ZHOU et al., 2016; SHARMA et al., 2017).

Em vista disso, o excesso de sais afeta negativamente a germinação, a diminuição do enraizamento e o desenvolvimento das plantas, uma vez que a maior concentração de sais requer mais energia das plantas para absorção de água e nutrientes (VARMA et al., 2015; YUAN et al., 2016; KHALID et al., 2018).

Os valores de CE dos três compostos aumentaram durante as fases mesofílica e termofílica, possivelmente devido à decomposição de grupos químicos facilmente disponíveis e à mineralização do nitrogênio orgânico (YUAN et al., 2016). Na fase de maturação observaram-se variações entre 2,45 - 4,95 mS cm⁻¹ nos três compostos, e ao final do processo obtiveram-se valores de 3,97; 4,95; 1,93 mS cm⁻¹ para os reatores R1, R2 e R3, respectivamente (Figura 23).

Valores semelhantes de CE foram encontrados em compostos produzidos a partir de resíduos de vegetais, esterco de gado, serragem, folhas secas misturados e lodo de esgoto doméstico, que alcançaram entre 2,5-5,2 mS cm⁻¹ ao final da compostagem e indicaram salinidade abaixo do limite proposto para uso agrícola.

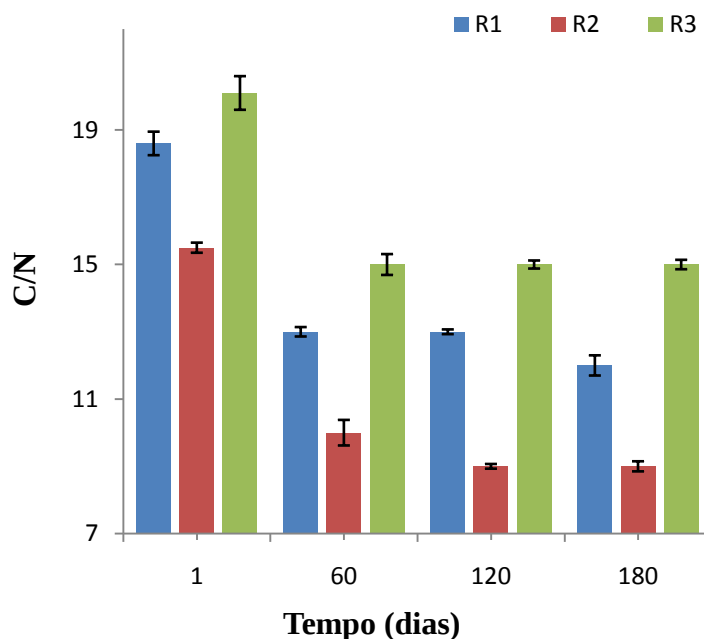
Esses resultados estão abaixo do limite máximo estabelecido para o crescimento seguro de plantas (CE <8 mS cm⁻¹), de acordo com USEPA (1995). Isso pode ser atribuído ao grau de humificação na fase final, que sugere que compostos instáveis como os sais não sofrem variações, enquanto moléculas estáveis de substâncias húmicas são formadas (YUAN et al., 2016).

5.1.6 Resultados da Razão Carbono/Nitrogênio (C/N) dos Compostos

As mudanças nas proporções C/N são resultados da decomposição e do grau de maturidade da matéria orgânica durante o processo de compostagem. Os microrganismos que decompõem os resíduos requerem nutrientes presentes em quantidades ideais para realização de suas atividades, principalmente o carbono utilizado como fonte de energia e o nitrogênio, que é essencial para as manutenções e construções celulares (KOPCIC et al., 2014; NAYAK; KALAMDHAD, 2015; ZITTEL et al., 2018).

Os resultados da razão C/N para os compostos dos três reatores, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de processo de compostagem são apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Razões de C/N para amostras do composto dos três reatores, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem (média± DP; n=3).



Em análise aos dados apresentados na Figura 24, a razão inicial foi de 18,6; 15,5; 20,1 para as misturas dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente. No entanto, esses valores estão dentro da faixa de 15/1 e 30/1, que são recomendados para o processo de compostagem. Recentemente, alguns pesquisadores realizaram com sucesso a compostagem em reatores com taxas de C/N mais baixas nas misturas iniciais (14/1-20/1) (KOPCIC et al., 2014; CAMPOS et al., 2017; ZHANG et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Esse parâmetro inicial de baixas relações C/N possibilita o tratamento de grandes quantidades de resíduos sólidos orgânicos. Além disso, a tecnologia de compostagem em reatores controla o excesso de nitrogênio liberado na forma de amônia no sistema, através da aeração suficiente e intensificação do processo de nitrificação, resultando em auto-regulação da relação C/N (KOPCIC et al., 2014; CAMPOS et al., 2017; CUNHA et al., 2018).

A combinação de resíduos de TCC e lodo de ETE e baixas razões iniciais de C/N podem disponibilizar maior quantidade de nitrogênio, uma vez que o sistema de compostagem em reatores facultativos pode fornecer condições suficientes de aeração e minimizar as perdas de compostos voláteis amoniacais, possibilitando a produção de elevados teores de compostos inorgânicos, quando comparado com sistemas de pilhas, nas quais ocorre a perda excessiva desses compostos (CÁCERES et al., 2017; CAMPOS et al., 2017; ZITTEL et al., 2018).

Em 60 dias de compostagem, verificou-se que essas razões reduziram para 13/1, 10/1 e 15/1 nos compostos dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente (Figura 24). Essa diminuição da razão em todos os tratamentos, com produção de composto maturado e humificado, pode estar relacionada com a perda de carbono orgânico, devido à oxidação biológica dos compostos lábeis de carbono orgânico, e à liberação de gás carbônico (CO₂), o que acarreta um aumento na proporção de nitrogênio total do meio (FELS et al., 2014; JEONG et al., 2017; ZITTEL et al., 2018).

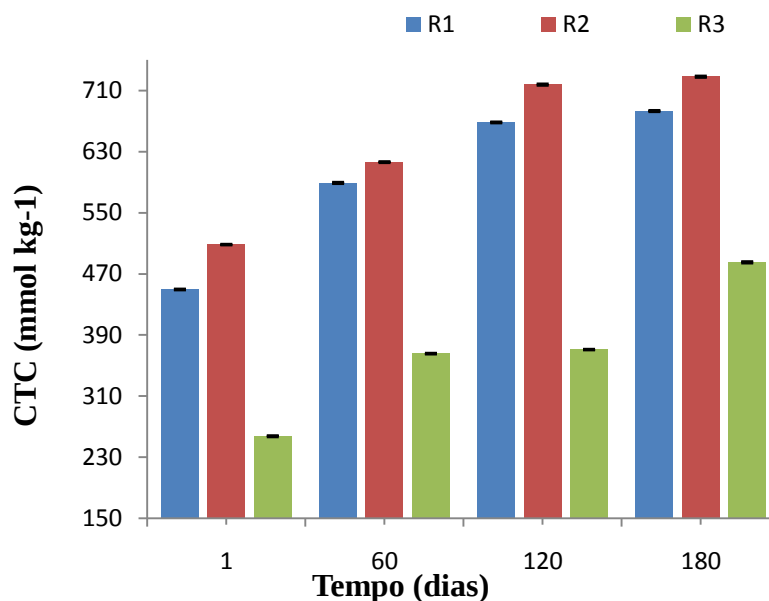
Ao final do processo, observou-se que as razões dos compostos foram 12,0; 9,0; 15,0 para os reatores R1, R2 e R3, respectivamente, indicando maturidade e equilíbrio desses nutrientes. Esses resultados estão em consonância com razões abaixo de 20 em estudos da literatura realizados por Kopcic et al., 2014 e Zittel et al., 2018. Esse parâmetro reflete a maturidade dos compostos durante o processo de compostagem, com o aumento do grau de humificação da matéria orgânica (NAFEZ et al., 2015).

5.1.7 Resultados de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) dos Compostos

A capacidade de troca catiônica (CTC) se refere à quantidade de carga positiva que pode ser trocada no solo e que pode ser usada como um índice para avaliar a capacidade de retenção de nutrientes (BERNAL et al., 2009; BALDOTTO et al., 2014).

Na Figura 25 são apresentados os valores da capacidade de troca catiônica, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias para os três compostos.

Figura 25 - Evolução da CTC nos compostos de R1, R2 e R3 em 01; 60; 120; 180 dias de compostagem (média $\pm$ DP; n=3).



Em análise aos dados apresentados na Figura 25, verificou-se que os valores de CTC nas misturas iniciais foram equivalentes a 449,55; 508,32; 257,40 mmol kg⁻¹, e que seus valores tiveram um acréscimo gradual no decorrer do tempo da compostagem, sendo indicativo de aumento de retenção de cátions na estrutura de compostos humificados (BERNAL et al., 2009; ANTILÉN et al., 2014; BALDOTTO et al., 2014).

Esta propriedade tende a aumentar durante a compostagem, à medida que os substratos orgânicos degradados, indicando um alto grau de oxidação da matéria orgânica, aumento da humificação e teor de grupos funcionais ionizáveis tais como: carboxílicos (-COOH), fenólicos e alcoóis (-OH) e metoxílicos (-OCH₃), os quais possuem capacidade de interagir com íons carregados positivamente, que são facilmente trocados por outros cátions nos mesmos locais de adsorção (BERNAL et al., 2009; ANTILÉN et al., 2014; ZHANG; SUN, 2016; AZIM et al., 2018).

No período de 60 dias de processo, verificou-se um aumento para os três compostos, obtendo-se índices de 589,05; 616,28; 365,56 mmol kg⁻¹ para os reatores R1, R2 e R3, respectivamente.

Considerando que em um composto orgânico, essa capacidade de retenção de cátions aumenta em função da humificação, observou-se que os valores finais alcançaram índices de

683,15; 728,1; 485,1 mmol kg⁻¹, respectivamente para os compostos dos reatores R1, R2 e R3.

Diante disso, os maiores valores de CTC nos reatores R2 e R3, pode ser devido às altas proporções de TCC e lodo de ETE nas misturas, disponibilizando maiores teores de compostos oxigenados lábeis aos microrganismos (SZWED; BOHACZ, 2014; MALAMIS et al., 2016; MENG et al., 2017). Além disso, as condições de aeração nos reatores podem ter contribuído com as reações oxidativas desses compostos, o que resultou na formação de grupos carboxilatos, fenólicos e metoxílicos (CÁCERES et al., 2017; MENG et al., 2017).

Embora esse parâmetro seja dependente de alguns fatores como: composição estrutural dos substratos, disponibilidade de compostos oxigenados, temperatura termofílicas, oxigênio suficiente para as reações oxidativas, etc. (BERNAL et al., 2009; ZHANG; SUN, 2016), alguns estudos demonstraram que quinonas, cetonas, fenóis e grupos carboxílicos, que são formados pela oxidação de grupos metoxi e alcoóis (localizados nas cadeias laterais dos anéis aromáticos de ligninas), pela hidrólise de ésteres ou lactonas e degradação bacteriana de carboidratos, aumentariam esse parâmetro (BERNAL et al., 2009; ANTILÉN et al., 2014; ONWOSI et al., 2017).

Em relação ao limite máximo para esse parâmetro de maturidade não há um padrão determinado, entretanto, o aumento de grupos funcionais ácidos com alto teor de oxigênio são um importante indicador de humificação para as SH (ANTILÉN et al., 2014). Altos valores de CTC, nos três compostos finais sugeriram um aumento na capacidade de armazenamento de nutrientes (Ca, Mg, K, Fe) na estrutura húmica, e aumento do poder tampão, pois os íons hidrogênio pouco dissociados podem atuar no tamponamento de substâncias alcalinas presentes no solo (BALDOTTO et al., 2014; AZIM et al., 2018).

Diante dos resultados, verificou-se que a compostagem em reatores facultativos proporcionou condições controladas de parâmetros como, a entrada de ar suficiente e difusão uniforme na massa, longos períodos de temperaturas termofílicas e mesofílicas, faixas de pH favoráveis, etc, o que pode ter contribuído para a intensa atividade de diferentes espécies responsáveis pela degradação de polímeros de celulose e de lignina, e aumento de grupos carboxílicos (COOH e COO⁻), sugerindo um alto grau de oxidação na estrutura das SH (WANG et al., 2014; AZIM et al., 2018).

5.1.8 Resultados de Teor de Nutrientes dos Compostos

O teor de nutrientes é um parâmetro importante para determinar a qualidade do composto. As formas iônicas de Na, K, Mg e Ca afetam o equilíbrio do pH do solo, além de interferir no crescimento das plantas e disponibilidade de nutrientes para o solo (KOMINKO et al., 2017; MANOHARA et al., 2017; BOZYM; SIEMIATKOWSKI, 2018).

A Tabela 4 apresenta as porcentagens dos principais nutrientes dos três compostos, nos períodos de 01 e 180 dias de processo.

Tabela 4 - Teor total dos nutrientes do composto dos três reatores em amostras de 01 e 180 dias de processo de compostagem.

Nutrientes (%)	Reator R1		Reator R2		Reator R3	
	01 dia	180 dias	01 dia	180 dias	01 dia	180 dias
N	2,1	3,13	2,48	3,66	1,97	2,33
K	4,95	4,64	5,17	7,87	3,16	4,15
Ca	2,11	2,04	2,70	5,16	2,45	3,85
Mg	0,84	0,85	0,92	1,39	0,63	0,76
P	0,54	0,54	0,73	0,90	0,47	0,53
Razão N/P	3,84	5,74	3,40	4,06	4,19	4,40
Total NPK	7,59	8,31	8,38	12,43	4,60	7,01

Em análise aos dados apresentados na Tabela 4, os níveis iniciais de nitrogênio total nas três misturas foram de 2,1; 2,48; 1,97% e, teve um acréscimo para teores de 3,13; 3,66; 2,33%, nos compostos finais dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente. Essa tendência crescente indica a degradação da matéria orgânica e perda de carbono na forma de CO₂ (SHARMA et al., 2017).

Pesquisas recentes mostraram que apenas uma fração pequena do nitrogênio se apresenta disponível para as plantas quando os resíduos são utilizados no solo sem tratamento. No entanto, o processo de mineralização pode ter sido favorecido pelas condições de compostagem em reatores, o que proporcionou a transformação do nitrogênio orgânico inicial em maiores frações da sua forma disponível às plantas (MENG et al., 2016; CÁCERES et al., 2017; KOMINKO et al., 2017).

As concentrações de cálcio e magnésio no composto são importantes para o crescimento de micróbios. Além disso, estes parâmetros determinam o potencial de fertilidade do composto no estágio de maturação (MANOHARA et al., 2017). O potássio solúvel em

água está disponível para as plantas, enquanto o potássio não trocável também pode ser absorvido pelas plantas quando os níveis de potássio trocável são baixos (KOMINKO et al., 2017).

A Tabela 4 mostra um aumento dos teores de potássio cálcio e magnésio para o composto dos reatores R2 e R3. Provavelmente ocorreu devido ao alto teor desses nutrientes presentes na composição nos resíduos de TCC e lodo de ETE (Tabela 3, p. 74).

O aumento do teor de fósforo durante a compostagem de 0,73 e 0,47% para 0,90 e 0,53% nos compostos dos reatores R2 e R3, respectivamente, pode ser atribuído à perda de matéria orgânica e aumento de nitrogênio (MALAKAHMAD et al., 2017), enquanto que no reator R1 não ocorreu mudanças significativas desse nutriente, possivelmente decorrente das baixas proporções de resíduos de TCC e lodo de ETE na mistura inicial (Tabela 3, p. 74).

Nitrogênio (N) e fósforo (P) são considerados nutrientes essenciais para o crescimento saudável das raízes e desenvolvimento das plantas e, suas concentrações interferem em diversas reações metabólicas, enquanto o potássio (K) é essencial para enzimas, coenzimas, síntese de proteínas e realização de fotossíntese, além de aumentar a resistência das plantas contra períodos de estiagem de chuvas e doenças (RIHANI et al., 2010; KOMINKO et al., 2017).

Os dados da razão de N/P (Tabela 4) mostraram que as condições favoráveis do processo de compostagem em reatores acarretaram um aumento na razão para os três compostos, indicando um aumento de nitrogênio inorgânico e o equilíbrio do teor de P disponível, o que pode ser uma forma benéfica para solo e plantas (KOMINKO et al., 2017; LAMASTRA et al., 2018).

O teor de NPK no composto deve apresentar proporção que corresponde às necessidades nutricionais para o crescimento das plantas (RIHANI et al., 2010; MALAKAHMAD et al., 2017). Os resultados mostraram que as misturas com diferentes proporções de resíduos produziram compostos com teores de NPK de 8,3; 12,4; 7,01% para os reatores R1, R2 e R3, respectivamente (Tabela 4). Esses valores de parâmetro nutricional são considerados de alto nível de qualidade para uso agrícola ($NPK > 4\%$), de acordo com os critérios do Centro de Fontes Orgânicas de Hong Kong (HKORC, 2005).

O teor nutricional foi maior no composto final do reator R2 (12,43%) do que no composto dos reatores R1 (8,31%) e R3 (7,01%). Isso pode ser devido à adição de maiores proporções de TCC e lodo de ETE combinados ao agente estruturante de PJ (Tabela 4). O

menor teor de nutrientes foi no composto do reator R1, o que pode ser devido a menores proporções de matérias-primas de TCC e lodo de ETE, que são fontes desses nutrientes.

Os resultados mostraram que os três compostos produzidos em reatores facultativos a partir de resíduos de TCC e lodo de ETE apresentaram melhor teor de NPK: 8,31% (R1); 12,43% (R2) e 7,01% (R3), quando comparados com dados da literatura de composto produzido a partir da mistura de lodo de esgoto e agente estruturante, sem utilização de tabaco de cigarros (NPK entre 4,60 - 4,75%) (WONG et al., 2011).

Diante dos resultados, verificou-se que a mistura de lodo de ETE industrial e tabaco são fontes importantes de nutrientes, e que os valores encontrados é um indicativo de que o processo de compostagem em reatores é eficiente para a formação de compostos maturados e ricos em altos teores nutricionais. Ainda, o aumento no teor de nutrientes pode estar associado ao aumento de grupos ácidos (carboxílicos, fenólicos) na estrutura do composto humificado, verificado pelos valores de CTC (BERNAL et al., 2009; ZHANG; SUN, 2016).

5.1.9 Resultados de Concentração de Metais Potencialmente Tóxicos dos Compostos

Os resíduos com altas concentrações de metais potencialmente tóxicos tornam seu uso restrito quando aplicado diretamente no solo, pois causa contaminação no ambiente e riscos à saúde humana (ALVARENGA et al., 2017; KOMINKO et al., 2017; WANG et al., 2017).

Os resultados da concentração de metais dos compostos finais dos três reatores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentração de metais potencialmente tóxicos dos compostos finais dos três reatores e limites máximos permitidos (DP±0,9; n=3).

Metais	Concentração (mg Kg ⁻¹)				
	Reator R1	Reator R2	Reator R3	USEPA ^a	TMECC ^b
Ni	18,0±2,0	26,4±1,0	32,5±1,0	≤ 420	≤62
Cd	1,5±0,1	2,0±0,1	2,5±0,1	≤ 39	≤3
Cr	10,5±1,0	1,3±0,2	15,8±0,6	≤ 1200	≤210
Pb	6,8±1,0	7,0±0,8	7,2±0,6	≤ 300	≤150
Cu	24,7±2,5	34,3±1,0	32,0±0,5	≤ 1500	≤ 400
Mn	208,0±22,0	282,0±15,0	290,7±14,0	-	-
Zn	79,0±10,0	100,0±6,3	89,3±12,4	≤ 2800	≤ 700
Fe	221,0±202,0	226,0±107,0	107,4±157,5	-	-

^a USEPA (1995) A guide to the biosolids risk assessment for the EPA Part 503 Rule EPA

^b TMECC (2002) Test Methods for the Examination of Composts and Composting

Diante dos dados apresentados na Tabela 5, verificou-se que as concentrações de metais potencialmente tóxicos no composto dos três reatores foram inferiores ao limite padrão de valores recomendados para composto orgânico com a finalidade de aplicação na agricultura, tanto em solos agrícolas quanto florestais (USEPA, 1995; TMECC, 2002).

A presença de alguns metais, tais como: Fe, Mn, Zn, Co, Cu, Ni, Cd, Cr, quando presentes em pequenas concentrações no composto, são essenciais para o crescimento e nutrição das plantas (NAFEZ et al., 2015; KOMINKO et al., 2017). Portanto, os compostos produzidos poderiam ser usados com segurança em solos agrícolas.

Alguns estudos apontaram que as proporções de agentes estruturantes podem diluir as concentrações de metais na mistura para obtenção de níveis traços suficiente para uso desse composto na agricultura (RIHANI et al., 2010; NAFEZ et al., 2015; MORALES et al., 2016).

O zinco interfere na secreção de enzimas e síntese de proteínas que regulam o crescimento das plantas. O cobre e o ferro auxiliam no processo de metabolismo das plantas, enquanto o manganês auxilia na assimilação de nitrogênio e na fotossíntese em plantas (SHARMA et al., 2017).

Portanto, apesar de os estudos terem demonstrado que o tabaco de cigarros contrabandeados e lodo de ETE apresentaram altos valores de metais potencialmente tóxicos (SILVA et al., 2014; AWASTHI et al., 2016; KOMINKO et al., 2017; ZITTEL et al., 2018), as proporções de resíduos propostas para o processo de compostagem em reatores possibilitaram a redução desses metais, possivelmente através do efeito de diluição, atingindo valores abaixo do limite estabelecido.

Além disso, o processo de compostagem em reatores facultativos pode fornecer condições para a complexação desses metais em resíduos orgânicos e que podem estar fortemente ligados à matriz do composto maturado (substâncias húmicas), limitando a solubilidade e biodisponibilidade potencial no solo (BALDOTTO et al., 2014; NAFEZ et al., 2015). Nesse sentido, estudo recente demonstrou que os compostos produzidos a partir de TCC e lodo de ETE apresentaram excelentes propriedades adsorventes de Pb^{+2} (SEREMETA et al., 2018).

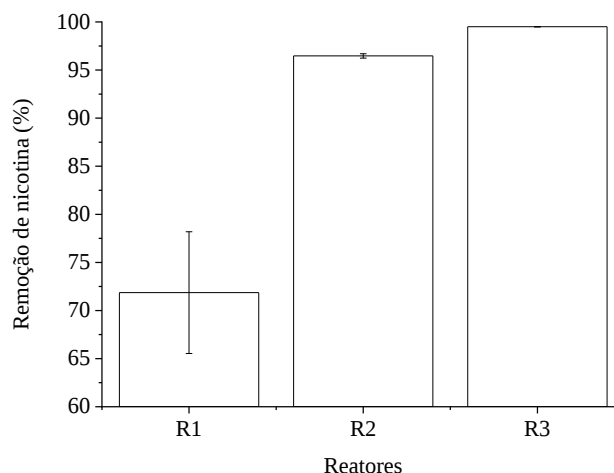
Diante dos resultados, verificou-se que a concentração de metais potencialmente tóxicos apresentou níveis que permitem a utilização de compostos em solo sem causar efeitos de toxicidade ao meio e aos seres vivos.

5.1.10 Resultados de Porcentagem de Remoção de Nicotina dos Compostos

Resíduos de tabaco ao serem descartados diretamente no meio ambiente acarretam contaminação, devido ao grau de toxicidade da nicotina, o que é caracterizado pela alta solubilidade em água. Estudos tem sido realizados a fim de tratar tais resíduos e promover a remoção de nicotina (BRISKI et al., 2012; DELIBACAK; ONGUN, 2016).

A Figura 26 apresenta as porcentagens de remoção de nicotina nos compostos finais dos reatores R1, R2 e R3.

Figura 26 - Resultados da porcentagem de remoção de nicotina no composto final dos três reatores em 180 dias de compostagem (DP $\pm$ média; n=3).



Em análise aos resultados apresentados na Figura 26, observou-se elevada remoção de nicotina de 72,6; 96,4; 99,6%, nos compostos dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente, no período de 180 dias. Estudo recente demonstrou que as atividades espécies bacterianas específicas podem reduzir significativamente o teor de nicotina em ambientes impactados por tabaco (solo, resíduos das indústrias de cigarros, etc) (PAN et al., 2018).

A ação de diversos grupos de bactérias, principalmente dos gêneros *Pseudomonas* e *Arthrobacter*, presentes no lodo de ETE e nativas no tabaco, tem a capacidade de metabolizar carbono e nitrogênio de forma seletiva, como fonte de nutrientes e energia para seu crescimento, a partir da quebra de moléculas de nicotina (RUAN et al., 2005; LI et al., 2010; GURUSSAMY; NATARAJAN, 2013; CAI et al., 2016).

Considerando que o lodo de ETE apresenta em sua composição importantes elementos nutricionais, observou-se que a maior proporção desse resíduo na mistura do reator R2 e combinado com poda de jardim, pode ter proporcionado maior suprimento de nutrientes para o crescimento bacteriano e proliferação de diferentes espécies durante a compostagem (AWASTHI et al., 2016; ZHANG et al., 2018). Ruan et al. (2005) verificou que o aumento do teor de degradação de nicotina correspondeu proporcionalmente à taxa de crescimento de bactérias do gênero *Pseudomonas*, espécies comumente presentes no lodo de ETE.

As condições de temperatura podem ter contribuído para a eficiência degradação de nicotina, visto que alguns estudos consideraram que temperaturas ideais entre 28 e 37° C

intensificam esse processo (YUAN et al., 2007; LI et al., 2010; GURUSSAMY; NATARAJAN, 2013; PAN et al., 2018).

A respeito das condições ideais para a degradação de nicotina, verificou-se que a porcentagem de remoção de nicotina teve aumento significativo na fase mesofílica de maturação (RUAN et al., 2005; YUAN et al., 2007; PIOTROWSKA et al., 2009).

Os resultados mostraram que essa faixa ideal de temperatura permaneceu em longo período nos três reatores, como demonstrado (Figura 21, p. 77), o que pode ter proporcionado condições favoráveis para o aumento da massa microbiana de bactérias que utilizam a nicotina como principal fonte de carbono e nitrogênio (LI et al., 2010; ZHONG et al., 2010).

Segundo estudos da literatura sobre a influência do parâmetro de pH, uma faixa entre 5,0 e 9,0 pode favorecer o crescimento da taxa de bactérias do gênero *Pseudomonas* e o aumento da degradação da nicotina, sendo valores de pH entre 7,0 e 8,5 mais apropriados para a remoção da nicotina (YUAN et al., 2007; LI et al., 2010; ZHONG et al., 2010; PAN et al., 2018).

Diante dos dados de pH (Figura 22, p. 80), observou-se que os valores permaneceram alcalinos nas três misturas, no estágio mesofílico, o que pode ter contribuído para a transformação de nicotina em compostos não tóxicos (LI et al., 2010).

As maiores porcentagens de remoção de nicotina nos reatores R2 (96,4%) e R3 (99,6%) (Figura 26) podem ser devido às altas quantidades de resíduos de TCC e lodo de ETE nas misturas iniciais, disponibilizando maior teor de nutrientes disponíveis para os microrganismos (Tabela 4, p. 89), implicando no crescimento da biomassa microbiana e na abundância de certas bactérias que são capazes de utilizar a nicotina para seu metabolismo, o que pode ter favorecido a degradação da nicotina (LI et al., 2010; ZHONG et al., 2010; BRISKI et al., 2012).

Segundo os resultados apresentados, a compostagem em reatores facultativos pode ser eficientemente utilizada na remoção de nicotina, proveniente de tabaco de cigarros contrabandeados, e que grandes proporções de resíduo de lodo de ETE misturado com o tabaco de cigarro podem ter intensificado o processo de degradação dessa substância tóxica.

5.2 RESULTADOS BIOLÓGICOS DOS COMPOSTOS

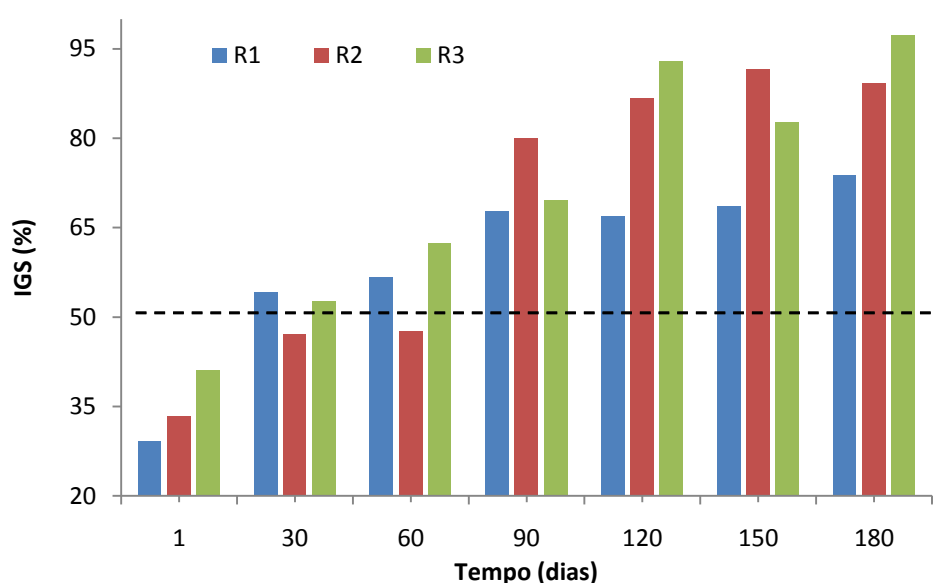
5.2.1 Resultados de Índice de Germinação de Sementes (IGS) dos Compostos

O índice de germinação de sementes (IGS) é um parâmetro que avalia o grau de toxicidade e maturidade do composto (WANG et al., 2014).

O IGS é calculado pelo comprimento da radícula (raiz) e porcentagem de germinação das sementes na amostra (extrato de composto) em comparação com a do controle (água destilada) (FELS et al., 2014).

A evolução do IGS para os compostos dos reatores R1, R2 e R3 são apresentados na Figura 27 em diferentes estágios de maturação.

Figura 27 - Evolução de índice de germinação de sementes (IGS) para os compostos dos três reatores, em estágios de 01; 30; 60; 90; 120; 150; 180 dias de compostagem.



Em análise aos resultados apresentados na Figura 27, verificou-se que nos períodos de 01 e 30 dias do processo, os compostos apresentaram índices baixos de germinação. Esses valores abaixo de 55% nesses períodos podem ser devidos ao excesso de compostos inibidores de crescimento, como por exemplo, a amônia e metais tóxicos, provenientes dos resíduos de lodo de esgoto e de tabaco (AWASTHI et al., 2016; LUO et al., 2018).

O composto não maturado pode resultar na inibição de germinação de sementes, de crescimento da raiz e da planta, devido à competição por oxigênio e nitrogênio disponível no meio ou à presença de compostos fitotóxicos, como substâncias fenólicas, amônia, metais potencialmente tóxicos, além do acúmulo excessivo de sais e ácidos orgânicos (BERNAL et al., 2009; BOZYM; SIEMIATKOWSKI, 2018; KHALID et al., 2018; LUO et al., 2018).

A partir de 60 dias de degradação, verificou-se que os valores de IGS foram 56,6; 47,6; 62,4% para o composto dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente, alcançando maior IGS o composto do reator R3 (Figura 27). Ainda, observou-se que, o maior grau de maturidade no composto do reator R3, em um menor tempo de processo, sugeriu que a serragem acrescentada como agente estruturante, possivelmente proporcionou melhores condições de aeração na mistura, contribuindo para a intensa oxidação de compostos lignocelulósicos e maior formação de nutrientes húmicos (BERNAL et al., 2009; YANG et al., 2013).

Em análise aos resultados (Figura 27), verificou-se que em 90 dias do processo, o IGS apresentou valores de 67,7; 80; 69,64%, para os compostos dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente. Esses índices abaixo do limite recomendado para aplicação segura no solo (>50%) foram indicativos do desaparecimento de fitotoxicidade e aumento de grau de maturidade (BERNAL et al., 2009; WANG et al., 2014).

Observou-se que as elevadas proporções de resíduos de TCC e lodo de ETE nas misturas dos reatores R2 e R3 (Tabela 2, p. 62) não afetaram o processo, comprovando que as condições controladas de aeração favoreceram formação de compostos maturados em curto tempo de compostagem (90 dias), enquanto que o estudo baseado em dados da literatura, sobre compostagem de lodo de esgoto em sistemas de pilhas, atingiu apenas 14% de IGS em 90 dias, o que pode estar associado à baixa humificação, sendo necessário o tempo de 210 dias para produzir composto ausente de toxicidade (HACHICHA et al., 2009).

Em 180 dias de processo de compostagem, os índices alcançaram 73,8% (R1); 89,3% (R2) e 97,2% (R3) (Figura 23). Esse aumento pode ser explicado pela presença de matéria orgânica estabilizada e enriquecida com substâncias húmicas e nutrientes na fase de maturação (FELS et al., 2014; WANG et al., 2017; LUO et al., 2018).

5.2.2 Resultados de Quantificação de Microrganismos Patogênicos dos Compostos

A quantificação de coliformes termotolerantes, ovos viáveis de helmintos e *Salmonella spp.* tem sido utilizada como um indicador de saneamento do composto e eficiência do processo de compostagem (RIHANI et al., 2010; CERASO et al., 2015; NAFEZ et al., 2015; MAPA, 2016).

Os resultados das análises de quantificação desses microrganismos patogênicos nos compostos finais são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Quantificação dos principais microrganismos patogênicos no composto final dos três reatores.

Item	Unidade	Reator R1	Reator R2	Reator R3	LMC (MAPA) ^a	LMC (USEPA) ^b
Coliformes Termotolerantes	NMP/1 g MS	<3,0	<3,0	<3,0	1000,0	1000,0
<i>Salmonella spp.</i>	NMP /10 g MS	A	A	A	A	A
Ovos Viáveis de Helmintos	NMP /4g ST	A	A	A	1.0	1.0

LMC = limites máximos de contaminantes; NMP = número mais provável; MS = matéria seca; ST = sólidos totais; N = negativo; A = ausente.

^a MAPA (2016): Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Instrução Normativa Nº 7, anexo IV).

^b USEPA (2003): Environmental Protection Agency, 625/R-92/013, Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge.

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostraram que os níveis de carga patogênica foram abaixo do limite estabelecido para os três compostos, uma vez que os níveis detectados ao final do processo foram abaixo ou ausente do limite estabelecido por USEPA (2003) e MAPA (2016) e, conferindo aos compostos qualidade para serem utilizados no solo agrícola.

A redução da taxa microbiana patogênica em compostos depende das condições de tempo/temperatura mantidas na fase termofílica, durante o processo de compostagem, pois esses parâmetros promovem a inibição do crescimento desses microrganismos ou a sua proliferação (RIHANI et al., 2010; NAFEZ et al., 2015; NAYAK; KALAMDHAD, 2015; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Se o tempo da fase termofílica ocorrer em um período maior, a temperatura para a higienização diminui (ARTHURSON, 2008; OTTOSON et al., 2008; MARTENS; BOHM, 2009). Temperaturas elevadas (50 – 65 °C) por um período menor de exposição ou

temperaturas mais baixas (40 - 45 °C) em um período mais longo são igualmente eficientes na inativação e morte de patógenos em resíduos orgânicos (ARTHURSON, 2008; MARTENS; BOHM, 2009; ZITTEL et al., 2018).

Os resultados indicaram que as condições termofílicas foram estabelecidas nas três misturas de diferentes proporções dos resíduos, conforme verificado pelas altas temperaturas (Figura 21, p. 77), que alcançaram picos de 52; 63; 52 °C, sendo mantidas acima de 40 °C por períodos de 16, 21 e 10 dias, nas misturas dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente.

A maioria dos coliformes são inativados quando expostos a uma temperatura de 55 °C por 1 hora ou 60 °C por período de 15-20 minutos (NAFEZ et al., 2015), enquanto que temperaturas acima de 50 °C em reatores em um tempo de 12-24 horas são consideradas suficientes para eliminar microrganismos patogênicos presentes no resíduo de lodo de ETE (USEPA, 2003).

Além da magnitude e exposição de altas temperaturas, alguns estudos relataram que a higienização do composto é dependente de diferentes fatores, tais como: compostos tóxicos presentes nas matérias-primas, mudança de pH; competição por nutrientes mais facilmente degradáveis grupos bacterianos, parasitismo, deficiências nutricionais e metabolismo exotérmico (SHEPHERD et al., 2011; WICHUK et al., 2011; MILLER et al., 2014; NARTEY et al., 2017).

A alcalinidade dos substratos podem inibir a sobrevivência de muitos microrganismos que são suscetíveis ao pH, e dessa forma, esse fator pode contribuir para higienização do composto (HACHICHA et al., 2009; RIHANI et al., 2010). De acordo com os resultados de pH (Figura 22, p. 80) o ambiente alcalino pode ter contribuído para o saneamento.

Os processos aeróbios tem se mostrado mais eficientes na eliminação de microrganismos patogênicos, quando comparados com a digestão anaeróbia (PANDEY et al., 2016), e trabalhos recentes sobre compostagem em sistemas de reatores, apontaram que o tempo de duração da temperatura termofílica permaneceu por tempo maior (CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018), quando comparado com sistemas abertos.

Diante dos resultados, constatou-se que o composto final nos três reatores facultativos apresentou ausência de patógenos, em relação aos grupos em estudo.

Embora ovos viáveis de helmintos apresentem maior resistência à inativação térmica e aos principais patógenos presentes nas diferentes fontes de resíduos sólidos, a compostagem em reatores atingiu as temperaturas termofílicas necessárias para a higienização (NARTEY et

al., 2017; ZITTEL et al., 2018), e que o efeito de fatores biológicos e químicos, possivelmente contribuíram para esses resultados (SHEPHERD et al., 2011; WICHUK et al., 2011; NARTEY et al., 2017).

Portanto, as temperaturas obtidas nos três reatores facultativos mostraram que essa tecnologia foi eficiente para a eliminação de microrganismos patogênicos, que pode contribuir para a degradação da nicotina e produzir compostos ricos em nitrogênio inorgânico, fonte de nutrientes disponíveis às plantas.

5.3 RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS DOS COMPOSTOS

5.3.1 Resultados de Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV/Vis) e Razões E_2/E_6 ; E_4/E_6 dos Compostos

Esta técnica espectroscópica é usada para avaliar o grau de aromaticidade e humificação das substâncias húmicas (TAHIRI et al., 2016). As Figuras 28, 29 e 30 apresentam os espectros de absorção na região do UV/Vis de amostras de ácidos húmicos (AH) para os compostos dos três reatores, em 01; 60; 120; 180 dias de do processo de compostagem.

Figura 28 - Espectros de absorção do UV/Vis de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R1, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.

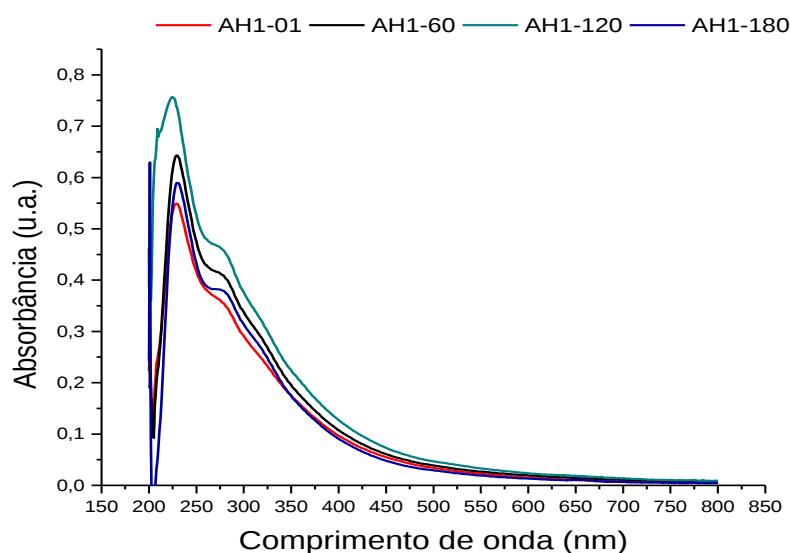


Figura 29 - Espectros de absorção do UV/Vis de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R2, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.

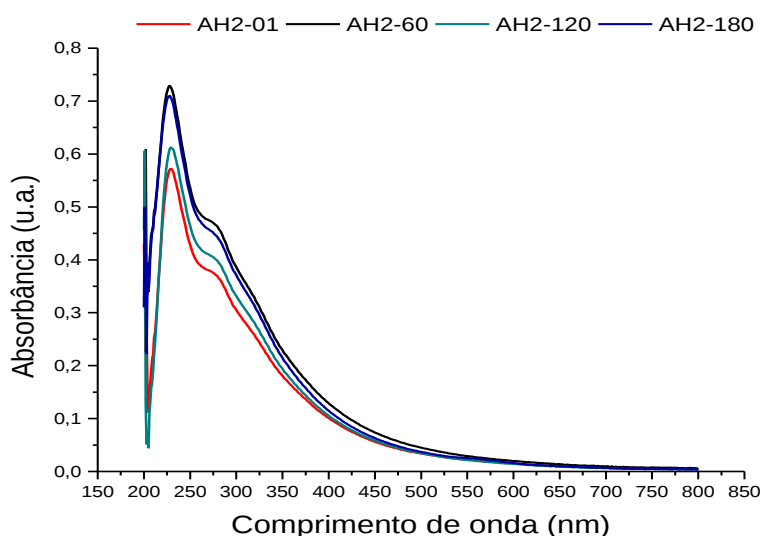
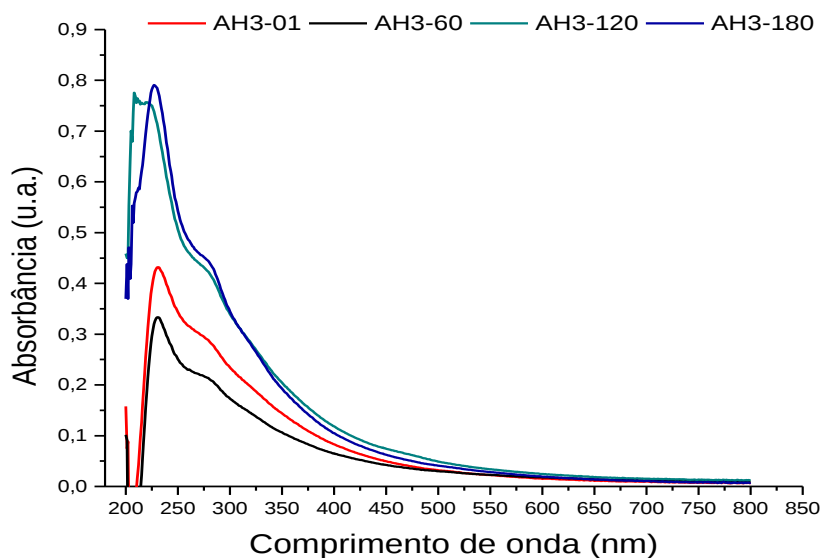


Figura 30 - Espectros de absorção do UV/Vis de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R3, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.



As Figuras 28, 29 e 30 mostram que os espectros de UV/Vis apresentam três faixas espectrais importantes de absorção: $\lambda = 250 - 280$ nm relaciona as porções de lignina, quinona e grupos alifáticos, ou seja, o material no início da transformação; $\lambda = 400 - 480$ nm caracteriza a despolimerização de macromoléculas orgânicas e o início da humificação, $\lambda = 600 - 670$ nm relaciona o grau de humificação do composto com o alto teor de grupos oxigenados, ligados

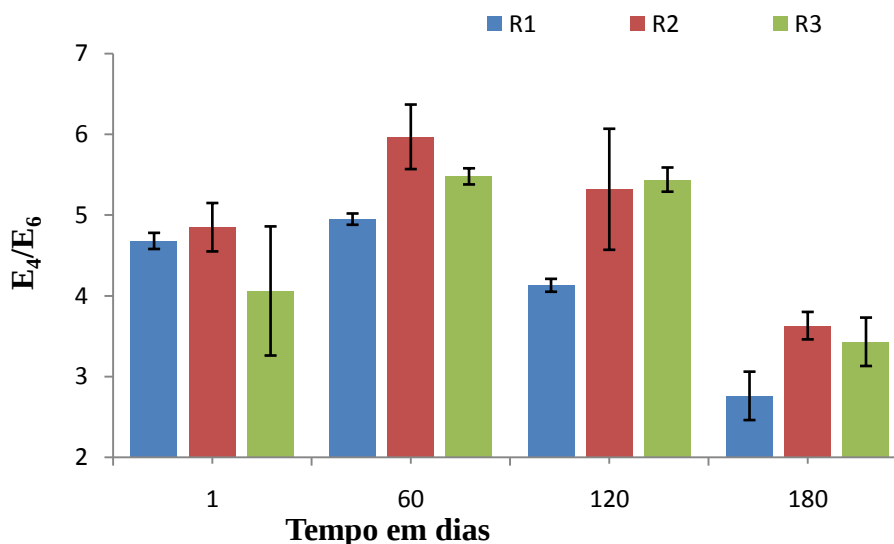
às estruturas aromáticas de ácidos húmicos (SELLAMI et al., 2008; BERNAL et al., 2009; ANTILÉN et al., 2014; CAMPOS et al., 2014; TAHIRI et al., 2016).

As absorções ocorrem pela presença de ligações duplas (C=C, C=O, N=N), e as variações nas suas intensidades, ao longo do processo, são características da modificação de grupos funcionais da matéria orgânica em estrutura complexa, com o aumento de ácidos húmicos (SPACCINI; PICCOLO, 2009; ALBRECHT et al., 2011).

O estudo das razões de E_2/E_6 e de E_4/E_6 tem sido utilizado para verificar o grau de condensação do núcleo aromático de ácidos húmicos (AH), indicando a maturidade do composto, considerando que os valores variam de acordo os substratos utilizados no processo (SELLAMI et al., 2008; ALBERCHT et al., 2011; TAHIRI et al., 2016).

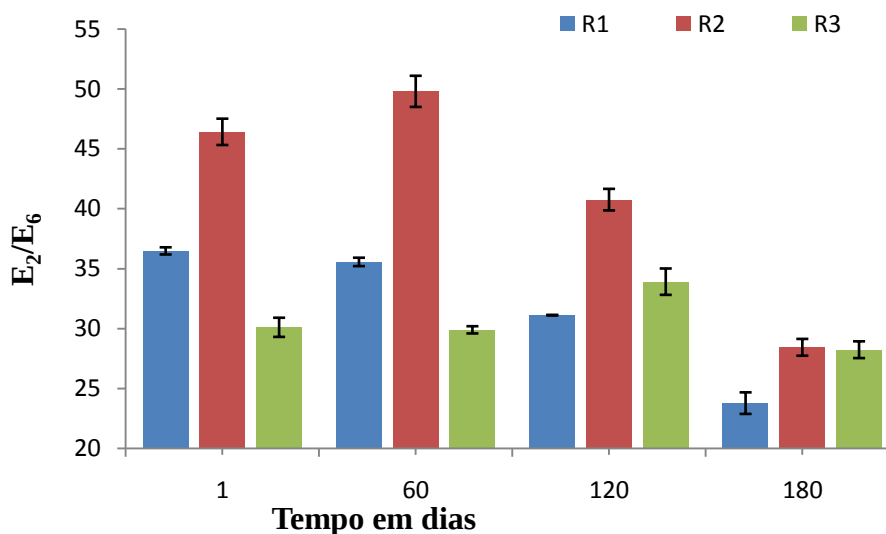
A partir dos espectros de UV/Vis (Figuras 28, 29 e 30) foram calculadas as razões de E_2/E_6 (razão entre absorbâncias de comprimento de onda de 280 nm e 665 nm) e de E_4/E_6 (razão entre absorbâncias de comprimento de onda de 465 nm e 665 nm). Os resultados são apresentados nas Figuras 31 e 32.

Figura 31 - Razões de absorbância E_4/E_6 de amostras de ácidos húmicos dos três compostos nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.



Legenda: R1: reator R1; R2: reator R2; R3: reator R3

Figura 32: Razões de absorvância E_2/E_6 de amostras de ácidos húmicos dos três compostos nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.



Legenda: R1: reator R1; R2: reator R2; R3: reator R3.

A Figura 31 mostra que os valores iniciais da razão E_4/E_6 foram de 4,68; 4,85; 5,73 em 01 dia, nos compostos dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente. Para a razão E_2/E_6 , esses valores iniciais foram 36,48; 46,42; 34,96 nas amostras dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente (Figura 32), sendo reduzido ao logo do processo de compostagem, o que está relacionado com o aumento de núcleos aromáticos policondensados de AH com alto peso molecular (SPACCINI; PICCOLO, 2009; TAHIRI et al., 2016; ZHANG et al., 2017).

Na fase inicial do processo de compostagem, maiores valores das razões E_2/E_6 e E_4/E_6 (Figuras 31 e 32) podem estar associadas à presença de compostos de estruturas menores ou mais estruturas alifáticas (LI et al., 2017).

Observou-se nos dados das Figuras 31 e 32, que em 180 dias de processo de compostagem, os índices alcançaram valores de 2,46 (R1); 3,63 (R2) e 3,83 (R3) para a razão E_4/E_6 e valores de 23,77 (R1); 28,43 (R2) e 26,23 (R3) para a razão E_2/E_6 . Essa redução sugeriu a oxidação de ligninas, quininas e benzeno-carboxílicos ligados à estrutura de compostos ricos em carbono como poda de jardim e serragem (STEVENSON et al., 1994; SELLAMI et al., 2008; ALBRECHT et al., 2011).

A razão E_2/E_6 está relacionada com substratos humificados e não-humificados, o que pode indicar um elevado grau de formação de compostos aromáticos, indicando aumento de ácidos húmicos (ALBRECHT et al., 2011; ZHANG et al., 2018), enquanto, os valores da

razão E_4/E_6 tem sido um parâmetro para avaliar a maturidade do composto, refletindo a qualidade de ácido húmico e o grau de humificação (aumento de aromaticidade).

Valores abaixo de 5,0 são característicos de material humificado, indicando o aumento das conjugações de ligações químicas duplas e formação de AH indicando a condensação de anéis aromáticos de maior peso molecular, como investigado em alguns estudos (SPACCINI; PICCOLO, 2009; ALBRECHT et al., 2011; YUAN et al., 2016; ZHANG et al., 2018).

Os AH dos reatores R2 e R3 apresentaram valores finais mais elevados que aqueles de AH do reator R1 para ambas as razões (Figuras 31 e 32), o que sugere a formação de compostos com maior concentração de grupos fenólicos, carboxílicos aromáticos e metoxílicos na sua estrutura (SELLAMI et al., 2008; TAHIRI et al., 2016; LI et al., 2017).

Os dados de UV/Vis mostraram que a compostagem de resíduos de TCC e lodo de ETE em reatores, alcançaram índices abaixo de 28,43 (E_2/E_6) e abaixo de 3,63 (E_4/E_6) nos AH dos três compostos em 120 dias, enquanto que em pesquisa de compostagem em pilhas, utilizando lodo de esgoto municipal, essas razões de AH tiveram valores superiores ($E_2/E_6=41,5$ e $E_4/E_6=7,0$) no mesmo período analisado (ALBRECHT et al., 2011).

Esses dados sugerem que o elevado teor de nitrogênio lábil presente nos resíduos de tabaco e de lodo de ETE (SZWED; BOHACZ, 2014; KOMINKO et al., 2017; ZHANG et al., 2018; ZITTEL et al., 2018) pode ter contribuído para a conjugação de diversos grupos nitrogenados à estrutura de AH, e que as condições do sistema de reatores facultativos em estudo, levou à formação de composto humificado em menor tempo de processo (CÁCERES et al., 2017; CUNHA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018).

Diante dos resultados de espectroscopia de UV/Vis, verificou-se que os valores das razões E_2/E_6 e de E_4/E_6 diminuíram durante o processo, indicando que a compostagem em reatores facultativos produziu composto final maturado, devido à presença de grupos condensados e aromáticos de ácidos húmicos, entretanto com grupos significativos de ligninas e quinonas, que são suscetíveis de serem humificados (BERNAL et al., 2009; ANTILÉN et al., 2014). Além disso, Esta tendência de diminuição das razões E_2/E_6 e de E_4/E_6 pode ser interpretada como um aumento relativo de compostos com grupos fenólicos e benzeno-carboxílicos na estrutura de ácidos húmicos (SELLAMI et al., 2008).

5.3.2 Resultados de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos Compostos

A espectroscopia de FTIR fornece resultados sobre as vibrações moleculares de grupos funcionais. Os ácidos húmicos extraídos dos três compostos foram analisados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), e que representa uma das técnicas mais importantes para monitorar as mudanças nos grupos funcionais durante o processo de humificação (ZHOU et al., 2014; TAHIRI et al., 2016).

Os espectros de FTIR de ácidos húmicos extraídos em diferentes estágios da compostagem são apresentados nas Figuras 33, 34 e 35. A análise das principais bandas de absorbância nos espectros de AH foi baseada nas relações estabelecidas na Tabela 7.

Figura 33 - Espectros de absorção de FTIR de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R1, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.

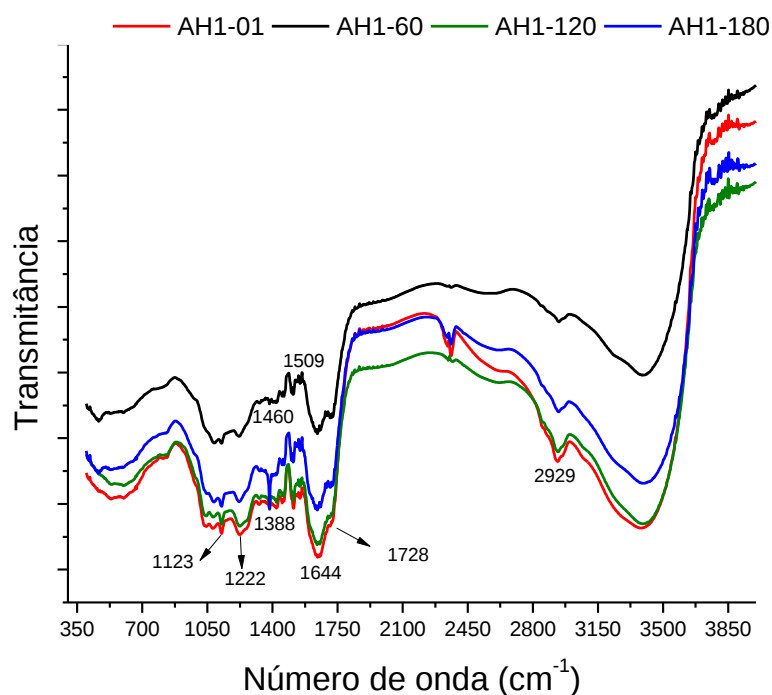


Figura 34 - Espectros de absorção de FTIR de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R2, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias.

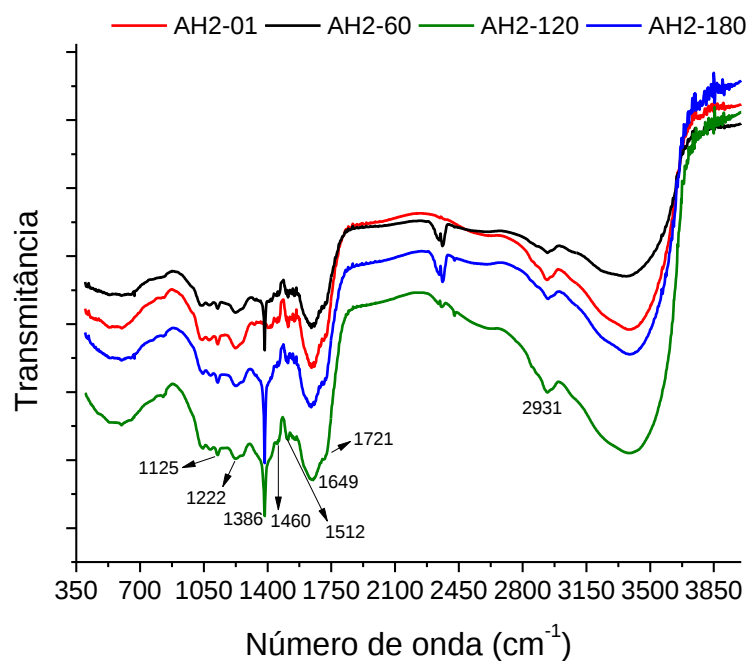


Figura 35 - Espectros de absorção de FTIR de ácidos húmicos extraídos dos compostos de R3, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias.

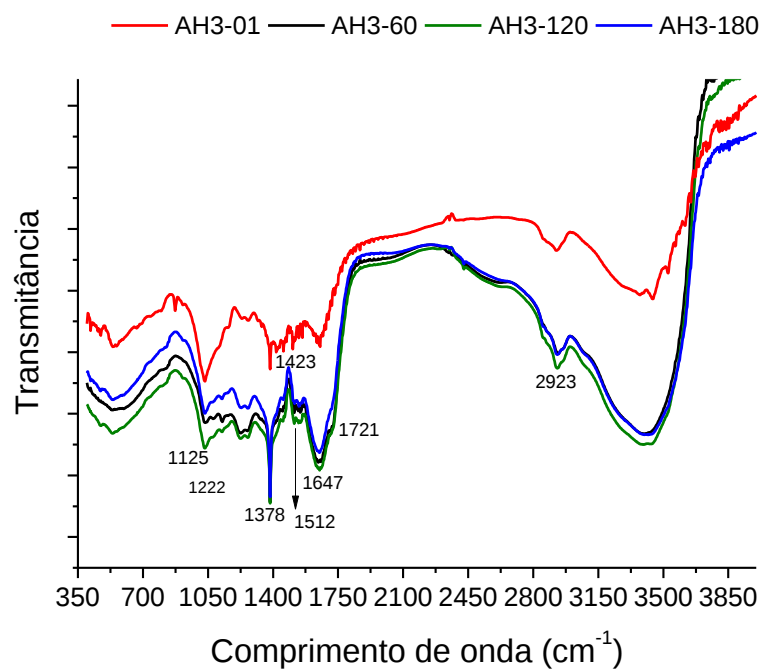


Tabela 7 - Principais bandas e picos de absorbância do espectro de FTIR de amostra de AH e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3550-3300	Alongamento de vibração H-OH (grupos fenóis, alcoóis e ácidos carboxílicos); N-H (amidas e aminas)
2920	Alongamento de vibração C-H de estruturas de alifáticos
1715-1750	Alongamento de vibração C=O de COOH de ácidos carboxílicos e cetonas
1620-1660	Alongamento de vibração C=O de amidas primárias Alongamento de vibração C=O de cetonas, ácidos e quinonas Alongamento de vibração C=C de aromáticos
1505-1560	Alongamento de vibração C=C de aromáticos de lignina; N-H e C=N de amina e amida secundária
1415-1460	Alongamento de vibração C=C de aromáticos substituídos, O-H de fenóis
1375-1390	Alongamento de vibração COO, C-O de ácidos carboxílicos e/ou carbonatos e nitratos e deformação de vibrações O-H de fenóis
1220-1250	Deformação de vibração C-H e OH de grupos carboxilas, C-O-C de éter aromático e N-H de amidas secundárias
1120 e 1030-1050	Alongamento de vibração C-C de alifáticos Alongamento de vibração C-O de polissacarídeos, C-O de éter aromático

Fonte: Amir et al. (2010); Quaquoudi et al. (2015).

Os espectros de FTIR de AH apresentaram absorbâncias próximas (Figuras 33, 34 e 35), entretanto diferiram na intensidade de algumas bandas, no decorrer do processo de compostagem. As principais bandas ou picos destacados são relatados em diversos estudos, sendo utilizados para caracterizar qualitativamente a formação de composto humificado (Tabela 7) (SPACCINI; PICCOLO, 2009; AMIR et al., 2010; CAMPOS et al., 2014; CUNHA et al., 2018).

Os espectros de AH (Figuras 33, 34 e 35) apresentaram picos semelhantes e as principais atribuições foram: banda em 2930 cm^{-1} corresponde a estruturas alifáticas; a banda em 1652 cm^{-1} é produzida por ligações C=C de estruturas aromáticas e por grupos funcionais de quinonas e cetonas (C=O) e amidas (C=N) (AMIR et al., 2004; CAMPOS et al., 2014; LI et al., 2017; CUNHA et al., 2018).

O pico em 1544 cm^{-1} é característico de N-H e alongamento C=N de amidas secundárias; enquanto que em 1387 cm^{-1} é atribuído à deformação O-H de fenóis e álcoois aromáticos, COO⁻ de anéis aromáticos dissustituídos e N inorgânico (Tabela 7).

Nos três espectros de ácidos húmicos, verificou-se que os picos em 1652 cm^{-1} e em 1387 cm^{-1} se tornaram mais intensos no decorrer do processo de compostagem, indicando a formação de ácidos húmicos com alto teor de aromaticidade e de grupos funcionais oxigenados ligados a sua estrutura (CAMPOS et al., 2014; FELS et al., 2014; LI et al., 2017; CUNHA et al., 2018).

A absorbância em 1116 cm^{-1} indicou ligações de C-O de polissacarídeos e éteres, que tiveram uma tendência de redução até 180 dias de compostagem (AMIR et al., 2004; SPACCINI; PICCOLO, 2009; FERNÁNDEZ et al., 2012; FELS et al., 2014), enquanto que a banda característica, entre a região entre $1220 - 1260\text{ cm}^{-1}$, foi associada à ligação C-O de estruturas de éteres e ésteres aromáticos e amidas (AMIR et al., 2004; LI et al., 2017).

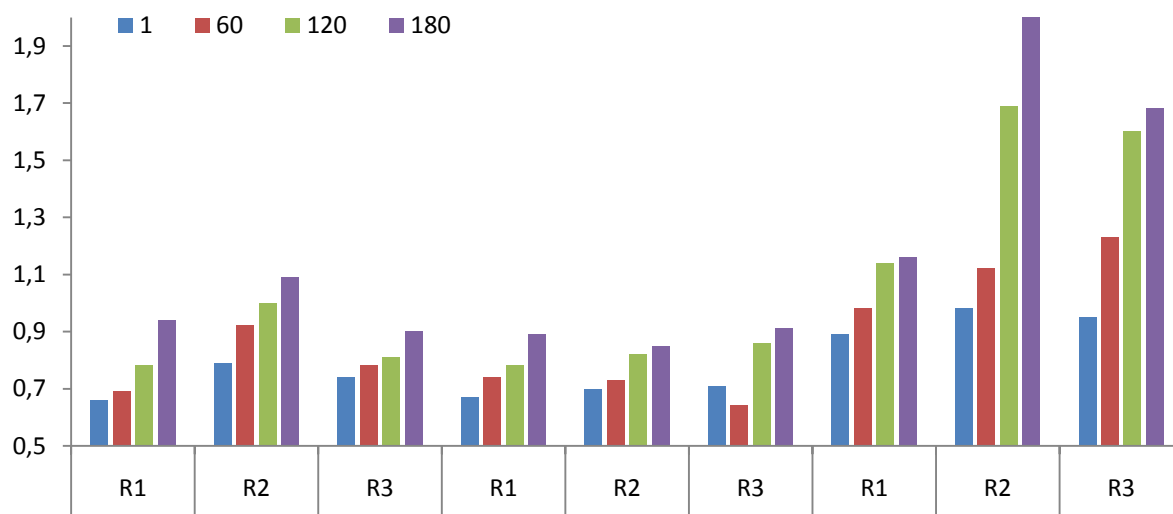
Em análise às Figuras 33, 34 e 35, verificou-se que ocorreu um aumento na intensidade de ligações aromáticas, C=C e C=O de quinonas (1609 cm^{-1}), além de ligações éter e amidas C-O-C (1264 cm^{-1}) ao final da compostagem (CAMPOS et al., 2014; WANG et al., 2014; LI et al., 2017).

As bandas entre as absorbâncias de $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ (Figuras 33, 34 e 35) conferiram o alongamento de vibração C=O, de grupos de ácidos carboxílicos, de cetonas e de aldeídos, tendo (COO^-) ionizados e conjugados ao anel aromático de AH, e observou-se que essa banda aumentou moderadamente, o que pode ser devido ao aumento de humificação (AMIR et al., 2010; FELS et al., 2014; LI et al., 2017).

A partir do estudo de algumas razões entre picos de absorção do espectro de FTIR é possível verificar a transformação da matéria orgânica e o aumento de ácidos húmicos na estrutura do composto em diferentes estágios durante a compostagem em reatores facultativos.

A Figura 36 apresenta os resultados para as razões $1652/2930$; $1652/1116$; $1387/1544\text{ cm}^{-1}$, calculadas a partir dos principais resultados de transmitâncias obtidos a partir de FTIR

Figura 36 - Razões entre as absorvâncias: 1652/2930; 1652/1116; 1387/1544 cm^{-1} de AH dos compostos de R1, R2 e R3 nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.



A partir da característica dos espectros de FTIR (Figura 36), observou-se que C de compostos alifáticos, representados pelas bandas em torno de 2930 cm^{-1} e 1116 cm^{-1} , teve mudanças, o que sugeriu a degradação de lipídeos, proteínas e polissacarídeos e o aumento de anéis condensados na faixa espectral entre 1650-1660 cm^{-1} (ZHOU et al., 2014; LI et al., 2017).

Essas mudanças podem ser observadas no aumento da razão 1652/2930 cm^{-1} (C- aromático/C- alifático) de 0,66; 0,79; 0,74 em 01 dia para 0,94; 1,09; 0,90, em 180 dias de processo de compostagem para os compostos dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente. E também o aumento da razão 1652/1116 cm^{-1} (C- aromático/ C- polissacarídeos) (Figura 36), o que indicou a oxidação de compostos alifáticos e formação de estruturas aromáticas de AH (AMIR et al., 2004, 2008; FERNÁNDEZ et al., 2012; LI et al., 2017).

A razão 1387/1544 cm^{-1} (C- fenólicos/ C- aromáticos-N) teve um aumento de 0,89; 0,98; 0,95, em 01 dia para 1,16; 2,06; 1,68, em período de 180 dias de processo de compostagem, respectivamente, nas amostras dos reatores R1, R2 e R3 (Figura 36), e reflete no aumento de grupos fenólicos e carboxilatos (AMIR et al., 2004, 2008; SPACCINI; PICCOLO, 2009).

O aumento de carbonos aromáticos conjugados com diferentes grupos químicos: fenólicos (OH), carboxilatos (COO^-), quinonas e amidas, indicaram um crescente grau de humificação e de maturidade dos compostos em um curto tempo, e que os compostos dos

reatores R2 e R3 apresentaram maiores valores no índice de 1387/1544 cm^{-1} , sugerindo maior teor desses grupos na sua estrutura (Figura 36).

Esses resultados mostraram que as altas proporções de TCC e lodo de ETE disponibilizaram maiores concentrações de nitrogênio amoniacal e compostos fenólicos aos microrganismos (SZWED; BOHACZ, 2014; MALAMIS et al., 2016; MENG et al., 2017) e, que, as condições ótimas e controladas de aeração, pH alcalino e temperaturas mesofílicas no sistema de reatores facultativos promoveram um ambiente favorável para as bactérias nitrificantes converterem esses compostos orgânicos lábeis nas formas de nitrogênio inorgânico e N orgânico ligados a grupos de amidas e aminas, e em grupos carboxilatos, fenólicos e metoxílicos (CÁCERES et al., 2017; JEONG et al., 2017; MENG et al., 2017; ZITTEL et al., 2018).

Isto sugere que as comunidades microbianas que se desenvolveram durante a compostagem utilizaram compostos de estruturas alifáticas e lábeis, aumentando assim a intensidade de estruturas aromáticas (AMIR et al., 2008; CLIMENT et al., 2015). Microrganismos e nutrientes abundantes em resíduo de lodo de esgoto podem ter favorecido rapidamente a atividade metabólica e, assim, reduzir o período de compostagem (ZHANG et al., 2018).

Essas informações sugerem que componentes alifáticos, amidas, polissacarídeos e alcoóis foram oxidados, elevando a formação de ácidos húmicos e de quinonas na sua estrutura; e devido à presença de grupos aromáticos conjugados com amidas primárias e secundárias, proveniente de material rico em proteínas e amônia, como o lodo de ETE e tabaco de cigarros ilegais (KOPCIC et al., 2014; AWASTHI et al., 2016; CÁCERES et al., 2017; ZITTEL et al., 2018).

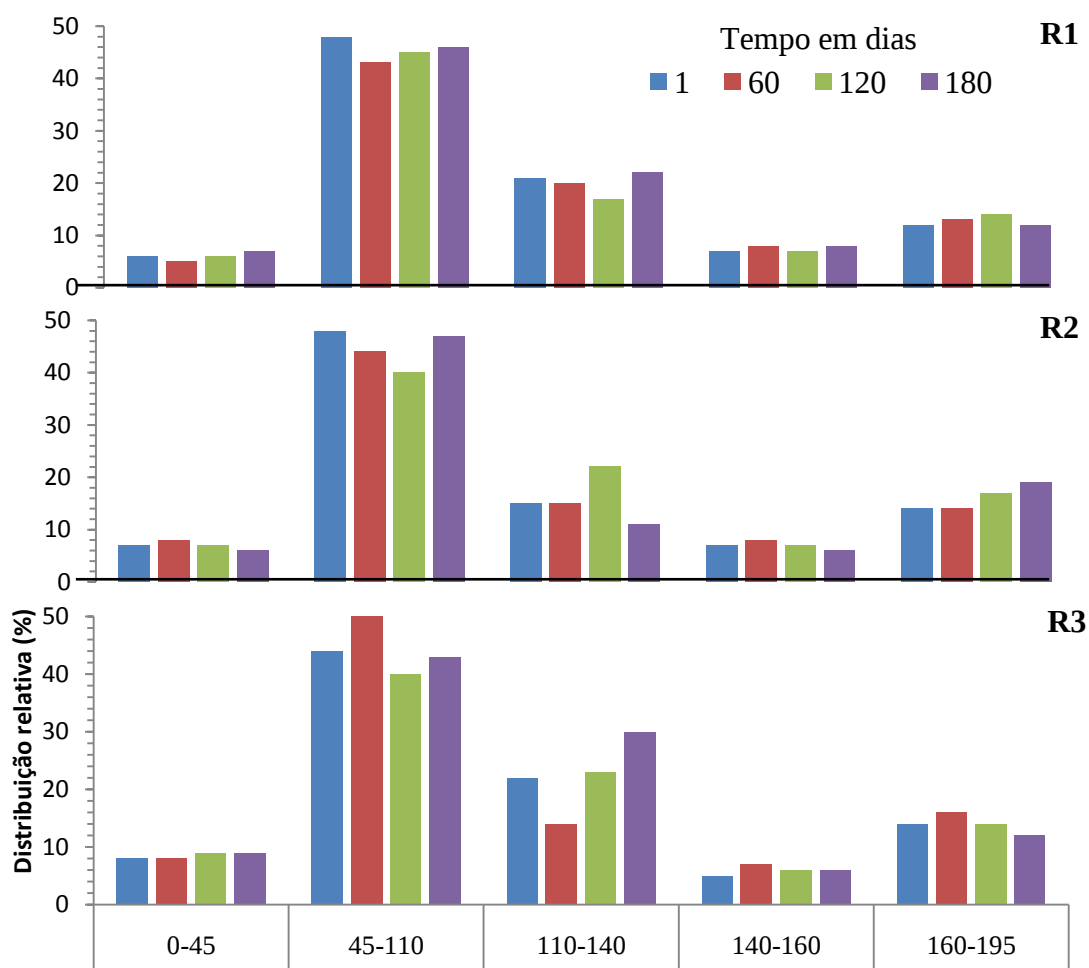
Diante dos resultados, as mudanças na absorção em picos e bandas característicos, representaram a transformação da matéria orgânica e formação de material humificado e maturado, e o aumento da fração de ácidos húmicos com grupos oxigenados ligados a sua estrutura, pode implicar em funcionalidades biológicas, físicas e químicas.

5.3.3 Resultados de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 no Estado Sólido (RMN ^{13}C – CP/MAS) dos Compostos

A identificação da distribuição de carbono no ambiente químico e a quantificação dos principais grupos funcionais na estrutura de ácidos húmicos são fundamentais para o estudo da transformação da matéria orgânica no processo de compostagem (AMIR et al., 2010; WANG et al., 2014).

As integrações dos principais deslocamentos químicos de ressonância nos espectros de RMN ^{13}C -CP/MAS são apresentadas na Figura 37.

Figura 37 - Distribuição relativa (%) do sinal em relação ao deslocamento químico (ppm) nos espectros de RMN ^{13}C -CP/MAS de ácidos húmicos de compostos dos três reatores, nos períodos de 01; 60; 120; 180 dias de compostagem.



Para os três compostos, as atribuições de carbono das principais áreas de ressonância nos espectros de RMN ^{13}C -CP/MAS de estado sólido de ácidos húmicos, são ilustradas na Tabela 8.

Tabela 8 - Sinais de ressonância em espectros de RMN ^{13}C -CP/MAS e atribuições dos principais grupos químicos.

Sinal (ppm)	Atribuição de grupos químicos
0-45	Carbono alquil; CH_2 and CH_3
45-110	Carbonos alifáticos substituídos por O ou N
110-140	Carbonos de olefinas e/ou aromáticos substituídos
140-160	Carbonos fenólicos e éteres aromáticos substituídos por N ou O
160-195	Carbonos carbonílicos de ácidos, quinonas, éster ou amidas

Fonte: Spaccini; Piccolo, 2009.

Os sinais na região entre 0 e 45 ppm (Figura 37) podem ser atribuídos a carbonos alifáticos de grupos metila terminais e grupos de ácidos graxos, lipídeos e outros biopolímeros (SPACCINI; PICCOLO, 2009; FERNÁNDEZ et al., 2012; CLIMENT et al., 2015).

A região alifática substituída entre 45 a 110 ppm apresentou sinal de ressonância de 40 a 50 % para os três compostos e picos predominantes em torno de 75 ppm e de 105 ppm, atribuídos a carbonos de carboidratos substituídos por átomos de oxigênio e estruturas de polissacarídeos e celulose ou álcoois alifáticos, enquanto que os carbonos alifáticos com alta ressonância em 55 ppm estão associados a grupos metoxílicos de éteres aromáticos (AMIR et al., 2004, 2008; SPACCINI; PICCOLO, 2009; FERNÁNDEZ et al., 2012; CLIMENT et al., 2015).

A relação O-alkil C e alkil C é tipicamente um índice útil para avaliar a extensão da decomposição (WANG et al., 2014; CLIMENT et al., 2015). Os resultados apresentados na Figura 33 mostraram que não houve mudanças significativas ao longo do tempo, possivelmente devido à resistência na degradação microbiana de grupos metoxílicos e de éteres aromáticos (Tabela 8). Dessa forma, esses compostos podem tornar-se parte da composição da estrutura dos ácidos húmicos (AMIR et al., 2004, 2008; WANG et al., 2014; CLIMENT et al., 2015).

A região de 110 a 140 ppm é atribuída a átomos de carbonos aromáticos substituídos por C, enquanto que a região de 140 a 160 ppm é associada tanto a átomos de carbonos aromáticos ligados a átomos de O de grupos metóxi ($-\text{OCH}_3$), carboxílico (COOH), polifenóis (C-O aromático e hidroxila (OH)), quanto à presença de nitrogênio em grupos de aminas e amidas (FERNÁNDEZ et al., 2012; WANG et al., 2014; CLIMENT et al., 2015; HUANG et al., 2017).

As amostras de AH dos reatores R1 e R3 apresentaram aumento na região de 110 a 140 ppm, enquanto as amostras de AH do reator R2 tiveram um acréscimo na ressonância de carbonos substituídos (Figura 37), o que representa a formação de estruturas aromáticas condensadas humificadas (SPACCINI; PICCOLO, 2009; HUANG et al., 2017).

Esses resultados sugerem que houve um aumento de estruturas aromáticas de AH para os três compostos, e que o composto do reator R2 apresentou maior fração de grupos funcionais ionizáveis tais como: carboxílicos, fenólicos e álcoois, metoxílicos e nitrogenados na sua estrutura, o que pode ser atribuído às condições favoráveis do reator e às proporções de resíduos iniciais de TCC e lodo de ETE, combinados à poda de jardim, o que promoveram a formação de diferentes estruturas de compostos maturados.

Esses resultados podem estar associados aos maiores valores de CTC encontrados para o composto do reator R2 ($728,10 \text{ mmol kg}^{-1}$, em 180 dias), como foi verificado na Figura 25 (p.87), pois o aumento no teor de AH está associado ao aumento grupos funcionais ionizáveis e responsáveis pelas interações com íons catiônicos (BERNAL et al., 2009; ZHANG; SUN, 2016).

Os sinais correspondentes à região de 160 a 195 ppm (Figura 37) indicou a existência dos ambientes químicos de carbonilas de cetona, éster e amida (FERNÁNDEZ et al., 2012; CLIMENT et al., 2015; HUANG et al., 2017). O pico mais intenso em 175 ppm é atribuído a grupos carboxílicos, entretanto grupos de amidas também podem contribuir a intensidade desse sinal, uma vez que os resíduos de TCC e LEI tem alto teor de compostos fenólicos e nitrogenados e que podem ser transformados em compostos orgânicos ligados à estrutura dos AH (SZWED; BOHACZ, 2014; MALAMIS et al., 2016; MENG et al., 2017).

A Figura 37 mostra uma diminuição de 12% em relação ao deslocamento de 160 a 195 ppm em período de 180 dias para amostras dos reatores R1 e R3, que pode estar associada à degradação de amidas e formação de grupos alifáticos nitrogenados mais simples, contribuindo para o aumento relativo na região de 45 a 110 ppm (AMIR et al., 2004, 2008;

FERNÁNDEZ et al., 2012; CLIMENT et al., 2015), enquanto que a ressonância de amostras de AH do reator R2 teve um aumento de 19%, demonstrando maior teor de grupos funcionais de carboxílicos, quinonas, ésteres e amidas na estrutura aromática (AMIR et al., 2004, 2008).

Em consonância com os resultados de CTC, UV/Vis e FTIR, os dados de RMN ^{13}C -CP/MAS mostraram um aumento significativo de estruturas aromáticas condensadas de AH, enriquecidas com o aumento de grupos oxigenados e nitrogenados, principalmente no composto do reator R2, entretanto os três compostos alcançaram essas características de maturidade e de composto humificado.

Diante desses dados, verificou-se que a aeração de forma passiva nos reatores facultativos foi suficiente para a ocorrência de reações oxidativas, sendo evidenciadas pela significativa contribuição das funções carboxílicas, metoxílicas e fenólicas nas reações de polimerização de ácidos húmicos.

5.4 CARACTERÍSTICAS DOS COMPOSTOS FINAIS

Os resultados mostraram que os compostos apresentaram alto grau de qualidade em relação a parâmetros físico-químicos, biológicos e espectroscópicos.

De acordo com os resultados de CTC, UV / Vis, FTIR e RMN ^{13}C -CP/MAS, os três compostos apresentaram diferentes grupos funcionais ionizados na sua estrutura, tais como: carboxila, fenólica, carbonila e aminos. O aumento e a predominância de ácidos húmicos, bem como a presença de sítios hidrofóbicos e hidrofílicos, na estrutura dos compostos podem implicar em propriedades complexantes e disponibilidade de troca iônica (CANELLAS et al., 2008; BALDOTTO et al., 2014).

Essas propriedades podem contribuir para a imobilização desses nutrientes no solo e incremento de compostos inorgânicos, que representam a forma disponível às plantas (CALVO et al., 2014; CÁCERES et al., 2017; GUTTIÉREZ et al., 2017).

As análises dos dados mostraram que o aumento desses grupos funcionais durante a compostagem foi proporcional ao aumento do IGS, o que indicou que as características do composto humificado contribuíram para a germinação das sementes e crescimento das raízes, (CANELLAS et al., 2008; BALDOTTO et al., 2014; AZIM et al., 2018). As propriedades dos ácidos húmicos interferem diretamente na formação e crescimento de raízes laterais e aumento absorção de água e de nutrientes. Além disso, os altos teores nutricionais nos três compostos podem afetar o aumento de IGS, o que pode ser explicado pela presença de grupos

oxigenados presentes nas estruturas das SH que interagem com elementos como, Na, Mg, K, Fe (CANELLAS et al., 2008; BALDOTTO et al., 2014).

6 CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que a tecnologia de compostagem em reatores facultativos proporcionou o autocontrole de umidade e de entrada de ar de forma natural, o que foi suficiente para obterem-se temperaturas termofílicas por longos períodos, alcançando picos de 52; 63; 52°C, nos compostos dos reatores R1, R2 e R3, respectivamente, o que resultou na eliminação de microrgânicos patogênicos.

As razões iniciais de C/N possibilitaram o tratamento de maior quantidade de resíduos de TCC e lodo de ETE industrial e, ao final do processo, observou-se que as razões foram abaixo de 15 para os três compostos, indicando um aumento de maturidade durante o processo de compostagem.

O aumento da capacidade de troca catiônica durante o processo de compostagem sugeriu um aumento de proporção de grupos funcionais ionizáveis e, consequente aumento da humificação na estrutura das substâncias húmicas. Ainda, verificou-se um aumento de teor de nutrientes dos compostos dos três reatores, o que pode estar associado ao aumento desses grupos ácidos trocáveis, sendo maiores valores de CTC e de nutrientes encontrados nos compostos dos reatores R2 e R3 e, possivelmente, estão relacionados às maiores proporções de resíduos de TCC e lodo de ETE industrial nessas misturas.

As concentrações de metais potencialmente tóxicos nos três compostos foram abaixo dos valores máximos permitidos para composto orgânico, possibilitando a utilização sem causar efeitos de toxicidade em solo e em plantas. Os resultados mostraram que o processo de compostagem em reatores facultativos forneceu condições para a complexação desses metais na matriz das substâncias húmicas, limitando a sua solubilidade e sua biodisponibilidade no ambiente.

Verificou-se que a compostagem em reatores facultativos pode ser eficientemente utilizada na remoção de nicotina de cigarros contrabandeados e, que grandes proporções de resíduo de lodo de ETE industrial intensificaram o processo de degradação dessa substância tóxica, o que foi demonstrado em resultados de porcentagem de remoção de nicotina, alcançados nos compostos finais dos reatores R2 (96,4%) e R3 (99,6%). Concluiu-se que grupos de bactérias presentes nesses resíduos, possivelmente, utilizaram a nicotina para seu metabolismo, o que pode ter favorecido sua degradação.

O aumento do índice de germinação de sementes indicou a formação de compostos humificados e ricos em nutrientes e, verificou-se que o tratamento de RSO por meio de processo microbiológico, em reatores facultativos, pode acelerar o tempo de maturação, quando comparados a sistemas abertos de compostagem.

A diminuição dos valores das razões E_2/E_6 e de E_4/E_6 durante o processo indicaram que a compostagem em reatores facultativos produziu compostos maturados, o que foi verificado qualitativamente pelo aumento relativo de compostos com grupos fenólicos e benzeno-carboxílicos na estrutura de ácidos húmicos.

As mudanças na absorção em picos e bandas característicos dos espectros de FTIR representaram de forma qualitativa a transformação da matéria orgânica e a formação de compostos humificados, enriquecidos com grupos oxigenados e ligados à estrutura dos ácidos húmicos. Os compostos dos reatores R2 e R3 apresentaram maiores valores no índice de $1387/1544\text{ cm}^{-1}$, sugerindo maior proporção desses grupos na sua estrutura.

Em análise aos espectros de RMN ^{13}C , os resultados mostraram um aumento significativo de estruturas aromáticas condensadas de AH, enriquecidas com o aumento de grupos oxigenados e nitrogenados, principalmente no composto do reator R2, demonstrando consonância com os resultados de CTC, UV/Vis e FTIR.

Diante dos dados, a compostagem em reatores facultativos proporcionou condições de difusão uniforme de oxigênio na massa, além de períodos de temperaturas mesofílicas, o que contribuiu para a intensa atividade de diferentes espécies responsáveis pela degradação de polímeros de celulose e de lignina e aumento de grupos carboxílicos (COOH e COO^-), sugerindo um alto grau de oxidação na estrutura das SH. Os resultados mostraram que os compostos dos reatores R2 e R3 apresentaram uma tendência para maiores níveis desses grupos, possivelmente devido à alta composição de TCC e lodo de ETE nas misturas iniciais.

Diante dos resultados, concluiu-se que a compostagem em reatores facultativos se mostrou uma tecnologia eficiente e viável ambiental e economicamente. Verificou-se que os três compostos apresentaram características de ausência de toxicidade e de contaminação patogênica, apresentaram propriedades de maturidade, de humificação e de teores nutricionais, e que as misturas dos reatores R2 e R3 podem ser consideradas mais recomendadas, pois possibilitaram o tratamento de maiores quantidades de tabaco de cigarros contrabandeados e lodo de ETE industrial.

REFERÊNCIAS

- ADANI, F.; SPAGNOL, M. Humic acid formation in artificial soils amended with compost at different stages of organic matter evolution. **Journal Environmental Quality**, v.37, p.1608-1616, 2008.
- ALBRECHT, R. et al. ^{13}C solid-state NMR assessment of decomposition pattern during co-composting of sewage sludge and green wastes. **European Journal of Soil Science**, v.59, p.445-452, 2008.
- ALBRECHT, R. et al. Comparison between UV spectroscopic and nirs to asses humification process during sewage sludge and green wastes co-composting. **Bioresource Technology**, v.102, p.4495-4500, 2011.
- AL-FAIYZ, Y. S.S. CPMAS ^{13}C NMR characterization of humic acids from composted agricultural Saudi waste. **Arabian Journal Chemical**, v.10, p.839-853, 2017.
- ALVARENGA, P. et al. Sewage Sludge, compost and other representative organic wastes as agricultural soil amendments: Benefits *versus* limiting factors. **Waste Management**, v.40, p.44-52, 2015.
- ALVARENGA, P. et al. Recycling organic wastes to agricultural land as a way to improve its quality: A field study to evaluate benefits and risks. **Waste Management**, v.61, p.582-592, 2017.
- AMIR, S. et al. Elemental analysis, FTIR and ^{13}C NMR of humic acids from sewage sludge composting. **Agronomie**, v.24, p.13-18, 2004.
- AMIR, S. et al. Physico-chemical analysis of tannery solid waste and structural characterization of its isolated humic acids after composting. **Journal of Hazardous Materials**, v.160, p.448-455, 2008.
- AMIR, S. et al. Structural Study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ^{13}C NMR. **Journal of Hazardous Materials**, v.177, p.524-529, 2010.
- AMSTERDAN van, J. et al. Effect of ammonia in cigarette tobacco on nicotine absorption in human smokers. **Food and Chemical Toxicology**, v.49, p.3025-3030, 2011.
- ANTILÉN, M. et al. Characterization of humic acids extracted from biosolid amended soils. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v.14, n.4, p.1005-1020, 2014.
- ANVISA. **Detecção e Identificação de Bactérias de Importância Médica**, Brasil, 2004.
- APHA. **Ameriican Public Health Association**. Standard methods for examination of water and wastewater. 21th ed. Washington: American Water Works Association, p.1.368, 2005.

ARTHURSON, V. Proper sanitization of sewage sludge: a critical issue for a sustainable society. **Applied Environmental Microbiological**, v.74, p.5267-5275, 2008.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed., Porto Alegre: Bookman, 2006.

AWASTHI, M. K. et al. Co-composting of gelatin industry sludge combined with organic fraction of municipal solid waste and poultry waste employing zeolite mixed with enriched nitrifying bacterial consortium. **Bioresource Technology**, v.2013, p.181-189, 2016.

AWASTHI, M. K. et al. Evaluation of biochar amended biosolids co-composting to improve the nutrient transformation and its correlation as a function for the production of nutrient-rich compost. **Bioresource Technology**, v.237, p.156-166, 2017.

AZIM, K. et al. Composting parameters and compost quality: a literature review. **Organic Agricultural**, v.8, p.141-158, 2018.

BALDOTTO, M. A. et al. Ácidos Húmicos. **Revista Ceres**, v.61, p.856-881, 2014.

BERNAL, M.P., ALBURQUERQUE, J.A., MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresoure Technology**, v.100, p.5444-5453, 2009.

BOZYM, M.; SIEMIATKOWSKI, G. Characterization of composted sewage sludge during the maturation process: a pilot scale study. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, p.34332-34342, 2018.

BRISKI, F. et al. Biodegradation of tobacco waste by composting: Genetic identification of nicotine-degrading bacteria and kinetic analysis of transformations in leachate. **Chemical Papers**, v.66, n.12, p.1103-1110, 2012.

BUFFLE, J. et al. Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes. **Analytical Chemistry**, v.49, p.216-222, 1977.

CÁCERES, R. et al. Nitrification during extended co-composting of extreme mixtures of Green waste and solid fraction of cattle slurry to obtain growing media. **Waste Management**, v.58, p.118-125, 2017.

CAI, L. et al. Bacterial communities and their association with the biodrying of sewage sludge. **Water Research**, v.90, p.44-51, 2016.

CALVO, P. et al. Agricultural uses of plant bioestimulants. **Plant Soil**, v.381, p.3-41, 2014.

CAMPOS, S. X. et al. Monitoring and characterization of compost obtained from household waste and pine sawdust in a facultative reactor by conventional and spectroscopic analysis. **Waste Management & Research**, v.32, n.12, p.1186-1191, 2014.

CAMPOS, S. X. et al. Home Composting Using Facultative Reactor. In: MIHAI, D. F.-C. (Ed.). **Solid Waste Management in Rural Areas**. [s.l.] intech, p.103-121, 2017.

CANELLAS, L.P. Humic acids cross interactions with root and organic acids. **Annals of Applied Biology**, v.151, p.157-166, 2008.

CARICASOLE, P. et al. Evolution of N organic matter during composting of different organic wastes assessed by CPMAS ¹³C NMR spectroscopy. **Waste Management**, v. 31, p. 411-415, 2011.

CESARO, A. et al. Compost from organic solid waste: Quality assessment and regulations for its sustainable use. **Resources, Conservation and Recycling**, v.94, p.72-79, 2015.

CHASTURVEDI, S. et al. Bio-waste from tobacco industry as tailored organic fertilizer for improving yields and nutritional values of tomato crop. **Journal Environmental Biol.**, v.29, p.759-63, 2008.

CHRONI, C. et al. Investigation of the microbial community structure and activity as indicators of compost stability and composting process evolution. **Bioresource Technology**, v.100, n.15, p.3745-3750, 2009.

CLIMENT, A. et al. Chemical, Thermal and Spectroscopic Methods to Assess Biodegradation of Winery- Distillery Wastes during Composting. **Plos One**, v.10, n.9, p.1-21, 2015.

COSIC, I. et al. Modelling of kinetics of microbial degradation of simulated leachate from tobacco dust waste. **Chemical Paper**, v.67, p.1138-1145, 2012.

CUNHA, K. M. et al. Treatment of smuggled cigarette tobacco and food solid waste in a 2000L facultative reactor. **Multidisciplinary Journal of Waste Resources & Residues**, v.4, p.70-77, 2018.

DELIBACAK, S; ONGUN, A. R. Influence of composted tobacco waste and farmyard manure applications on the yield and nutrient composition of lettuce (*Lactuca sativa L.* var. capitata). **Eurasian Journal Soil Science**, v.5, n.2, p.132-138, 2016.

DOLGEN, D. et al. Agricultural recycling of treatment-plant sludge: A case study for a vegetable-processing factory. **Journal of Environmental Management**, v.84, p.274-281, 2007.

ELDRIGDE, A. et al. Variation in tobacco and mainstream smoke toxicant yields from selected commercial cigarette products. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.71, p.409-427, 2015.

EUROPE COMMISSION. Report from the commission to the council: **on directive 2011/64/EU on the structure and rates of excise duty applied to manufactured tobacco**, p.3, 2018.

FELS EL L. et al. Assessment of biotransformation organic matter during co-composting of sewage sludge-lignocelulosic waste by chemical, FTIR analysis and phytotoxicity tests. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 87, p.128-137, 2014.

FENG, P. et al. **Bacteriological Analytical Manual Chapter 4: Enumeration of Escherichia coli and the Coliform Bacteria**. USA, 2002. Disponível em: <www.fda.gov/FOIA/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/ucm064948.htm>

FERNÁNDEZ, J. M. et al. Use of thermal analysis techniques (TG–DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. **Waste Management**, v.32, p.158-164, 2012.

FNCT – **Fórum Nacional Contra a Pirataria e Ilegalidade (Manual de Combate ao Cigarro Ilegal)**, p.7-10, 31, 2018. Disponível: http://www.fnpc.org.br/manual-de-combate-ao-cigarro/manualcigarroilegal_final.pdf, acesso em: 14/01/2019.

GONG, X.W. et al. Isolation and characterization of Rhodococcus sp. Y22 and its potential application of tobacco processing. **Research in Microbiology**, v.160, p.200-204, 2009.

GONZÁLES, D. et al. The effect of the composting time on the gaseous emissions and the compost stability in a full-scale sewage sludge composting plant. **Science of the Total Environment**, v.654, p.311-323, 2019.

GURUSAMY, R.; NATARAJAN, S. Current Status on Biochemistry and Molecular Biology of Microbial Degradation of Nicotine. **The ScientificWorld Journal**, p.15, 2013.

GUTIÉRREZ, M.C. et al. Modelling of composting process of different organic waste at pilot scale: biodegradability and odor emissions. **Waste Management**, v.59, p.48-58, 2017.

HACHICHA, R. et al. Evolution of the fatty fraction during co-composting of olive oil industry wastes with animal manure: Maturity assessment of the end product. **Chemosphere** v.75, p.1382-1386, 2009.

HKORC - **Hong Kong Organic Resource Centre** (2005) Retrieved from <http://www.hkorc-cert.org/download/COMPOST-SD-080124-A-Eng.pdf>

HOFFMAN, W.; PONS, J.; JANER, J. The sedimentation-concentration method in schistosomiasis mansoni. **Public Health Tropical Medicine**, v.9, p. 281-298, 1934.

HUANG, J. et al. Chemical structures and characteristics of animal manures and composts during composting and assessment of maturity indices. **Plus One**, v.12, n.6, p.1-16, 2017.

IHSS - **International Humic Substances Society Products** (2014). Disponível: <http://www.ihss.gatech.edu/products.html>. Acesso: 24/06/2016.

JEONG, K-H. et al. Evaluation of pilot-scale in-vessel composting for Hanwoo manure management. **Bioresource Technology**, v.245, p.201-206, 2017.

JIANG, J. et al. Inoculation with nitrogen turnover bacterial agent appropriately increasing nitrogen and promoting maturity in pig manure composting. **Waste Management**, v.39, p.78-85, 2015.

JIANG, H.J. et al. Biodegradation of nicotine by a novel strain *Shinella* sp. HZN1 isolated from activated sludge. **Journal Environmental Science Health**, v.48, p.703-708, 2011.

KHALID, A. et al. Elucidation of functional chemical groups responsible of compost phytotoxicity using solid-state ¹³C NMR spectroscopy under different initial C/N ratios. **Environmental Science Pollution Research**, v.25, p.3408–3422, 2018.

KIM, J. K. et al. Evaluation of integrated ammonia recovery technology and nutrient status with an in-vessel composting process for swine manure. **Bioresource Technology**, v.245, p.365-371, 2017.

KOMINKO, H. et al. The Possibility of Organo-Mineral Fertilizer Production from Sewage Sludge. **Waste Biomass Valorization**, v.8, p.1781-1791.

KOPCIC, N. et al. Evaluation of laboratory-scale in-vessel co-composting of tobacco and apple waste. **Waste Management**, v.34, p.323-328, 2014.

KPMG. **A study of the illicit cigarette market in the European Union, Norway and Switzerland**. p.6, 2018. Disponível: https://assets.kpmg/content/dam/kpmg/uk/pdf/2018/07/project_sun_executive_summary_2018.pdf, acesso em: 18/01/2019.

KRUPEZ, J. et al. Degradation of nicotine in water solutions using a water falling film DBD plasma reactor: direct and indirect treatment. **Journal Physichal. D. Appl. Phys.**, v.51, 2018.

LAMASTRA, L.; SUCIU, N. A.; TREVISAN, M. Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants' contents and potential use as fertilizer. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v.5, n.10, p.1-6, 2018.

LEENHEER, J.A. Progression from model structures to molecular structures of natural organic matter components. **Annals of Environmental Science**, v.1, p.15, 2007.

LEI, L. et al. Occurrence and variability of tobacco rhizosphere and phyllosphere bacterial communities associated with nicotine biodegradation. **Annals Microbiology Journal**, v.65, p.163-173, 2015.

LI, H. et al. "Biotransformation of nicotine by microorganism: the case of *Pseudomonas* spp.," **Applied Microbiology and Biotechnology**, vol. 86, n.1, pp. 11-17, 2010.

LI, S. et al. Evaluation of humic substances during co-composting of sewage sludge and corn stalk under different aeration rates. **Bioresource Technology**, v.245, p.1299-1302, 2017.

LIU, Y. et al. Physiological and Biochemical Characterization of a Novel Nicotine-Degrading Bacterium *Pseudomonas geniculata* N1. **Plos One**, v.9, p.1-8, 2014.

LIU, Y. et al. Co-digestion of tobacco waste different agricultural biomass feedstocks and the inhibition of tobacco viruses by anaerobic digestion. **Bioresource Technology**, v.189, p.210-216, 2015.

LUO, Y. et al. Seed germination test for toxicity evaluation of compost: Its roles, problems and prospects. **Waste Management**, v.71, p.109-114, 2018.

MALAKAHMAD, A. et al. In-vessel co-composting of yard waste and food waste: na approach for sustainable waste management in Cameron Highlands, **Malasya**, v.6, p.149-157, 2017.

MALAMIS, D. et al. Evaluating in-vessel composting in treating sewage sludge and agricultural waste by examining and determining the kinetic reactions of the process. **Clean Technology Environmental Policy**, v.18, p.2493-2502, 2016.

MANOHARA, B.; BELAGALI, S. L.; RAGOTHAMA, S. Study of decomposition pattern during aerobic composting of municipal solid waste by physico-chemical and spectroscopic method. **International Journal Chemical Technology Research**, v.10, p.27-34, 2017.

MARTENS, W., BOHM, R. Overview of the ability of different treatment methods & for liquid and solid manure to inactivate pathogens. **Bioresoure Technology**, v.100, n.22, p. 5374-5378, 2009.

MARTIN-NETO, L. EPR. FTIR, Raman, UV-Visible absorption, and fluorescence spectroscopies in studies of NOM. In: SENESI, N.; XING, B.; HUANG, P. Biophysicochemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems. **New Jersey -EUA: John Wiley & Sons**, cap. 16, p. 651-728, 2009

MENG, L. et al. Effects of sucrose amendment on the ammonia assimilation during sewage sludge composting. **Bioresource Technology**, v. 210, p.160-166, 2016.

MENG, L. et al. Feasibility of co-composting of sewage sludge, spent mushroom substrate and wheat straw. **Bioresource Technology**, v.226, p.39-45, 2017.

MILLNER, P. et al. Pathogen reduction in minimally managed composting of bovine manure. **Waste Management**, v.34, p.1992-1999, 2014.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO - MAPA. Instrução normativa nº 28. **Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organominerais e Corretivo**. Brasília, 2017. Disponível: http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/manual-de-metodos_2017_isbn-978-85-7991-109-5.pdf.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). Instrução Normativa nº 7, Anexo IV – **Limites Máximos de Contaminantes em Substratos para Plantas**. Brasília, 2016. Disponível: <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf>.

MORALES, A. B. et al. Agri-food sludge management using different co-composting strategies: study of the added value of the composts obtained. **Journal of Cleaner Production**, v. 121, p.186-197, 2016.

NAFEZ, A.H. et al. Sewage sludge composting: quality assessment for agricultural application. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.187, 2015.

NARTEY, E.G. et al. Effects of co-composting of faecal sludge and agricultural wastes on tomato transplant and growth. **International Journal Recycling Organic Waste Agriculture**. v.6, p.23-36, 2017

NAYAK, A.K.; KALAMDHAD, A.S. Sewage sludge composting in a rotary drum reactor: stability and kinetic analysis. **International Journal Recycling Organic Waste Agriculture**, v.4, p.249-259, 2015.

NAYAK, A.K.; KALAMDHAD, A.S. Feasibility of Composting Combinations of Sewage Sludge, Cattle Manure, and Sawdust in a Rotary Drum Reactor. **Environmental Engineering Research**, v.19, n.1, p.1-11, 2014.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. A. Modification of chemical and conformational properties of natural organic matter by click chemistry as revealed by ESI-Orbitrap mass spectrometry. **Research Paper**, v. 407, p.8515–8523, 2015.

NIKAEEN, M. et al. Respiration and enzymatic activities as indicators of stabilization of sewage sludge composting. **Waste Management**, v.39. p.104-110, 2015.

NOBELEN, S. von. et al. An Inventory of Methods for the Assessment of Additive Increased Addictiveness of Tobacco Products. **Nicotine & Tobacco Research**, p.1–10, 2016.

NOVOTNY, T.E.; SLAUGHTER, E. Tobacco Product Waste: An Environmental Approach to Reduce Tobacco Consumption. **Current Environmental Health Reports**, v.01, p.208-216, 2014.

OKUR, N. et al. Organic Amendment Based on Tobacco Waste Compost and Farmyard Manure: Influence on Soil Biological Properties and Butter-Head Lettuce Yield. **Turk Journal Agriculture Forestry**, v.32, p.91-99, 2008.

OLAF. **Massive transnational operation halts criminal organization: OLAF helps seize 31 million illegal cigarettes.** Disponível: https://ec.europa.eu/anti-fraud/mediacorner/news/03-042017/massive-transnational-operation-halts-criminalorganization-olaf-helps_en, 2017. Acesso: 12/09/2017.

ONWOSI et al., 2017. Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects. **Journal of Environmental Management**, v.190, p.140-157, 2017.

OTTOSON, J. et al. Salmonella reduction in manure by the addition of urea and ammonia. **Bioresource Technology**, v.99, p.1610, 2008.

OUAQOUDI EL, F. Z. et al. Evaluation of lignocellulose compost stability and maturity using spectroscopic (FTIR) and thermal (TGA/TDA) analysis. **Ecological Engineering**, v.75, p.217-222, 2015.

PAN, D. et al. Characterization of Nicotine Catabolism through a Novel Pyrrolidine Pathway in *Pseudomonas* sp. S-1. **J. Agricul. and Food Chem.**, v.66, p.7393-7401, 2018.

PANDEY, P. K. et al. Simulating the effects of mesophilic anaerobic and aerobic digestions, lagoon system, and composting on pathogen inactivation. **Ecological Engineering**, v.97, p. 633-641, 2016.

PAUL, A. et al. Nature and abundance of organic radicals in natural organic matter: Effect of pH and irradiation. **Environmental Science Technology**, v.40, n.19, p.5897-5903, 2006.

PICCOLO, A. et al. Sequestration of a Biologically Labile Organic Carbon in Soils by Humified Organic Matter. **Climate Change**, v.67, p.329-343, 2004.

PIOTROWSKA-CYPLIK, A. et al. The kinetics of nicotine degradation, enzyme activities and genotoxic potential in the characterization of tobacco waste composting. **Bioresource Technology**, v.100, p. 5037-5044, 2009.

RABINOFF, M. et al. Pharmacological and chemical effects of cigarette additives. **Am Journal Public Health**, v.97, p.198-1991, 2007.

RAMAN, G. et al. Biodegradation of nicotine by a novel nicotine-degrading bacterium, *Pseudomonas plecoglossicida* TND35 and its new biotransformation intermediates. **Biodegradation**, v.25, p.95-107, 2014.

RECEITA FEDERAL DO BRASIL (RFB). **Relatório Aduaneiro Anual de 2017**. Disponível: <<http://www.receita.fazenda.gov.br/publico/destinacaoMercadorias/MercadoriasAp eendidas/RelatorioAduaneiro2017.odt>>.

RIGOBELLO, E. S. et al. Comparative characterization of humic substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes. **Revista Ambiente e Água**, v.12, n.5, 2017.

RIHANI, M. et al. In-vessel treatment of urban primary sludge by aerobic composting. **Bioresource Technology**, v.101, p.5988-5995, 2010.

RUAN, A. et al. "Isolation and characterization of *Pseudomonas* sp. strain HF-1, capable of degrading nicotine," **Research in Microbiology**, vol. 156, n.5-6, p.700-706, 2005.

SAITHEP, N. et al. Composting of tobacco plant waste by manual turning and forced aeration system. **Journal of Science and Technology**, v.2, p.248-260, 2009.

SALATI, S. et al. Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications. **Biotechnology Advances**, v.29, p.913-922, 2011.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, n. 1, p. 29-30, 1993.

SELLAMI, F. et al. Maturity assessment of composted olive mill wastes using UV spectra and humification parameters. **Bioresource Technology**, v.99, p.6900-6907, 2008.

SEREMETA, D.C.H. et al. Pb²⁺ adsorption by a compost obtained from the treatment of tobacco from smuggled cigarettes and industrial sewage sludge. **Environmental Science and Pollution Research**, v.26, p.797-805, 2018.

SHEPHERD, M.W. et al. Evaluation of physical coverings used to control Escherichia coli O157:H7 at the surface of compost heaps. **Applied Environmental Microbiology**, v.77, p.5044-5049, 2011.

SHA, Y. et al. Facile Preparation of nitrogen-dope porous carbon from waste tobacco by a simple pre-treatment process and their application in electrochemical capacitor and CO₂ capture. **Materials Research Bulletin**, v.64, p.327-332, 2015.

SHARMA, D. et al. Evolution of chemical and biological characterization during agitated pile composting of flowers waste. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v.6, p.89-98, 2017.

SHEN, A. et al. The Dragon Breathes Smoke: Cigarette Counterfeiting in the People's Republic of China. **British Journal of Criminology**, v.50, p.239-258, 2010.

SHENG, L. Q. et al. Determination of Nicotine-Related Alkaloids in Tobacco and Cigarette Smoke by GC-FID. **Chromatographia**, v.62, p.63-68, 2005.

SILVA, C. P. et al. Determination of characteristics of smuggled cigarettes in Brazil and their potential risk to the human health. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v.8, n.3, p.663, 2016.

SILVA, C.P. et al. Determinação de Íons Metálicos em Cigarros Contrabandeados no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v.6, n.5, p.1249-1259, 2014.

SILVERSTEIN, R. N.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7ª. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SIMPSON, A. J. et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. **Naturwissenschaften**, v.89, p.84-88, 2002.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular Characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages. **Soil Biology & Biochemistry**, v.41, p.1164-1172, 2009.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. 2. Ed. New York, John Wiley, 1994, 443p.

SUTTON, R.; SPOSITO, G. Critical Review. Molecular structure in soil humic substances. The New View. **Environmental Science Technology**, v.39, n.23, p.9009-9015, 2005.

SZWED, A.; BOHACZ, J. Enzymatic Activity and Certain Chemical Properties of Gray-Brown Podzolic Soil (*Haplic Luvisol*) amended with compost of tobacco wastes. **Archives and Environmental of Tobacco Wastes**, v.40, n.3, p.61-73, 2014.

TAHIRI, A. et al. Comprehensive comparison of the chemical and structural characterization of landfill leachate and leonardite humic fractions. **Anal. Bioanalytical Chemistry**, v.408, p.1917-1928, 2016.

TMECC (Test Methods for the Examination of Composts and Composting), In: Thompson, W., Leege, P., Millner, P., Watson, M.E. (Eds.), **The US Composting Council, US Government Printing Office**, 2002. Disponível: <http://tmecc.org/tmecc/index.html>.

US-EPA. **Types of composting and undercomposting the process retrieved from and understanding process in vessel** [Online], 2016. Disponível: <https://www.epa.gov/sustainable-management-food/types-composting>

US-EPA (Environmental Protection Agency) – SESDPROC 300-R3 – **Soil sampling**. USEPA, 2014.

US-EPA (Environmental Protection Agency) – EPA/625/R-92/013 – **Control of Pathogens and Vector Attraction in Sewage Sludge**. USEPA, 2003. Disponível: www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-625-r-92-013.pdf

US-EPA (Environmental Protection Agency). **Acid digestion of sediments, sludges and soils: Method 3050-B**, 1996. Disponível: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>

US-EPA (Environmental Protection Agency). **A guide to the biosolids risk assessment for the EPA Part 503 Rule EPA. B32-B-93-005**. Washington DC: United States Environmental Protection Agency Office of Wastewater Management, 1995.

VARMA, V. S. et al. Effects of Waste Lime Sludge on Nitrogen Dynamics and Stability of Mixed Organic waste Using Rotary Drum Composter. **International Journal Environmental Research**, v.9, n.1, p. 395- 404, 2015.

VILAR, I. et al. Evolution of microbial dynamics during the maturation phase of the composting of different types of waste. **Waste Management**, v.54, p.83-92, 2016.

WANG, Q. et al. Technologies for reducing sludge production in wastewater treatment plants: state of the art. **Science of the Total Environment**, v.587-588, p.510-521, 2017.

WANG, C. et al. Spectroscopic evidence for biochar amendment promoting humic acid synthesis and intensifying humification during composting. **Journal Hazardous Materials**, v.280, p.409-416, 2014.

WANG, S.N. et al. Biodegradation and detoxification of nicotine in tobacco solid waste by a *Pseudomonas* sp. **Biotechnology Letters**, v.26, p.1493-1496, 2004.

WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Standard operation procedure for determination of nicotine in cigarette tobacco filler**, p.15, 2014.

WICHUK, K. M. et al. Plant Pathogen Eradication During Composting: A Literature Review. **Composting Science & Utilization**, v.19, n.3, p.244-266, 2011.

WONG, J.W.C. et al. Influence of different mixing ratios on in-vessel co-composting of sewage sludge with horse stable straw bedding waste: maturity and process evaluation. **Waste Management & Research**, v.29, n.11, p.1164-1170, 2011.

YAMAMOTO, M.A. et al. Evaluation of the Binding of Iron (II) to Humic Substances derived from a Compost Sample by a Calorimetric Method Using Ferrozine. **Bioresource Technology**, v.101, p.4456-4460, 2010.

YANG, F. et al. Effect of bulking agents of maturity gaseous emissions during kitchen waste composting. **Chemosphere**, v.93, p.1393-1399, 2013.

YE, C. et al. Carbon-13 chemical shift anisotropies of solid amino acids. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v.31, p.699-704, 1993.

YILDIZ, D. Nicotine, its metabolism and an overview of its biological effects. **Toxicology**, v.43, p. 619–632, 2004.

YUAN, J. et al. Effects of aeration rate on maturity and gaseous emissions during sewage sludge composting. **Waste Management**, v.56, p.403-410, 2016.

YUAN, Y. J. et al. Biodegradation of nicotine from tobacco waste extract by *Ochrobactrum* intermedium DN2. **J. Ind Microbiol. Biotechnology**, v.34, p.567-570, 2007.

ZHANG, D. et al. Performance of co-composting sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste at different proportions. **Bioresource Technology**, v.250, p.853-859, 2018.

ZHANG, S. et al. Characterization of pH fractionated humic acids derived from Chinese weathered coal. **Chemosphere**, v.166, p.334-342, 2017.

ZHANG, L.; SUN, X. Influence of bulking agents on physical, chemical, and microbiological properties during the two-stage composting of green waste. **Waste Management**, v.48, p.115-126, 2016.

ZHAO, G-H. et al. Effects of drying pretreatment and particle size adjustment on the composting process of discarded flue-cured tobacco leaves. **Waste Management & Research**, v.35, n.5, p.534-540, 2017.

ZHAO, X-L. et al. Effect of four crop straws on transformation of organic matter during sewage sludge composting. **J. Integr. Agric.**, v.15:1, p.232-240, 2016.

ZHONG, W. et al. Degradation of nicotine in tobacco waste extract by newly isolated *Pseudomonas* sp. ZUTSKD. **Bioresource Technology**, v.101, p.6935-6941, 2010.

ZHOU, Y. et al. Evaluation of humic substances during co-composting of food waste sawdust and Chinese medical herbal residues. **Bioresource Technology**, v.168, p.229-234, 2014.

ZHU, J. L. et al. Effect of swine manure on high temperature compost maturity of tobacco fine waste. **Journal of Agro-Environment Science**, v.29, p.779-784, 2010.

ZI, W. et al. Optimization of waste tobacco stem expansion by microwave radiation for biomass material using response surface methodology. **Journal Taiwan Inst. Chemical Engineering**, v.44, p.678-685, 2013.

ZITTEL, R. et al. Treatment of smuggled cigarette tobacco by composting process in facultative reactors. **Waste Management**, v.71, 115-121, 2018.