

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY
RIBEIRO

KARIZA MAYRA SILVA MININI

APLICAÇÃO DA ESPECTROSOPIA FOTOACÚSTICA NO
MONITORAMENTO DE GASES ESTUFA LIBERADOS NA
COMPOSTAGEM (CH₄ E N₂O) E NA QUANTIFICAÇÃO DO
FUMIGANTE SO₂F₂

CAMPOS DOS GOYTACAZES

2016

KARIZA MAYRA SILVA MININI

APLICAÇÃO DA ESPECTROSOPIA FOTOACÚSTICA NO
MONITORAMENTO DE GASES ESTUFA LIBERADOS NA
COMPOSTAGEM (CH₄ E N₂O) E NA QUANTIFICAÇÃO DO
FUMIGANTE SO₂F₂

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências Naturais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel

CAMPOS DOS GOYTACAZES

2016

KARIZA MAYRA SILVA MININI

APLICAÇÃO DA ESPECTROSOPIA FOTOACÚSTICA NO
MONITORAMENTO DE GASES ESTUFA LIBERADOS NA
COMPOSTAGEM (CH₄ E N₂O) E NA QUANTIFICAÇÃO DO
FUMIGANTE SO₂F₂

A banca examinadora abaixo aprova a tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte da exigência do grau de Doutor em Ciências Naturais em 07 de outubro de 2016.

Dr. Caio de Teves Inácio – Embrapa Solos

Prof. Dr. Helion Vargas - UENF

Prof. Dr. Leonardo Mota - UENF

Prof. Dr. Marcelo Silva Sthel - UENF

Coorientador

Prof. Dr. Marcelo Gomes da Silva - UENF

Orientador

CAMPOS DOS GOYTACAZES

2016

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus por ter permitido que tudo acontecesse. Meu porto seguro nas horas de aflição.

Aos orientadores Andras, Judit e todo o grupo de pesquisa em fotoacústica do Fraunhofer Institute, que me acolheram durante o doutorado sanduíche e proporcionaram indescritível aprendizagem.

Aos meus colegas de doutorado, companheiros nesta caminhada e que muito contribuíram para a construção dos conhecimentos dessa tese. E também pela boa vontade e participação valiosa.

À Samylla pela contribuição ao trabalho durante todo tempo e principalmente por ter sido além de amiga, minha família durante o doutorado sanduíche.

Ao professor Marcelo Gomes, com quem aprendi muito. Sempre esteve disposto a me ensinar.

Ao professor Marcelo Sthel pelo incentivo e pelas palavras de estímulo e encorajamento.

Ao pesquisador da Embrapa Solos, Caio de Teves Inácio, pela valiosa contribuição nos estudos de compostagem.

Aos técnicos do laboratório, em especial ao Luiz que é o nosso herói. Sempre paciente e disposto a ajudar em todos os momentos.

Aos meus amigos, parentes e família, em especial à minha Mãe, pela torcida incondicional.

Às irmãs que a UENF me deu: Lívia, Layra, Joice e Samara. Meu muito obrigada por terem feito da república a nossa casa.

Ao meu esposo Rodrigo, com amor, admiração e gratidão, por ter sido meu refúgio na reta final do doutorado, onde a aflição e o medo tomam conta.

RESUMO

MININI, K. M. S. Monitoramento de gases estufa da compostagem e fumigação. 2016. 81f. Tese (Doutorado) – Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

A emissão descontrolada de gases de efeito estufa tornou-se um problema mundial nos últimos anos. Os efeitos danosos dos gases de efeito estufa, quando enviados para a atmosfera, têm sido tema de destaque em diversos meios. Dentre esses gases, destacam-se o metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e óxido nitroso (N_2O). No entanto, existem outros gases que são tão prejudiciais quanto esses mencionados, ou ainda em grau superior, e por isso têm ganhado destaque e requerido estudos, como é o caso do gás fluoreto de sulfurila (SO_2F_2). SO_2F_2 é um gás utilizado em um processo (fumigação) direcionado ao controle de um grupo específico de pragas, os cupins. Apesar do SO_2F_2 ainda não ser utilizado no Brasil, ele é muito aplicado em diversos países, como: Estados Unidos, Canadá, Caribe, Japão, Austrália, Suíça e União Europeia. Diante da necessidade por técnicas de detecção precisas e eficientes, capazes de medir gases de efeito estufa em concentrações a níveis traço, a espectroscopia fotoacústica tem sido aplicada e ganhado destaque pelos ótimos resultados apresentados. Neste trabalho, a espectroscopia fotoacústica foi empregada em dois casos: no monitoramento dos gases CH_4 e N_2O emitidos por um processo de tratamento de resíduos orgânicos, a compostagem, e no estudo do gás SO_2F_2 , utilizado na fumigação de ambientes. Para os estudos em compostagem, a técnica permitiu fazer um delineamento da emissão dos gases CH_4 e N_2O durante todo o processo. Para o SO_2F_2 , foi encontrado um limite mínimo de detecção de 20 ppbv. Diante dos resultados adquiridos em ambos os processos, foi possível concluir que a espectroscopia fotoacústica, mais uma vez, se mostrou eficiente ao ser capaz de identificar os gases analisados, mesmo em concentrações na ordem de partes por bilhão (ppbv).

Palavras-chave: Espectroscopia fotoacústica, gases estufa, compostagem e fluoreto de sulfurila

ABSTRACT

MININI, K. M. S. Greenhouse gases monitoring from two process: composting and fumigation. 2016. 81f. Doctoral thesis – Centro de Ciências e Tecnologias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, 2016.

The uncontrolled emission of greenhouse gases has become a global problem in the past years. The harmful effects of the greenhouse gases in the atmosphere has been a prominent issue. Among these gases, methane (CH_4), carbon dioxide (CO_2) and nitrous oxide (N_2O) stand out. However, there are other gases like sulfuryl fluoride (SO_2F_2), which are as harmful as those mentioned, or worse. Therefore they have gained prominence and related studies are required. SO_2F_2 is a gas used in the fumigation process to the control of a specific group of pests, the termites. SO_2F_2 is not used yet in Brazil, but it is widely applied in various countries, such as United States, Canada, Caribbean Islands, Japan, Australia, Switzerland and the European Union. Having ahead of us the need of accurate and efficient detection techniques, which are capable of measuring greenhouse gases in low concentrations, the photoacoustic spectroscopy has been applied and has gained prominence because of the great results presented. In this work, the photoacoustic spectroscopy has been used in two cases: in the monitoring of CH_4 and N_2O gases from a treatment process of organic waste (composting) and in the study of the SO_2F_2 gas, used in the fumigation. For studies of the composting, the technique helps on analyzing the emission of CH_4 and N_2O during the process. With the photoacoustic spectroscopy technique a minimum detection of 20 ppbv for SO_2F_2 was found. By the results obtained in both cases, it was concluded that the photoacoustic spectroscopy proved again to be efficient to identify the gases analyzed, even at concentrations on parts per billion (ppbv).

Keywords: Photoacoustic spectroscopy, greenhouse gases, composting and sulfuryl fluoride

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Diagrama dos processos físicos que ocorrem no gás em um processo fotoacústico	16
Figura 3.2	Processos envolvidos na relaxação de moléculas excitadas	17
Figura 3.3	Esquema interno da célula fotoacústica diferencial	21
Figura 3.4	Célula fotoacústica diferencial	22
Figura 3.5	Esquema do tunelamento de elétrons nos poços quânticos existentes na banda de condução de um QCL	23
Figura 4.1	Modelo idealizado para o efeito estufa	25
Figura 4.2	(a) Emissão global dos principais GEE em 2010 (b) Emissão global dos principais GEE por setor econômico em 2010	26
Figura 4.3	Concentrações atmosféricas de importantes gases de efeito estufa de vida longa ao longo dos anos. O aumento das concentrações a partir do ano de 1750 é atribuído às atividades humanas na era industrial	26
Figura 4.4	(a) Emissão de CH ₄ por setor entre 1990 – 2014. (b) Emissão de N ₂ O por setor entre 1990 – 2014	28
Figura 4.5	Ciclo do nitrogênio	29
Figura 4.6	Representação esquemática do processo de compostagem, considerando o método em leiras estáticas com aeração passiva	33
Figura 4.7	Variação da temperatura durante o processo de compostagem	34
Figura 4.8	Variação do pH em uma pilha de compostagem	40
Figura 4.9	Fluxograma experimental utilizado no processo de compostagem	41
Figura 4.10	Biorreator aeróbio para simulação de processos de biodegradação de resíduos sólidos orgânicos	41
Figura 4.11	Modelo esquemático do biorreator aeróbio com multi-controle de temperatura (AMCT). Os sensores referem-se a termopares para o monitoramento de temperatura	42
Figura 4.12	a) Preparação da mistura b) Mistura pronta dentro do biorreator	43
Figura 4.13	Sensores para detecção de O ₂ e CO ₂	45
Figura 4.14	Esquema experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica para detecção de N ₂ O e CH ₄	46
Figura 4.15	Arranjo experimental do Espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica para detecção de CH ₄ e N ₂ O	48
Figura 4.16	Respirometria da compostagem de 756,0 g de cama de cavalo + 331,0 g de alfaca + 75,0 g de inóculo (compostagem A)	51

Figura 4.17	Espectros fotoacústicos obtidos durante a compostagem A. O espectro 1÷6 significa que o sinal fotoacústico para a concentração de N ₂ O foi maior nesta medida do que nas demais.	52
Figura 4.18	Respirometria da compostagem de 745,0 g de cama de cavalo + 318,0 g de alfaca + 73,0 g de inóculo (compostagem B)	55
Figura 4.19	Espectros fotoacústicos obtidos durante a compostagem B	56
Figura 4.20	(a) Mistura inicial introduzida no biorreator (b) Composto obtido ao final compostagem	58
Figura 5.1	Desenho geométrico do SO ₂ F ₂	71
Figura 5.2	Representação em libras da quantidade de SO ₂ F ₂ utilizados na Califórnia, de 1993 a 2004	74
Figura 5.3	Diagrama de medidas experimentais para o SO ₂ F ₂	76
Figura 5.4	Esquema experimental para detecção de SO ₂ F ₂	78
Figura 5.5	(a) Espectros de absorbância do SO ₂ F ₂ e da H ₂ O para 1 ppmv de cada uma das espécies químicas a 25 °C, obtidos a partir do banco de dados <i>Northwest</i> (b) Espectros de absorbância de primeira derivada para o SO ₂ F ₂ e H ₂ O	80
Figura 5.6	(a) Espectros PA obtidos para o SO ₂ F ₂ e para a água em WM-1f (b) Os mesmos espectros após a inserção do filtro químico de P ₂ O ₅ na linha de gás	81
Figura 5.7	(a) Sinal PA em função da concentração de SO ₂ F ₂ variando de 0 a 10 ppmv (b) Zoom da faixa de 0 – 2 ppmv ajustado pela Eq. 5.2 e por um ajuste linear	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Potenciais de Aquecimento Global calculado para um horizonte de 100 anos	27
Tabela 4.2	Informações comparativas entre métodos de compostagem	36
Tabela 4.3	Cronograma de medidas experimentais realizadas no QCL para a compostagem A	49
Tabela 4.4	Cronograma de medidas experimentais realizadas no QCL para a compostagem B	54
Tabela 5.1	Propriedades químicas e físicas do SO ₂ F ₂	72

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1. Estrutura do trabalho	11
1.2. Contextualização	11
2 OBJETIVOS	14
3 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	15
3.1 Conceitos teóricos da espectroscopia fotoacústica	15
3.2 Célula fotoacústica	20
3.3 Laser de cascata quântica	22
4 COMPOSTAGEM	24
4.1 Revisão bibliográfica	24
4.1.1 Efeito estufa e o aquecimento global	24
4.1.2 Gases de efeito estufa	25
4.1.2.1 Emissões de CH_4 e N_2O	27
4.1.3 Resíduos orgânicos e danos ambientais	30
4.1.3.1 Compostagem de resíduos	31
4.1.3.1.1 Parâmetros físico-químicos fundamentais no processo de compostagem	37
4.1.3.1.1.1 Temperatura	37
4.1.3.1.1.2 Aeração	37
4.1.3.1.1.3 Umidade	38
4.1.3.1.1.4 Relação C/N	38
4.1.3.1.1.5 pH	39
4.2 Metodologia experimental	40
4.2.1 Biorreator aeróbio de bancada	41
4.2.2 Preparação das amostras	43
4.2.3 Dinâmica de gases: O_2 , CO_2 , CH_4 e N_2O	44
4.2.3.1 Medições de O_2 e CO_2	44
4.2.3.2 Espectrômetro Fotoacústico acoplado ao QCL	45
4.3 Resultados	48
4.3.1 Compostagem A	49
4.3.2 Compostagem B	53
4.4 Discussão	57
4.4.1 Temperatura	57

4.4.2 O ₂ , CO ₂ e CH ₄	59
4.4.3 N ₂ O	61
4.5 Conclusão	64
5 FUMIGANTE SO₂F₂	66
5.1 Revisão bibliográfica	66
5.1.1 Uso de pesticidas e a emissão de GEE	66
5.1.2 Fumigação	67
5.1.3 Fumigantes	67
5.1.4 Fluoreto de sulfurila.....	69
5.1.4.1 Contexto histórico	69
5.1.4.2 Estrutura química	71
5.1.4.3 Propriedades e características do SO ₂ F ₂	71
5.1.4.4 Toxicidade.....	72
5.1.4.5 Meio ambiente.....	73
5.1.4.6 Detecção do SO ₂ F ₂	75
5.2 Metodologia experimental	76
5.2.1 Esquema de medidas.....	76
5.2.2 Procedimento experimental.....	77
5.2.3 Modulação em comprimento de onda	78
5.3 Resultados e discussão	79
5.3.1 Espectro de absorção teórico do SO ₂ F ₂ e da água	79
5.3.2 Medidas do espectro de absorção do SO ₂ F ₂	80
5.3.3 Curva de calibração para o SO ₂ F ₂	82
5.4 Conclusão	84
6 CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS.....	86

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Estrutura do trabalho

Os estudos para este trabalho foram realizados em dois estágios. No primeiro estágio, foi investigado a emissão de gases estufa (CH_4 , N_2O e CO_2) durante o processo de compostagem. Este estágio foi realizado em parceria com a *Embrapa Solos* e coordenado pelo pesquisador Dr. Caio de Teves Inácio. O segundo estágio do trabalho foi realizado, durante 9 meses, no Instituto Fraunhofer (Alemanha). Neste, viabilizado em função da cooperação financiada pelo programa Probral (CAPES/DAAD, processo 8784-14-0), foi estudado a detecção do SO_2F_2 , gás utilizado em fumigação de ambientes infectados por cupins. Em ambas pesquisas utilizou-se o espectrômetro fotoacústico com laser de cascata quântica.

O trabalho começa com uma introdução sobre gases de efeito estufa e os danos ambientais provenientes da emissão deles para a atmosfera. Dois processos que liberam gases de efeito estufa para a atmosfera, um de tratamento de resíduos orgânicos (compostagem) e outro de extermínio de pragas (fumigação), serão abordados. Ao decorrer do trabalho serão apresentados com detalhes os processos estudados, assim como a técnica (espectroscopia fotoacústica) aplicada para a determinação e quantificação dos gases analisados.

1.2. Contextualização

A emissão de gases de efeito estufa por ações antrópicas tem aumentado e contribuído para problemas ambientais, como o aquecimento global. Diante disso, a intensificação de estudos com o intuito de diminuir o impacto desses gases sobre o ambiente tem sido cada vez mais necessária. Vapor de água (H_2O), óxido nitroso (NO_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) e clorofluorcarbonetos (CFC's) são os principais gases de efeito estufa (SAMIMI & ZARINABADI, 2012).

Desde o início da revolução industrial, em 1750, as atividades humanas contribuem para o aumento da concentração de gases estufa (IPCC, 2007). Gases estufa são provenientes de todos os tipos de atividades, como produção e utilização de energia, queimadas, agricultura, processos de tratamento de resíduos, técnicas para controle de pragas, entre outras (SAMIMI & ZARINABADI, 2012; HEIMPEL et al., 2013; COSTA & GUARINO, 2009).

Grande quantidade de resíduos vêm sendo produzida devido ao crescimento populacional aliado ao intenso desenvolvimento industrial e a rápida urbanização ocorrida desde a década de cinquenta (IBGE, 2008), em contrapartida as áreas disponíveis para a deposição desses resíduos têm sido cada vez menor. Associado a este fato, o aumento da produção de bens, alimentos e do consumo levaram a uma série de fatores negativos, dentre esses fatores destaca-se o aumento da existência de pragas de insetos.

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), define-se resíduos como os "restos das atividades humanas, considerados pelos geradores como inúteis, indesejáveis ou descartáveis, podendo apresentar-se no estado sólido, semi-sólido ou líquido" (ABNT, 2004). Resíduos sólidos orgânicos é todo resíduo de origem animal ou vegetal, como: frutas, hortaliças, restos de pescados, folhas, sementes, cascas de ovos, dejetos de animais, etc. Esse tipo de resíduo é considerado poluente, embora sua decomposição seja um processo natural, ela é responsável por gerar produtos mal-cheirosos e também pela emissão de gases estufa. Além do mais, se não houver cuidado com o armazenamento desses resíduos cria-se um ambiente propício ao desenvolvimento de microorganismos que muitas vezes podem ser agentes causadores de doenças (NETO, et al., 2007).

Medidas que visam diminuir impactos ao meio ambiente provenientes da produção de resíduos precisam ser tomadas. Técnicas de tratamento de resíduos têm sido estudadas. Neste âmbito, a compostagem destaca-se em comparação com outras tecnologias de tratamento de resíduos por ser uma forma eficaz, simples e econômica de tratar resíduos orgânicos, reduzindo seu volume e estabilizando a matéria orgânica ao lhe dar um destino útil (HERBETS et al., 2005).

Outro acontecimento que tem levado a preocupações é o aumento significativo da presença de pragas, observado desde a última década, principalmente em casas e construções de madeiras, que representam ambientes propícios ao proliferamento de cupins (BRIMBLECOMBE & LANKESTER, 2013). Diante dessa problemática, o

método de fumigação, que utiliza um gás para promover o extermínio de cupins, tem sido muito empregado. O gás brometo de metila (CH_3Br) foi largamente utilizado para a fumigação de ambientes até o ano de 2005, quando passou a ser classificado como um gás destruidor da camada de Ozônio no Protocolo de Montreal (PAPADIMITRIOU et al., 2008).

Diante disso, outros fumigantes foram testados, entre eles o gás fluoreto de sulfurila (SO_2F_2). O SO_2F_2 tem sido utilizado com sucesso desde 1990 para a eliminação de cupins (BINKER, 1993). SO_2F_2 é um gás tóxico ao ser humano, podendo levar à morte, apresenta alto poder estufa, cerca de quatro a cinco mil vezes mais estufa do que o dióxido de carbono (CO_2) (PAPADIMITRIOU et al., 2008), exigindo assim uma atenção com relação ao seu controle.

Normalmente a concentração do SO_2F_2 no ar em áreas onde é feito o uso desse fumigante é baixa, na ordem de partes por milhão (ppm) ou até mesmo partes por bilhão (ppb), (MUHLE ET AL., 2009). Esse fato têm levado a busca por técnicas que permitem medir e quantificar sua exposição no ar.

Diante do exposto, a técnica de espectroscopia fotoacústica foi utilizada, neste trabalho, para a determinação e quantificação do SO_2F_2 e também na determinação de gases estufa emitidos na compostagem.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

De forma geral, este trabalho possui a finalidade de analisar gases de efeito estufa utilizando a técnica de espectroscopia fotoacústica.

Os objetivos específicos compreendem:

- Aplicar o processo de compostagem em biorreatores de bancada;
- Caracterizar a respirometria do processo de compostagem através da quantificação dos gases O_2 e CO_2 utilizando analisadores eletroquímico e infravermelho, respectivamente;
- Adequação da espectroscopia fotoacústica com laser de cascata quântica para o monitoramento dos gases CH_4 e N_2O durante a compostagem;
- Quantificação do gás SO_2F_2 através do espectrômetro fotoacústico acoplado ao laser de cascata quântica, com modulação em comprimento de onda;
- Desenvolvimento de um novo protocolo para detecção do SO_2F_2 .

CAPÍTULO 3

ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A espectroscopia fotoacústica (EF) faz parte do grupo das técnicas fototérmicas que são baseadas na absorção de luz e geração de calor. As técnicas fototérmicas possuem diversas aplicações, entre elas a determinação de bandas de absorção de valência em sólidos, análise de propriedades térmicas de materiais sólidos e líquidos, e ainda na detecção seletiva de componentes gasosos em níveis de traços (ALMOND e PATEL, 2006).

Em particular, a EF é uma técnica bem estabelecida e reconhecida na comunidade científica como um método de detecção de gases altamente sensível e seletivo (SIGRIST, 1994). Consistindo de uma metodologia não destrutiva, onde não há necessidade de submeter a amostra a qualquer tratamento prévio. A EF possibilita investigações em materiais biológicos, e ainda, é possível realizar várias medidas com uma única amostra, aumentando a reprodutibilidade e contabilidade dos resultados (MOTA,2012).

Devido aos grandes avanços das fontes de radiação das células fotoacústicas e dos métodos empregados na análise dos dados, a EF tem apresentado um campo de aplicação amplo e interdisciplinar e ainda, mostrando excelentes resultados na detecção de traços gasosos (ALMOND e PATEL, 2006).

A montagem de um espectrômetro fotoacústico consiste basicamente de uma fonte de radiação, geralmente um laser, uma célula fotoacústica e um amplificador de sinal seletivo em frequência. Para o processamento de amplificação do sinal, é pertinente usar um sistema que permita extrair dados de qualidade, minimizando a presença de sinais de ruídos. Geralmente, amplificadores síncronos denominados *lock-in* são utilizados (MIKLÓS et al., 2001).

3.1 Conceitos teóricos da espectroscopia fotoacústica

O processo fotoacústico consiste em transformar energia luminosa em energia mecânica (SCHMID, 2006). O princípio do efeito fotoacústico envolve a geração de

ondas acústicas, em resposta à incidência de radiação modulada ou pulsada em uma amostra. A absorção periódica de fótons pelas moléculas de um gás resulta na excitação periódica de seus níveis vibracionais, rotacionais e/ou eletrônicos. Se a energia do fóton for suficientemente alta, na faixa do ultravioleta-visível, processos fotoquímicos como fotodecomposição, fotoionização e reações químicas entre as moléculas podem ocorrer (SIGRIST, 1994). Na Figura 3.1 pode ser visto a representação esquemática efeito fotoacústico.

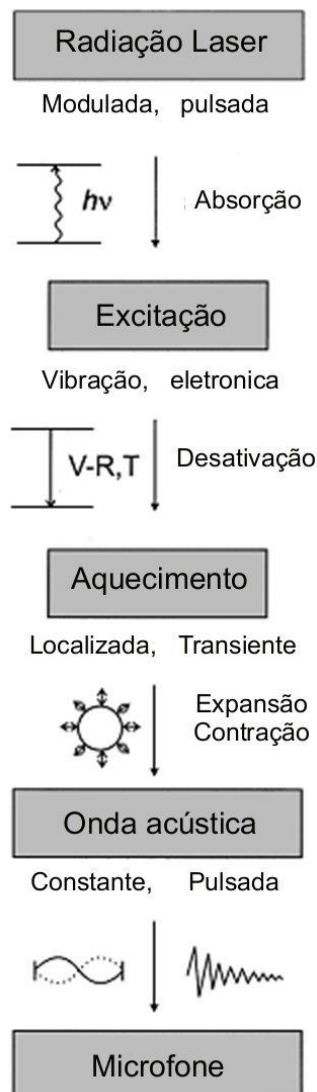


Figura 3.1: Diagrama dos processos físicos que ocorrem no gás em um processo fotoacústico

As fontes de radiação mais utilizadas na EF aplicada à detecção de gases são os lasers com emissão na faixa espectral do infravermelho, pois o coeficiente de absorção óptico de diversas moléculas possuem um valor alto nesta região

espectral. Deste modo, a excitação dos níveis vibracionais e rotacionais é predominante. A molécula no estado excitado pode perder energia através de dois processos: radiativo e não radiativo (LIMA, 2014). Um esquema simplificado dos principais processos envolvidos na relaxação de moléculas excitadas encontra-se na Figura 3.2.

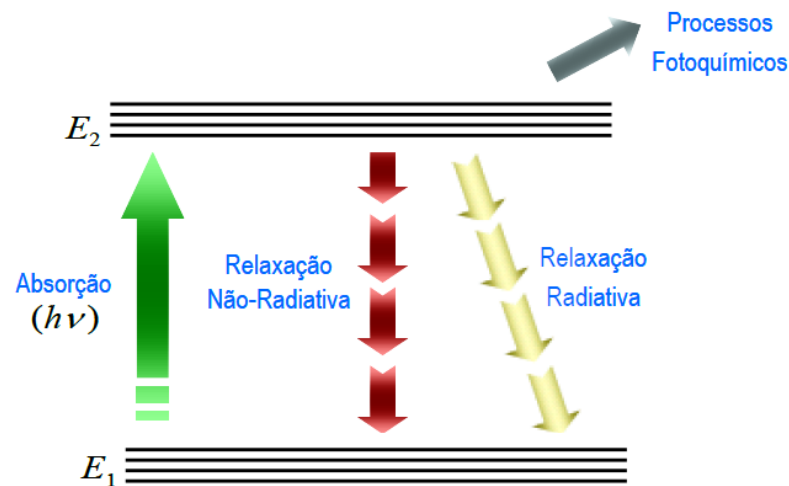


Figura 3.2: Processos envolvidos na relaxação de moléculas excitadas (SIGRIST, 2003)

Os processos não-radiativos são os responsáveis pelo efeito fotoacústico. O tempo de decaimento e a forma de liberação da energia são as principais características que marcam as diferenças entre os processos radiativos e os não-radiativos. A relaxação radiativa, nos processos de relaxação na faixa do infravermelho e pressão de 1 atm, ocorre em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-1} a 10^{-3} segundos, esse tempo é considerado grande quando comparado a relaxação não-radiativa, na qual o decaimento ocorre na ordem de 10^{-6} a 10^{-9} segundos (SIGRIST, 1994).

Ao incidir uma radiação modulada sobre uma amostra gasosa, considerando a ocorrência da relaxação não-radiativa, o aquecimento produzido pelo calor gerado no gás é periódico. Consequentemente, ocorre variação de temperatura, e como o volume é constante, a pressão na amostra também sofre variação. É justamente essa variação de pressão que produz as ondas acústicas (Figura 3.1).

As ondas acústicas são detectadas por um microfone ultrasensível que fica localizado no interior da célula fotoacústica. Utilizando um comprimento de onda específico para uma determinada molécula, a intensidade do sinal gerado está

linearmente relacionada à quantidade de moléculas que absorveram a radiação, dessa forma a concentração do gás em uma mistura gasosa pode ser estipulada a níveis de traços (ppbv) (MIKLÓS et al., 2001).

Na condição de saturação do gás, quando uma radiação modulada incide em uma amostra, a densidade de calor por unidade de volume gerado, pode ser obtida por meio da equação 3.1:

$$H(r, t) = N_{tot} \sigma I_o e^{(i \omega t)} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde N_{tot} é a densidade volumétrica total de moléculas, σ é a seção de choque de absorção das moléculas gasosas, I_o é a intensidade da radiação incidente e ω é a frequência angular de modulação da radiação incidente (SIGRIST, 1994).

A equação 3.2 mostra a equação de ondas de pressão acrescida pelo aquecimento da amostra:

$$\Delta^2 p - \left(\frac{1}{v^2}\right) \left(\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}\right) = \frac{-(\gamma-1)}{v^2} \frac{\partial H}{\partial t} \quad \text{Eq.3.2}$$

onde v representa a velocidade do som no gás, γ é o coeficiente adiabático do gás e H , a densidade de calor por unidade de volume gerada na amostra pela absorção da radiação. O termo que representa a perda de energia por difusão de calor para as paredes da célula é desprezado. Essa abordagem é suficiente para aplicações simplificadas onde os efeitos de relaxação são desconsiderados (SIGRIST, 1994).

As oscilações de pressão são captadas por microfones e transformadas em sinal elétrico, denominado sinal fotoacústico (S). A detecção do S produzido por um gás baseia-se na detecção de ondas acústicas geradas pela absorção da radiação modulada. Para uma única espécie química absorvedora diluída numa amostra gasosa com outras espécies não absorvedoras, o sinal é expresso por meio da seguinte equação 3.3:

$$S(\lambda) = P(\lambda) C_e \delta N_{tot} c \quad \text{Eq. 3.3}$$

onde $P(\lambda)$ é a potência do laser, em Watts, para um comprimento de onda λ , C_e ($\text{VW}^{-1} \text{cm}$) é a constante da célula fotoacústica, δ (cm^2) é a seção de choque de absorção

da molécula absorvedora, N_{tot} (cm^{-3}) é a densidade total de moléculas e c é a concentração molar do gás absorvedor. É possível notar, nesta equação 3.3, que o sinal fotoacústico é diretamente proporcional a concentração do gás em análise.

A constante da célula fotoacústica (C_e) está associada à sensibilidade do ressonador para uma determinada frequência de ressonância (MIKLÓS et al., 2001). Em um ressonador cilíndrico, de comprimento L e raio R_0 , onde a onda estacionária é formada quando a frequência de modulação do laser é igual à frequência de ressonância do sensor (cilindro), a dependência da frequência (f) com os parâmetros geométricos pode ser obtida pela equação 3.4:

$$f_{nmn} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{\alpha_{mn}}{R_0}\right)^2 + \left(\frac{n_z}{L}\right)^2} \quad \text{Eq. 3.4}$$

onde n , m e n_z correspondem, respectivamente, aos valores dos modos radial, azimutal e longitudinal e α_{mn} é obtido através da função de Bessel.

Em regime ressonante, a constante da célula fotoacústica (C) é amplificada por um fator de qualidade Q da ressonância acústica gerada, podendo ser expressa pela equação 3.5:

$$C = \frac{(\gamma-1)GLQp(r_{mic})R_{mic}}{\omega V} \quad \text{Eq. 3.5}$$

onde R_{mic} corresponde a sensibilidade do microfone em milivolts por pascal, γ é o coeficiente adiabático do gás, L e V são respectivamente o comprimento (cm) e o volume (cm^3) do ressonador cilíndrico, G é um fator geométrico adimensional relacionado ao perfil transversal do feixe do laser, $p(r_{mic})$ é a amplitude da onda acústica na posição do microfone ($\text{Pa}\cdot\text{cm}^3/\text{W}\cdot\text{s}$). Normalmente a constante da célula, C , em $\text{V}\cdot\text{cm}/\text{W}$, não é determinada pela equação 3.5, mas determinada experimentalmente. O fator de qualidade da ressonância, Q , pode ser determinado pela razão entre a frequência de ressonância f_0 e a largura a meia altura, Δf , do perfil normalizado do sinal fotoacústico (equação 3.6).

$$Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Através das Eq. 3.3 e 3.5, é possível determinar, na equação 3.7 a concentração mínima que pode ser detectada para um determinado gás:

$$C_{min} = \frac{S_{min}}{(NCP\sigma)} \quad \text{Eq. 3.7}$$

onde S_{min} corresponde ao mínimo sinal detectável. Este sinal pode ser limitado pelo sinal de ruído do microfone.

Particularmente, cada molécula gasosa possui níveis discretos de energia rotacional e vibracional, que estão na faixa do infravermelho próximo e médio. Ao trabalhar com um determinado grupo de comprimentos de onda, selecionados em função dos níveis de energia rotacional e vibracional da molécula estudada, é garantido que somente a molécula de análise tenha um padrão específico de absorção da radiação; ou seja, “impressão digital”.

3.2 Célula fotoacústica

A parte primordial em um espectrômetro fotoacústico é a célula fotoacústica, pois é nela que o sinal fotoacústico é gerado e detectado. Existem dois tipos de célula fotoacústica: as ressonantes e as não-ressonantes. As células não-ressonantes normalmente operam com frequências da ordem de Hz, enquanto as ressonantes operam com frequências da ordem de kHz o que evita a ressonância de sinais do ambiente de medida, os quais estão na faixa de centenas de Hertz. Devido à rápida resposta no tempo, aos baixos níveis de ruído acústico e eletrônico, e a alta sensibilidade, a célula diferencial ressonante aplicada a análise de gases tem recebido destaque (MIKLÓS et al., 2001).

A geometria interna da célula é fabricada com o objetivo de gerar o efeito de ressonância acústica longitudinal, azimutal ou radial, em uma determinada frequência, denominada frequência de ressonância da célula f_r , que permite a amplificação do sinal fotoacústico (LIMA, 2014).

Existe uma variedade de células disponíveis, dentre elas destaca-se as diferenciais. Estas apresentam alta sensibilidade e baixo nível de ruídos eletrônicos e acústicos (MIKLÓS et al., 2001).

A célula fotoacústica diferencial possui uma configuração simétrica com suporte para duas janelas ópticas, dispostas paralelamente. Esta célula contém dois tubos cilíndricos ressonantes, dispostos paralelamente. Cada um dos tubos possui um microfone centralizado, com propriedades e respostas praticamente idênticas. Estes microfones são criteriosamente selecionados de modo a terem respostas similares na frequência de modulação. Um esquema da célula fotoacústica diferencial é mostrado na Figura 3.3.

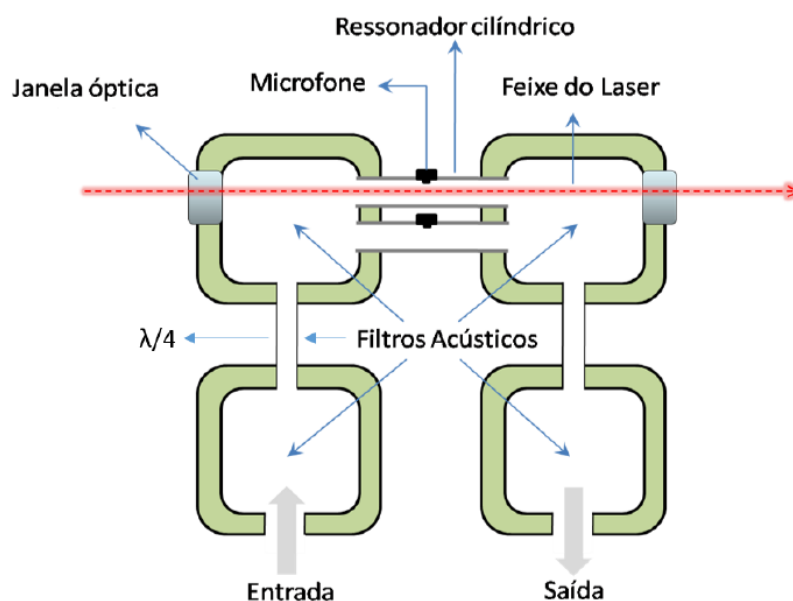


Figura 3.3: Esquema interno da célula fotoacústica diferencial (LIMA, 2014)

O fluxo de gás passa pelos dois tubos, porém o feixe de radiação do laser atravessa apenas por um deles. O ruído e o sinal de fundo são igualmente detectados nos dois microfones, no entanto, o sinal fotoacústico é detectado em maior intensidade pelo microfone colocado no tubo ressonante pelo qual atravessa o feixe. Por meio da diferença dos dois sinais detectados é obtido um sinal fotoacústico resultante com reduzidos sinal de fundo e ruídos, o que confere maior sensibilidade a este tipo de célula.

Os filtros acústicos são responsáveis pela atenuação dos ruídos originados por fluxos turbulentos de gás. Esses filtros contribuem também para a redução do sinal fotoacústico provocado pelo aquecimento das janelas ópticas (LIMA, 2014).

Uma foto do interior de uma célula fotoacústica diferencial pode ser visto na Figura 3.4. Os tubos ressonantes são de 5.5 mm diâmetro e 40 mm de comprimento.

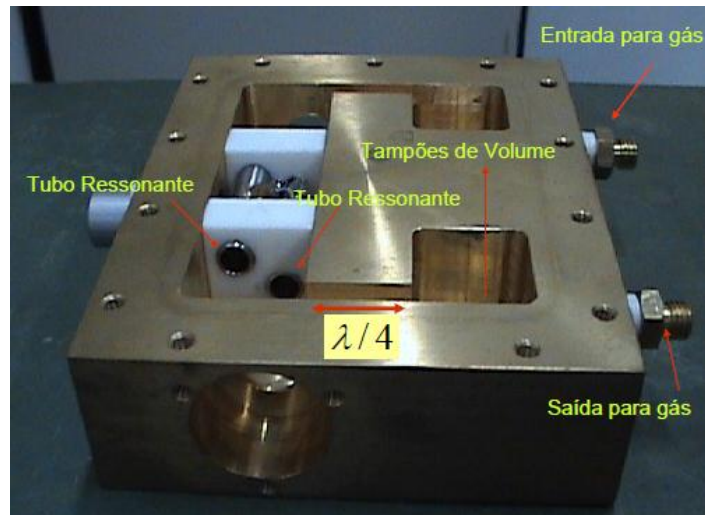


Figura 3.4: Célula fotoacústica diferencial (LIMA, 2014)

3.3 Laser de cascata quântica

O laser de cascata quântica (QCL) é um laser semiconductor que está disponível sob dois regimes: contínuo e pulsado (FAIST et al., 1994).

Apresentando elevada resolução espectral, os QCL's disponíveis cobrem uma faixa espectral de 3,5 até 19 μm com potência da ordem de mW (HODGKINSON e TATAM, 2013).

Uma sucessão de camadas finas alternadas de dois semicondutores dão origem a região opticamente ativa de um QCL. Essa configuração faz com que sejam criados poços quânticos em todo o dispositivo de modo que os elétrons podem ficar aprisionados nessas regiões. Então uma variedade de “subbandas” é formada, com energias diferentes, dentro da banda de condução e o mecanismo de geração de fótons ocorre por meio do tunelamento contínuo de um elétron a partir de uma subbanda de nível de energia superior para uma subbanda com nível de energia inferior (Figura 3.5), (MÜLLER & FAIST, 2010).

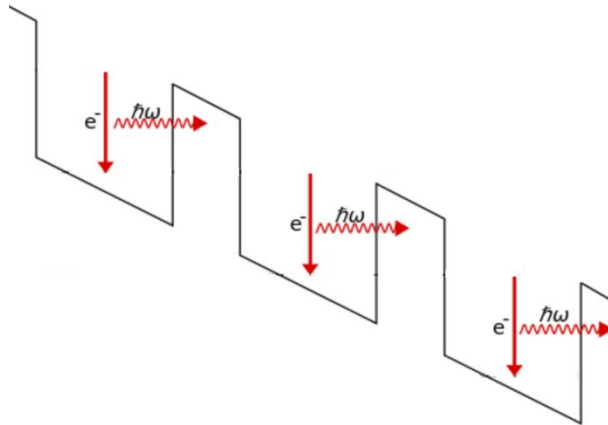


Figura 3.5: Esquema do tunelamento de elétrons nos poços quânticos existentes na banda de condução de um QCL

Uma vez que a posição dos níveis de energia do sistema é principalmente determinada pelas espessuras das camadas dos materiais, é possível ajustar o comprimento de onda de emissão de QCL's dentro de uma vasta gama, no mesmo sistema de materiais (MÜLLER & FAIST, 2010). Ao variar a temperatura, a espessura das camadas depositadas também sofre variação, devido à dilatação térmica, ocasionando na alteração da largura dos poços quânticos.

Em um QCL, uma vez que um elétron passou por uma transição intersubbanda e emitiu um fóton, este mesmo elétron pode tunelar para a subbanda seguinte e outro fóton pode ser emitido, e assim por diante. Este processo de um único elétron causando a emissão de mais de um fóton dá origem ao nome cascata e leva a uma eficiência quântica maior, conduzindo a potências de saída mais elevadas (FAIST et al., 1994). Mais informações sobre o funcionamento de um laser de cascata quântica podem ser obtidas na literatura especializada (BECK et al., 2002; HUGI et al., 2010; MÜLLER & FAIST, 2010).

CAPÍTULO 4

COMPOSTAGEM

4.1. Revisão bibliográfica

4.1.1 Efeito estufa e o aquecimento global

Sendo um fenômeno natural, controlado por determinados gases presentes na atmosfera, o efeito estufa é responsável pela manutenção das temperaturas que se encontram na superfície terrestre. Este fato destaca o aspecto benéfico desse efeito, pois cria condições para existência de vida no planeta Terra. A intensificação desse fenômeno poderá aquecer o planeta e trazer consequências maléficas no clima e no ciclo hidrológico, afetando a fauna e flora, além de provocar o aumento do nível dos oceanos pelo derretimento de gelo nas zonas polares e pela expansão térmica da água do mar.

O efeito estufa (Figura 4.1) ocorre quando uma parte da radiação solar refletida e/ou reemitida pela superfície terrestre é absorvida por determinados gases denominados “gases de efeito estufa” (GEE), ou simplesmente “gases estufa”, presentes na atmosfera e é reemitida para a superfície da Terra. Como consequência disso, essa radiação infravermelha fica retida na baixa atmosfera resultando no aquecimento do planeta (IPCC, 2007).

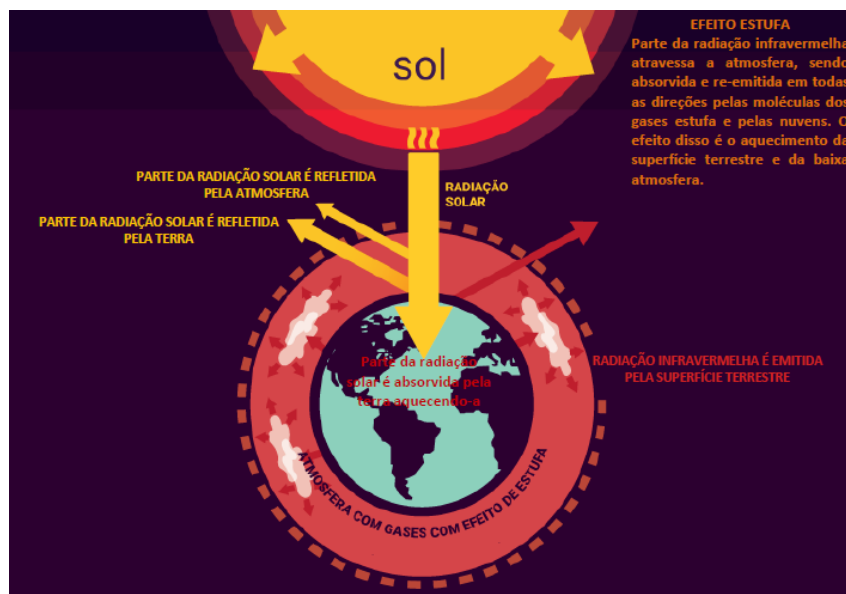


Figura 4.1: Modelo idealizado para o efeito estufa (modificado de IPCC, 2013)

Aumentos de GEE na atmosfera, devido a atividade antrópica, têm levado a um impacto no balanço de entrada e saída de radiação solar do planeta, tendendo ao aquecimento da superfície da terra (LAL et al., 1995). De acordo com relatório publicado pelo painel intergovernamental de mudanças climáticas, é esperado, ao final do século 21, um aumento de até 4,8°C na temperatura média global (IPCC, 2013).

4.1.2 Gases de efeito estufa

Os gases que mais contribuem para o efeito estufa são dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e gases fluorados (IPCC, 2014). A Figura 4.2a apresenta a emissão global, e 4.2b a emissão global por setor econômico desses gases no ano de 2010.

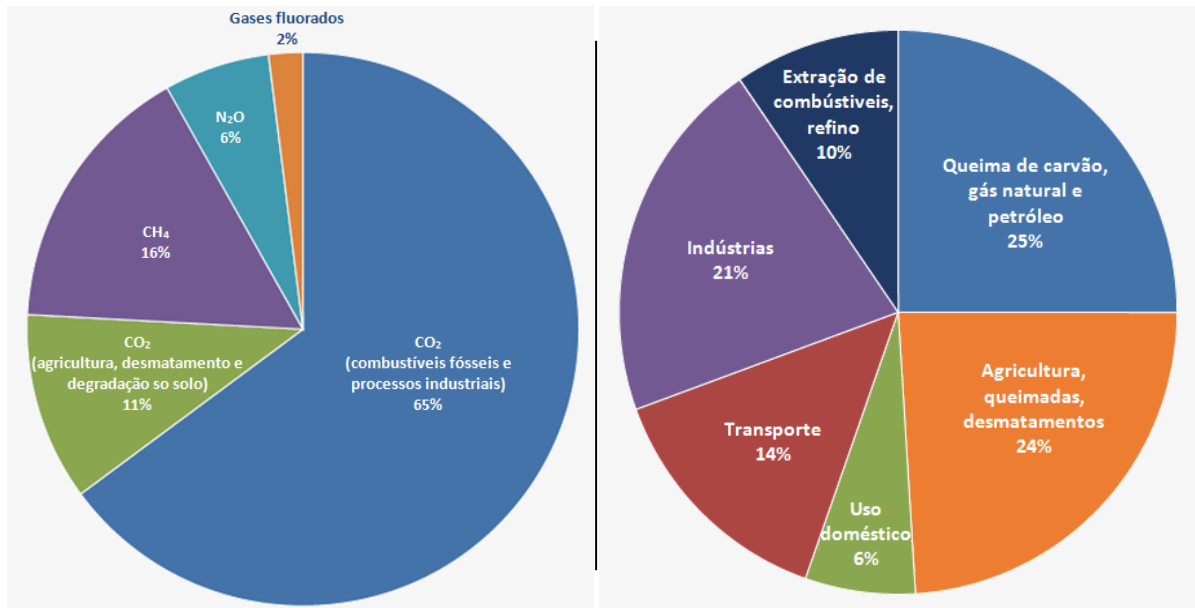


Figura 4.2: (a) Emissão global dos principais GEE em 2010 (b) Emissão global dos principais GEE por setor econômico em 2010 (modificado de IPCC, 2014)

As concentrações desses gases na atmosfera têm aumentado por efeito das atividades humanas desde 1750 (IPCC, 2007). A concentração de N₂O na atmosfera aumentou em 20%, enquanto a concentração de CH₄ aumentou em 152% nos últimos duzentos e cinquenta anos (IPCC, 2013; CDIAC, 2014).

Sendo GEE de vida longa e quimicamente estáveis, eles podem permanecer na atmosfera durante décadas ou até mesmo séculos, de forma com que as emissões desses gases causem influência no clima a longo prazo (IPCC, 2007).

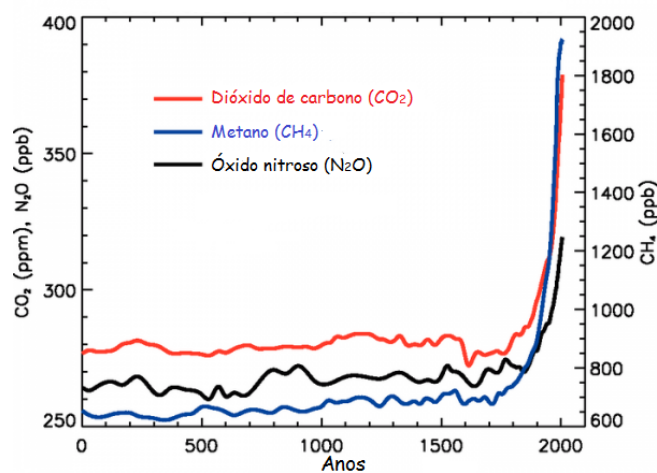


Figura 4.3: Concentrações atmosféricas de importantes gases do efeito estufa de vida longa (dióxido de carbono, metano e óxido nitroso) ao longo dos anos. O aumento das concentrações a partir do ano de 1750 é atribuído às atividades humanas na era industrial (IPCC, 2007).

Dentre esses gases, as quantidades de CH₄ e N₂O emitidas para a atmosfera são bem menores quando comparadas com a quantidade de CO₂ emitida (Figura 4.3), no entanto os Potenciais de Aquecimento Global (“Global Warming Potential” GWP) desses dois gases são mais elevados.

O GWP é uma medida que faz referência aos impactos dos gases de efeito estufa. Como referência para os cálculos do GWP foi utilizado o CO₂, dessa forma a quantidade de gás estufa que é emitido para a atmosfera é expresso em quantidade equivalente de CO₂ (CO₂eq), (SEINFELD & PANDIS, 2016). Para cada gás de efeito estufa, foi calculado um GWP para refletir o quão fortemente ele absorve energia. Gases com um GWP superior absorvem mais energia, por libra, do que gases com um GWP inferior, e, assim, contribuem mais para o aquecimento da Terra (IPCC, 2007).

O CH₄ é vinte e cinco vezes mais eficaz na retenção de calor na atmosfera quando comparado com o CO₂, enquanto o do N₂O é cerca de trezentas vezes mais eficaz que o CO₂ (SEINFELD & PANDIS, 2016). A Tabela 4.1 mostra o potencial de aquecimento global para alguns gases de efeito estufa.

Tabela 4.1: Potenciais de Aquecimento Global calculado para um horizonte de 100 anos

Gás	GWP
CO ₂	1
CH ₄	25
N ₂ O	298
CF ₄	7390
SF ₆	22800
NF ₃	17200
SO ₂ F ₂ ^a	4780

Fonte: IPCC, 2007; ^aPAPADIMITRIOU, 2008

4.1.2.1 Emissões de CH₄ e N₂O

Metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) são emitidos a partir de fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais de CH₄ incluem incêndios, processos geológicos e bactérias que o produzem em diversos cenários, sendo mais comum em ambientes

húmidos. N_2O é também produzido por bactérias. As principais fontes antrópicas destes gases incluem a combustão de combustíveis fósseis (CH_4) e agricultura (N_2O), (EPA, 2010). A Figura 4.4a e 4.4b apresentam as emissões de CH_4 e N_2O , respectivamente, por setor entre 1990 – 2014.

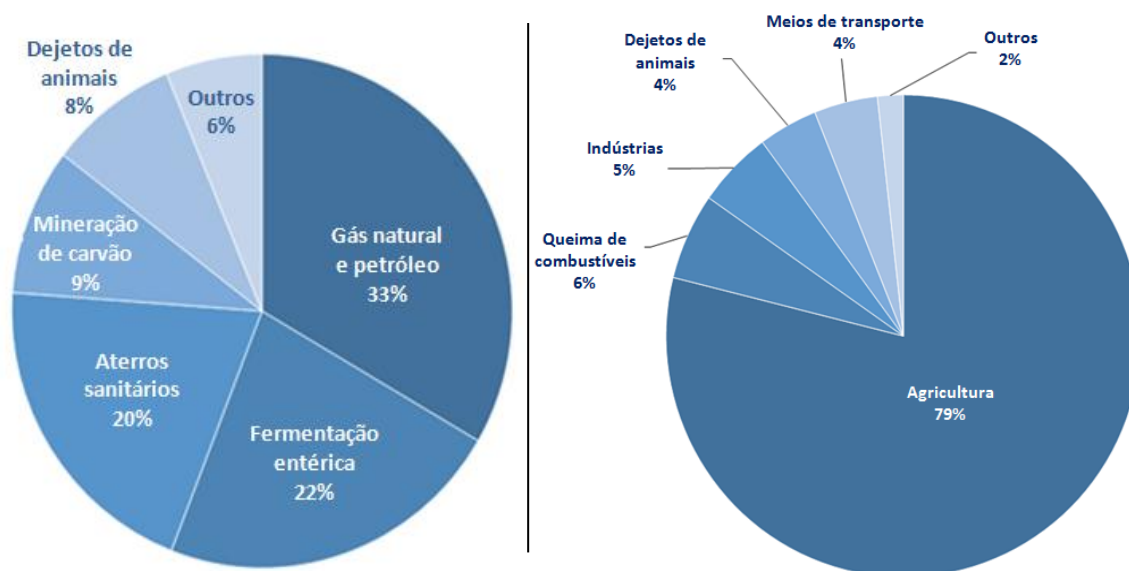


Figura 4.4: (a) Emissão de CH_4 por setor entre 1990 – 2014. (b) Emissão de N_2O por setor entre 1990 – 2014 (modificado de IPCC, 2014)

Mais de 60% do total das emissões globais de CH_4 são provenientes de atividades humanas (EPA, 2010). O metano é emitido a partir da indústria, agricultura e atividades de gestão de resíduos (Figura 4.4a).

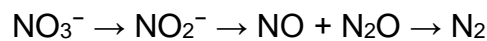
Uma grande parte das emissões de CH_4 pode ser ligada ao processo de metanogênese. Neste processo complexo de decomposição, as bactérias quebram a matéria orgânica na ausência de oxigênio e produzem CH_4 . A produção microbiana de metano ocorre em atividades naturais, como em corpos de água, no pântano, e em atividades antrópicas, como aterros, instalações de tratamento de resíduos, pecuária e agropecuária (EPA, 2010).

Cerca de 40% do total das emissões de N_2O são provenientes de atividades humanas (EPA, 2010). O óxido nitroso é emitido a partir da agricultura, transporte e indústria (Figura 4.4b).

Grande parte da produção de N_2O é atribuída aos processos microbianos. As bactérias produzem N_2O através de nitrificação e desnitrificação, ambas quando de forma não eficiente, que são os principais processos dentro do ciclo natural do

nitrogênio (Figura 4.5). Em condições anaeróbicas, a nitrificação é a principal fonte de N_2O , enquanto sob condições aeróbicas a desnitrificação é a principal responsável pela emissão de N_2O (FOWLER et al., 2013; BORTOLI et al., 2012).

Na nitrificação (Figura 4.5), bactérias oxidam nitrogênio através de um processo aeróbico de duas etapas. Dois grupos de bactérias nitrificantes são responsáveis: as que oxidam o íon amônio (NH_4^+) em nitrito (NO_2^-) e as que oxidam NO_2^- em nitrato (NO_3^-). Este processo de multietapas produz, em pequenas quantidades, N_2O e NO como subprodutos ou como um produto alternativo à oxidação do NH_4^+ . Na desnitrificação (Figura 4.5), bactérias promovem a redução do nitrogênio totalmente oxidado ($nox = +5$), na forma de íons nitrato (NO_3^-), a nitrogênio gasoso (N_2) em condições anaeróbicas. Este processo forma N_2O e NO como um subproduto intermediário, de acordo com a equação 4.1, (SORAI et al., 2007; CAPONE, 1991):



Eq. 4.1

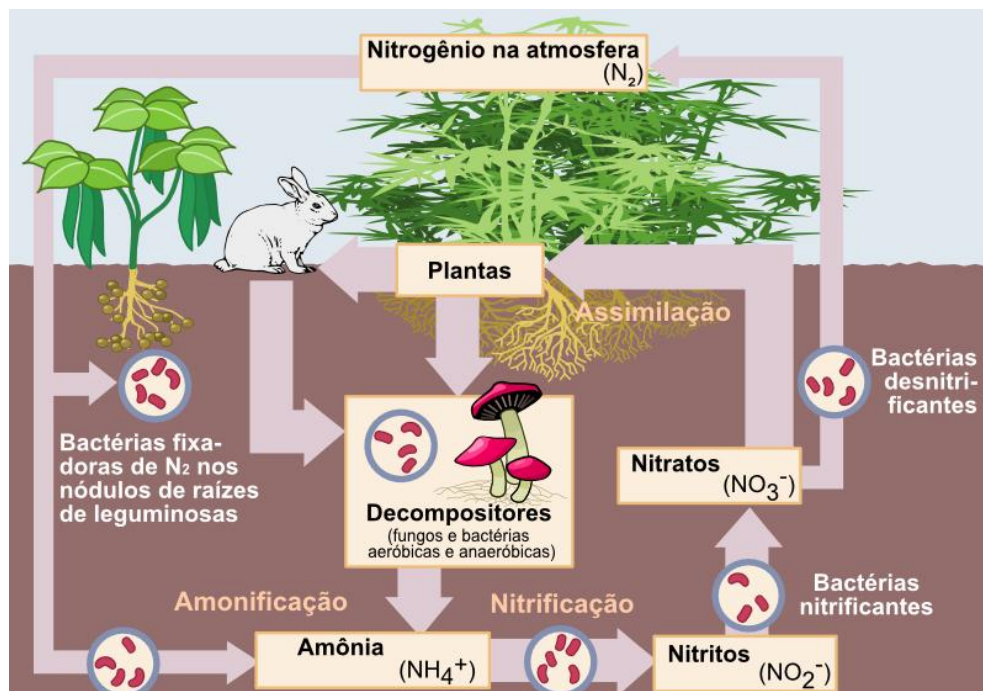


Figura 4.5: Ciclo do nitrogênio (EPA, 2010)

As fontes e gastos microbianos de N_2O podem ser antrópicas ou naturais. Fontes antropogênicas de N_2O estão relacionadas em grande parte com os solos agrícolas, especialmente na produção de colheitas e no uso de fertilizantes

nitrogenados sintéticos e adubos de estrume de animais. Fontes naturais provém de processos microbianos nos oceanos e em outros sistemas aquáticos e, possivelmente, nas zonas húmidas (EPA, 2010).

4.1.3 Resíduos orgânicos e danos ambientais

As preocupações com o aumento da temperatura média global têm trazido à tona a necessidade de minimizar os impactos ambientais das atividades humanas. A geração de resíduos em larga escala e os danos provocados quando dispostos ao meio ambiente de forma inadequada, sem nenhum tipo de tratamento, têm imposto aos setores agrícola, industrial e público na direção da disposição segura de resíduos orgânicos. Segundo a caracterização nacional de resíduos publicada no Plano Nacional de Resíduos Sólidos (SINIR), os resíduos orgânicos correspondem a mais de 50% do total de resíduos sólidos urbanos gerados no Brasil. Somados aos resíduos orgânicos provenientes de atividades agrícolas, pecuaristas e industriais, os dados do SINIR indicam que há uma geração anual de 800 milhões de toneladas de resíduos orgânicos (MMA, 2012).

Em geral esses resíduos orgânicos inadequados para o consumo são encaminhados a lixões e aterros, e contribuirão para a diminuição da vida útil destes, para o aumento das chances de contaminação dos solos, lençol freático e corpos d'água, pela percolação do chorume¹ produzido, e para o aquecimento global, uma vez que emitem gases de efeito estufa no processo de decomposição promovido por microorganismos (SISINNO et al, 1996).

A atividade agropecuária como a suinocultura, bovinocultura têm sido consideradas como impactantes na produção de GEE (COSTA & GUARINO, 2009). O tratamento de resíduos animais é uma alternativa para minimizar a emissão dos gases de efeito estufa e conseqüentemente mitigar as mudanças climáticas. Por isso, tratar resíduos animais faz parte das estratégias do Programa Agricultura de Baixo Carbono (ABC), coordenado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). O objetivo é tratar 4,4 milhões de m³ de resíduos da atividade pecuarista e assim deixar de lançar 6,9 milhões de toneladas de CO₂ equivalente na atmosfera até 2020 (EMBRAPA, 2016).

¹ Substância líquida, de cor escura, resultante da decomposição de resíduos orgânicos

É fundamental impedir o contato direto dos resíduos com os cursos d'água, para evitar desequilíbrios ecológicos e poluição, desencadeados pela redução do teor de oxigênio dissolvido na água, visto que o oxigênio é o responsável por oxidar a matéria orgânica presente nos resíduos, além da disseminação de microorganismos patogênicos e da contaminação da água potável com amônia, nitratos e outros elementos tóxicos. Outro tipo de poluição causada pelos resíduos de animais é aquela associada aos odores gerados pela decomposição da matéria orgânica e pela emissão de gases, como amônia, metano, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e outros (EMBRAPA, 2016; COSTA & GUARINO, 2009; OLIVEIRA, 2015).

Desta forma a principal maneira de se tratar tais resíduos, sob o ponto de vista ecológico, é decompor toda a matéria orgânica antes de descarregá-la no ambiente. Neste sentido, a compostagem é uma alternativa para o tratamento desses resíduos poluidores, pois além de tratar o resíduo ainda obtém como produto final um biofertilizante, rico em substância húmicas, vitaminas e minerais, para uso na agricultura (WANGEN & FREITAS, 2010; SANTOS et al., 2014).

4.1.3.1 Compostagem de resíduos

A compostagem é um processo biológico de decomposição da matéria orgânica dependente de oxigênio. Este processo é marcado pela geração de calor, levando a temperaturas termofílicas típicas de 50 °C a 65 °C (INÁCIO, 2010).

Em sua definição para compostagem, Epstein (1997 apud INÁCIO, 2010, p.8) destaca o caráter controlado da decomposição biológica que leva a um produto estável semelhante ao húmus, denominado de composto orgânico. De acordo com Epstein, em resumo, a compostagem é conduzida para atingir certos objetivos, os quais são:

- Decompor matéria orgânica potencialmente putrescível para um estado estável e produzir um material que possa ser usado para o melhoramento do solo ou outros benefícios;
- Decompor resíduos em um material benéfico: a compostagem pode ser economicamente favorável como alternativa quando comparada aos custos dos métodos convencionais de disposição de resíduos;

- Tratar resíduos orgânicos infectados com patógenos para que possam ser usados benéficamente e de maneira segura.

A compostagem é um processo biológico e de ecologia complexa por envolver grupos variados de microrganismos que transformam o substrato em decomposição e que afetam e são afetados pelos fatores físicos e bioquímicos envolvidos durante o processo, como: temperatura, aeração, pH, umidade e relação carbono/nitrogênio (C/N). Diferencia-se da simples decomposição da matéria orgânica que ocorre na natureza por ser um processo com predominância da ação de microrganismos termófilos e atingir temperaturas predominantes em torno de 60 °C no material em decomposição.

Dois grupos principais de microrganismos agem na compostagem, os mesófilos que possuem atividade ótima até 45 °C, e os termófilos que atuam numa faixa acima de 45 °C até 75 °C (MILLER, 1993).

Os modelos de unidades de compostagem podem ser dos mais simples até os automatizados, dependendo da escala na qual o processo será implantado. As mais sofisticadas podem ser utilizadas por grandes produções ou empresas que poderiam produzir e comercializar o fertilizante orgânico gerado. Pequenas produções podem implantar estruturas mais simples como a compostagem em leiras montadas manualmente (OLIVEIRA, 2004). Independente do modelo utilizado, o processo ocorre quando a ação de degradação biológica usa o O₂ disponível para transformar o carbono do substrato orgânico e obter energia, o que libera CO₂, água e calor, conforme apresentado na Figura 4.6.

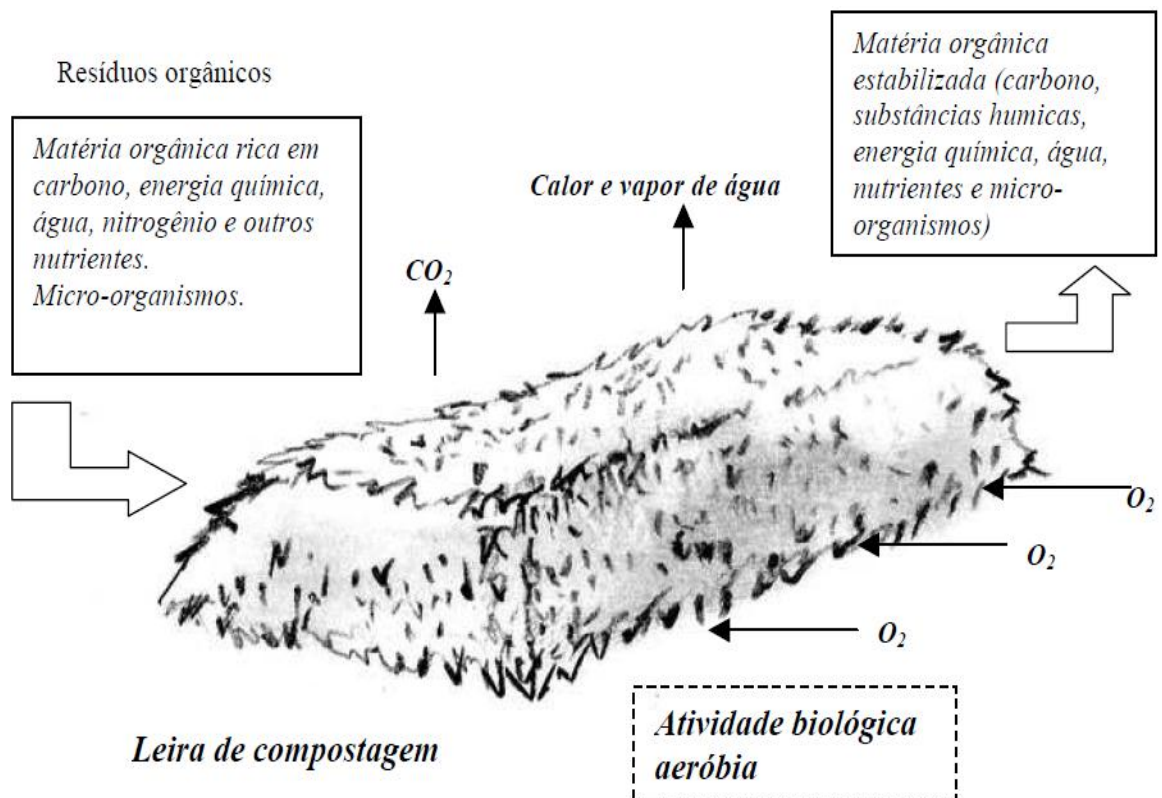


Figura 4.6: Representação esquemática do processo de compostagem, considerando o método em leiras estáticas com aeração passiva (INÁCIO, MILLER, 2009).

Em torno de 15 a 30 dias, é obtido o produto final gerado na unidade de compostagem, conhecido como composto orgânico (biofertilizante), de excelente qualidade e ainda não exige equipamento especial para transporte e distribuição nas lavouras (OLIVEIRA, 2004).

Diferentes métodos de compostagem buscam promover e controlar este processo biológico intenso que se reflete na temperatura. O mais comum deles é a montagem de leiras em camadas dos diferentes materiais orgânicos – resíduos vegetais, esterco, resíduos orgânicos industriais, serragens, etc. – com revolvimentos, ou aeração passiva ou forçada. Existem também tecnologias baseadas em reatores fechados automatizados (INÁCIO, 2010).

O processo de compostagem em qualquer um dos níveis pode ser dividido basicamente em duas fases distintas: a fase ativa ou de bioestabilização e a de maturação ou de cura. A Figura 4.7 ilustra a variação da temperatura durante a compostagem.

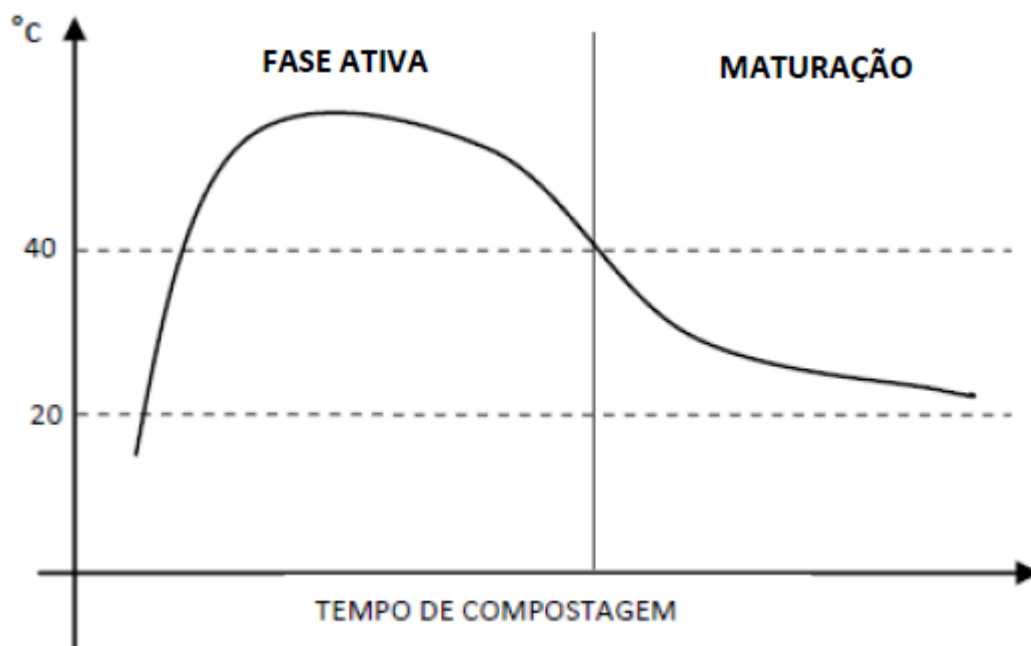


Figura 4.7: Variação da temperatura durante o processo de compostagem

Na fase ativa, inicialmente a temperatura varia entre 20 e 40°C e ocorre o aumento das populações de bactérias e de fungos. Nessa fase, o grupo de microrganismos mesófilos utiliza o oxigênio disponível para obter energia, o que libera CO₂, água e calor. Este calor é conservado no interior da leira de compostagem elevando a temperatura do substrato. Quando o material em compostagem atinge temperaturas termofílicas (acima de 40°C), os microrganismos mesófilos morrem ou tornam-se dormentes. A partir desse ponto, o grupo termófilo, que cresce melhor entre 40 e 65°C, se torna ativo, multiplicando-se rapidamente e ocupando o lugar dos mesófilos na maior parte da leira de compostagem, consumindo rapidamente o substrato disponível. A atividade do grupo termófilo gera uma quantidade de calor ainda maior que o grupo anterior e a temperatura no interior da leira pode ultrapassar 70°C, dependendo das condições. Nessa fase ocorre também o processo de sanitização de microrganismos patogênicos e a degradação de substâncias orgânicas mais resistentes (SILVA et al., 2003; TEIXEIRA et al., 2002).

Ao tempo que nutrientes e a energia contida no substrato se tornam escassos, a atividade do grupo termófilo diminui e a temperatura decresce. Por consequência, o meio se torna novamente favorável para a recolonização de microrganismos mesófilos. Então, este grupo dominará a massa do material até que toda fonte energética de fácil obtenção seja utilizada (BRITO, 2009).

Na fase de maturação, a matéria previamente oxidada sofre um processo de humificação, isto é, forma um produto rico em matéria orgânica, denominado húmus, com odor de terra vegetal, que pode ser facilmente manuseado e armazenado, e quando aplicado ao solo não causa danos à produção agrícola (SILVA et al., 2003). Nesta fase a atividade biológica é baixa e o composto perde a capacidade de autoaquecimento. Então, a decomposição passa a ocorrer lentamente e prosseguirá quando o composto orgânico for aplicado no solo, liberando nutrientes para o solo, os quais poderão ser absorvidos pelas raízes das plantas EPSTEIN (1997 apud INÁCIO, 2010)

A Tabela 4.2 traz um comparativo entre as diferentes técnicas de compostagem, relacionando algumas vantagens e limitações. Há três características principais que distinguem as técnicas de compostagem: frequência de revolvimentos da leira, presença ou ausência de aeração forçada, e o confinamento ou não do material em reatores.

Tabela 4.2: Informações comparativas entre métodos de compostagem

Método de compostagem	Leiras estáticas com aeração passiva (Método UFSC)	Leiras com revolvimento periódico	Leiras com aeração forçada	Compostagem em reatores (In-vessel systems)
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> -Baixo custo de implantação. -Simplicidade de operação. -Necessita áreas menores em relação ao método de leiras revolvidas. -Não utiliza energia externa. -Satisfatório controle de odores. -Minimização da geração de chorume. -Pouca exigência de máquinas e equipamentos. 	<ul style="list-style-type: none"> -Baixo custo de implantação. -Simplicidade de operação e uso de máquinas comuns. -Menor exigência de acompanhamento técnico especializado em comparação com outros métodos. -Flexibilidade de processar grandes volumes de resíduos. -Produção de composto homogêneo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Médio investimento inicial. -Maior controle do processo, temperatura e aeração. -Permite menor tempo de compostagem que as leiras revolvidas. -Melhor controle de odores. -Possibilidade de uso de biofiltros. -Menor necessidade de área que as leiras revolvidas. 	<ul style="list-style-type: none"> -Aceleração da fase de degradação ativa (maturação mais prolongada). -Melhor controle do processo de compostagem, aeração e temperatura. -Possibilidade de automação -Menor demanda por área -Possibilidade para controlar odores via biofiltros. -Potencial para recuperação de energia térmica (dependendo do sistema). -Independência de agentes climáticos.
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> -Dependente de operadores bem treinados e com conhecimento do processo da compostagem. -Utiliza muito material vegetal de lenta degradação (ex.: serragem) o que pode ser difícil de ser conseguido em alguns locais e elevar o custo da operação. -Montagem das leiras é mais demorada. -Em alguns casos pode exigir o peneiramento do composto para retirada de materiais de lenta degradação como a serragem remanescente, por exemplo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Necessita de áreas maiores em relação ao método de leiras estáticas. -Necessidade de máquinas para o revolvimento e maior intensidade de uso, elevando o custo de manutenção e operação. -Elevada produção de chorume e difícil controle de odores. -A constante movimentação de máquinas fica dificultada em períodos chuvosos. 	<ul style="list-style-type: none"> -Custo de implantação com equipamentos de aeração específicos. -Utiliza energia externa (elétrica). -Necessidade de bom dimensionamento do sistema de aeração e controle dos aeradores. -Custo com manutenção de equipamentos, aeradores e tubos perfurados. 	<ul style="list-style-type: none"> -Elevado investimento inicial. -Maior custo de operação e manutenção com os equipamentos (sistemas mecânicos especializados). -Maior produção de chorume na fase de degradação ativa. -Utiliza energia externa. -Menor flexibilidade operacional para tratar volumes variáveis de resíduos. -Risco de erro difícil de ser reparado se o sistema for mal dimensionado ou a tecnologia proposta for inadequada.

Para que o processo de compostagem se desenvolva de maneira satisfatória, é necessário que alguns parâmetros físico-químicos, como aeração, temperatura, pH, relação C/N e umidade, sejam respeitados permitindo que os microrganismos encontrem condições favoráveis para se desenvolverem e transformarem a matéria orgânica.

4.1.3.1.1 Parâmetros físico-químicos fundamentais no processo de compostagem

4.1.3.1.1.1 Temperatura

Esse é o parâmetro mais útil para monitorar a evolução da compostagem. A temperatura é o reflexo da atividade microbiana e permite detectar alterações ocorridas durante o processo.

Uma diminuição da temperatura indica uma diminuição da degradação, que pode ser causada pela falta de aeração, umidade ou ainda de algum nutriente. Quanto mais elevada for a temperatura, mais rapidamente se processará a decomposição, entretanto deve-se considerar um intervalo de temperaturas entre 45°C e 70°C, sendo o ponto ótimo em torno de 60°C. Temperaturas elevadas, acima de 80°C são suficientes para cessar completamente a atividade microbiológica (MARQUES e HOGLAND, 2002).

Temperaturas termofílicas são extremamente desejáveis no tratamento de resíduos através da compostagem, por destruírem muitos patógenos e larvas de mosca. Normas para operação de pátios de compostagem têm apontado uma temperatura crítica para destruição de patógenos humanos a partir de 55°C. Do ponto de vista agrônômico, esta temperatura é capaz de destruir muitos patógenos de plantas, sendo que 63°C é a temperatura crítica para inviabilizar sementes de ervas daninhas RYNK (1992 apud INÁCIO, 2010, p.9).

4.1.3.1.1.2 Aeração

A decomposição da matéria orgânica pode ocorrer por dois processos: aeróbio e eanaeróbio. Quando há disponibilidade de oxigênio livre, predominam microorganismos aeróbios, sendo os agentes mais destacados os fungos, bactérias e

actinomicetos O processo anaeróbio tem o inconveniente da liberação de mau cheiro, devido a produção de gases como o sulfeto de hidrogênio (CERRI et al., 2008).

Entretanto, quando se busca a compostagem como tratamento de resíduos orgânicos, procura-se oferecer um ambiente aeróbio para que os microrganismos se desenvolvam, diminuindo assim a emissão de gases com odores desagradáveis (como ácido sulfídrico, H₂S, e derivados de enxofre) e de gases causadores do efeito estufa como o metano e o óxido nitroso (VALENTE et al., 2009; HERBETS et al., 2005).

A aeração da pilha de compostagem depende de alguns fatores, como tamanho das partículas, temperatura e umidade do material a ser compostado. Estudos foram realizados a fim de determinar o requerimento ótimo em relação ao oxigênio em uma pilha de compostagem. Os resultados sugerem que a concentração de oxigênio deve estar na faixa de 10 a 15%, que pode ser considerada ideal. 10% é o limite mínimo para que não ocorra o desenvolvimento anaeróbio na pilha (INÁCIO, 2010).

4.1.3.1.1.3 Umidade

Sendo a água fundamental para que haja atividade microbiológica, a decomposição de matéria orgânica, no processo de compostagem é dependente da quantidade de água presente. Na compostagem, o teor de água ótima encontra-se na faixa de 50 e 60% (FERNANDES e SILVA, 1999)

Teores elevados de umidade podem levar a condições de anaerobiose. No entanto, se a umidade for inferior a 45%, a atividade biológica da pilha poderá ser inibida, diminuindo com isso a velocidade de degradação (AZEVEDO, 1997).

4.1.3.1.1.4 Relação C/N

Segundo Silva et al. (2003), para ocorrer o crescimento dos microrganismos, é necessário prioritariamente de carbono como fonte de energia para a oxidação metabólica, e nitrogênio, essencial na síntese de proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos, enzimas, entre outros.

Para que o processo ocorra de forma otimizada, é recomendada uma relação C/N de 20 a 35 para a rápida conversão de resíduos orgânicos em biofertilizante

(HERBETS et al., 2010). Segundo Fernandes e Silva (1999), a relação C/N inicial ótima do substrato deve se situar em torno de 30.

Tanto a falta de nitrogênio quanto a falta de carbono limitam a atividade microbológica. Se a relação C/N for muito baixa pode ocorrer grande perda de nitrogênio pela volatilização da amônia. Se a relação C/N for muito elevada os microrganismos não encontrarão nitrogênio suficiente para a síntese de proteínas e terão seu desenvolvimento limitado, além de contribuir para a redução da temperatura. Como resultado, o processo de compostagem será mais lento (FERNANDES e SILVA, 1999).

4.1.3.1.1.5 pH

O pH do composto pode ser indicativo do estado de compostagem dos resíduos orgânicos. A faixa de pH considerada ótima para o desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela compostagem situa-se entre 5,5 e 8,5, uma vez que a maioria das enzimas encontram-se ativas nesta faixa de pH (VALENTE et al., 2009).

No início do processo, o pH dos resíduos orgânicos é geralmente ácido, estando na faixa de 5,0 a 6,0. Nos primeiros dias do processo pode ocorrer ligeira queda em virtude da produção de ácidos orgânicos. Entretanto, em poucos dias, devido à decomposição de proteínas solúveis, o pH passa a ficar na faixa neutra à levemente básica. O produto final normalmente apresenta pH entre 7,0 e 8,5 (VALENTE et al., 2009), conforme pode ser observado na Figura 4.8.

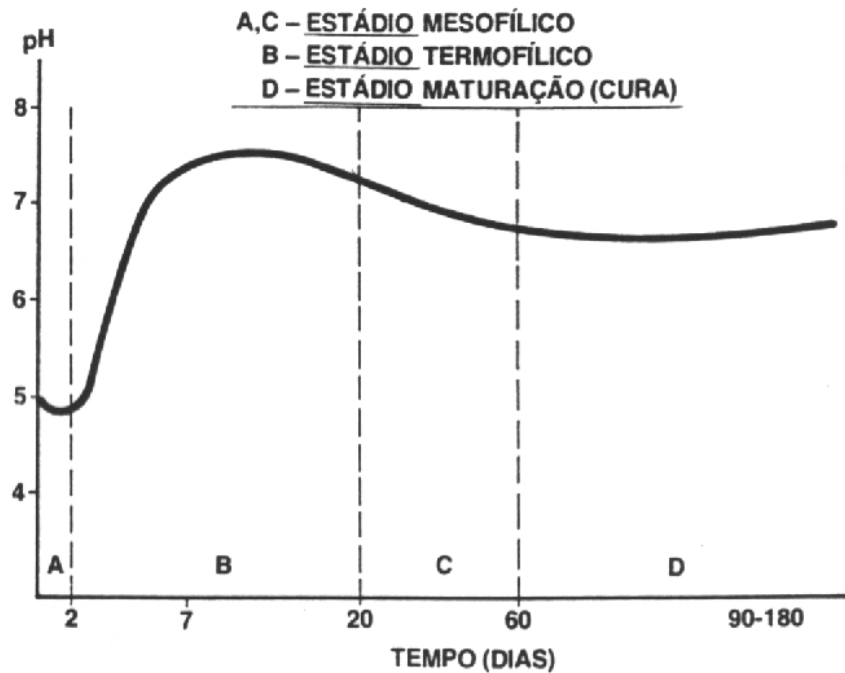


Figura 4.8: Variação do pH em uma pilha de compostagem. As letras A, B, C e D representam cada fase do processo (PEIXOTO, 1988).

4.2 Metodologia experimental

Foram realizados dois experimentos. Os experimentos foram intitulados: “compostagem A” e “compostagem B”.

Para permitir a aeração forçada do material em compostagem foi utilizado um compressor de ar. O ar comprimido pelo compressor era controlado por um rotômetro, depois passava por um umidificador (recipiente com água) e em seguida entrava no biorreator. Ao sair do biorreator, arrastando os gases produzidos durante o processo, o ar passava por um dessecador contendo sílica gel para retenção do excesso de água e depois seguia para as medidas de quantificação dos gases O_2 , CO_2 com sensores químicos. Ao sair dos sensores, o gás passava por um sistema de filtros químicos (KOH e $CaCl_2$) e filtro físico (nitrogênio líquido) para remoção do excesso de água que ainda estava presente e posteriormente seguia para as medidas de CH_4 e N_2O , utilizando o espectrômetro fotoacústico. O fluxograma experimental pode ser visto na Figura 4.9.

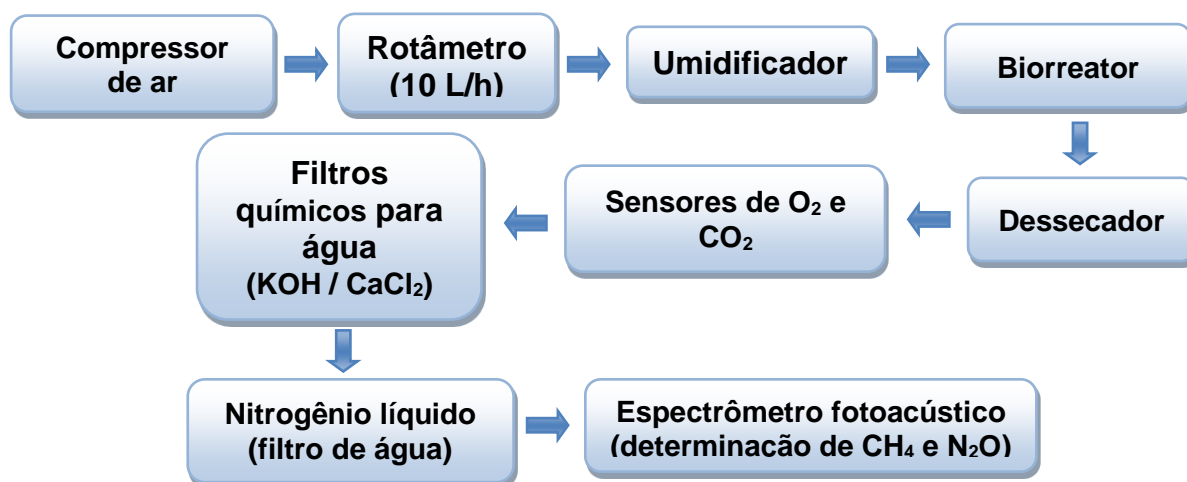


Figura 4.9: Fluxograma experimental utilizado nos processos de compostagem

4.2.1 Biorreator aeróbio de bancada

O método mais utilizado para os estudos de compostagem é o uso de reatores em escala de bancada e escala piloto (SANTOS et al., 2012; MAGALHÃES et al., 1993; MASON e MILKE, 2005a). Esses reatores procuram simular o que ocorre nas leiras de compostagem.



Figura 4.10: Biorreator aeróbio para simulação de processos de biodegradação de resíduos sólidos orgânicos (Foto Embrapa Solos)

O biorreator (Figura 4.10), cedido pela Embrapa Solos para utilização nos experimentos, tem corpo cilíndrico em polipropileno preto e possui cerca de 3,0 L de volume útil, 40 cm de altura e 20 cm de largura externas, e é dividido em duas partes: o vaso principal interno e a câmara de aquecimento, com tampas independentes. O

vaso interno (h = 30 cm e \varnothing = 16 cm) é vestido pela câmara de aquecimento (h = 40 cm e \varnothing = 20 cm) para a montagem do conjunto. A câmara de aquecimento tem sua parede dupla (2,54 cm) recheada com material isolante (lã de rocha), e possui uma resistência elétrica flexível em silicone (150 W, 220 V e 6 m de comprimento), embutida em espiral à parede interna. O equipamento possui três sensores de temperatura revestidos em aço inoxidável (Termistor NTC *Rollerbag*®), em posições específicas, S1, S2 e S3 ligados a um controlador diferencial de temperatura (*Microsol II plus v.3 FullGauge*®). A visualização dos dados e a automação do sistema são feitas via *software* (*SITRAD FullGauge*®) que permite gerenciamento via internet. As tampas possuem engates para ligação das mangueiras de poliuretano para entrada de ar (aeração forçada, 8 mm) e exaustão (4 mm). A entrada de ar é regulada com uso de um fluxômetro de baixa vazão, até 10,0 L/h (rotâmetro modelo 1900 APPLITECH). O modelo esquemático do biorreator pode ser visto na Figura 4.11.

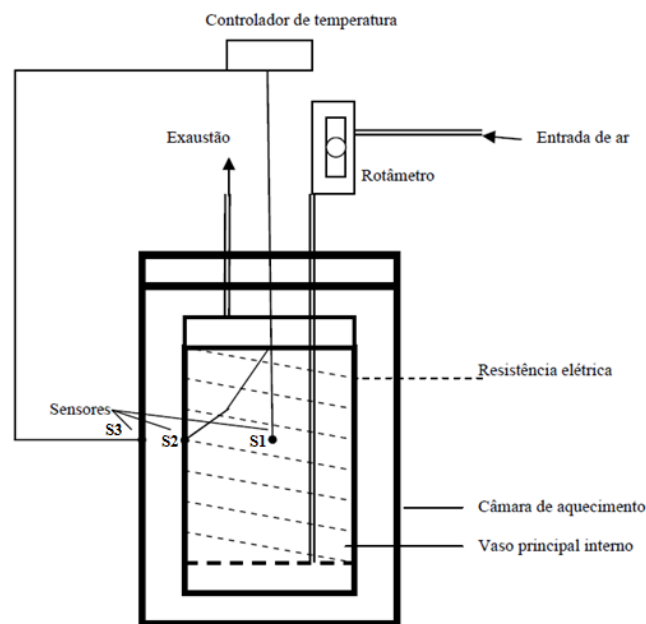


Figura 4.11: Modelo esquemático do biorreator aeróbico com multicontrol de temperatura (AMCT). Os sensores referem-se a termopares para o monitoramento de temperatura

O controle de temperatura empregado é o CDT (controle por diferencial de temperatura) que compensa a perda de calor condutivo, favorecida pela alta relação superfície/volume nesta escala de bancada (MAGALHÃES et al., 1993; MASON e MILKE, 2005a). Este sistema de CDT permite reproduzir as temperaturas termofílicas

típicas dos processos de compostagem em escala de Campo mesmo utilizando uma pequena quantidade de material orgânico, como é o caso da aplicação em laboratório. A compensação da perda de calor é feita pelo sistema acionando calor por efeito Joule nas resistências elétricas da câmara de aquecimento quando a temperatura da parede do vaso principal fica menor que a temperatura do centro do material em compostagem. Desta forma, não há transferência de calor líquida à massa do material, mas apenas a redução do diferencial horizontal de temperatura interna e consequentemente a redução do fluxo de calor condutivo (perda por condução).

4.2.2 Preparação das amostras

As amostras utilizadas foram obtidas em uma mistura de cama de cavalo, alface e um material inoculante (material rico em microorganismos, capaz de acelerar o processo de decomposição). O inóculo utilizado, fornecido pela *Embrapa Solos*, consistia no composto orgânico obtido a partir da compostagem de cama de cavalo. A mistura foi preparada com 2 partes, em massa, de cama de cavalo para 1 parte de alface, a massa de inóculo adicionada correspondia a 1% da massa da cama de cavalo. A massa total introduzida no biorreator pesava aproximadamente 1 quilograma.

Nos dois experimentos (compostagens A e B), foram utilizados o mesmo tipo de mistura, no entanto as coletas da cama de cavalo foram realizadas em dias distintos. O inóculo foi o mesmo para todos os experimentos e a alface era comprada fresca em supermercado no dia do experimento.



Figura 4.12: a) Preparação da mistura b) mistura pronta dentro do biorreator

A mistura (Figura 4.12a) era homogeneizada e introduzida no biorreator até preencher aproximadamente 2/3 do seu volume útil (Figura 4.12b), dessa forma mantem-se um espaço vazio dentro do biorreator para os gases que seriam produzidos durante o processo. A aeração e a temperatura foram monitoradas 24 horas/dia, durante todos os dias até cessar os experimentos, pois esses parâmetros permitem a caracterização do processo.

Os experimentos eram cessados quando o material estabilizasse, ou seja, quando a temperatura do material se igualava à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e as concentrações de O₂ e CO₂ não variavam mais, sendo semelhantes às concentrações do início do processo.

4.2.3 Dinâmica de gases: O₂, CO₂, CH₄ e N₂O

O monitoramento dos gases foi realizado durante todos os dias até a estabilização do material em compostagem. O material é considerado estabilizado quando a temperatura da mistura se aproxima da temperatura externa e a concentração de O₂ no interior do biorreator se aproxima dos níveis atmosféricos (~21 %, IPCC, 2013).

Os gases O₂ e CO₂ foram medidos 24 horas/dia por sensores eletroquímico e infravermelho, respectivamente. CH₄ e N₂O foram determinados pelo Espectrômetro Fotoacústico com Laser de Cascata Quântica, onde era feito varreduras de comprimento de onda com a variação da temperatura, sendo os espectros de CH₄ e de N₂O identificados utilizando o banco de dados da biblioteca HITRAN (ROTHMAN et al., 2005). Após sair do biorreator, o fluxo de gás passava pelos sensores de O₂ e CO₂ e posteriormente seguia para a célula fotoacústica (para detecção de CH₄ e N₂O).

4.2.3.1 Medições de O₂ e CO₂

Com o objetivo de monitorar a respirometria do proceso para comprovar a existência ou não da atividade biológica, foi acoplado ao biorreator, os sensores de e CO₂ (CO2S, modelo DS0048) e O₂ (O2A, modelo AN0060), ambos da marca Switching Sensing Technology (SST Sensing Ltd), capazes de medir os respectivos gases no intervalo de concentrações de 0,0 – 20,0% e 0,0 – 25,0%, respectivamente, (Figura 4.13).

O sensor de dióxido de carbono CO₂S (sensor infravermelho) contém LED (fonte de radiação) e um fotodiodo (detector) que operam dentro de uma banda óptica estreita centrada em 4.26 μ m (própria para a absorção de CO₂). LEDs são emissores de radiação estáveis. As características inerentemente estáveis desta tecnologia de estado sólido garante um desempenho confiável (DATA SHEET CO₂S, 2009).

O sensor de oxigênio O₂A Series é projetado para medir a concentração do oxigênio no ar ou em outras misturas de gases com temperaturas de -100 °C a 250 °C e -100 °C a 400 °C. A medição baseia-se num processo dinâmico de migração de íons de oxigênio que ocorre entre discos de dióxido de zircônio e eletrodos metálicos formando uma voltagem eletroquímica (DATA SHEET O₂A, 2009).

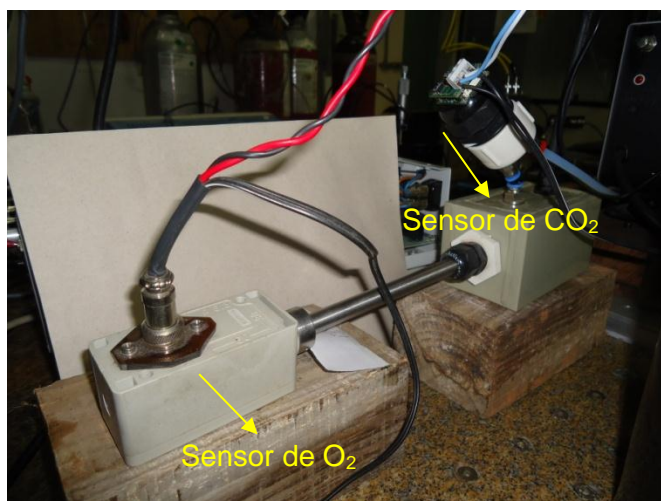


Figura 4.13: Sensores para detecção de O₂ e CO₂

O registro das concentrações foi realizado via *software SITRAD FullGauge*®.

4.2.3.2 Espectrômetro Fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica

A montagem experimental utilizada para a detecção dos gases N₂O e CH₄ (Figura 4.14) foi constituída por uma fonte de corrente contínua, um gerador de pulsos e uma chave distribuidora, um Laser de Cascata Quântica pulsado (QCL, “quantum cascade laser”. *Alpes Laser, #sb745*) como fonte de excitação, uma célula fotoacústica diferencial, uma lente convergente, fluxômetros, um medidor de potência, o amplificador *lock-in* e o computador, para aquisição de dados.

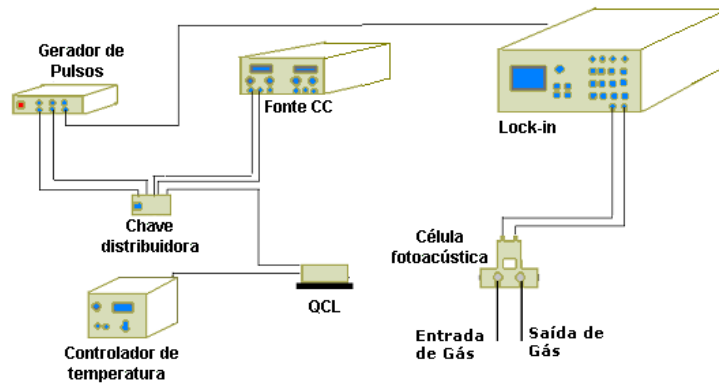


Figura 4.14: Esquema experimental do espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica para detecção de N_2O e CH_4

A fonte de corrente contínua utilizada para alimentação do laser é do modelo *Tektronics PS280 DC Power supply*. Esta fonte está conectada com a chave distribuidora (*LDD 100*) e o gerador de pulsos (*TGP 128, Alpes Lasers*) para que os pulsos de corrente de alimentação do laser sejam gerados, visto que este laser funciona no modo pulsado. Quando a fonte e o gerador de pulsos são ligados ao Laser de Cascata Quântica, uma radiação pulsada é gerada. Com a finalidade de obter a maior potência, por sua vez, um maior sinal fotoacústico, foi utilizado um ciclo de trabalho de 2% (pulsos com duração de 50 ns e taxa de repetição de 2,5 μs). Segundo o fabricante, este é o valor máximo do ciclo de trabalho tolerável que não causa danos ao laser. A definição do ciclo de trabalho (*duty cycle*) é determinada pela equação 4.2.

$$duty\ cycle = 100 \times \frac{duração\ do\ pulso}{intervalo\ entre\ os\ pulsos} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Uma vez que o sinal fotoacústico é gerado na frequência de ressonância da célula fotoacústica (3,890 kHz), além da modulação de funcionamento do laser, uma modulação é adicionada à corrente aplicando-se um sinal TTL (*transistor-transistor-logic*), fornecido pelo *Lock-in*, na entrada *gate-in* (chave externa *on-off*) do gerador de pulsos TGP 128. Assim, o modo de modulação usado foi o de amplitude, onde a potência do laser varia periodicamente entre zero e o seu valor máximo com a frequência de ressonância da célula fotoacústico (MIKLÓS et al., 2001; SOSMAN et al., 2006).

Com o auxílio de lentes convergentes, essa radiação emitida pelo laser é focalizada no interior da célula fotoacústica diferencial.

As linhas de emissão são sintonizadas de acordo com a temperatura do Laser. Dessa forma, o Laser está acoplado a um Peltier, cuja temperatura é controlada por um controlador de temperatura (modelo TC - 51). A fim de proporcionar o bom funcionamento do Peltier, um banho térmico (NESLAB modelo RTE - 111) foi usado para dissipar o calor do Peltier.

A célula fotoacústica compacta (12,0 cm X 10,0 cm X 4,1 cm) foi confeccionada para gerar ressonante em 3,890 kHz. O fator de qualidade (Q) de ressonância dessa célula é cerca de 10. Esta célula é composta por duas janelas ópticas de seleneto de zinco (ZnSe, com filme antireflexo para a faixa do comprimento de onda usado), entrada e saída de gás e dois tubos cilíndricos ressonantes (40 mm de comprimento e 5,5 mm de diâmetro) dispostos paralelamente. Cada um dos tubos possui um microfone (*Knowles Eletronics, EK3029c*), ambos localizados no meio dos tubos, com características e respostas de frequência praticamente idênticas. O fluxo de amostra de gás passa pelos dois tubos, porém o feixe de radiação do Laser passa apenas por um deles. Em consequência disso, o sinal de fundo gerado nas paredes interna das janelas e na superfície interna da célula fotoacústica são igualmente detectados nos dois microfones, mas o sinal fotoacústico é detectado em maior intensidade pelo microfone colocado no tubo ressonante pelo qual atravessa o feixe. É feita uma subtração dos dois sinais detectados, obtendo um sinal fotoacústico resultante com sinal de fundo reduzido; portanto ocorre um aumento da sensibilidade.

A potência do Laser foi monitorada por um medidor de potência (Orion *THE*, *Ophir Optronics*) e o fluxo do gás devidamente controlado através de fluxômetros eletrônicos (*MKS 247*). A Figura 4.15 mostra uma foto da montagem experimental utilizada.

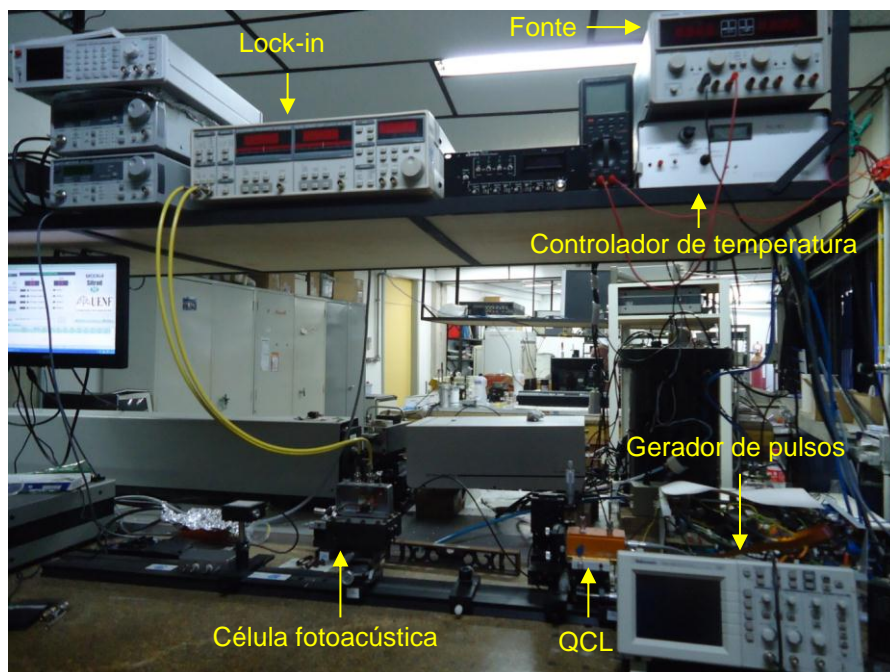


Figura 4.15: Arranjo experimental do Espectrômetro fotoacústico acoplado ao Laser de Cascata Quântica para detecção de CH₄ e N₂O

O amplificador *lock-in* (*Stanford Research Systems, SR 850*) foi utilizado no modo de entrada diferencial para subtrair os sinais enviados pelos microfones da célula fotoacústica. O tempo de integração de 300 ms (constante de tempo) foi utilizado para todas as medições.

Para a determinação dos espectros experimentais de N₂O e CH₄, a radiação emitida pelo laser foi modulada em amplitude com a frequência de ressonância correspondente a da célula fotoacústica (3,890 kHz). A temperatura do laser sofreu variação entre 0 e 35°C, o que permite a sintonização do número de onda de emissão do laser entre 1297,24 e 1300,45 cm⁻¹. A potência do laser era cerca de 1,145 mW em 1297.24 cm⁻¹ (0°C).

4.3 Resultados

A seguir, serão apresentados individualmente os resultados das repetições de dois experimentos (compostagem A e B) que envolvem o monitoramento dos principais gases presentes no processo de compostagem e a variação da temperatura.

Para fins de discussão, não serão apresentados todos os espectros fotoacústicos medidos na faixa de número de onda de 1297,24 a 1330,45 cm^{-1} devido à semelhança entre alguns espectros que estavam próximos na escala de tempo. Entretanto os mesmos não serão desconsiderados durante a discussão. Os espectros que serão mostrados a seguir são referentes àqueles apresentados nas tabelas dos cronogramas das medidas (Tabelas 4.3 e 4.4).

4.3.1 Compostagem A

A Tabela 4.3 representa o cronograma de medidas dos espectros da compostagem A, indicados por seta na figura da respirometria do processo (Figura 4.16). Apesar de terem sido obtidos um total de 26 espectros (um a cada uma hora), foram indicados apenas os espectros que apresentaram mudanças estruturais significativas.

Tabela 4.3: Cronograma de medidas experimentais realizadas no espectrômetro fotoacústico para a compostagem A

Tempo (h)	Espectro
2	1
4	3
5	4
6	5
7	6
23	7
31	14
50	19

Para a compostagem A, conforme pode ser visto na Figura 4.16, a fase termofílica teve início após 5 horas de experimento e terminou em 36 horas, tendo permanecido por 31 horas em temperaturas termofílicas. O pico máximo de temperatura foi em 57,7 °C (Figura 4.16). Em aproximadamente trinta e duas horas

após o início do experimento, a temperatura passa a diminuir, sendo estabilizada a 26 °C em 68 horas. Após 75 horas de experimento, o biorreator foi desligado. A fase termofílica foi predominantemente aeróbia ($[O_2] > 10\%$). A concentração de O_2 medida na saída do biorreator (~21%) logo após iniciar o experimento era igual a concentração atmosférica de O_2 . Minutos após o início deste experimento a concentração de O_2 passou a diminuir, até atingir a concentração mínima de ~ 5,4%. Já o CO_2 não foi detectado nos minutos iniciais. No entanto, após alguns minutos de experimento, as concentrações de CO_2 foram aumentando até atingir concentração máxima de ~19,9 % para este experimento.

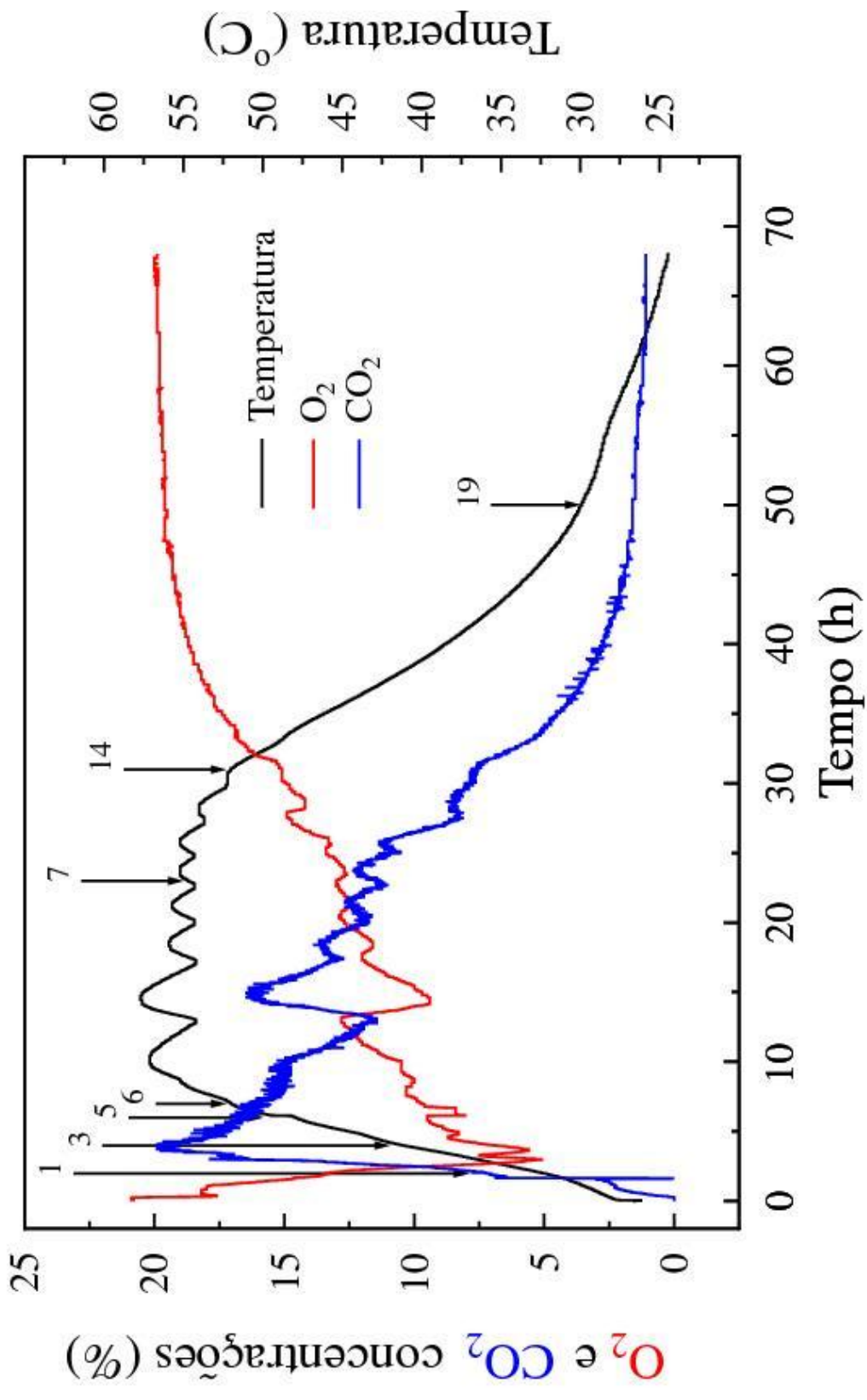


Figura 4.16: Respirometria da compostagem de 756,0 g de cama de cavalo + 331,0 g de alfafa + 75,0 g de inóculo (compostagem A). As setas indicam quando e em que temperatura os espectros fotoacústicos foram produzidos.

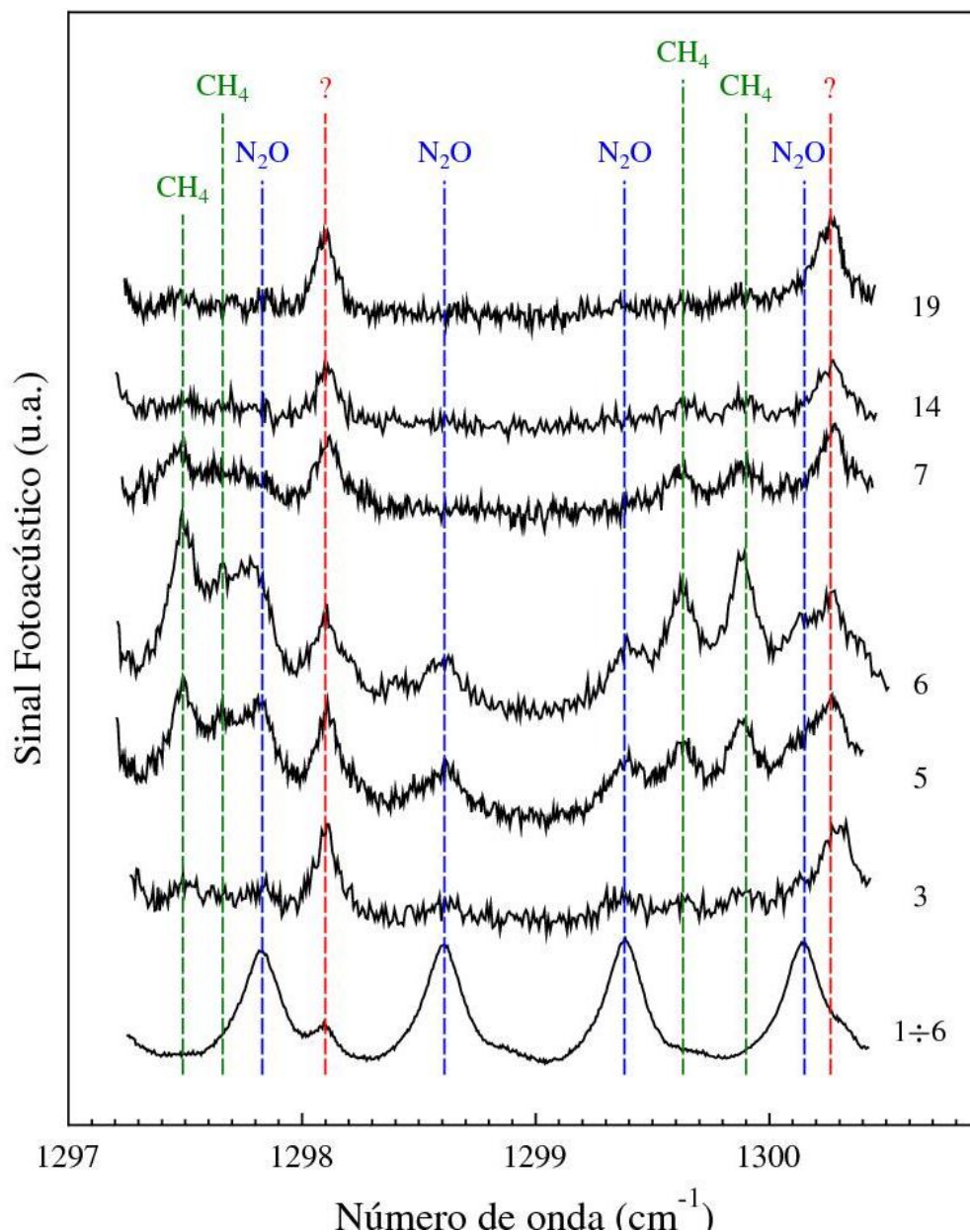


Figura 4.17: Espectros fotoacústicos obtidos durante a compostagem A. O espectro 1÷6 significa que o sinal fotoacústico para a concentração de N_2O foi maior nesta medida do que nas demais.

A Figura 4.17 mostra os espectros fotoacústicos obtidos em diferentes tempos conforme descrito na Tabela 4.3 e indicados por setas na respirometria da compostagem A (Figura 4.16). As interrogações (?) sobre os picos de absorção que ocorrem em torno de $1298,1$ e $1300,3 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros das Figuras 4.17 indicam a não identificação da correspondente espécie química. Não foi possível uma conclusão a respeito desses picos, no entanto, de acordo com o banco de dados Northwest eles podem estar relacionados à molécula de formaldeído (CH_2O), (SHARPE et al., 2004).

Uma possível contaminação da célula fotoacústica com CH_2O em medidas anteriores as deste trabalho pode justificar a presença desses picos. Devido ao elevado valor do momento de dipolo elétrico do formaldeído (2.34 D) (SOLOMONS e FRYHLE, 2001), ele é adsorvido na parede interna da célula fotoacústica, tornando difícil sua remoção.

Como pode ser visto na Figura 4.17, a estrutura espectral característica do CH_4 é inicialmente identificada no espectro 3 (4 horas após o início do experimento, quando $[\text{O}_2] \sim 7,0\%$), apresentando um significativo aumento no espectro 5 (6 h, $[\text{O}_2] \sim 9,0\%$), até atingir a maior concentração de CH_4 , para este experimento, no espectro 6 (7 h, $[\text{O}_2] \sim 9,5\%$). Do espectro 7 (23 h, $[\text{O}_2] \sim 12,5\%$) ao 18 (49 h, $[\text{O}_2] > 19,4\%$), a concentração de CH_4 diminui até desaparecer por completo no espectro 19 (50 h, $[\text{O}_2] \sim 19,5\%$).

Em duas horas de experimento, onde $[\text{O}_2] \sim 13,0\%$, o primeiro espectro, e de maior intensidade com estruturas do N_2O , é identificado. No espectro seguinte (espectro 2, 3 h, $[\text{O}_2] \sim 6,9\%$) ocorre uma leve diminuição das intensidades dos picos de N_2O . Então, nos espectros 3 (4 h, $[\text{O}_2] \sim 6,9\%$) e 4 (5 h, $[\text{O}_2] \sim 7,3\%$) as intensidades dos picos de absorção do N_2O diminuem acentuadamente. A concentração de N_2O aumenta novamente nos espectros 5 (6 h, $[\text{O}_2] \sim 9\%$) e 6 (7 h, $[\text{O}_2] \sim 9,5\%$) e desaparece por completo no espectro 7 (23 h, $[\text{O}_2] \sim 12,5\%$), permanecendo ausente até o final do experimento (compostagem A).

4.3.2 Compostagem B

A Tabela 4.4 representa o cronograma de medidas dos espectros, da compostagem B, indicados por seta na figura da respirometria do processo (Figura 4.18). Foram obtidos um total de 42 espectros (um a cada trinta minutos), no entanto foram indicados apenas os espectros que apresentaram mudanças estruturais significativas.

Tabela 4.4: Cronograma de medidas experimentais realizadas no QCL para a compostagem B

Tempo (h)	Espectro
1	1
4	2
29	16
48	20
73	29
119	31
149	40

A Figura 4.18 representa a respirometria da compostagem B. Após 20 horas de experimento foi iniciada a fase termofílica, tendo permanecido nesta fase por aproximadamente 110 horas, sendo o pico máximo de temperatura de 55 °C (Figura 4.18). Setenta horas após o início do experimento, a temperatura começa a diminuir lentamente até a sua estabilização em 24 °C após 202 horas. O biorreator foi desligado com 210 horas de experimento. Durante a fase termofílica prevaleceram concentrações de O₂ acima de 10%, ou seja, nesta fase o processo foi predominante aeróbio. A concentração de O₂ medida no início do experimento era aproximadamente 17%. Cerca de 13 horas após o início do experimento a concentração de O₂ passa a diminuir até atingir concentração mínima, para este experimento, de aproximadamente 6%. Devido a uma falha no sensor de CO₂, as concentrações medidas deste gás não apresentaram muitas variações, sendo a concentração máxima medida, para este experimento, de aproximadamente 4%.

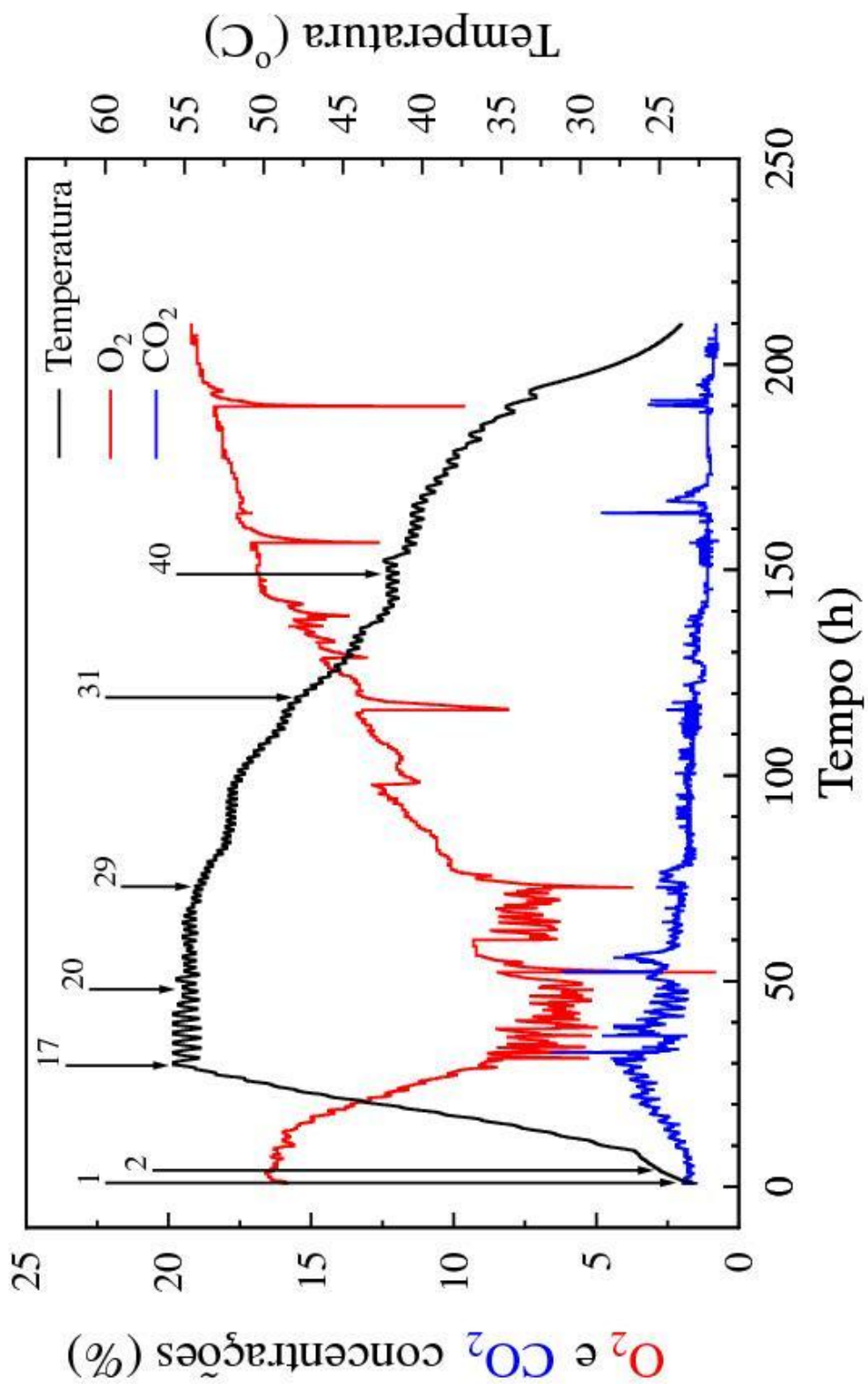


Figura 4.18: Respirometria da compostagem de 745,0 g de cama de cavalo + 318,0 g de alfafa + 73,0 g de inóculo (compostagem B). As setas indicam quando e em que temperatura os espectros fotoacústicos foram produzidos.

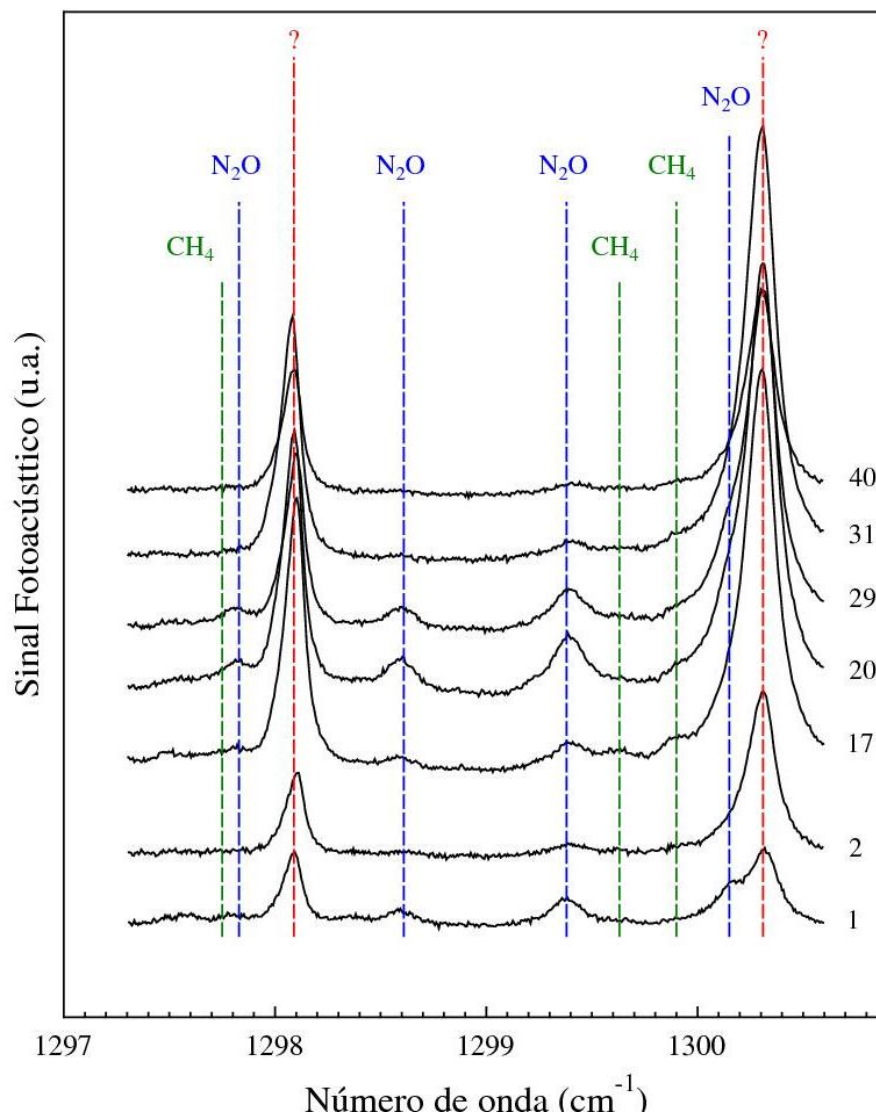


Figura 4.19: Espectros fotoacústicos obtidos durante a compostagem B

A Figura 4.19 mostra os espectros fotoacústicos obtidos em diferentes tempos conforme descrito na Tabela 4.4 e indicados por setas na respirometria da compostagem B (Figura 4.18). As interrogações (?) sobre os picos de absorção que ocorrem em torno de 1298,1 e 1300,3 cm^{-1} nos espectros das Figuras 4.19 significam novamente a não identificação da espécie química. Após 29,5 horas de experimento, $[\text{O}_2] \sim 8,9\%$, foi identificado, espectro 17, os picos de absorção de maior intensidade do CH_4 , porém de intensidade relativa menor comparada com os da compostagem A. A intensidade dos picos de absorção do CH_4 permaneceram constantes nos espectros 18 (30 h, $[\text{O}_2] \sim 8,7\%$) e 19 (30,5 h, $[\text{O}_2] \sim 8,5\%$), até apresentar uma diminuição no espectro 20 (48 h, $[\text{O}_2] \sim 7,0\%$). Do espectro 21 (48,5 h) ao 30 (73,5 h), onde $[\text{O}_2] < 10\%$, as estruturas do CH_4 são ainda identificadas, porém sempre em baixas

intensidades. A partir do scan 31 (119 h) até o final do experimento, onde $[O_2] > 10\%$, não foi mais encontrado CH_4 . Neste experimento (compostagem B), o CH_4 foi encontrado apenas em fase de anaerobiose ($[O_2] < 10\%$).

Após 1 hora do início do experimento, $[O_2] \sim 16,5\%$, é possível identificar o primeiro espectro com estruturas do N_2O (espectro 1). As intensidades dos picos de absorção do N_2O desaparecem no espectro 2 permanecendo ausentes até o espectro 14. Esses espectros (2 ao 14) foram obtidos no intervalo de 4 a 28 horas, onde a concentração de O_2 apresentava valores entre $16,3\%$ a $9,8\%$. Um significativo aumento das intensidades dos picos de N_2O é observado a partir do espectro 15 (28,5 h, $[O_2] \sim 9,6\%$), não apresentando mudanças até o espectro 19 (30,5 h, $[O_2] \sim 8,8\%$). A concentração máxima de N_2O para este experimento, pode ser vista em 48 horas de experimento, $[O_2] \sim 6,2\%$, no espectro 20 (Figura 4.19). A partir do espectro 21 (48,5 h, $[O_2] \sim 6,5\%$), a concentração de N_2O diminui lentamente, como pode ser visto no espectro 29 (73 h, $[O_2] \sim 7,0\%$), até desaparecer por completo no espectro 31 (119 h, $[O_2] \sim 13,1\%$), permanecendo ausente até o fim do experimento.

4.4 Discussão

4.4.1 Temperatura

A decomposição biológica e estabilização dos substratos orgânicos promovidos pela compostagem ocorrem sob condições que permitem o desenvolvimento de temperaturas termofílicas como resultado do calor produzido biologicamente, para produzir um produto final que é estável, livre de patógenos e larvas de mosca e pode ser benéficamente aplicado na terra (INÁCIO, 2010). Sendo assim, a temperatura é o parâmetro mais útil para monitorar a evolução da compostagem. Como a temperatura é o reflexo da atividade microbiana, através dessa grandeza é possível detectar alterações das fases ocorridas durante o processo.

Temperaturas termofílicas são extremamente desejáveis no tratamento de resíduos através da compostagem, por proporcionarem um produto final estabilizado. A alta temperatura atingida pelo sistema deve ser responsável pela redução de microorganismos patogênicos presentes no material a ser compostado, assegurando, desta forma, a qualidade microbiológica do composto sem oferecer riscos de contaminação, conforme preconiza a Resolução 354/2006 do CONAMA.

A compostagem A apresentou o maior pico de temperatura (57,7°C), tendo permanecido por 31 horas na fase termofílica, além de ter levado menos tempo para a estabilização (71 horas), quando comparado com a compostagem B. Na compostagem B, a temperatura máxima alcançada foi 55 °C, sendo 110 horas o tempo de permanência na fase termofílica e o tempo de de estabilização de 202 horas. Esses resultados indicam que na compostagem A, a atividade biológica foi mais intensa, refletindo na maior temperatura e no menor tempo de estabilização.

Os dois experimentos (compostagem A e B) atingiram temperaturas termofílicas, sendo predominantemente aeróbios durante esta fase, indicando que ocorreu a decomposição do material orgânico, além de terem permitido, em função dos valores de temperatura, a sua desinfecção, ou seja, eliminação de possíveis patógenos e larvas de insetos.

Os tempos de estabilização discrepantes nos dois experimentos podem indicar que as relações C:N nas misturas iniciais eram diferentes. De acordo com Cerri et al., (2008), um conteúdo apropriado de nitrogênio e carbono favorece o crescimento e a atividade das colônias de micro-organismos envolvidos no processo de decomposição possibilitando a produção do composto em menos tempo. Os microrganismos que realizam a decomposição da matéria orgânica absorvem C e N, dessa forma o tempo necessário para a decomposição é governado pela relação entre C e N da matéria-prima.

Os materiais orgânicos (produtos finais) apresentaram visual e odor diferentes da matéria-prima, além das folhas de alface terem sido totalmente decompostas nas compostagens A e B, após 75 e 210 horas, respectivamente. Na Figura 4.20a está representada a mistura inicial e na Figura 4.20b o produto final (composto).



Figura 4.20: (a) Mistura inicial introduzida no biorreator (b) Composto obtido ao final compostagem

Ao estudar a emissão de gases em leiras de compostagem de uma mistura de dejetos suínos e marvalha, Angnes (2012) obteve o pico máximo de temperatura em 54 °C. Inácio (2010), mediu a temperatura em diferentes pontos em uma leira de compostagem de restos de comida, cama de cavalo e cortes de grama, e obteve uma temperatura média de 53,3 °C.

Inácio (2015), utilizou três biorreatores de bancada para investigar o padrão de perdas de nitrogênio (NH_3 e N_2O) durante a compostagem de uma mistura de cama de cavalo misturado e alfaca. Os três biorreatores atingiram temperaturas máximas entre 56,0 e 57,1 °C, 18 horas após o início dos experimentos.

Ao estudar a compostagem de resíduos alimentares com e sem adição de inóculo bovino, He et al. (2001) verificaram que na presença de inóculo o pico de temperatura foi de aproximadamente 45 °C no terceiro dia de experimento e a estabilização da temperatura, ~31 °C, ocorreu após o décimo dia. Na ausência de inóculo, a temperatura máxima, ~ 46 °C, ocorreu no quinto dia, sendo estabilizada após o décimo primeiro dia.

4.4.2 O_2 , CO_2 e CH_4

As concentrações de O_2 , CO_2 e CH_4 são regidas pela atividade biológica e pelo fluxo de ar. Os microrganismos utilizam o O_2 presente no meio para sua respiração, diminuindo a concentração desse gás, como resultado dessa respiração ocorre a produção de CO_2 . Quando o O_2 é reduzido a menos de 10% predomina a atividade microbiana anaeróbia com geração e consumo de CO_2 e produção de CH_4 pelos microrganismos metanogênicos (INÁCIO, 2010).

Na compostagem A (Figura 4.16) ao analisar o perfil da respirometria, fica claro que os micro-organismos consumiram o O_2 para a respiração acarretando na produção de CO_2 . Já na compostagem B (Figura 4.18) também é claro o consumo de O_2 pelos micro-organismos, no entanto não foi possível determinar a produção real de CO_2 . Esse perfil inesperado da curva de CO_2 na compostagem B está relacionado a uma falha no sensor de CO_2 . Pode ter ocorrido uma descalibração deste sensor ou ainda pode ter entrado ar atmosférico na câmara do sensor diluindo o gás que estava sendo medido e mascarando a concentração real de CO_2 .

Na compostagem, os microrganismos decompositores da matéria orgânica são predominantemente aeróbios (MALDANER, 2011), dessa forma quando o meio

apresenta baixa concentração de O_2 indica que os microrganismos estão em alta atividade, ou seja, consumindo O_2 para decompor o material orgânico em produtos mais simples, como CO_2 e CH_4 .

Os resultados obtidos, nas compostagens A e B, Figuras 4.17 e 4.19, respectivamente, mostram que em concentrações de O_2 abaixo de 10% a atividade aeróbia de biodegradação reduz, passando a predominar o metabolismo anaeróbio de biodegradação da matéria orgânica com produção de CH_4 . Com exceção do espectro 2 (3 h, $O_2 \sim 6,9\%$) da compostagem A, foi detectado metano em todos os outros espectros fotoacústicos obtidos nas compostagens A e B, quando a concentração de O_2 estava abaixo de 10%, como pode ser visto na Figura 4.17 (espectros 3, 5 e 6) e Figura 4.19 (espectros 17, 20 e 29). No espectro 2 da compostagem A, onde era esperado encontrar CH_4 , as intensidades dos picos de absorção do N_2O estavam tão elevadas, em comparação com as intensidades dos picos de absorção nos espectros seguintes, que pode ter possíveis picos de absorção do CH_4 sobrepostos, impossibilitando a identificação dos mesmos.

Esse processo anaeróbio de biodegradação da matéria orgânica, como ocorreu nas compostagens A e B, pode gerar subprodutos indesejáveis, como o metano, além de mau odor durante o processo ou ainda ácidos orgânicos fitotóxicos no produto final (EPSTEIN, 1997 apud INÁCIO, 2010, p.57).

Na compostagem B foi detectado CH_4 somente quando as concentrações de O_2 estavam abaixo de 10%, conforme esperado, onde os micro-organismos produtores de CH_4 (arqueobactérias anaeróbicas²) estão em atividade. No entanto, na compostagem A, a produção de CH_4 , produto da biodegradação estritamente anaeróbia, foi detectável mesmo em concentrações de O_2 acima de 10%, como pode ser visto nos espectros 7 ao 18, onde as concentrações de O_2 estavam entre 12% e 18%. Este resultado pode ser justificado devido à tendência de formação de microsítios anóxicos durante a fase termofílica e, também, à presença de uma população metanogênica altamente adaptada, como relatado por Jäckel et al., 2005. Outra justificativa para a presença de CH_4 nos últimos espectros, onde $[O_2] > 10\%$, pode estar relacionada à ocorrência de uma possível lentidão da difusão do gás pelo material em compostagem, fazendo com que o CH_4 que estava sendo detectado nos espectros 7 ao 18 fossem vestígios anteriores.

² Bactérias que vivem na ausência de oxigênio e são capazes de fabricar gás metano

De acordo com Inácio (2010), a detecção de CH₄ em concentrações de O₂ acima de 10%, como ocorreu na compostagem A, é uma evidência da simultaneidade dos dois tipos de biodegradação da matéria orgânica: aeróbia e anaeróbia. Este fato remete à definição de compostagem como um processo predominantemente aeróbio de biodegradação (INÁCIO, 2010).

4.4.3 N₂O

Na compostagem os micro-organismos transformam naturalmente o material biodegradável em produto humificado, destruindo os micro-organismos patogênicos, sendo responsáveis também pela amonificação, ou seja, mineralização³ do nitrogênio ligado a cadeias orgânicas. No entanto, perdas de nitrogênio durante a compostagem além de diminuir o valor do fertilizante (produto final), é responsável também pela liberação do gás estufa N₂O. A maior perda de nitrogênio (N) na compostagem ocorre pela volatilização da amônia (NH₃) na fase termofílica, no entanto, uma quantidade significativa de N também é perdida na forma de N₂O (INÁCIO, 2015).

A emissão de N₂O na compostagem está associada à disponibilidade de O₂ durante os processos de nitrificação e desnitrificação (BORTOLI et al., 2012). As bactérias nitrificantes necessitam de O₂ para sobreviver. Na presença de O₂ as bactérias nitrificantes oxidam o íon amônio (NH₄⁺) a nitrito (NO₂⁻), e posteriormente NO₂⁻ a nitrato (NO₃⁻). Havendo sítios anaeróbios durante a nitrificação, o N₂O pode ser produzido como produto intermediário. Na ausência de O₂, as bactérias desnitrificantes utilizam o oxigênio do NO₃⁻ para sua respiração, dessa forma o NO₃⁻ é reduzido a N₂. Este processo de desnitrificação também forma N₂O como um subproduto (DESSBESELL et al., 2013).

Na compostagem A, o N₂O foi encontrado nos espectros 1 a 6 (Figura 4.17), onde as temperaturas registradas situavam-se entre 34 °C e 52,5 °C (Figura 4.16). Os picos de absorção do N₂O com maiores intensidades, para este experimento (compostagem A), foram observados após 2 horas de experimento, já no primeiro espectro (Figura 4.17), quando a [O₂] ~13% e a temperatura estava próxima de 34 °C. Após esse pico inicial, as intensidades dos picos de absorção do N₂O diminuem muito pouco no espectro 2, quando a [O₂] ~6,9%, porém a temperatura registrada (35 °C)

³ Processo onde uma substância orgânica é convertida em uma substância inorgânica

não variou muito. Nos espectros 3 e 4, onde o meio ainda estava em baixas concentrações de O₂ ([O₂] ~6,9% e ~7,2%, respectivamente) e a temperatura havia apresentado um pequeno aumento, 37 °C e 41 °C respectivamente, as intensidades dos picos do N₂O diminuíram significativamente. Então, nos espectros 5 e 6, quando o meio apresentava concentrações de O₂ de ~9% e ~9,5%, respectivamente, e temperaturas mais elevadas (44 °C e 52,5 °C, respectivamente) que nos espectros anteriores, a intensidade dos picos de absorção do N₂O aumentaram novamente. Quando a concentrações de O₂ aumentou novamente, espectro 7, não foram mais detectados os picos de N₂O, que permaneceram ausentes até o final do experimento.

Na compostagem B, após 1 hora de experimento, quando a temperatura ainda era a mesma do ambiente externo, ~24 °C, e a concentração de O₂ próxima a 16,5%, foi identificado o primeiro espectro com estruturas do N₂O (Figura 4.19). Do espectro 2 ao 14, quando as concentração de O₂ encontrava-se entre 16,3 e 9,8% e a rampa de temperatura era crescente, com valores registrados no intervalo de 25 °C a 53 °C, não foram observados os picos de absorção do N₂O. Então, as estruturas referentes ao N₂O foram detectadas novamente nos espectros medidos no patamar de temperaturas termofílicas (~55°C), espectros 15 ao 19, quando a concentração de O₂ no meio estava entre 9,6 e 8,8. As maiores intensidades dos picos de absorção do N₂O, observados na compostagem B, foram registradas (espectro 20) no momento de máxima temperatura (~55°C) e mínima concentração de O₂ (~6,2%). Após atingir as maiores intensidades, os picos de absorção do N₂O diminuíram lentamente do espectro 21 ao 30, quando as concentração de O₂ no meio estava entre 6,5 e 7,2 e as temperaturas ainda eram termofílicas (~54°C), até desaparecer no espectro 31. A partir do espectro 31 até o fim do experimento, quando as concentração de O₂ no meio estavam novamente mais elevadas (concentrações de O₂ acima de 13,1%) e a rampa de temperatura era decrescente em direção à estabilização (temperaturas entre 47,5 °C e 24°C), não foi mais detectado o N₂O.

No primeiro espectro da compostagem A e também no primeiro da compostagem B, ambos medidos após 1 hora do início do experimento, foram observados estruturas do N₂O. Inácio (2015), Jiang et al., (2011) e He et al. (2001) também observaram em seus experimentos de compostagem um pico de emissão de N₂O imediatamente após o início do processo. De acordo com os autores, provavelmente o material utilizado na compostagem já apresentava N₂O armazenado,

o que justificaria esse pico inicial observado. Ainda de acordo com Inácio (2015), essa emissão inicial de N₂O ocorreu devido ao arejamento forçado.

Com exceção do primeiro espectro de cada experimento (compostagem A e B), o N₂O não foi detectado em mais nenhum outro espectro medido quando o meio estava aeróbio ([O₂] > 10%). As estruturas referentes ao N₂O estavam presentes em todos os espectros das compostagens A e B, medidos quando o meio encontrava-se anaeróbio ([O₂] < 10%). Na compostagem A, esses espectros com estruturas do N₂O foram determinados quando a rampa de temperatura era crescente (35 °C – 52,5 °C), tendendo ao valor máximo. Já na compostagem B, todos os espectros com estruturas do N₂O foram determinados no patamar de temperaturas máximas (~55°C).

Não fazendo referência aos espectros 1 dos dois experimentos, visto que a alta emissão de N₂O nestes espectros foram justificadas anteriormente, em ambos os experimentos, os espectros com os picos de absorção do N₂O mais intensos (espectro 2, compostagem A e espectro 20, compostagem B) foram obtidos na maior taxa de consumo de O₂.

Ao empregar biorreatores de bancada para a compostagem de uma mistura de cama de cavalo e alface com aeração forçada, Inácio (2015) percebeu que a emissão de N₂O aumentou a partir de 40°C, na maior taxa de consumo de O₂, sendo que a maior taxa de emissão de N₂O ocorreu quando a temperatura atingiu o valor máximo de 55°C. Ainda segundo Inácio (2015), provavelmente o pico de concentração de N₂O foi proveniente da desnitrificação de nitrito/nitrato produzido pela biodegradação de material orgânico e pela biomassa microbiana morta.

A disponibilidade de oxigênio é um fator determinante na produção de N₂O. Nitrificação sob rigorosa condição aeróbia e desnitrificação sob rigorosa condição anaeróbia resultam na produção insignificante de N₂O (HE et al., (2001). Ainda segundo He et al., (2001) a formação de N₂O ocorre principalmente em concentrações moderadas de O₂, como é o caso das compostagens A e B .

He et al. (2001) observaram que ao aumentar o fornecimento de O₂ para a compostagem, em reatores, de resíduos alimentares com adição de inóculo bovino, a emissão de N₂O também aumentou. O mesmo foi relatado por Czepiel et al. (1996) em um estudo de compostagem de lodo em pilhas estáticas com aeração forçada e por Jiang et al., (2011) ao avaliar a compostagem de estrume suíno adicionado de pé de milho em reatores de laboratório também com sistema de aeração forçada. Em contrapartida, Osada et al. (2000) mostraram que um elevado fluxo de arejamento na

compostagem de dejetos suínos, em reator experimental com aeração forçada, diminuiu a quantidade emitida de N_2O . O mesmo foi observado por Shen et al., 2010, ao compostar uma mistura de esterco de galinha, palha e grama seca com sistema de aeração forçada, os autores concluíram que o aumento da taxa de aeração fez com que as emissões de N_2O diminuíssem.

Ao pesquisar as emissões de N_2O e CH_4 durante a compostagem, em escala de campo, de esterco suíno e palha de trigo em duas condições, com e sem aeração forçada, Thompson et al., (2004) concluíram que a falta de aeração forçada aumentou as emissões de CH_4 em 24 vezes, mas não teve efeito significativo sobre a produção de N_2O .

Na literatura são encontradas divergências sobre a relação do fornecimento e concentrações de O_2 na emissão de N_2O em compostagem. Neste trabalho onde a alimentação do material em compostagem com O_2 foi constante (fluxo de 10 L/hora), a emissão de N_2O ocorreu nos momentos de maiores consumos de O_2 pelas bactérias, quando o meio apresentava baixas concentrações de O_2 ($[O_2]$ estava abaixo de 10%).

A temperatura pode indicar qual processo (nitrificação ou desnitrificação) é responsável pela emissão de N_2O durante a compostagem. O processo de nitrificação, onde as bactérias nitrificantes promovem a oxidação de NH_4^+ a NO_2^- e NO_3^- , ocorre em temperaturas mais brandas, visto que a atividade das bactérias nitrificantes é reduzida acima de $35^\circ C$ e cessada acima de $40^\circ C$, pois elas não sobrevivem em temperaturas termofílicas (LEMMONS, 2016; SHAMMAS, 1986). Em contrapartida, o aumento da taxa de desnitrificação, onde NO_2^- e NO_3^- são reduzidos a NO , N_2O e N_2 , está relacionado com o aumento da temperatura, sendo que a maior taxa de desnitrificação ocorre em temperaturas termofílicas (acima de $40^\circ C$), (PRASHANTHI & SUNDARAM, 2016; AMATYA et al., 2009).

Em ambos os experimentos (compostagem A e B), a emissão de N_2O ocorreu quando a temperatura do meio era maior que $40^\circ C$, indicando que esse N_2O medido foi produzido no processo de desnitrificação.

4.5 Conclusão

Nos dois experimentos de compostagem (A e B) temperaturas termofílicas maiores ou igual a $55^\circ C$ foram alcançadas, o que indica que o material orgânico foi

decomposto, estando de acordo com o objetivo deste tipo de tratamento de resíduos. Outra evidência da decomposição se deu ao visualizar os produtos finais de ambos os experimentos, que apresentaram aparência e odor diferentes da mistura inicial, e as folhas de alface estavam totalmente decompostas.

As concentrações de O_2 diminuíram após o início dos experimentos, devido ao seu consumo pelos micro-organismos, apontando a intensificação da atividade biológica de degradação da matéria orgânica. Tanto na compostagem A quanto na B existiram momentos em que o metabolismo anaeróbio da matéria orgânica foi predominante. Nestes momentos onde as concentrações de O_2 permaneceram abaixo de 10% houve produção de CH_4 pelas bactérias metanogênicas. No entanto, na compostagem A, o CH_4 também foi detectado quando as concentrações de O_2 estavam acima de 10%.

A emissão de N_2O na compostagem está associada à disponibilidade de O_2 durante os processos de nitrificação e desnitrificação. No entanto divergências são encontradas na literatura em relação ao fornecimento e concentração de O_2 e a emissão de N_2O na compostagem. Neste trabalho onde a aeração forçada do material em compostagem foi constante (fluxo de 10 L O_2 /hora), a emissão de N_2O ocorreu apenas nos momentos de maiores consumo de O_2 pelas bactérias, ou seja, quando o meio apresentava baixas concentrações de O_2 ($[O_2] < 10\%$). Essa produção de N_2O ocorreu em temperaturas termofílicas ($T > 40^\circ C$), indicando que o N_2O produzido foi proveniente da desnitrificação.

CAPÍTULO 5

FUMIGANTE SO₂F₂

5.1 Revisão bibliográfica

5.1.1 Uso de pesticidas e a emissão de GEE

Outra fonte contribuidora para a emissão de gases de efeito estufa (GEE) advém do uso de pesticidas. Existem diversos tipos de pesticidas, no entanto, todos são destinados a prevenir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga (LYNN, 2010). Dentre os tipos de pesticidas, encontram-se os inseticidas, estes são constituídos por substâncias químicas e destinados ao controle de insetos, responsáveis por matá-los ou impedi-los de se desenvolverem em lugares indesejáveis ou destrutivos (LYNN, 2010).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), pragas são organismos indesejáveis que causam danos aos seres humanos, aos animais e/ou também à agricultura e pecuária. São exemplos de pragas: insetos, ratos e outros animais, plantas indesejáveis (ervas daninhas), fungos, micro-organismos tais como bactérias e vírus, e príons (agente infeccioso composto por proteínas). Ao contrário dos demais agentes infecciosos conhecidos, como vírus, bactérias, fungos e parasitas, o príon não possui ácidos nucleicos (DNA e/ou RNA) (EPA, 2015).

No grupo das pragas classificadas como insetos, destacam-se os cupins. Cupins se apresentam como um grupo grande e diverso de insetos que se alimentam de celulose, principalmente da madeira. Mundialmente, existem mais de 4.000 espécies de cupins (EPA, 2015). Os cupins são divididos, de acordo com algumas características, em três grupos: cupins subterrâneos, cupins de madeira seca e cupins de madeira úmida (BENNETT et al., 2015).

Em virtude do aumento da abundância de pragas invasoras, tem sido requerido elevados níveis de intervenção, incluindo erradicação e controle (PIMENTEL et al., 2000). A quantidade usada de fumigantes - inseticida utilizado para exterminar cupins - têm aumentado com o passar dos anos. Por serem constituídos de substâncias

químicas voláteis, altamente tóxicas e com potencial de aquecimento global (GWP) elevados, os fumigantes têm contribuído para o aquecimento global e outros efeitos danosos ao meio ambiente.

Pesquisadores estimaram que cerca de 17 milhões de quilos de CO₂ equivalente são emitidos por ano associados à produção, transporte e aplicação de inseticidas. Isso é aproximadamente a mesma quantidade gerada pela queima de 7,4 milhões de litros de gás (HEIMPEL et al., 2013).

5.1.2 Fumigação

A fumigação é um método que utiliza um gás letal para exterminar insetos dentro de um espaço fechado. Para isso o espaço a ser fumigado é selado com uma estrutura de plástico e então o fumigante é introduzido dentro do ambiente. Desde 1961, é exigido por lei que, quando uma fumigação é concluída, o agente fumigador deve afixar uma placa com o nome do titular da licença, a data da fumigação e o fumigante utilizado. Esta placa deve ser fixada permanentemente em uma subárea no local que foi fumigado (DCA, 2013).

Antes da fumigação, todas as pessoas, animais e plantas devem ser removidos, isto inclui peixes e sementes. Medicamentos, rações e alimentos que não estão selados em metal, vidro, ou recipientes altamente resistentes devem ser removidos da estrutura ou selados em sacos de proteção, tal como o recomendado pelo fabricante do fumigante (DCA, 2013).

A fumigação pode levar de seis horas a uma semana, dependendo do tipo de infestação, dosagem, temperatura, tamanho da estrutura, e outros fatores. Este tratamento é indicado nos casos quando outros tipos de tratamentos não são eficazes. A dosagem ideal a ser aplicada varia de acordo com o fumigante e também com o tipo de praga que se quer exterminar (DCA, 2013).

5.1.3 Fumigantes

Por definição, um fumigante é, em fase gasosa, um agente químico tóxico letal para parasitas, insetos e/ou microrganismos. Isto implica algumas propriedades aos fumigantes (DERRICK et al., 1990):

1. A reatividade química de um fumigante pode fazer com que reajam não só com os organismos vivos, mas também com outros materiais com os quais entram em contato;

2. A absorção do fumigante em um material depende da sua solubilidade e pode ser afetada pela distribuição do gás e o ambiente da área de exposição;

3. O efeito biocida do fumigante depende do tipo de infestação, da concentração e do tempo em que a praga é exposta;

4. O fumigante pode ser diretamente tóxico aos seres humanos, e pode deixar compostos residuais prejudiciais no artefato fumigado.

Fumigantes fornecem um controle eficaz para cupins que estão impregnados em áreas que não são alcançadas por meio de tratamentos líquidos ou tratamentos localizados. Os gases fumigante dispersam uniformemente por toda a área a ser tratada e penetra na madeira para alcançar os locais onde estão os ninhos dos cupins (TERMITES, 2015).

Um fumigante ideal para pragas de insetos deve ser capaz de penetrar rapidamente nas áreas infestadas e matar todas as fases de desenvolvimento do organismo, não deve ser reativo com o material a ser fumigado, e deve desaparecer completamente dos materiais fumigados mediante arejamento. Este grau de seletividade é raramente encontrado, na verdade, a maioria dos fumigantes que foram ou estão em uso alteram os materiais em graus variados. Por exemplo, o bromometano reage com materiais contendo enxofre, tais como peles, cabelo, penas e produtos de couro, produzindo um produto com mau odor, além de contribuir para a destruição da camada de ozônio. A fosfina, cianeto de hidrogênio, dissulfeto de carbono, e diclorvós reagem com metais, alguns corantes e qualquer material que contenha metal também estão vulneráveis. O óxido de etileno pode reagir com celulose e proteínas e deixar resíduos carcinogênicos nos materiais fumigados (DERRICK et al., 1990).

Diante dessa problemática, a busca por novos fumigantes que permitisse a minimização desses efeitos danosos fez-se necessária e então surgiu o fluoreto de sulfurila. Em estudos de campo, foi observado que este fumigante oferecia pouco ou nenhum dano ao material fumigado (DERRICK et al., 1990).

Atualmente o fluoreto de sulfurila é o fumigante mais utilizado para controlar cupins de madeira seca nos EUA (TERMITES, 2015).

5.1.4 Fluoreto de sulfurila

O fluoreto de sulfurila (SO_2F_2) é um inseticida, cujo uso principal é de fumigar estruturas de madeira infestadas por cupins, besouros, percevejos, traças, baratas e roedores (DILLON, HOROWITZ e CROWLEY, 2008). Seu uso veio em alternativa ao bromometano, cuja utilização foi regulamentada no Protocolo de Montreal (1986), devido a sua contribuição para a destruição da camada de ozônio (PAPADIMITRIOU et al., 2008).

Devido a sua eficácia e por ser não reativo, o SO_2F_2 tem sido utilizado nas regiões costeiras dos EUA, principalmente para o controle de cupins de madeira seca e besouros, em objetos de artes e outros objetos de elevados valores comerciais, que podem ser danificados pelo bromometano. Além disso, o uso do fluoreto de sulfurila para o controle de cupins de madeira seca está crescendo nas ilhas do Caribe, onde o fumigante bromometano é o seu principal concorrente no mercado (SCHNEIDER, 1993).

Estimulado pela pressão para reduzir o uso do bromometano em mercados onde outros fumigantes alternativos estão disponíveis, fumigadores estão investigando o uso do SO_2F_2 para controlar madeira infestada por besouros em construções na Europa, e também em madeira importada no Japão. Devido a sua maior toxicidade aos ovos de besouro, o bromometano tem sido o fumigante dominante nestes segmentos (SCHNEIDER, 1993).

A fumigação com SO_2F_2 requer a presença de um profissional preparado e qualificado. Como qualquer fumigante, o SO_2F_2 oferece riscos e exige compreensão e execução correta das medidas de aplicação e de segurança para garantir o controle de insetos com um risco mínimo aos fumigadores e as pessoas (SCHNEIDER, 1993).

5.1.4.1 Contexto histórico

Na década de 1950, a empresa *The Dow Chemical Company* desenvolveu o SO_2F_2 para atender às necessidades de fumigação estrutural, que buscava um fumigante que não causasse odores desagradáveis, não fosse inflamável e que fosse

rapidamente aerado das estruturas. Naquela época, vários trabalhos científicos foram iniciados visando desenvolver este produto e definir suas características e eficácia (SCHNEIDER, 1993).

Em 1959, o fluoreto de sulfurila foi registrado pela primeira vez e em 1961 passou a ser comercializado por *The Dow Chemical Company* nos EUA para controle de insetos estruturais. A *The Dow Chemical Company*, conhecida atualmente por *Dow AgroSciences* era a única empresa que comercializava o SO_2F_2 na época. Devido ao conhecimento limitado na época, a competitividade de custo com outros fumigantes, e do potencial de geração de resíduos, o SO_2F_2 não era aplicado no solo ou em locais de armazenamento de grãos para a agricultura (SCHNEIDER, 1993).

Então, *Dow AgroSciences* desenvolveu o ProFume®, um fumigante a base de SO_2F_2 aprovado para utilização em produtos alimentares, fábricas e instalações de processamento de alimentos (TERMITES, 2015). Desde 2004, a sua eficácia foi demonstrada em numerosos estudos e fumigações em instalações de produção e transporte de alimentos, incluindo armazéns, moinhos, contêineres, entre outros. Atualmente este fumigante é registrado em mais de dezoito países (DOUGLAS, 2015).

Em parceria com pesquisadores, fumigadores e indústrias de alimentos ao redor do mundo, o ProFume® foi desenvolvido com sucesso como fumigante pós-colheita. A Dow AgroSciences recebeu prêmios de proteção ao ozônio da EPA e das Nações Unidas com o desenvolvimento deste fumigante (PRABHAKARAN, 2006).

As três marcas mais comuns de fumigante a base de SO_2F_2 aprovados para o controle de cupins residenciais são (TERMITES, 2015):

- *Dow AgroSciences* que vende com o nome Vikane® desde 1961;
- *Ensystem II* começou a vender o Zythor em 2005;
- *Target* vende o Master Fume® desde 2009.

Ainda não foram identificados tratamentos alternativos de fumigação para eliminação de pragas que apresentam a mesma consistência, abrangência e grau de eficácia quando comparado ao tratamento realizado com o SO_2F_2 (KRIEGER, 2009).

O SO_2F_2 é registrado para fumigação em diversos países, como Estados Unidos, Canadá, Caribe, Japão, Austrália, Suíça e União Europeia (MUHLE et al., 2009).

5.1.4.2 Estrutura química

O SO_2F_2 possui geometria molecular tetraédrica (Figura 5.1), como previsto pela “teoria da repulsão dos pares de elétrons da camada de valência” (VSEPR), o ângulo O-S-O é maior do que o ângulo F-S-F, sendo 124° e 97° , respectivamente.

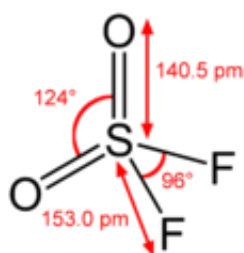


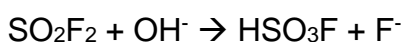
Figura 5.1: Desenho geométrico do SO_2F_2 (KOLLMAN, 2006)

5.1.4.3 Propriedades e características do SO_2F_2

Caracterizado por ser um composto químico inorgânico, o SO_2F_2 é um gás incolor, inodoro, não inflamável, não corrosivo e pouco reativo, dessa forma não reage com materiais encontrados nos locais de fumigação para produzir odores ou resíduos. Para indicar a presença do SO_2F_2 no ambiente em fumigação, é adicionado cloropicrina (substância com forte odor) (KOLLMAN, 2006).

Em temperaturas superiores a 400°C , o SO_2F_2 irá se degradar em fluoreto de hidrogênio (HF) e dióxido de enxofre (SO_2). Estes dois produtos obtidos da degradação, quando combinados com vapor de água, podem formar ácidos fracos que podem oxidar certos materiais, tais como metal, vidro, porcelana e cerâmica (KOLLMAN, 2006).

A solubilidade do fluoreto de sulfurila em soluções neutras e ácidas é muito baixa. No entanto, na presença de uma base ele reage rapidamente, de acordo com a equação 5.1 (PAPADIMITRIOU et al., 2008):



Eq. 5.1

Tabela 5.1: Propriedades químicas e físicas do SO₂F₂

Propriedade	Valor
Peso molecular	102,1 g
Ponto de fusão	- 13,82 °C
Ponto de ebulição	- 55,38 °C
Pressão de vapor	12,750 mmHg a 25°C
Solubilidade em água	750 ppm a 25°C e 1 atm

Fonte: EPA, 2008

5.1.4.4 Toxicidade

Fluoreto de sulfurila é um gás tóxico que ataca o sistema nervoso central. Os sintomas de envenenamento a este gás incluem depressão, fala arrastada, náuseas, vômito, dor de estômago, tontura, dormência, espasmos e convulsões. A inalação de altas concentrações pode causar irritação das vias respiratórias, podendo ser fatal. Os indivíduos com história de doença respiratória crônica correm maior risco à exposição. Normalmente o contato na pele com SO₂F₂ gás não constitui um perigo, mas o contato com essa substância no estado líquido pode causar dor e queimaduras devido à rápida vaporização (EPA, 2008).

A inalação é a via crítica de toxicidade à exposição ao SO₂F₂. Em um estudo de inalação subcrônica realizado em treze semanas, no qual os ratos foram expostos seis horas por dia, durante cinco dias na semana a 30 ppm de SO₂F₂, não ocorreram efeitos adversos. A concentração de 100 ppm para o mesmo período de exposição também não produziu outros efeitos, porém nesta concentração os ratos ficaram com os dentes manchados devido ao excesso de flúor (DOWELANCO, 1992).

O limite de exposição permitida (PEL, "Permissible Exposure Limit") - limite legal nos Estados Unidos para exposição de um empregado a uma substância química – para o SO₂F₂ é de 5 ppm por um período de 8 horas. Em áreas onde a concentração de SO₂F₂ excede esse limite, deve-se fazer o uso de máscaras apropriadas (SCHNEIDER, 1993).

5.1.4.5 Meio ambiente

Embora o SO_2F_2 esteja disponível comercialmente desde o ano de 1960, sua abundância na atmosfera e taxa de aumento só foram quantificadas recentemente como parte do estudo de um programa global de medições de gases, o Experimento Global Avançado de Gase Atmosféricos (AGAGE, “Advanced Global Atmospheric Gases Experiment”), (MUHLE et al., 2009). O SO_2F_2 tem um potencial de depleção do ozônio insignificante, no entanto é um gás estufa e tem o potencial para ser um agente de forçamento radiativo, ou seja, pode gerar uma perturbação do balanço da energia incidente e da energia emergente do planeta e levar a um aquecimento da troposfera (KOLLMAN et al., 2006). Como gás estufa, o fluoreto de sulfurila tem de 4000 até 5000 vezes mais capacidade de retenção da radiação solar comparado com a mesma massa de CO_2 (MUHLE et al., 2009).

Normalmente os processos típicos de remoção de gases na atmosfera incluem reações em fase gasosa com algumas espécies, tais como oxigênio e cloro atômicos, radical hidroxila, ozônio e nitrato. Reações de fotólise, deposição seca ou úmida, ou sistemas heterogêneos também fazem parte desses processos. Por ser uma substância estável, devido as suas grandes forças de ligação covalente (S=O e S-F), é esperado que o SO_2F_2 seja pouco reativo nas reações em fase gasosa na atmosfera (PAPADIMITRIOU, 2008).

Estudos realizados por Dillon, Horowitz e Crowley, 2008, relataram através de medições das constantes de taxa da reação para as reações do SO_2F_2 com radical OH^\cdot e SO_2F_2 com O_3 que que ambas as reações não contribuem para a remoção de SO_2F_2 na atmosfera.

Por ser reativo em meio alcalino, a perda de SO_2F_2 através da absorção pelos oceanos, visto que os oceanos apresentam um pH alcalino, é um processo importante. Muhle et al., 2009, relataram que o tempo de vida da molécula de SO_2F_2 relacionado à captação pelos oceanos seja de 40 (\pm 13) anos.

Papadimitriou et al., 2008, estudaram o processo da fotólise para o SO_2F_2 e as constantes de taxa da reação para a fase gasosa do SO_2F_2 com átomos de Cl e radicais OH^\cdot . Fizeram também uma avaliação dos processos atmosféricos associados aos tempos de reação, bem como o potencial de aquecimento global (em inglês, *Global Warming Potencial* - GWP). Concluíram que o SO_2F_2 é uma espécie de vida longa e que está na atmosfera a níveis de traços, ou seja, a sua concentração na

atmosfera é de aproximadamente 1,5 partes por trilhão (ppt). A fotólise é um processo desprezível para a redução de SO_2F_2 na atmosférica. O tempo de vida estratosférico do SO_2F_2 foi calculado como sendo de 630 anos. Os resultados obtidos para as reações com OH^\cdot e Cl mostraram a baixa reatividade do SO_2F_2 (PAPADIMITRIOU et al., 2008).

Baseado em um modelo que inclui resultados dos estudos de Papadimitriou et al., 2008 e considera a captação de SO_2F_2 pelo oceano como o principal processo de perda deste gás, o tempo de vida atmosférico do SO_2F_2 foi calculado como sendo de 36 ± 11 anos, esses valores apresentam incertezas de acordo com os autores. Sendo o GWP calculado para o SO_2F_2 , em um tempo de 100 anos, de 4780 (PAPADIMITRIOU, 2008).

Outro problema de ordem ambiental poderia ser a acidificação da chuva. Porém, a contribuição relativa do SO_2F_2 para a chuva ácida é infinitamente pequena quando comparado com a enorme quantidade de enxofre liberado na atmosfera pelas indústrias (BAILEY, 1992).

O uso do SO_2F_2 tem aumentado, sendo o principal consumidor o estado da Califórnia, onde o uso médio anual ultrapassou 2.700.000 kg desde 1999 (KOLLMAN, 2006). A Figura 5.2 está representado em libras a quantidade de SO_2F_2 utilizados na Califórnia, de 1993 a 2004.

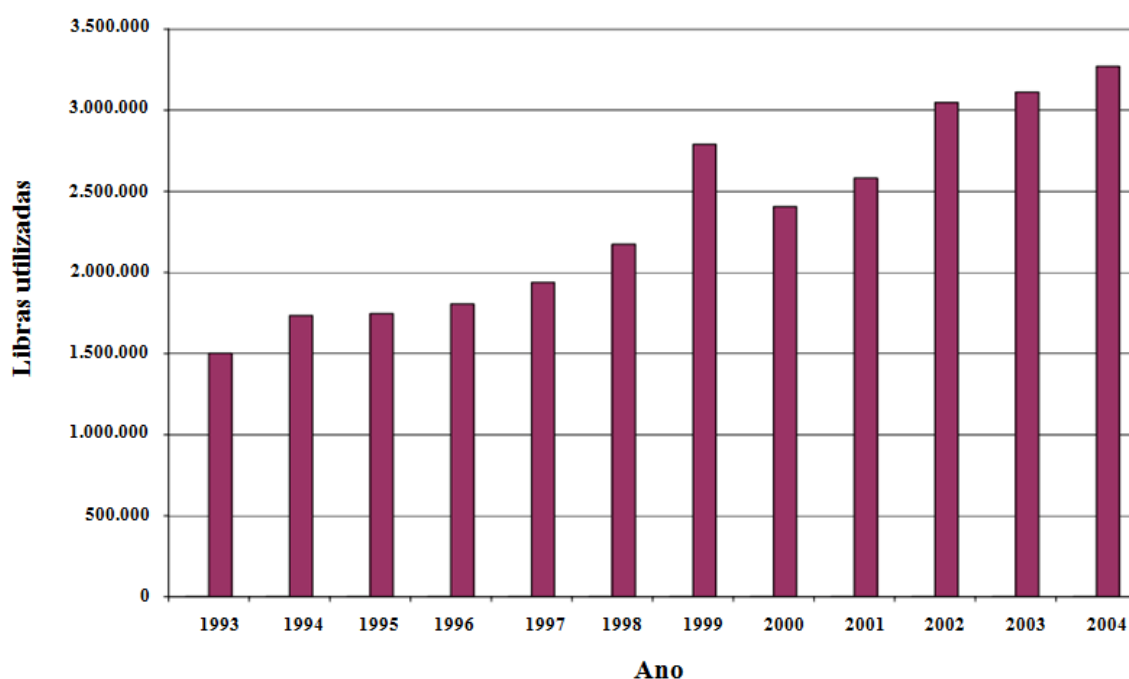


Figura 5.2: Representação em libras da quantidade de SO_2F_2 utilizados na Califórnia, de 1993 a 2004. (modificado de DPR - Department of Pesticide Regulation - Database).

A demanda pelo SO_2F_2 tem crescido rapidamente com o passar dos anos. Apesar de não se ter dúvidas em relação a sua toxicidade, os dados ambientais e danos ao ambiente provocados por este gás, conforme narrado acima, ainda são incertos e apresentam lacunas. Por ser um gás, cujo uso é relativamente recente, é necessário que os estudos sejam aprofundados e que resultados concretos sejam apresentados.

5.1.4.6 Detecção do SO_2F_2

Com o objetivo de avaliar a exposição dos trabalhadores e dos residentes à exposição ao SO_2F_2 , o Dr. Krieger e assistentes de pesquisa da Universidade da Califórnia, monitoraram SO_2F_2 em fumigações em duas residências na Califórnia em julho de 2009. O gás foi monitorado utilizando um monitor de gás, SF-ExplorIR, capaz de medir concentração de SO_2F_2 com precisão de 1 parte por milhão (1 ppm). Com tecnologia de infravermelho não dispersivo (NDIR, “Non-Dispersive Infrared”), este equipamento portátil utiliza um emissor infravermelho de banda larga, que cobre todos os comprimentos de onda para medição do SO_2F_2 . Filtros óticos passa-banda permitem a passagem de comprimentos de onda que podem ser absorvidos por esse gás. Os resultados obtidos mostraram que as concentrações do gás fora das residências permaneceram abaixo do regulamentado (5 ppm) e, dentro das residências, as concentrações ficaram iguais ou abaixo do regulamentado dentro do prazo estabelecido pela EPA e pelo Departamento de Regulação de Pesticidas da Califórnia. A concentração do SO_2F_2 diminuiu rapidamente dentro das residências durante o arejamento, após 6 horas a concentração atingiu o limite mínimo de sensibilidade do aparelho (tempo de acordo com o regulamentado e dentro do limite estabelecido no rótulo do produto).

Por apresentar grande potencial para ser um gás danoso ao meio ambiente, aliado a falta de informações precisas relacionadas a este gás e o seu crescente aumento, o uso de fumigantes a base de SO_2F_2 pode se tornar um grave problema no futuro. Assim, o monitoramento do SO_2F_2 se faz necessário e o uso de técnicas de medições que sejam capazes de quantificar o SO_2F_2 em níveis traço são extremamente importantes.

5.2 Metodologia experimental

A detecção do SO_2F_2 foi determinada através do espectrômetro fotoacústico acoplado ao QCL utilizando modulação em comprimento de onda.

5.2.1 Esquema de medidas

Este experimento foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa (etapa 1) foram obtidas medidas para duas concentrações de SO_2F_2 (5 ppmv e 10 ppmv) e para o N_2 na faixa espectral compreendida entre 1270,0 e 1272,3 cm^{-1} . Essa faixa de número de onda foi obtida variando a temperatura do laser entre -19°C a 0°C . Para as duas concentrações de SO_2F_2 e para o N_2 , fez-se medidas de varredura passando ou não os gases em um filtro químico de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Na segunda etapa (etapa 2), a fim de determinar o limite inferior de detecção, foi feita a curva de calibração diluindo o SO_2F_2 em nitrogênio. Água foi eliminada da amostra utilizando filtro de P_2O_5 e o laser foi sintonizado em 1271,13 cm^{-1} , número de onda de absorção do SO_2F_2 livre da interferência de água. A temperatura correspondente a este número de onda ($-8,9^\circ\text{C}$) foi determinada através das análises dos espectros obtidos com as variações de temperatura. O diagrama resumido das medidas é apresentado na Figura 5.3.

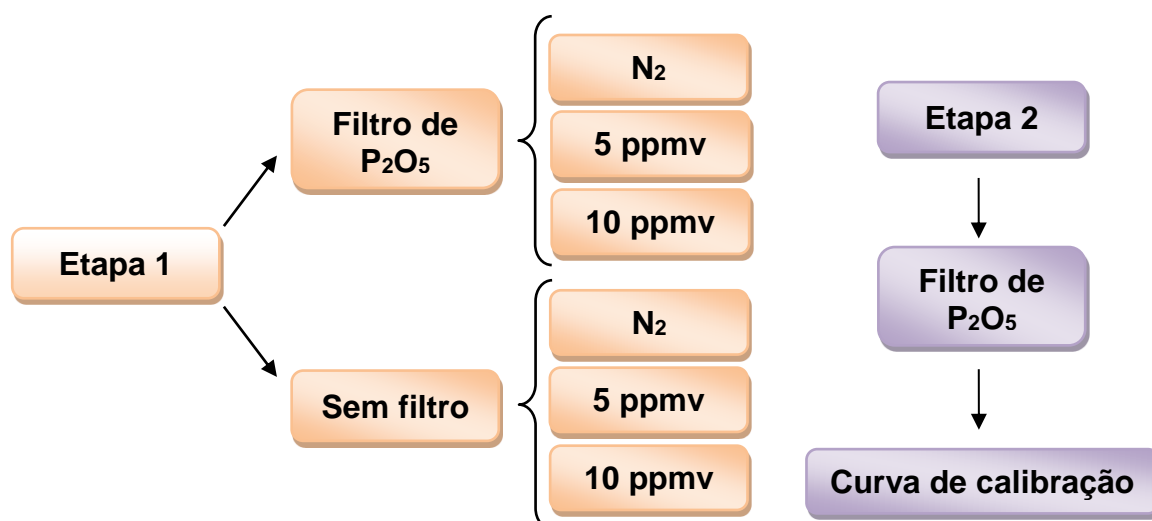


Figura 5.3: Diagrama de medidas experimentais para o SO_2F_2

5.2.2 Procedimento experimental

Um QCL de emissão contínua (Alpes Laser SBC w840DN) foi utilizado como fonte de excitação. A corrente máxima de operação desse laser é 0,45A e as suas temperaturas de operação variam de -30 a 0 °C. A maior potência do laser é cerca de 70 mW em 1272.9 cm^{-1} .

Uma célula fotoacústica compacta (6,6 cm X 5,4 cm X 3,0 cm) foi utilizada em uma configuração ressonante com excitação no seu primeiro modo acústico longitudinal em 6,45 kHz. O fator de qualidade (Q) de ressonância dessa célula é cerca de 10. Esta célula é composta por duas janelas ópticas de fluoreto de cálcio (CaF_2), entrada e saída de gás e dois tubos cilíndricos ressonantes (23,2 mm de comprimento e 3,8 mm de diâmetro) equipados com microfones (*Knowles Eletrônica, TM 24547-C36*), ambos localizados no meio de cada tubo.

O amplificador *lock-in* (*Research Systems Stanford, SR850*) foi utilizado no modo de entrada diferencial para medir o sinal fotoacústico usando uma detecção sensível a fase com um tempo de integração de 300 ms para todas as medições. O lock-in foi interfaciado a um computador por uma conexão *GPIB* (General Purpose Interface Bus). O *driver* do laser foi ligado ao lock-in e indiretamente controlado pelo computador. Os dados experimentais foram coletados por um software escrito sob LabVIEW.

O gás utilizado nas medidas consistia de uma mistura certificada de 10 ppmv de SO_2F_2 em N_2 (Linde Gas, Alemanha). Concentrações menores de SO_2F_2 , inclusive na faixa ppbv, foram obtidas por diluição da mistura de SO_2F_2 certificada com N_2 puro. Dois controladores de fluxo (MFC, SR-Flow Bronkhorst) foram empregados para definir o fluxo, um com taxa de escala completa de 1 sccm (modelo F201CV-001), e outro com 200 sccm (modelo F201CV-200). Em algumas medidas, antes da amostra de gás ir para dentro da célula, foi empregado um filtro químico de P_2O_5 para remoção de água. O esquema experimental utilizado para a determinação da curva de calibração esta representada na Figura 5.4.

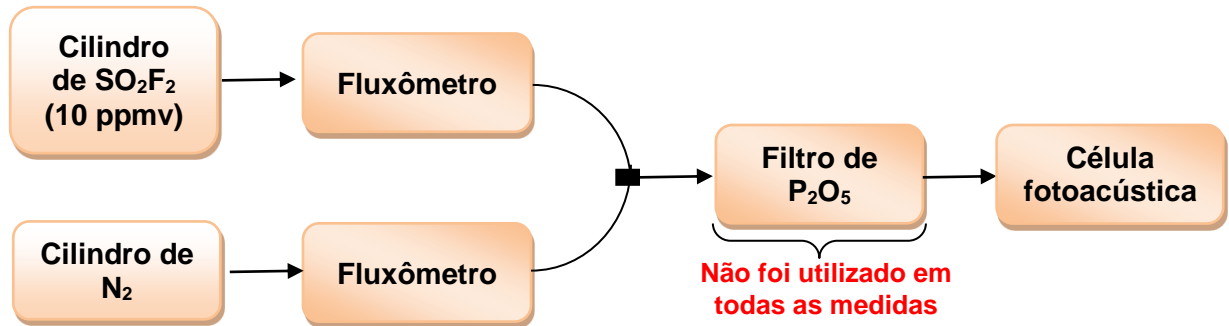


Figura 5.4: Esquema experimental para obtenção da curva de calibração do SO_2F_2

5.2.3 Modulação em comprimento de onda

A abordagem da geração de sinal fotoacústico por modulação do comprimento de onda (WM) proporciona algumas vantagens quando comparada à modulação em amplitude (AM). O sinal fotoacústico na WM corresponde a um sinal proporcional à derivada das linhas de absorção da molécula em estudo. Dessa forma, as contribuições do sinal de fundo das absorções nas janelas e nas paredes são drasticamente reduzidas do sinal resultante (FEHÉR et al., 1994), uma vez que essas apresentam uma banda larga de absorção.

A WM é obtida através da adição de uma corrente alternada (*a.c.*) de formato senoidal de baixa amplitude à corrente contínua (*d.c.*) que é utilizada para alimentar o laser. A oscilação de corrente induz a uma variação da temperatura e, conseqüentemente, a uma pequena variação do comprimento de onda do laser. Em WM, a amplitude de modulação do comprimento de onda é menor que a largura a meia altura do pico de absorção da molécula. Uma vez que a resposta do laser não é linear com a variação de corrente, ou seja, a intensidade do laser linear não segue à uma variação senoidal, ela pode ser decomposta em vários harmônicos sendo estes múltiplos da frequência de modulação da corrente. Assim o sinal fotoacústico apresenta diferentes harmônicos (ANGELMAHR et al. 2008; MOTA, 2012; LIMA, 2014).

O casamento do n ésimo harmônico n com a ressonância acústica da célula fotoacústica f_R é obtida ajustando a frequência da corrente alternada aplicada ao laser para $f = f_R/n$. Assim é esperado apenas a amplificação do sinal com frequência igual à frequência de ressonância da célula fotoacústica, ou seja, $n \times f$. Esse sinal é detectado

fixando a frequência de referência no Lock-in em $n \times f$. O perfil do espectro obtido é proporcional à enésima derivada do espectro de absorção em função do comprimento de onda (ANGELMAHR et al. 2008; MOTA, 2012; LIMA, 2014).

Neste trabalho, a modulação em comprimento de onda foi produzida adicionam-se uma voltagem alternada de 12 mV (rms) de amplitude a uma voltagem constante de 8,5 V. Segundo as especificações do fabricante ($0,29 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$), tal modulação resulta em uma amplitude média de modulação do número em aproximadamente $3,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Para essas condições de alimentação foi medida uma potência média de emissão do laser de 30 mW. As medidas foram realizadas com o primeiro harmônico ($n = 1$) em 6,45 kHz. Como resultado, o sinal fotoacústico é proporcional a primeira derivada do espectro de absorção da molécula.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Espectro de absorção teórico do SO_2F_2 e da água

Na Figura 5.5a estão representados os espectros de absorbância obtidos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ para 1 ppmv de H_2O e 1 ppmv de SO_2F_2 , ambos diluídos em nitrogênio (NORTHWEST database). Os espectros estão na mesma faixa de número de onda dos espectros obtidos neste trabalho. A banda de absorção centrada em 1270.9 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico envolvendo a vibração do grupo SO_2 .

Os espectros experimentais apresentados nesta tese foram obtidos considerando a modulação em comprimento de onda para o primeiro harmônico, logo são proporcionais à primeira derivada do espectro de absorção em relação ao número de onda. Para viabilizar a comparação, os espectros de absorbância foram derivados em relação ao número de onda. A primeira derivada calculada para cada espectro é mostrada na Figura 5.5b, onde a absorbância do SO_2F_2 foi multiplicada por um fator 10, a fim de se obter um espectro proporcional à concentração padrão usada neste trabalho, ou seja, 10 ppmv. Devido ao número limitado de pontos experimentais na faixa espectral do banco de dados Northwest, para o pico de água não é observado o zero na derivada.

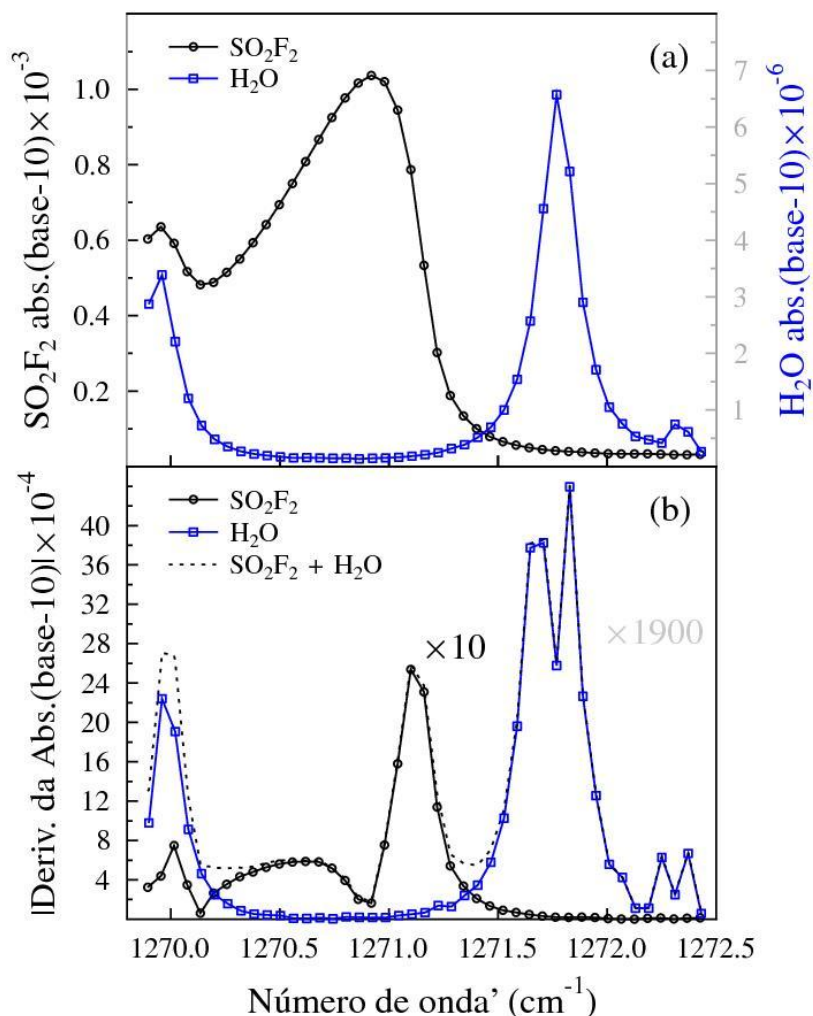


Figura 5.5: (a) Espectros de absorvância do SO_2F_2 e da H_2O para 1 ppmv de cada uma das espécies químicas a 25°C , obtidos a partir do banco de dados *Northwest* (b) Espectros de absorvância de primeira derivada para o SO_2F_2 e H_2O

5.3.2 Medidas do espectro de absorção do SO_2F_2

A Figura 5.6a representa os espectros PA para 10 ppmv (linha preta) e 5 ppmv (linha azul) de SO_2F_2 , sendo os 5 ppmv obtidos pela adição de nitrogênio com o auxílio de um fluxômetro mássico eletrônico. De acordo com a Figura 5.5b, a estrutura espectral localizada em aproximadamente 1271.13 cm^{-1} na Figura 5.6a corresponde ao sinal do SO_2F_2 e aquelas que estão em aproximadamente 1271.69 e 1271.82 cm^{-1} estão relacionadas com a absorção da água. O fator de multiplicação de 1900 aplicado para o espectro de água na Figura 5.5b teve o objetivo de obter a mesma relação de proporcionalidade entre os picos de derivadas de H_2O e SO_2F_2 quando comparado aos picos obtidos no espectro de 10 ppmv SO_2F_2 (Figura 5.6a). Dessa forma, uma

concentração de cerca de 1900 ppmv de água (cerca de 6.1% de humidade relativa) pôde ser estimada. A presença de água na célula PA é atribuída à dessorção a partir da superfície interna da linha de gás. A Figura 5.6a também mostra que a concentração da água é reduzida quando se passa um fluxo de 100 sccm de nitrogênio (99.999%) pela a célula fotoacústica. Por fim, quando o pentóxido de fósforo é usado como filtro químico (instalado antes da entrada da célula fotoacústica), a água pode ser eficientemente removida da amostra gasosa. Como mostrado na Figura 5.6b, o sinal PA para o SO_2F_2 permanece inalterado, enquanto que os picos de água desaparecem com o uso do filtro químico. Embora a superposição dos picos de absorção da água com os picos de SO_2F_2 seja suficientemente pequena, uma melhor separação dos picos do SO_2F_2 e da água pode ser obtida através da aplicação do filtro de P_2O_5 .

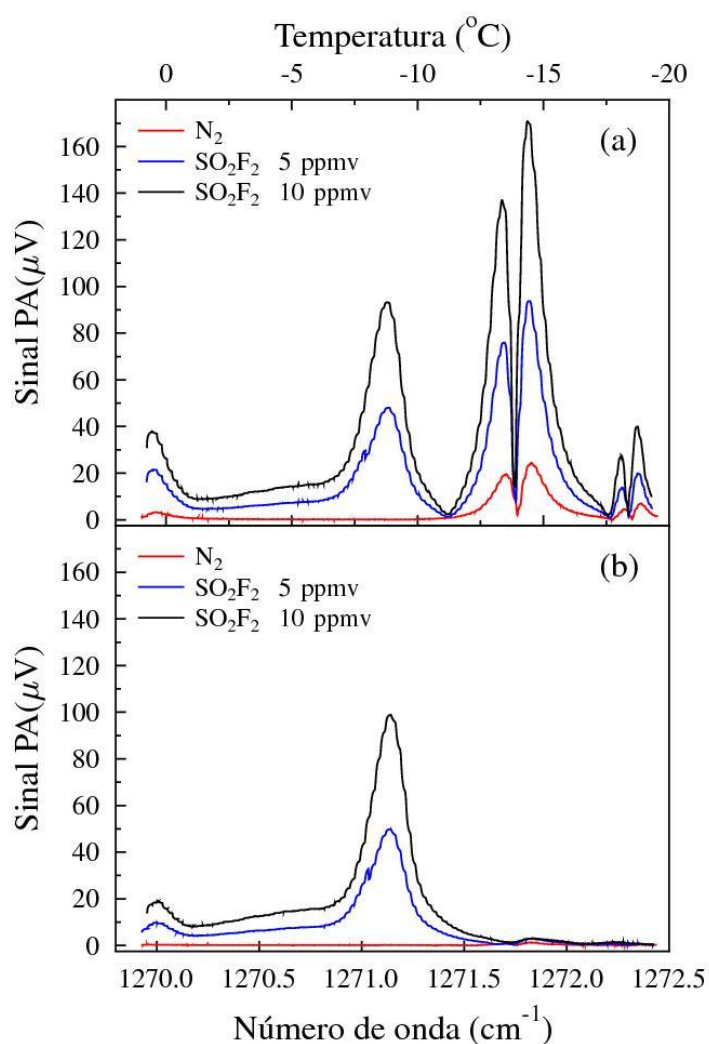


Figura 5.6: (a) Espectros PA obtidos para o SO_2F_2 e para a água em WM-1f. (b) Os mesmos espectros após a inserção do filtro químico de P_2O_5 na linha de gás

5.3.3 Curva de calibração para o SO₂F₂

Com a finalidade de determinar o limite mínimo de detecção, concentrações de SO₂F₂ inferiores a 10 ppmv foram obtidas misturando nitrogênio puro (99,99%) com a mistura padrão de 10 ppmv de SO₂F₂, utilizando controladores mássicos de fluxo. O número de onda de emissão do laser foi fixado em 1271.13 cm⁻¹, onde ocorre para o SO₂F₂ o maior valor do sinal fotoacústico com a modulação em comprimento de onda. Para sintonizar neste número de onda, a temperatura do laser foi mantida em -8,9 °C.

A Figura 5.7a mostra os valores médios do sinal PA para 13 diferentes concentrações de SO₂F₂: 0,02; 0,06; 0,08; 0,1; 0,2; 0,5; 1; 2; 3; 5; 7; 9 e 10 ppmv. Os pontos experimentais são valores médios calculados a partir da aquisição de 100 pontos, sendo o erro experimental para cada ponto expresso através do desvio médio padrão. Como esperado (Eq. 3.3, página 20), os dados experimentais mostram claramente um comportamento linear do sinal PA no intervalo que inclui concentrações maiores do que 100 ppbv (Figuras 5.8a e 5.8b). Isso é devido à dependência linear entre a concentração do gás e o sinal fotoacústico (MIKLÓS et al., 2001). No entanto, este comportamento linear não é visto para concentrações inferiores a 100 ppbv devido à contribuição do sinal de fundo coerente, que ocorre em fase diferente à fase do sinal (Figura 5.7b).

Na Figura 5.7a, a linha contínua representa o melhor ajuste linear para todos os pontos medidos (incluindo aqueles para concentrações inferiores a 100 ppbv), o que resulta em um coeficiente de determinação $R^2 = 0,999988$.

A quebra da linearidade para baixas concentração de SO₂F₂ (Figura 5.7b) mostra a dependência do sinal PA para as concentrações inferiores a 100 ppbv. Devido ao processo de detecção ser sensível à fase, característica do amplificador lock-in, o sinal PA é registrado como um fasor (componentes x e y).

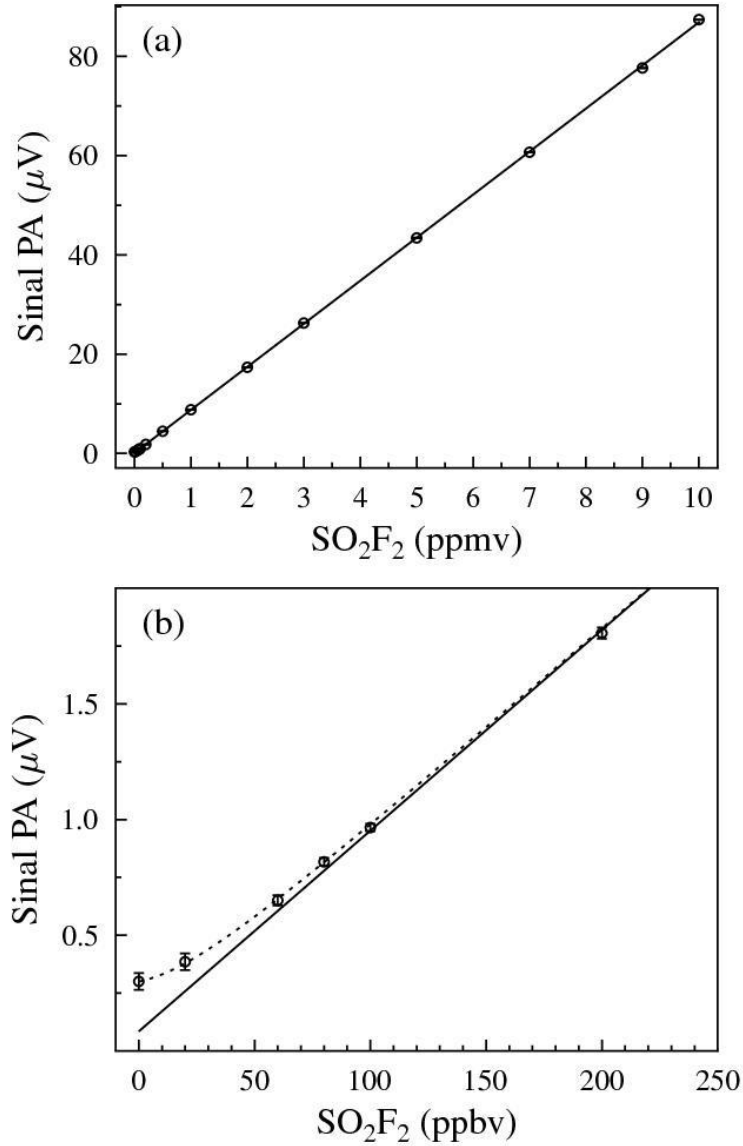


Figura 5.7: (a) sinal PA em função da concentração de SO₂F₂ variando de 0 a 10 ppmv. (b) Zoom da faixa de 0 – 2 ppmv ajustado pela Eq. 5.2 e por um ajuste linear

Considerando o sinal PA medido como a soma vetorial de dois fasores: sinal da amostra \vec{S} e sinal de fundo \vec{B}_g . O sinal pode ser escrito como:

$$R = \sqrt{|\vec{S} + \vec{B}_g|^2 + |\vec{N}|^2}$$

$$R = \left[S^2 + 2SB_g \cos \Delta\varphi + |\vec{B}_g|^2 + |\vec{N}|^2 \right]^{1/2} \quad \text{Eq. 5.2}$$

onde $\Delta\varphi$ é a diferença de fase entre \vec{S} e \vec{B}_g .

Apesar do ruído \vec{N} ter fase aleatória, ele contribui para o valor absoluto de R do sinal PA (amplitude do sinal).

O sinal da amostra S é proporcional à concentração do gás c com uma constante de proporcionalidade a (relacionada à sensibilidade da célula para SO_2F_2), dessa forma, aplicando $S = a \cdot c$ na **Eq. 5.2** e ajustando esta equação aos dados experimentais, obteve-se um ajuste aos dados experimentais com coeficiente de determinação igual a 0,999992. O ajuste não linear é indicado pela linha tracejada na Figura 5.7b e os parâmetros de ajuste estimados foram $a = 8,68 \mu\text{V/ppmv}$, $2aB_g \cos \Delta\varphi = 1,44 (\mu\text{V})^2/\text{ppmv}$ e $|\vec{B}_g|^2 + |\vec{N}|^2 = 0,08 (\mu\text{V})^2$. Tirando a raiz desse último parâmetro estimado, verifica-se que a soma do fundo com o ruído, $\sqrt{|\vec{B}_g|^2 + |\vec{N}|^2} = 0,28 \mu\text{V}$, é próxima do sinal fotoacústico medido quando apenas o nitrogênio passa pela célula ($S = 0,30 \pm 0,04 \mu\text{V}$).

O valor médio do desvio padrão σ de todos os pontos medidos (barras de erro verticais na figura 5.7) é 0,031 mV. A razão deste valor com a sensibilidade da célula a é 3,5 ppbv. Isso poderia expressar a sensibilidade de detecção no comportamento linear. Considerando o sinal PA para o nitrogênio somado com 2σ como o menor sinal PA mensurável, ou seja, $(0,30+2 \times 0,04) = 0,38 \mu\text{V}$ para a razão sinal ruído $S / N = 1$. Tendo em conta que o comportamento é não linear em baixas concentrações (Figura 5.8b), a concentração mínima detectável calculada a partir da equação 5.2 é cerca de 19 ppbv. Este valor está de acordo com a concentração mínima medida de 20 ppbv, onde a barra de erro não se sobrepõe à barra de erro correspondente ao sinal de fundo.

5.4 Conclusão

A configuração utilizada do espectrômetro fotoacústico acoplado ao QCL modulado em comprimento de onda permitiu a quantificação do SO_2F_2 a níveis de traço, sendo de 20 ppbv o limite mínimo de detecção medido. Os resultados obtidos indicam que a técnica de medição utilizada neste trabalho tem potencial para ser útil e eficaz na quantificação do SO_2F_2 em interiores, podendo então ser empregada em um novo protocolo para detecção do SO_2F_2 .

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

Nos dois experimentos (compostagem A e B), as compostagem ocorreram de forma eficiente, com picos de temperaturas termofílicas e presença de atividade biológica, que permitiram a decomposição do material e obtenção do composto. Tanto a compostagem A quanto a B tiveram momentos em que o metabolismo anaeróbio da matéria orgânica foi predominante. Nestes momentos foi produzido CH_4 , conforme esperado, devido à intensificação da atividade das bactérias metanogênicas. CH_4 também foi detectado (compostagem A) quando as concentrações de O_2 estavam acima de 10%. Em ambos os experimentos (compostagem A e B), a produção de N_2O ocorreu quando o meio apresentava baixas concentrações de O_2 ($[\text{O}_2] < 10\%$) e com temperaturas termofílicas, indicando que o N_2O produzido foi proveniente da desnitrificação de NO_2^- e NO_3^- .

No estudo do fluoreto de sulfurila foi demonstrado que uma configuração simples do espectrômetro fotoacústico, composto por um sensor PA compacto e um WM-QCL foi capaz de permitir uma detecção sensível para o SO_2F_2 . Esse baixo nível de detecção desta espécie química (20 ppbv) abre um novo campo de aplicação interessante para os métodos fotoacústicos em fase gasosa para avaliar poluentes em interiores durante a erradicação de cupins de madeira seca.

O espectrômetro fotoacústico acoplado ao laser de cascata quântica se mostrou eficiente para as duas aplicações: na determinação dos gases CH_4 e N_2O em compostagem, cujo objetivo era de delinear a dinâmica desses gases estufa durante o processo; e na determinação do limite mínimo de detecção para o SO_2F_2 .

REFERÊNCIAS

- AMATYA, I. M., KANSAKAR, B. R., TARE, V., FIKSDAL, L. Impact of Temperature on Biological Denitrification Process., **J. Int. Eng.**, v. 7, n. 1, p. 1-6, 2009.
- ALLEN, J. BOSCHUNG, A. NAUELS, Y. XIA, V. BEX, P.M. MIDGLEY (eds.)). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 p.
- ALMOND, D. P., PATEL, P. M. Photothermal Science and techniques. London, UK: **Chapman and Hall**, 204 p., 2006.
- AMANDA, T. L. S., NIRVANI, S. H., JAIRO, A. S., ELVINO, F., ROSALVO, S., Aproveitamento da fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos para produção de composto orgânico, **Rev. Bras. Ciênc. Amaz.**, v. 3, n. 1, p. 15-28, 2014.
- AZEVEDO, M. A. **Compostagem de resíduos sólidos orgânicos – Aspectos teóricos e operacionais**. Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 44 p. 1997.
- BAILEY, R. E. **Sulfuryl fluoride: Fate in the Atmosphere**. Dow Chemical Company, DECO-ES Report 2511, 1992.
- BENNETT, G. W., FORSCHLER, B. T., GOLD, R., HARRISON, R., MILLER, D. M., ROBINSON, W. H., SUITER, D. R., **Termite Basics: Species**. Termite Species. <http://www.termites101.org/termite-basics/termite-species>, 2015.
- BRITO, F. S. **Detectação e avaliação *in vitro* do crescimento de *trichoderma spp* isolado decomposto frente a fitopatógeno**. Dissertação (Mestrado em Agroecossistema) 70p. Centro de Ciências Agrárias. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.
- CAPONE, D. G. **Aspects of the marine nitrogen cycle with relevance to the dynamics of nitrous and nitric oxide**. In: J.E. Roders and W.E. Whitman. (eds.). Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases. American Society of Microbiology, Washington, p. 255-275, 1991.
- CERRI, C. E. P., OLIVEIRA, E. C. A., SARTORI, R. H., GARCEZ, T. B. **Compostagem**. Escola superior de agricultura luiz de quieroz, Universidade de São Paulo, 2008.
- CDIAC (2014). Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC). Blasing, T.J. (autor), **Recent Greenhouse Gas Concentrations**. Abr., 2016. Disponível em: <http://cdiac.ornl.gov/pns/current_ghg>.
- COSTA, A., M. GUARINO. **Definition of yearly emission factor of dust and greenhouse gases through continuous measurements in swine husbandry**. Atmospheric Environment, n. 43, p. 1548–1556, 2009.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 380/2006**, 29/8/2006. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=506>>. Acesso em: 30 mai 2016.

CZEPIEL, P., DOUGLAS, E., HARRIS, R., CRILL, P., Measurements of N₂O from composted organic wastes. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, p. 2519-2525, 1996.

DCA, Department of Consumer Affairs. **Question & Answers about fumigation**. Structural Pest Control Board. 2013.

DERRICK, M. R., BURGESS, H. D., BAKER, M. T., BINNIE, N. E., **Sulfuryl Fluoride (Vikane): A review of its use as a fumigant**, v. 29, n. 1, J. Americ. Inst., 1990.

DILLON, T. J., HOROWITZ, A., CROWLEY, J. N., **The atmospheric chemistry of sulphuryl fluoride, SO₂F₂**. Atmos. Chem. Phys., v. 8, n.6, p. 1547–1557, 2008.

DOUGLAS Products, **ProFume® Gas Fumigant. Three Important Facts**. http://profume.com/wp-content/uploads/ProFume-Advertorial-06-2015_DP.pdf, 2015.

DOWELANCO. **Fact Sheet-Information on Vikane Gas Fumigant**. DowElanco, Indianapolis, Indiana. 1992.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). Ministério da Agricultura, pecuária e abastecimento (MAPA). **Tratamento de resíduos animais**. Cartilha informativa. Disponível em: <http://www.agrosustentavel.com.br/downloads/tratamento_de_residuos_animais.pdf> . Acesso em 31 mar. 2016.

EPA - United States Environmental Protection Agency, **Acute exposure guideline levels (AEGLs) for sulfuryl fluoride**, <http://www2.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/sulfurylfluoride_interim_ornl_jun_2008c.pdf , 2008>.

EPA, 2010. **Methane and Nitrous Oxide Emissions From Natural Sources**. United States Environmental Protection Agency (EPA), Office of Atmospheric Programs, Washington, United States.

EPA, 2016. **Draft U.S. Greenhouse Gas Inventory Report: 1990-2014**. United States Environmental Protection Agency (EPA), Washington, United States.

EPA. United States Environmental Protection Agenc. **Termites: How to Identify and Control Them**. <http://www2.epa.gov/safepestcontrol/termites-how-identify-and-control-them>, 2015.

FAIST, J., CAPASSO, F., SIVCO, D.L., SIRTORI, C., HUTCHINSON, A.L., CHO, A.Y., Quantum cascade laser. **Science**.,v. 264, p. 553-556, 1994.

FERNANDES, F., SILVA, S. M. C. P. da. **Manual prático para a compostagem de bio-sólidos**. 1999. Programa de Pesquisa em saneamento Básico (PROSAB). Universidade Estadual de Londrina, Paraná.

FOWLER, D., COYLE, M. , SKIBA, U., SUTTON, M. A. , CAPE, J. N., REIS, S., SHEPPARD, L. J., JENKINS, A., GRIZZETTI, B., GALLOWAY, J. N., VITOUSEK, P., LEACH, A., BOUWMAN, A. F., BUTTERBACH-BAHL, K., DENTENER, F., STEVENSON, D., AMANN, M., VOSS, M., The global nitrogen cycle in the twentyfirst century, **Phil. Trans. R. Soc. B**, v. 368, ed. 1621, 2013.

HE, Y., INAMORI, Y., MIZUOCHI, M., KONG, H., IWAMI, N., SUN, T., Nitrous oxide emissions from aerated composting of organic waste, **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, n.11, p. 2347-2351, 2001.

HEIMPEL, G. E., YANG, Y. , HILL, J. D., RAGSDALE, D. W., Environmental consequences of invasive species: Greenhouse gas emissions of insecticide use and the role of biological control in reducing emissions, **Rev. Plos One**, v.8, n.8, 2013.

HERBETS, R. A., COELHO, C. R. de A., ILETTI, L. C., MENDONÇA, M. M. de, **Compostagem de resíduos sólidos orgânicos: aspectos biotecnológicos**. Departamento de Bioquímica. Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina. 2005.

HODGKINSON, J.; TATAM, R. P. Optical gas sensing: a review. **Meas. Sci. Technol.**, Bedfordshire, v. 24, 2013.

HOUGHTON, J. Global Warming. **Reports on progress in physics**, Bristol, v.68, n.6, p.1343-1403, 2005.

INÁCIO, C. T. **Dinâmica de gases e emissões de metano na compostagem de resíduos orgânicos**. Dissertação (Mestrado profissional em engenharia ambiental). Escola Politécnica e Escola de química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

INÁCIO, C.T., MILLER, P. R. M. **Compostagem: ciência e prática para a gestão de resíduos orgânicos**. Rio de Janeiro. Embrapa Solos, 2009. p. 156.

INÁCIO, C.T. **Uso da Abundância Natural de ¹⁵N em Estudos com Fertilizantes Orgânicos**. Tese (doutorado em agronomia – ciência do solo). 70 p. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.

IPCC (2007) **Climate Change 2007: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. S. SOLOMON, D. QIN, M. MANNING, Z. CHEN, M. MARQUIS, K.B. AVERYT, M. TIGNOZ, H.L. MILLER (eds.). Cambridge University Press. Cambridge, United Kingdom, 996 p.

IPCC (2013). **Climate Change 2013: The Physical Science Basis**. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [STOCKER, T.F., D. QIN, G. K. PLATTNER, M. TIGNOR, S.K.

JÄCKEL, U., THUMMES, K., KÄMPFER. Thermophilic methane production and oxidation in compost. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 52, p. 175-184. 2005.

JIANG, T., SCHUCHARDT, F., LI, G., GUO, R., ZHAO, Y., Effect of C/N ratio, aeration rate and moisture content on ammonia and greenhouse gas emission during the composting. **J. Environ. Sci.**, v. 23, p. 1754-1760, 2011.

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

KOLLMAN, W. S., **Environmental Fate of Sulfuryl Fluoride**. California Environmental Protection Agency. Department of Pesticide Regulation, Sacramento, California, USA, 2006.

KOSTEREV, A., WYSOCKI, G., BAKHIRKIN, Y., SO, S., LEWICKI, R., FRASER, M., TITTEL, F., CURL, R.F., Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis, **Appl. Phys. B**, v. 90, p. 165–176, 2008.

KRIEGER, R. I. **Sulfuryl Fluoride Structural Fumigation**, Personal Chemical Exposure Program Department of Entomology University of California, Riverside, Califórnia. <<http://faculty.ucr.edu/~krieger/SF%20Web%20Presentation%20Krieger%207%2019.pdf>>, 2009.

LAL, R.; KIMBLE, J.; STEWART, B.A. World soils as a source or sink for radiatively-active gases. In: LAL, R.; KIMBLE, J.; LEVINE, E.; STEWART, B.A. (Eds.) **Soil management and greenhouse effect**. Advances in Soil Science. Boca Raton: CRC Lewis Publishers, p. 1-7, 1995.

LEMMONS, R. **Nitrogen Removal: The Influence of Temperature on the Nitrification Rate**. <<http://www.climate-policy-watcher.org/nitrogen-removal/the-influence-of-temperature-on-the-nitrification-rate.html>>, 2016.

LIM, L. O., COCHRAN, R., KOLLMAN, W. S., **Sulfuryl fluoride (vikane®) risk characterization document**, California Environmental Protection Agency, 2006.

LIMA, G. R. **Montagem de um oscilador paramétrico óptico e detecção de amônia utilizando um sensor fotoacústico compacto**. Tese (doutorado em ciências naturais). 116 p. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2014.

LYNN L. B., FIFRA: **Federal Insecticide, Fungicide, and Rodenticide Act., Basic practice series**. USA: American Bar Association, 2010. 150 p.

MAGALHÃES, A.M.T., SHEA, P.J, JAWSON, M.D., WICKLUND E.A e NELSON, D.W. Pratical Simulation of Composting in the Laboratory. **Waste Management & Research**. v. 11, p. 143-154. 1993.

MALDANER, L. S. **Cobertura para oxidação biológica do metano em aterros de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (mestrado engenharia geotécnica e ambiental). Escola politécnica da universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

MARQUES, M., HOGLAND, W. Processo descentralizado de compostagem em pequena escala para resíduos sólidos domiciliares em áreas urbanas. **XXXVIII Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental**. Cancún, México. 2002.

MASON, I.G. e MILKE, M.W. Physical modeling of the composting environment: A review. Part 1: Reactor systems. **Waste Management**. v. 25, p. 481-500. 2005a.

MASON, I.G. e MILKE, M.W. Physical modeling of the composting environment: A review. Part 2: Simulation performance. **Waste Management**, v. 25, p. 501-509. 2005.

MIKLÓS, A., HESS, P. e BOZÓKI, Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. **Review of Scientific Instruments**. v. 72, n. 4, 2001.

MILLER, F. C. Composting as a Process Base on the Control of Ecologically Selective Factors. In: F.B., Metting Jr. (ed.) **Soil Microbial Ecology: application in agricultural and environmental management**. Marcel Dekker, New York, p. 515-541, 1993.

MMA, 2012. Ministério do Meio Ambiente, **Plano Nacional de Resíduos sólidos (SNIR)**, Brasil.

MOTA, L. **Estudo, desenvolvimento e aplicação de metodologias baseadas na geração e detecção de ondas acústicas**. Tese (doutorado em ciências). 86 p. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2012.

MUHLE, J., HUANG, J., WEISS, R. F., PRINN, R. G., MILLER, B. R., SALAMEH, P. K., HARTH, C. M., FRASER, P. J., PORTER, L. W., GREALLY, B. R., O'DOHERTY, S., SIMMONDS, P. G., **Sulfuryl fluoride in the global atmosphere**, Journal of geophysical research, v. 114, 2009.

OLIVEIRA, P. A. V. de. **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: manual de boas práticas**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2004. 109p. Programa Nacional do Meio Ambiente II. Ministério do Meio Ambiente.

OLIVEIRA, P. P. A., Gases de efeito estufa em sistemas de produção animal brasileiros e a importância do balanço de carbono para a preservação ambiental, **R. Bras. Geogr. Fís.**, v. 8, p. 623-634, 2015.

OSADA, T., KURODA, K., YONAGA, M., Determination of nitrous oxide, methane, and ammonia emissions from a swine waste composting process. **J. Mater. Cycles Waste**, v. 2, p. 51-56, 2000.

PAPADIMITRIOU, V. C., PORTMANN, R. W., FAHEY, D. W., MUHLE, J., PEIXOTO, R. T. G. **Compostagem: Opção para manejo orgânico do solo**. IAPAR, Londrina, PR, 15 p. 1988.

PIMENTEL, D., LACH, L., ZUNIGA, R., MORRISON, D. **Environmental and economic costs of nonindigenous species in the United States**. BioScience, v. 50, ed. 1, p. 53-65, 2000.

PRABHAKARAN, S., **Commercial performance and global development status of Profumes gas fumigant**. Anais da 9ª Conferência Internacional de Proteção de Produtos Armazenados, Out. 15-18, Associação Brasileira de Pós-Colheita (Abraspos), Campinas, Brazil, p. 635-641, 2006.

PRASHANTHI, M., SUNDARAM, R. **Integrated Waste Management in India: Status and Future Prospects for Environmental Sustainability**, Switzerland: Springer, 2016, 277 p.

ROTHMAN, L. S., JACQUEMART, D., BARBE, A., BENNER, D. C., BIRK, M., BROWN, L. R., CARLEER, M. R., CHACKERIAN, C., CHANCE, K., COUDERT, L. H., et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database, **J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer**, v. 96, p. 139–204, 2005.

SAMIMI, A., ZARINABADI, S. Reduction of Greenhouse gases emission and effect on environment. **J. Am. Sci.**, v.8, n.8, 2012.

SANTOS, P. R., MOREIRA, M. F., RIZK, M. C., Comparação entre os processos de compostagem convencional e mecanizada no tratamento de resíduos de rúmen bovino. **Rev. Bras. Ciên. Amb.**, n. 33, 2015.

SCHMID, T., Photoacoustic spectroscopy for process analysis, **Anal. Bal. Chem.**, v. 384, p. 1071-1086, 2006.

SCHNEIDER, B. M., **Characteristics and global potential of the insecticidal fumigant, sulfuryl fluoride**. editors: Wildey, K.B. and Robinson, W.H., Proceedings of the 1st International Conference on Insect Pests in the Urban Environment, p.193-198, Cambridge, UK. 1993.

SEINFELD, J. H. , PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3rd ed., New York: John Wiley and Sons, 2016, 1232 p.

SHAMMAS, N. K. Interactions of Temperature, pH, and Biomass on the Nitrification Process, **J. Water Pollut. Con. F.**, v. 58, n. 1, p. 52-59, 1986.

SHARPE, S. W., JOHNSON, T. J., SAMS, R. L., CHU, P. M., RHODERICK, G. C., JOHNSON, P. A. Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy. **Appl. Spectrosc.**, v. 58, n. 12, p. 1452 – 1461, 2004.

SHEN, Y., REN, L., LI, G., CHEN, T., GUO, R. Influence of aeration on CH₄, N₂O and NH₃ emissions during aerobic composting of a chicken manure and high C/N waste mixture. **Waste Manage.**, v. 31, p. 33–38, 2011.

SILVA, M. C., PINTO, F., SILVA, E. A., PEREIRA, M., QUENTAL, L. N., CHAVES, B. et al. (2003). Compostagem em Portugal. **Escola Superior de Biotecnologia**, 23 jun. Disponível em: <<http://www.esb.ucp.pt/compostagem>>. Acesso em: 15 jan. 2013.

SISINNO, C. L. S.; MOREIRA, J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterro controlado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Cad. Saúde Pública**. Out./Dez. 1996, v.12, n.4, Rio de Janeiro.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, vol. 1, 7^a ed., Tradução de Whei Oh Lin, Rio de Janeiro: LTC, 2001. 679 p.

SORAI, M., N. YOSHIDA, M. ISHIKAWA., Biogeochemical simulation of nitrous oxide cycle based on the major nitrogen processes. **J. Geophys. Res.**, v. 112, 2007.

SOSMAN, L. P., FONSECA, R. J. M., TAVARES, A. D., PAPA, A. R. R., VIEIRA, C. A., FERRARI, C. A., Técnicas espectroscópicas para detecção e monitoramento de poluentes atmosféricos, **Rev. Ciênc. Tecnol.** v.14, p. 44-54, 2006.

TEIXEIRA, C. E., TORVES, J. C., FINOTTI, A. R., FEDRIZZI. F., MARINHO, F. A. M., TEIXEIRA, P. F., Estudos sobre a oxidação aeróbia do metano na cobertura de três aterros sanitários no Brasil. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.14, n.1, p. 99-108, 2009.

TEIXEIRA, C. Dinâmica de gases (CO₂, O₂ e CH₄) e da temperatura em compostagem estática com aeração natural no Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro. **Monografia**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

TEIXEIRA, L. B., GERMANO, V. L. C., OLIVEIRA, R. F., FURLAN, J. Processo de compostagem a partir de lixo orgânico urbano e caroço de açaí. **Circular Técnica 29**, Embrapa, Belém, 8 p. 2002.

TERMITES. Termite Control. **Methods for Controlling Termites**. Termite Fumigation Gas. <http://www.termites.com/control/fumigation-tenting/termite-fumigation-gas/>, 2015.

THOMPSON, A. G., WAGNER-RIDDLE, C., FLEMING, R. Emissions of N₂O and CH₄ during the Composting of Liquid Swine Manure. **Environ. Monit. Assess.**, v. 91, n. 1, p. 87–104, 2004.

VALENTE, B.S., XAVIER, E.G. , MORSELLI, T.B.G.A., JAHNKE, D.S., BRUM, B. S., CABRERA, B.R. , MORAES, P. O., LOPES, D.C.N. Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos. **Rev. Arch, Zootec.**, v. 58, p. 59-85, 2009.

WANGEN, D. R. B., FREITAS, I. C. V., Compostagem doméstica: alternativa de aproveitamento de resíduos sólidos orgânicos, **Rev. Bras. Agroecol.**, v. 5, n. 2, p. 81-88, 2010.

WEISS, R. F., BURKHOLDER, J. B.. Experimental and Theoretical Study of the Atmospheric Chemistry and Global Warming Potential of SO₂F₂. **J. Phys. Chem. A**, v.112, n. 49, p.12657 – 12666, 2008.