

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

**DISSERTAÇÃO**

**Uso de Resíduo de Terra de Diatomáceas e Amido de Milho**  
**Visando a Redução da Volatilização de NH<sub>3</sub> na Compostagem de**  
**Bagaço de Malte**

**Sâmera Pereira Lopes**

**2020**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E  
AMBIENTAL**

**USO DE RESÍDUO DE TERRA DE DIATOMÁCEAS E AMIDO DE MILHO  
VISANDO A REDUÇÃO DA VOLATILIZAÇÃO DE NH<sub>3</sub> NA COMPOSTAGEM DE  
BAGAÇO DE MALTE**

**SÂMERA PEREIRA LOPES**

Sob a Orientação do Professor  
**Caio de Teves Inácio**

e Co-orientação do Professor  
**David Vilas Boas de Campos**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia agrícola e Ambiental**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Área de Concentração em Meio Ambiente.

**Seropédica, RJ  
Abril de 2020**

**É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.**

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L864u      Lopes, Sâmara Pereira, 26/03/1989-  
              USO DE RESÍDUO DE TERRA DE DIATOMÁCEAS E AMIDO DE  
              MILHO VISANDO A REDUÇÃO DA VOLATILIZAÇÃO DE NH<sub>3</sub> NA  
              COMPOSTAGEM DE BAGAÇO DE MALTE / Sâmara Pereira Lopes.  
              - Seropédica, 2020.  
              62 f.: il.

              Orientador: Caio de Teves Inácio.  
              Coorientador: David Vilas Boas de Campos.  
              Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal  
              Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação e  
              Engenharia Agrícola e Ambiental, 2020.

              1. Compostagem. 2. Resíduos de cervejaria. 3. Bagaço  
              de Malte. 4. Resíduo de terra de diatomáceas. I.  
              Inácio, Caio de Teves, 1974-, orient. II. Campos,  
              David Vilas Boas de, 1973-, coorient. III  
              Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.  
              Programa de Pós-Graduação e Engenharia Agrícola e  
              Ambiental. IV. Título.

“O presente estudo foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE TECNOLOGIA**  
**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL**

**SÂMERA PEREIRA LOPES**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Engenharia Agrícola e Ambiental** no Curso de Pós-Graduação em Agrícola e Ambiental, área de concentração em Meio Ambiente.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 30/04/2020.

---

Caio de Teves Inácio Dr. EMBRAPA  
(Orientador)

---

Érika Flávia Machado Pinheiro Dr<sup>a</sup> UFRRJ  
(Membro Interno)

---

Marco Antônio de Almeida Leal Dr. EMBRAPA  
(Membro Externo)

## DEDICATÓRIA

*À memória de Jorge Luís Lopes, meu amado pai,  
falecido em outubro de 2017.*

*Dedico.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por toda força que colocou em meu coração para que eu pudesse concluir esta obra com êxito apesar dos percalços encontrados no caminho. Aos meus familiares, por todo aprendizado construído durante todos estes trinta e um anos.

A família Vilas Boas de Campos, pelo suporte estrutural que me forneceram durante a minha estadia no Rio de Janeiro, principalmente a minha querida amiga Dr<sup>a</sup> Denise Vilas Boas de Campos a quem eu admiro muito, ao digníssimo Professor Antonio Constantino de Campos, a minha querida e amada Sonia Maria Vilas Boas de Campos, aos pequenos David e Lucas. Agradeço o acolhimento, amizade, motivação, pensamento positivo, as risadas, que me fizeram evoluir como pessoa e profissionalmente.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - UFRRJ, especificamente, ao curso de pós-graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental – PGEAAmb, por terem me avaliado como apta a cursar este mestrado, bem como a toda a banca examinadora no processo de seleção.

A CAPES e a o CNPQ pelo apoio a está pesquisa.

Ao meu orientador Dr. Caio de Teves Inácio, por aceitar a orientação e por nestes dois anos ter contribuído com meu desenvolvimento acadêmico e profissional. Manteve-se sempre preciso com as palavras, nos auxílios e levantamentos. Obrigada por acreditar e investir no meu potencial e por me ensinar os caminhos da ciência na área da compostagem.

Ao meu co-orientador Dr<sup>o</sup> David Vilas Boas de Campos, por me motivar a fazer o mestrado, por me auxiliar quando eu precisei, por me dar autonomia no laboratório e por estar sempre disponível para suprir minhas dúvidas.

A todos os meus colegas de laboratório na Embrapa Solos, ao bolsista DTI Leonardo Ramos pelo suporte no laboratório de biorreatores, pelo seu profissionalismo, comprometimento e por sempre se colocar à disposição, ao estagiário Marcus Medeiros que me ajudou muito no início da pesquisa com muita presteza e dedicação. A PIBIC Mariana Figueiredo pela ajuda no laboratório de tecnologia em fertilizantes.

A equipe de profissionais da Embrapa Solos, a Marisa Matioli por ter me orientado no meu estágio na EMBRAPA solos em 2015, e por me motivar a fazer mestrado na UFRRJ; A analista Bianca Mattos por sua disponibilidade, dedicação, precisão na formação de todos os profissionais que trabalham com ela. Ao analista Marcelo Andrade, a analista Silmara Bianchi, Andrea e Simone.

A equipe de profissionais da Embrapa Agrobiologia, pelo apoio na secagem do material coletado. Aos pesquisadores Ednaldo Araujo, Marco leal e o técnico Ernani.

A cervejaria Therezopolis (Tommaso di Martino) que me cedeu os resíduos analisados, bem como a cervejaria AMBEV (Leonardo Horn e Maria Luiza) por me fornecer o material in natura e responder prontamente as minhas solicitações para o prosseguimento da pesquisa.

Agradeço aos membros da banca examinadora; Ao Dr. Marco Antônio de Almeida Leal e a Dr<sup>a</sup> Érika Flávia Machado Pinheiro, por aceitarem avaliar este estudo e pelas considerações.

Por fim agradeço, ao Rodrigo Cândido Boldrini Mendes, por sempre acreditar nos meus projetos, por me apoiar em todas as minhas escolhas, por compartilhar comigo aprendizados e desenvolvimento, por sempre ter acompanhado cada passo neste meu caminho de evolução profissional. Muito obrigada, por ser meu porto seguro, meu suporte e por sempre esta presente em todos os momentos da minha vida, mesmo que a distância.

## RESUMO

LOPES, Sâmera Pereira **Uso de Resíduo de Terra de Diatomáceas e Amido de Milho Visando a Redução da Volatilização de NH<sub>3</sub> na Compostagem de Bagaço de Malte 2020**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental) Instituto de Tecnologia Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural de Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

O bagaço de malte representa aproximadamente 80% dos subprodutos gerados pela indústria de cerveja; é um resíduo ácido (pH 5.7), rico em nutrientes, alta concentração de nitrogênio (aproximadamente 5%) e relação carbono/nitrogênio baixa (11:1). O bagaço de malte tem potencial para ser utilizado como substrato na compostagem, podendo gerar um fertilizante orgânico com maior teor de nitrogênio em comparação aos compostos orgânicos tradicionais com concentração de nitrogênio menor que 3%. No entanto, sua relação carbono/nitrogênio baixa (para a compostagem >30%) favorece as perdas de nitrogênio via volatilização de amônia (NH<sub>3</sub>), principalmente durante a fase termófila da compostagem, sendo um dos principais desafios relativos ao uso deste resíduo na compostagem. Deste modo, este estudo teve como objetivo avaliar o uso de terra de resíduo de terra de diatomáceas mesoporosa de óxido de magnésio (RTD-MgO) e amido de milho como aditivos para mitigar as perdas de nitrogênio via volatilização de amônia (NH<sub>3</sub>), durante o processo de compostagem de bagaço de malte. O RTD-MgO foi produzido a partir do resíduo de terra de diatomáceas provenientes do processo de filtração de cerveja e calcinado com hidróxido de magnésio a 400°C em mufla. Em um primeiro estudo, a capacidade de retenção de amônio do RTD-MgO foi avaliada em teste de adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em solução, a fim de comparação, foram utilizados materiais com capacidade de retenção conhecidos como a zeólita cubana e D-MgO (terra de diatomáceas mesoporosa de magnésio *in natura*). A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que o RTD-MgO foi capaz de adsorver 31,8% do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em solução de hidróxido de amônio e fosfato solúvel, contendo 32,46g NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kg<sup>-1</sup> representando 60% do potencial de adsorção da zeólita cubana. No segundo estudo foi realizada a compostagem. A compostagem do bagaço de malte com adição dos aditivos (RTD-MgO e amido de milho) foi conduzido em 11 biorreatores de bancada (volume de 3L cada) automatizados. Foi utilizado o delineamento fatorial de faces centrada (DFC) com 3 pontos centrais onde foram avaliadas a interação de três doses de RTD-MgO (1%, 2,5%, 4%) e amido de milho (0%, 22%, 44%) em oito ensaios distintos. Com os resultados obtidos, não foi possível observar os efeitos dos aditivos na perda da massa seca e na curva de temperatura, contudo a adição do RTD-MgO e amido elevaram o pH das misturas iniciais, o RTD-MgO teve a maior influência significativa na variação do pH. Os ensaios que continham maior concentração de amido de milho apresentaram maior capacidade de redução das emissões de NH<sub>3</sub> (p < 0,05 e R<sup>2</sup> = 58,18%). Apesar de apresentar um potencial de adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> *in vitro*, o RTD-MgO não foi capaz de reduzir as emissões de amônia em compostagem. No entanto, a utilização do amido de milho se mostrou promissor nesse sistema, reduzindo as perdas em até 42%, quando comparados com tratamentos sem o amido de milho.

**Palavras-chave:** Resíduos de cervejaria, adsorvente, composto orgânico.

## ABSTRACT

LOPES, Sâmera Pereira **Use of Brewery's Diatomeaceous Earth and Starch to Reduce NH<sub>3</sub> Volatilization in Brewery's Spent Grains process Composting.** 2020. Dissertation (Master in Agricultural and Environmental Engineering) Instituto de Tecnologia Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural de Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Brewery's spent grains (BSG) represents approximately 80% of the by-products generated by the beer industry; it is an acidic residue (pH 5,7), rich in nutrients, high nitrogen concentration (approximately 5%) and low carbon / nitrogen ratio (11: 1). Brewery's spent grains has the potential to be used as a substrate in composting, and can generate an organic fertilizer with a higher nitrogen content compared to traditional organic compounds with a nitrogen concentration below 3%. However, its low carbon / nitrogen ratio (for composting > 30%) favors nitrogen losses via ammonia (NH<sub>3</sub>) volatilization, especially during the thermophilic phase of composting, being one of the main challenges regarding the use of this waste in composting. Thus, this study aimed to evaluate the use of land from magnesium oxide mesoporous diatomaceous earth waste (RTD-MgO) and corn starch as additives to mitigate nitrogen losses via ammonia volatilization, during the process of composting brewery's spent grains. RTD-MgO was produced from the residue of diatomaceous earth from the beer filtration process and calcined with magnesium hydroxide at 400 ° C in a muffle furnace. In a first study, the ammonium retention capacity of RTD-MgO was evaluated in an NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorption test in solution, in order to compare, materials with retention capacity known as Cuban zeolite and D-MgO (soil of magnesium mesoporous diatomaceous *in natura*). From the results obtained, it was possible to observe that RTD-MgO that RTD-MgO was able to adsorb 31,8% of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in ammonium hydroxide and soluble phosphate solution, containing 32,46g NH<sub>4</sub><sup>+</sup> kg<sup>-1</sup> representing 60% the adsorption potential of Cuban zeolite. The second study, the composting of brewery's spent grains with the addition of additives (RTD-MgO and corn starch) was conducted in 11 automated bench bioreactors (volume of 3L each). It was used the factorial design of centered faces (DCF) with 3 central points where the interaction of three doses of RTD-MgO (1%, 2,5%, 4%) and corn starch (0%, 22%, 44%) in eight different trials. With the results obtained, it was not possible to observe the effects of the additives on the loss of dry mass and on the temperature curve, however the addition of RTD-MgO and starch raised the pH of the initial mixtures and had a significant influence on the pH variation. The tests that contained a higher concentration of starch showed greater capacity to reduce NH<sub>3</sub> emissions (p <0.05 and R<sup>2</sup> = 58,18%). Despite having a potential for adsorption of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> *in vitro*, RTD-MgO was not able to reduce ammonia emissions in composting. However, the use of corn starch has shown promise in this system, reducing losses by up to 42% when compared to treatments without corn starch.

**Keywords:** Brewery's spent, adsorbent, organic compost.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> Composição química do bagaço de malte, relatados na literatura. ....	6
<b>Tabela 2.</b> Distribuição das variáveis independentes, ponto máximo e mínimo e o ponto central. ....	25
<b>Tabela 3.</b> Distribuição de delineamento fatorial DFC nos reatores aleatoriamente ....	25
<b>Tabela 4.</b> Proporções dos aditivos, adsorvente RD-MgO e Amido de milho, em massa seca para cada mistura. ....	26
<b>Tabela 5.</b> Caracterização dos resíduos provenientes do processamento cervejeiro. Nota: média e desvio padrão três repetições para amostra. ....	27
<b>Tabela 6.</b> Teores de macro e micronutrientes contidos no bagaço de malte e amido de milho. ....	28
<b>Tabela 7.</b> pH dos resíduos de cervejaria. ....	28
<b>Tabela 8.</b> Delineamento experimental para a compostagem e as respostas obtidas. ....	31
<b>Tabela 9.</b> Coeficiente de regressão para a resposta Área da curva de temperatura. ....	31
<b>Tabela 10.</b> Representação gráfica da área das curvas de temperatura. ....	34
<b>Tabela 11.</b> Variação do pH. ....	35
<b>Tabela 12.</b> Análise de variância ANOVA para a resposta variação de pH. ....	35
<b>Tabela 13.</b> Coeficiente de regressão para a resposta Variação de pH. ....	36
<b>Tabela 14.</b> Dinâmica das perdas de carbono e nitrogênio na compostagem. ....	37
<b>Tabela 15.</b> Perdas de N por volatilização de NH <sub>3</sub> . ....	39
<b>Tabela 16.</b> Regressão e coeficientes para a resposta perda de Amônia y <sub>4</sub> . ....	39
<b>Tabela 17.</b> Regressão ajustada para a resposta y <sub>4</sub> . ....	40
<b>Tabela 18.</b> ANOVA para os efeitos das perdas de N via volatilização de NH <sub>3</sub> . ....	40

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Esquemática do processo de brassagem e resíduo de bagaço de malte gerado. Fonte: Adaptado de SABMILLER, 2005. ....	4
<b>Figura 2.</b> Esquemática da etapa “adeça” da produção da cerveja com a geração do resíduo de terra de diatomáceas. Fonte: Adaptado de SABMILLER, 2005. ....	5
<b>Figura 3.</b> Variação típica da temperatura no processo de compostagem. Fonte: Adaptado de MANSON & MILLER, 2005. ....	9
<b>Figura 4.</b> Fluxo de transformação do nitrogênio na compostagem, com adição adsorvente, durante a fase termófila. Fonte: a autora, 2019. ....	13
<b>Figura 5 -</b> Etapas do Experimento. ....	15
<b>Figura 6.</b> Secagem do bagaço de malte em casa de vegetação e ao ar livre. ....	16
<b>Figura 7.</b> Resíduo de terra de diatomáceas e bagaço de malte proveniente de produção de cerveja após a secagem na Embrapa Agrobiologia, condicionados em sacos plásticos impermeáveis. ....	17
<b>Figura 8.</b> Esquemática da produção dos adsorventes RTD-MgO e D-MgO ....	18
<b>Figura 9.</b> Fluxograma do Estudo de adsorção realizado com RD-MgO, D-MgO e Zeolita cubana. ....	19
<b>Figura 10.</b> (a) Biorreator de bancada escala de bancada (b) aparato de controle na compostagem em escala de banca, laboratório de biorreatores Embrapa Solos Fonte: adaptado de Inácio, 2015 ....	21
<b>Figura 11.</b> Laboratório de biorreatores e bioprocessos da Embrapa Solos. ....	21
<b>Figura 12.</b> Biorreatores de bancada a) armadilha ácida para a coleta de amônia b) filtros de sílica e armadilhas ácidas c) biorreatores em funcionamento durante a compostagem d) pesagem do vaso interno cheio feito durante a amostragem. ....	22
<b>Figura 13.</b> Metodologia de amostragem do experimento. (a) cadinhos de alumínio com massa coletada durante a amostragem (b) massa em processo de compostagem sendo retirada do vaso interno do reator e (c) redistribuição e homogeneização da massa feitos no 0 dia, 3º dia, 9º dia e 21º dia. ....	23
<b>Figura 14.</b> Pesagem das amostras coletadas durante os processos de amostragem (a) frasco de vidro utilizado para análise de pH (b) pesagem do cadinho de alumínio com massa (c) massa coletada para aferição de pH. ....	23
<b>Figura 15.</b> Substratos utilizados nas misturas dos reatores. Bagaço de malte de cevada, resíduo de terra de diatomáceas mesoporoso de óxido de magnésio e amido de milho.....	27
<b>Figura 16.</b> Resultado percentual da adsorção de nitrogênio amoniacal pelos adsorventes D-MgO, RTD-MgO e Zeolita (cubana), bem como TD e RTD Legenda: Letras diferentes indicam diferença significativa a Tukey 5%.(barras indicam erro padrão da média de 4 repetições).....	29
<b>Figura 17.</b> Quantidade de nitrogênio amoniacal adsorvido em meio aquoso.....	30
<b>Figura 18.</b> Curvas de Temperatura dos 11 ensaios obtidas durante o processo de compostagem em reatores de bancada. ....	33
<b>Figura 19.</b> Gráfico dos Efeitos padronizados da variação do pH ( $t_{var} > t_{calc}$ ; $p = 5\%$ ). e Gráfico dos Efeitos preditos e experimental para a Variável Variação de pH. ....	36
<b>Figura 20.</b> Gráfico dos efeitos padronizados e valores preditos e experimentais para perda de massa seca.....	38
<b>Figura 21.</b> Gráfico dos efeitos e correlação para perda de nitrogênio via volatilização de $NH_3$ .....	40

## LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

°C.d	Graus Celsius dia
ATP	Adenosina Tri-Fosfato
BM	Bagaço de Malte (resíduo proveniente do processo de produção de cerveja)
CDT	Controlador Digital de Temperatura
CervBrasil	Associação Brasileira da Indústria da Cerveja
DFC	Delineamento fatorial de Faces Centradas
D-MgO	Diatomáceas Mesoporosa de óxido de Magnésio
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Kl	Quilolitro
MO	Matéria Orgânica
N	Nitrogênio
Ph	Potencial Hidrognio
PIB	Produto Interno Bruto
RPM	Rotações por Minuto
RTD	Resíduo de Terra de Diatomáceas proveniente do processo de produção de cerveja
RTD-MgO	Resíduo de Terra de Diatomáceas Mesoporosa de óxido de Magnésio
TD	Terra de Diatomáceas <i>in natura</i>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Objetivo Geral	1
1.2	Objetivos Específicos	2
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b>	<b>2</b>
2.1	Panorama do mercado produtor de cerveja	2
2.2	Processo Básico de Produção de Cerveja e Geração de Resíduos	2
2.2.1	Matéria-prima para a produção de cerveja	3
2.2.2	Processo de produção	4
2.3	Bagaço de Malte	5
2.4	Resíduo de Terra de Diatomáceas	6
2.5	Diatomita Mesoporosa de Óxido de Magnésio D-MgO	7
2.6	Compostagem	8
2.7	Dinâmica do Nitrogênio na Compostagem	10
2.7.1	Fatores que influenciam e inibem as perdas de nitrogênio	12
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>15</b>
3.1	Preparação e Caracterização	16
3.1.1	Bagaço de Malte	16
3.1.2	Resíduo terra de diatomáceas	16
3.2	Caracterização Química dos resíduos	17
3.2.1	Carbono e Nitrogênio total	17
3.2.2	Análise elementar em equipamento ICP OES	17
3.2.3	Potencial Hidrogeniônico – pH	17
3.3	Preparação de D- MgO e RTD-MgO	18
3.3.1	Estudo de adsorção de $\text{NH}_4^+$ em TD, RTD MgO-D e RTD-MgO	18
3.4	Aparatos Para a Compostagem: Sistema de Biorreatores	20
3.4.1	Amostragem, preparação das amostras e medições	22
3.4.2	Monitoramento da Temperatura de compostagem	24
3.4.3	Procedimento de coleta e determinação de $\text{NH}_3$	24
3.5	Delineamento Fatorial de Faces Centradas (DFC)	24
3.5.1	Estatística	27
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>27</b>
4.1	Caracterização Química dos Resíduos	27
4.2	Estudo de Adsorção de $\text{NH}_4^+$	29
4.3	Fatores de Controle da Compostagem	30

4.3.1 Área da Curva de Temperatura - $y_1$ .....	31
4.3.2 Variação do pH – $y_2$ .....	35
4.3.3 Perda de Massa Seca- $y_3$ .....	37
4.3.4 Perda de N por Volatilização de Amônia – $y_4$ .....	39
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>41</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS.....</b>	<b>43</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>44</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>53</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A produção cervejeira tem grande importância para a economia do país. O Brasil é o terceiro maior produtor mundial, com um crescimento de 34% da produção nacional na última década (2008-2018), passando para 14 bilhões de litros produzidos em 2018. Porém, a crescente produção de cerveja é acompanhada por um proporcional aumento na geração de resíduos que necessitam de tratamentos adequados. O bagaço de malte, resíduo gerado no processo de produção do mosto cervejeiro, representa 80% de todos os resíduos gerados na fabricação da cerveja, sendo proveniente das cascas do malte de cevada. Outro resíduo gerado, porém, em menor proporção (0,1% dos resíduos gerados) e o resíduo de terra de diatomáceas (RTD), utilizado como adsorvente para filtração da cerveja.

Dado o volume de resíduos gerados na fabricação da cerveja, torna-se necessária uma destinação e tratamento adequados. A compostagem é uma técnica utilizada para o tratamento de resíduos visando à produção de composto orgânico estável contendo nutrientes disponíveis para as plantas. Entretanto, um dos grandes desafios da compostagem é a diminuição das perdas de nitrogênio via volatilização de  $\text{NH}_3$ , durante o processo. O composto orgânico oriundo da compostagem é utilizado como substratos para as plantas e na adubação do solo agrícola, em geral. Entretanto, o produto final da compostagem tem, relativamente, baixos teores de nitrogênio, em torno de 1 a 3%, em comparação com outros fertilizantes sintéticos nitrogenados como a ureia.

Várias técnicas têm sido propostas para reduzir a volatilização do  $\text{NH}_3$  durante o processo de compostagem, tais como: uso de adsorventes minerais e orgânicos como zeólita e biochar, fontes de carbono.

A terra de diatomáceas é um adsorvente eficaz utilizado no processo de produção de cerveja. Estudos recentes apontam que a terra de diatomácea *in natura* após passar por processo de tratamento térmico com hidróxido de magnésio tem grande potencial de adsorção  $\text{NH}_4^+$  em solução. Essa associação produz a remoção do amônio por adsorção e principalmente pela precipitação de forma simultânea, na presença de fosfato solúvel, mitigando a volatilização de amônia ( $\text{NH}_3$ ). Entretanto, não há estudos sobre a utilização do resíduo de terra de diatomáceas como adsorvente de amônio/amônia durante a compostagem.

O amido de milho é uma fonte de carbono que pode ser utilizada como aditivo na compostagem. Durante a fase termófila da compostagem ocorre ação de conjuntos de bactérias para a degradação da matéria orgânica, na presença de carbono lábil ocorre o aumento da competição principalmente pelas bactérias heterotróficas, e conseqüentemente o aumento do consumo de carbono. O aumento da atividade destas bactérias é um caminho para redução das perdas de nitrogênio durante o processo de compostagem, tendo em vista que parte do nitrogênio produzido é metabolizado por estes microrganismos o que mitiga as perdas vias volatilização de  $\text{NH}_3$ .

Neste estudo, então, utilizou-se o resíduo de terra de diatomáceas como base para a produção de RTD-MgO (resíduo de terra de diatomáceas mesoporosa de óxido de magnésio) para avaliar adsorção/imobilização de  $\text{NH}_4^+$  na compostagem. A hipótese é que a utilização do resíduo de terra de diatomáceas mesoporoso de óxido de magnésio e amido de milho como aditivos no processo de compostagem de bagaço de malte reduz as perdas de nitrogênio por volatilização de  $\text{NH}_3$ .

## 1.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso de resíduo de terra de diatomáceas e amido de milho como aditivos para reduzir as perdas de nitrogênio durante a compostagem de bagaço de malte

## 1.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a capacidade de adsorção de amônio do resíduo de terra de diatomáceas mesoporoso de óxido de magnésio;
- Avaliar a interação de diferentes doses de resíduo de terra de diatomáceas mesoporoso de óxido de magnésio e de amido de milho como aditivos para reduzir as perdas de nitrogênio na compostagem;
- Avaliar o efeito do amido de milho e resíduo de terra de diatomáceas mesoporosa de óxido de magnésio nos indicadores da compostagem (temperatura, perda de massa, variação do pH).
- 

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Panorama do mercado produtor de cerveja

Segundo os dados do senso de 2019 da Kirin Beer University, cerca de 191,060,000 kl de cerveja foram produzidos em 2018 no mundo, um crescimento de 1,9 milhões de litros em comparação com o ano anterior. A China é a maior produtora de cerveja seguida dos Estados Unidos na classificação mundial. O Brasil ocupa a terceira posição com um aumento de 7,3 % em comparação ao ano anterior (KIRIN, 2019). Nos últimos dez anos (2008-2018) o Brasil se destacou entre os demais países produtores, obteve um aumento na produção de 36,7%, subindo da quinta para a terceira posição na classificação mundial (Quadro 1).

**Quadro 1.** Produção global de cerveja por país em 2018. Comparação com o ano de 2008.

Posição 2018	País	Volume de produção (kl)	Percentual de crescimento (%)	Posição 2008
1	China	38 927 100	-1,7%	1
2	Estados unidos	21 460 300	-6,9%	2
3	Brasil	14 137 000	36,7%	5
4	México	11 000 000	11,8%	4
5	Alemanha	9 301 300	-9,0%	6
6	Rússia	7 440 000	-32,0%	3

Fonte: adaptado de Kirin Beer University, 2019.

A Associação Brasileira da Indústria da Cerveja (CervBrasil) afirmou em seu anuário que o mercado de produção e comercialização de cerveja é forte indutor da economia nacional, sendo responsável por 1,6% do produto interno bruto (PIB) e 14% da indústria de transformação nacional (CERVBRASIL, 2018).

### 2.2 Processo Básico de Produção de Cerveja e Geração de Resíduos

A cerveja é produzida a partir de quatro ingredientes principais: água, malte de cevada, lúpulo e levedura. Durante o processo, adjuntos cervejeiros que contenham fonte de carboidratos ou compostos aromáticos podem ser utilizados para agregar características organolépticas à bebida: como cereais não maltados; misturas de ervas; frutas e fonte de carboidratos processados.

### 2.2.1 Matéria-prima para a produção de cerveja

- Malte de cevada

O malte de cevada (malte) é uma das matérias-primas principais para a produção de cerveja. O grão de cevada possui características nutricionais que justificam este uso (amido e proteínas). Contudo, para que a cevada seja utilizada na fabricação de cerveja, é necessário que o grão seja mais friável e tenha enzimas indispensáveis ao processo de confecção do mosto cervejeiro (solução açucarada destinada a fermentação alcoólica) (Figura 1). Então, para que a cevada obtenha friabilidade e produza enzimas, o grão de cevada passa por processo de modificação física e química, conhecido como: Malteação ou Maltagem. (LEWIS & YOUNG, 2005)

A malteação consiste na maceração do grão, seguido de germinação controlada e secagem. Ao final deste processo o grão passa a ser denominado: malte de cevada ou malte. Alguns maltes especiais podem ser torrados para adquirir características específicas para determinados estilos de cerveja. De acordo com o KUNZE (2005), 25% dos minerais do malte estão presentes como silicatos nas cascas do grão. O malte é a principal fonte de enzimas, carboidratos (amido) e proteínas para o mosto cervejeiro.

- Lúpulo

O lúpulo é a matéria-prima responsável por conferir amargor e aroma a cerveja e é acrescentado no mosto durante a fervura (Figura 1). O lúpulo é da espécie *Humulus lupulus*, angiosperma da família *cannabaceae*. É uma planta trepadeira nativa do hemisfério norte (Europa, Ásia e América do Norte). Esta espécie necessita de clima temperado e solo umidificado para florir. Para o processo cervejeiro são utilizadas as flores do lúpulo. As flores possuem uma substância denominada lupulina onde se encontram compostos resinosos ricos em ácidos alfa e beta. Estes compostos possuem características bacteriostáticas leves e são responsáveis por conferir amargor e *flavours* essenciais a cerveja (LEWIS & YOUNG, 2005).

- Levedura cervejeira

A levedura cervejeira é utilizada para a fermentação do mosto cervejeiro, responsável, principalmente, pela produção do álcool e CO<sub>2</sub> da bebida. A levedura cervejeira principal é a *Saccharomyces cerevisiae*, um fungo unicelular da ordem *Saccharomycetales* no filo Ascomycota. Duas classes comportamentais desta levedura podem ser utilizadas no processo de fermentação de cerveja: as de alta fermentação (*ALE*) e as de baixa fermentação (*Lager*).

- Adjuntos cervejeiros

Os adjuntos cervejeiros são fontes adicionais de amido (cereais maltados ou não-maltados), proteínas (como aveia), aroma e sabor (mistura de ervas, flores e frutas) que são adicionados no processo de produção do mosto cervejeiro com a finalidade de conferir características específicas a cada estilo. (KUNZE, 2005)

No Brasil a Instrução Normativa N° 65, de dezembro 2019, definiu como adjunto cervejeiro toda matéria-prima que substitua até 45% do peso o malte de cevada na produção da cerveja. Assim, a cerveja brasileira pode utilizar apenas 65% de malte de cevada e ainda ser denominada cerveja pela normativa vigente.

Estes adjuntos podem ser adicionados em diferentes momentos no processo confecção do mosto cervejeiro (brassagem). Os cereais mais utilizados são, milho, arroz, sorgo, trigo, cevada (não-maltada), frutas e vegetais, açúcares, ervas e especiarias. Alguns são utilizados para aumentar a quantidade de açúcares do mosto, outros utilizados para conferir sabor e aroma.

## 2.2.2 Processo de produção

O processo de fabricação da cerveja pode ser dividido em três etapas básicas: brassagem (produção do mosto cervejeiro – gerando como resíduo bagaço de malte), adegas (fermentação, maturação e filtração – gerando como resíduo a terra de diatomáceas) e envase (engarrafamento da cerveja).

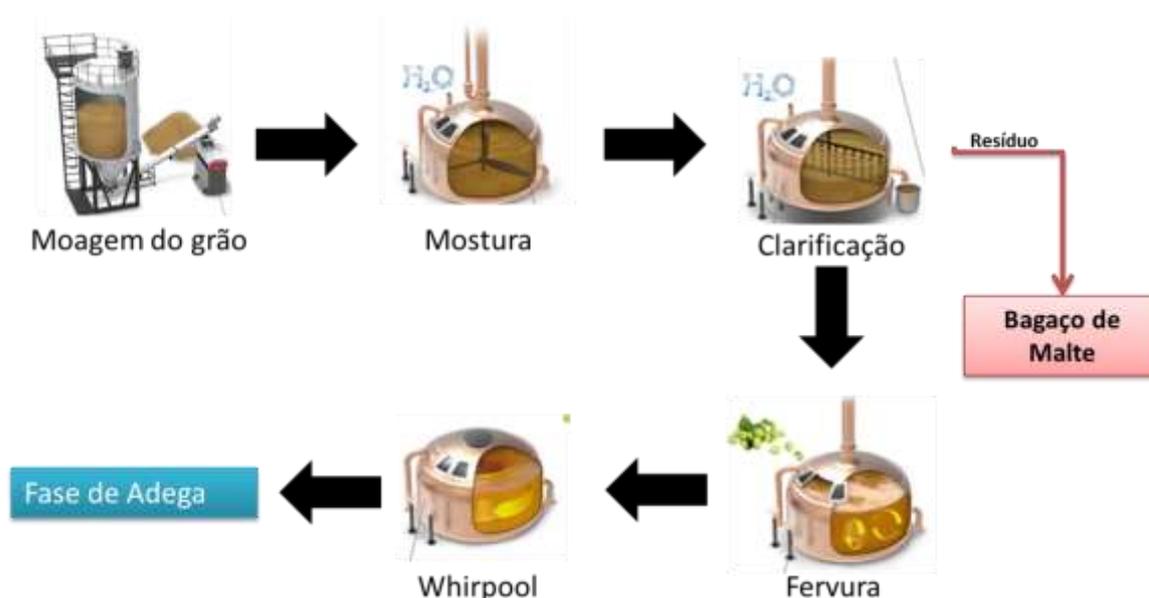
- Brassagem

A brassagem é a primeira etapa do processo de produção de cerveja, consiste na produção do mosto cervejeiro que será posteriormente fermentado. A brassagem é dividida em moagem do grão, mostura, clarificação do mosto, fervura e processo de whirpool (Figura 1).

Na moagem o malte é triturado finamente em moinhos de rolo (principalmente) com a finalidade de expor completamente o amido e preservar as cascas. A massa moída é então transferida para uma tina de mostura onde há a umidificação do grão e ação enzimática sob temperatura, onde ocorre a quebra das cadeias de amido (adjuntos cervejeiros sólidos podem ser adicionados nesta fase, como aveia, arroz etc). Neste momento, todo o amido do malte e possíveis adjuntos, são convertidos em açúcares fermentescíveis, produzindo então o mosto cervejeiro (KUNZE, 2005).

O mosto produzido segue para fase de clarificação que consiste, principalmente, na separação do mosto das cascas do malte (bagaço de malte). Durante o processo de clarificação o bagaço serve como meio filtrante. Para isso, dois métodos de clarificação podem ser utilizados:

- tina de clarificação – onde, por circulação de bomba pneumática, o mosto é retirado da tina pela parte inferior e circulado novamente na parte superior, até a redução da turbidez, sendo transferido para a tina de fervura;
- filtros prensa - onde a massa é esmagada e o sumo é extraído e transferido sem necessidade de circulação.



**Figura 1.** Esquemática do processo de brassagem e resíduo de bagaço de malte gerado. Fonte: Adaptado JARITZ, 2020.

Após a clarificação é gerado o resíduo de bagaço de malte (BM) e o mosto cervejeiro segue para a caldeira de fervura onde é fervido e são condicionados os lúpulos de amargor e aroma (adjuntos cervejeiros líquidos podem ser adicionados nesta fase, como *highmaltose*).

Para finalizar esta etapa o mosto então passa pelo *Whirpool* (vórtice mecânico) com a finalidade de precipitar os coágulos de proteínas e resíduo de lúpulo formados (principalmente taninos) (KUNZE, 2005).

- Adegas

A segunda etapa é conhecida como fase fria, ou adega, que consiste na fermentação do mosto e maturação da cerveja. O mosto produzido na etapa de brassagem é resfriado e transferido para um tanque de fermentação onde é aerado e a levedura é inoculada (Figura 2). Após a fermentação, a cerveja produzida é transferida para um tanque de maturação (tanque de estocagem) onde permanece até obter características organolépticas e de estabilidade desejáveis em acordo com estilo de cerveja que esta sendo produzida. Ao final da maturação, a cerveja passa pela filtração. Contudo existem linhas de produção de cerveja que antes da filtração é adicionada uma centrífuga para auxiliar na remoção das partículas em suspensão (LEWIS & YOUNG, 2005).

Na filtração da cerveja dois principais tipos de filtros podem ser utilizados: vela ou membranas. Para auxiliar na filtração é adicionado um material adsorvente a cerveja e posteriormente é feita a passagem pelo filtro, e por ação física e química, as partículas em suspensão são adsorvidas e depositadas nas camadas do filtro. A cerveja, então, segue na linha produção para a carbonatação e envase. A terra de diatomáceas é o material adsorvente mais utilizado para a filtração de bebidas devido as suas características de adsorção de partículas em suspensão sem alteração do sabor e aroma da bebida (BAIMEL et al, 2004).



**Figura 2.** Esquematização da etapa “adega” da produção da cerveja com a geração do resíduo de terra de diatomáceas. Fonte: Adaptado de JARITZ, 2020.

### 2.3 Bagaço de Malte

O bagaço de malte (BM) é um subproduto proveniente do processo da etapa de brassagem. O BM é utilizado como meio filtrante durante o processo de clarificação (conforme descrito no item 2.2) e descartado do processo como resíduo.

Durante o processo de mostura o malte triturado tem seu amido convertido em açúcares fermentáveis. O bagaço de malte, que é gerado na fase de clarificação, não mais possui as características (iniciais) físicas e químicas do grão de malte. Alguns fatores influenciam nas características finais do bagaço de malte: tipo de cevada, processo de maltagem, estilo de malte (malte base, aroma ou cor), tipo de moagem e adjuntos cervejeiros utilizados no processo de mostura.

O bagaço de malte contém em base seca 40-50% de polissacarídeos e 2,0-3,0% de amido. Os polissacarídeos contidos no bagaço de malte são: a hemicelulose (28,4 – 35,0%), lignina (11,9 – 27,8%) celulose (16,8 – 25,4%) e proteínas (19,0-27,0%) (Tabela 1).

**Tabela 1** Composição química do bagaço de malte, relatados na literatura.

Componentes (% peso seco)	Kanauchi et al. (2001)	Russ et al. (2005)	Mussatto e Roberto (2006)	Mussatto et al. (2008)	Adeniran et al. (2008)	Mathias et al. (2015)
Celulose	25.4	23-25	16.8	16,8 ±0,8	-	
Hemicelulose	-	30-35	28,4	28,4 ±2,0	-	
Lignina	11,9	7-8	27,8	27,8 ±0,3	-	
Proteínas	24	19-23	15,3	-	2,4 ±0,2	26,9
Cinzas	2,4	4-4,5	4,6	4,6 ±0,2	7,9 ±0,2	3,8
Carboidratos	-	-	-	-	79,6 ±0,6	-
Lipídeos	10,6	-	-	-	-	
Carbono total (%)	-	-	-	-	-	52,3 ±0,9
Nitrogênio total (%)	-	-	-	-	-	4,3 ±0,4

Os minerais, vitaminas e aminoácidos também são encontrados no BM. Os minerais incluem: cálcio, cobalto, cobre, manganês, ferro, fósforo, potássio, selênio, sódio, enxofre, sódio em concentrações abaixo de 0,5%. As vitaminas incluem: biotina (0,1 ppm) e colina (1800 ppm), ácido fólico (0,2 ppm), niacina (44 ppm). (HUIGE, 1994).

O bagaço de malte é um resíduo com alta umidade podendo chegar em até 82% (MATHIAS et al., 2015), além do teor de umidade o resíduo possui presença considerável de polissacarídeos e resíduos de açúcares redutores (provenientes da mostura), o que agiliza o processo de decomposição do material.

Alguns métodos de preservação e estabilização do bagaço de malte vêm sendo adotados (SANTOS et al., 2003). Um dos métodos mais comuns e economicamente viáveis utilizados para preservação é a secagem do BM, reduzindo assim o teor de água, custos de transporte e armazenagem e inibindo a atividade microbiológica de degradação.

#### 2.4 Resíduo de Terra de Diatomáceas

A terra de diatomáceas (TD) é um material oriundo de fósseis de algas Diatomáceas. As diatomáceas são microalgas, cobertas por frústula, constituídas de dióxido de silício. A terra de diatomáceas é o acúmulo destas frústulas em regiões marinhas que ocorreram ao longo de milhares de anos, formando camadas rochosas sedimentares compactas conhecidas como diatomita ou diatomito – *Diatomite*. A diatomita pode ser encontrada em água doce ou salgada, tendo maior espessura em ambiente marinho. A terra de diatomáceas pode ser usada em vários ramos industriais, nas cervejarias é utilizada como meio filtrante na clarificação da

cerveja. Esta terra também pode ser denominada Terra infusória ou *Kieselguhr* (BAIMEL et. al, 2002).

A terra de diatomáceas *in natura* apresenta alta porosidade (35-65%) alta permeabilidade (0.1-10 mD), alta área superficial, baixa condutividade e densidade térmica, bem como elevada capacidade de adsorção (ZHAOLUN et. al, 2005). A terra de diatomáceas pode ser usada em vários ramos industriais, sendo o principal meio filtrante para a produção de bebidas (vinho, cerveja, sucos, água e refrigerantes). Um filtro convencional para filtração de cerveja requer 1,0 a 2,0 g de terra de diatomáceas *in natura*, por litro de cerveja a ser clarificada. Contudo, pelo seu uso no processo de produção da cerveja, a massa final descartada de terra de diatomáceas tem um aumento de 3-4 vezes o seu peso original (MATHIAS et. al, 2015; LEWIS e YOUNG, 2005)..

MATHIAS et al. (2014) apresentaram em sua revisão a composição orgânica do resíduo de terra de diatomáceas e definiram em seu estudo que a característica final do resíduo depende das características morfológicas da terra, do processamento da cerveja e matéria prima utilizada. O resíduo de terra de diatomáceas possui característica pastosa à líquida (umidade 90-95%), apresentando cor em tons alaranjados, odor característico. O autor destaca que o teor de proteínas pode ser de 8,0 – 15,0% (p/p). Cada litro de cerveja produzido pode gerar até 5,0g de resíduo de terra de diatomáceas. O principal meio de descarte é em aterros sanitários.

Alguns estudos para reutilização do resíduo de terra de diatomáceas vêm sendo desenvolvidos, tais como: produção de concreto (LETELIER et al., 2016) e remoção de herbicida em solução aquosa (SAI et al, 2005). Algumas manobras tem sido estudadas com a finalidade de permitir o reaproveitamento do resíduo para a filtração de cerveja, como a calcinação do resíduo sugerida por EDIZ et al.(2010), onde os autores observaram que capacidade de adsorção da diatomita aumenta após o processo de calcinação e o teor de sílica passou 87,69% para 95,24%. Entretanto, não há um consenso na literatura sobre a reutilização do resíduo de terra de diatomáceas para filtração de cerveja. Outras técnicas de reuso como na fabricação de geopolímeros também foram avaliadas (EDIZ et. al, 2010; FONT et. al, 2018), e a regeneração e ativação da terra de diatomáceas para a preparação de adsorvente mesoporoso de sílica, utilizando o método de ativação alcalina (WEN et al., 2004) também forma avaliados como uma possibilidade de tratamento do resíduo, no entanto, atualmente, seu principal meio de descarte é em aterros sanitários.

## **2.5 Diatomita Mesoporosa de Óxido de Magnésio D-MgO**

Segundo XIA et al., (2016) Neste estudo os autores desenvolveram um compósito de terra de Diatomáceas calcinada com magnésio (terra de diatomáceas mesoporosa de óxido de magnésio – D-MgO), com o objetivo investigar uma metodologia de precipitação de nutrientes simples para ser aplicada em águas contaminadas. Os autores investigaram diferentes condições de adsorção com o D-MgO (dose, pH, tempo de contato e soluções). Foram utilizadas soluções contendo fosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) em diferente pH. Os autores observaram que houve atração eletroestática de fosfato ( $\text{PO}_4$ ), sorção física de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{PO}_4$  e a precipitação de MAP (na forma de cristais de estruvita).

A estruvita tem conformação cristalina, sendo que na sua precipitação ocorre à remoção simultânea de amônio e fosfato (LIU et al., 2016). A precipitação química de estruvita pode ser realizada mediante a adição de compostos distintos de magnésio como óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ), sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ), hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) na presença de nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) sob agitação (HUANG, 2014).

JING et al., (2019) utilizaram a D-MgO em água residuária de suíno cultura com a finalidade de remoção de microalgas, nitrogênio amoniacal e fósforo. Os autores obtiveram resultados semelhantes à XIA et al (2016), onde houve a remoção (por sorção) dos nutrientes em pH 3,0 - 9,0 e em pH mais alcalino (7,5 – 9), houve a precipitação da estruvita.

Ambos os estudos com a terra de diatomáceas mesoporosa de óxido de magnésio, ilustraram que o D-MgO poderia ser usado como um adsorvente eficiente para remoção simultânea de nutrientes (nitrogênio amoniacal e fosfato) e como facilitador para a precipitação da estruvita.

## 2.6 Compostagem

A compostagem é um processo predominantemente aeróbio, com uma fase típica de temperaturas termófilas, devido à decomposição de resíduos orgânicos por microrganismos em condições controladas, resultando em um composto orgânico estável, livre de microrganismos patogênicos e de sementes viáveis de plantas, sendo apropriado para uso agrícola (HAUG, 1993; INÁCIO, 2015). A seguir serão destacados os fatores que influenciam o processo de compostagem:

### - Temperatura

A temperatura é um fator importante para o processo de compostagem, já que a seleção da atividade dos microrganismos, fluxo de ar e perda de umidade são fatores influenciados diretamente pela temperatura.

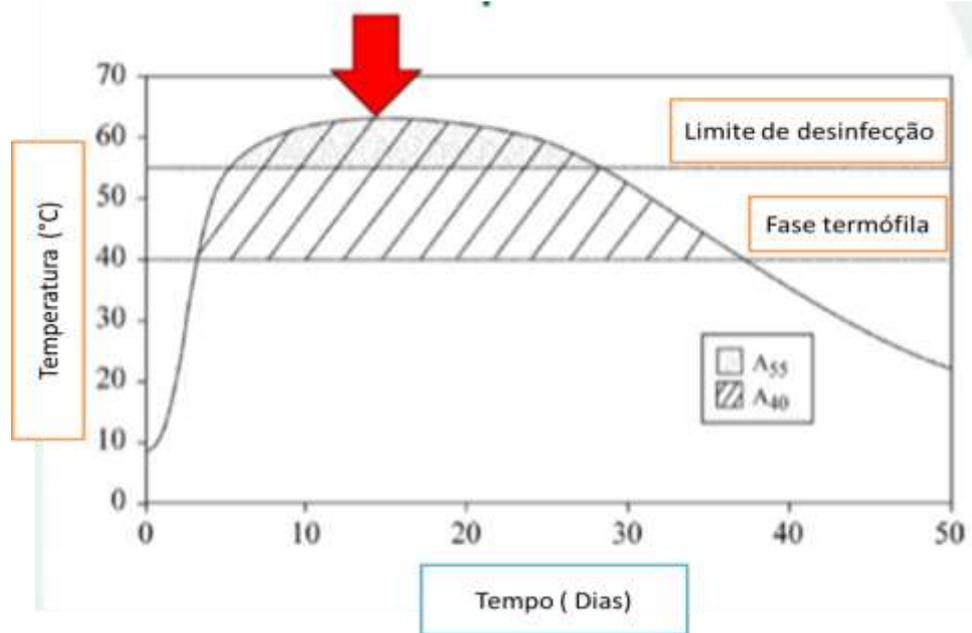
A geração de calor é uma das consequências da atividade dos microrganismos na degradação de massa orgânica, a manutenção do calor na massa depende da disponibilidade de nutrientes para os microrganismos, conformação e montagem da leira de compostagem (campo), fluxo de ar e tecnologias de isolamento de reatores.

Dois grupos principais de microrganismos agem na compostagem: os mesófilos que possuem atividades ótimas na faixa de até 40,0 – 45,0°C e os termófilos que atuam acima dos 40 - 45°C (MILLER, 1993).

Na fase inicial da compostagem ocorre a expansão das colônias dos microrganismos mesófilos, a intensificação da decomposição da massa orgânica, a liberação de calor e o aumento exponencial da temperatura. Nesta fase também denominada de mesófila inicial a massa orgânica chega a temperatura de 45°C em até 3 dias (dependendo das características do químicas e físicas dos substratos) (INÁCIO & MILLER, 2009).

As faixas ótimas de temperatura da fase termófila são de 40-55°C (Figura 3). Na fase termófila ocorre intensa decomposição da massa orgânica, formação de água metabólica, manutenção da geração de calor e vapor de água. É também nessa fase que ocorre a eliminação de microrganismos patogênicos garantindo a desinfecção da massa orgânica (do composto orgânico final) e inviabilidade de sementes.

Com a sucessão das colônias de microrganismos (diminuição da atividade dos microrganismos termófilos), há uma queda gradual na temperatura atingindo uma faixa de temperatura ótima para o crescimento de fungos e bactérias mesófilas e actinomicetes, essenciais para a decomposição de compostos orgânicos mais resistentes ricos em lignina, celulose e hemicelulose (TUOMELA et al., 2000; HUANG et al., 2010).



**Figura 3.** Variação típica da temperatura no processo de compostagem. Fonte: Adaptado de MANSON & MILLER, 2005.

Além de ser um fator chave no controle das populações microbianas a temperatura está intimamente correlacionada com as emissões de  $\text{NH}_3$  durante a compostagem que por sua vez são dependentes da atividade biológica proveniente da degradação da matéria orgânica. A temperatura influencia no equilíbrio de  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{ar})}$  favorecendo a volatilização da  $\text{NH}_3$  que, geralmente, mostra uma curva acentuada nos primeiros dias de compostagem, sendo esta curva condizente com a curva de temperatura do processo de compostagem. (FUKUMOTO, 2013).

#### - pH

O pH é dinâmico na compostagem, parâmetro condicional para atividade dos microrganismos. Valores extremos de pH ( $\text{pH} < 4$ ) e ( $\text{pH} > 9$ ) são prejudiciais para determinados grupos. Resíduos ou misturas com pH mais ácidos ( $\text{pH} < 4$ ) podem inibir a atividade microbiana, como das bactérias, no início da compostagem retardando o aquecimento da mistura.

Na fase inicial da compostagem, o pH tende a reduzir, principalmente pela formação de ácidos orgânicos e, à medida que ocorre o aumento da temperatura, tende a subir. Durante a fase termófila da compostagem, com a constante amonificação (produção de  $\text{NH}_4^+$ ) ocorre o aumento do pH (7,9 – 9,0). Entretanto, o excesso de  $\text{NH}_4^+$  desequilibra a relação  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  e promove a volatilização de  $\text{NH}_3$ . Durante as fases mesófila intermediária e a maturação, o pH tende a diminuir, impulsionado pela menor atividade microbiana. Outro caminho para a redução do pH na compostagem é a volatilização de  $\text{NH}_3$  favorecida em faixas de pH superiores a 7,00, principalmente na fase termófila, onde há o aumento da temperatura (INÁCIO e MILLER, 2005).

#### - Umidade

A umidade afeta muitos aspectos do processo de compostagem. Entre eles podemos citar a cinética de biodegradação por conta de alterações na difusão de oxigênio, potencial e atividade da água e taxas de crescimento microbiano (RICHARD et. al, 2002). Essas relações

são tornadas mais complexas pela natureza dinâmica do processo de compostagem, com alterações no tamanho e na estrutura das partículas ocorrendo ao longo do tempo. A umidade ideal para biodegradação pode variar amplamente para diferentes misturas de composto e tempo, no processo de compostagem, variando entre 50 a 70%, em base úmida (ONWOSI et al., 2017).

Conforme citado anteriormente, a umidade tem efeito direto na atividade da microbiota e na temperatura. Uma elevada umidade (cerca de 75%) pode restringir a distribuição de O<sub>2</sub>, dificultando as trocas gasosas além de criar zonas de anaerobiose, o que pode tornar a compostagem lenta e pode gerar odores desagradáveis (HIRAISHI et al., 2012). Entretanto, abaixo umidade de 30% (base massa seca) limitaria a atividade microbiana (SÁEZ et al., 2017).

Assim, para uma melhor decomposição da massa orgânica há a necessidade balanço hídrico e controle da umidade em todas as fases do processo de compostagem.

#### - Aeração

A taxa de aeração pode afetar diretamente as características do composto orgânico final, uma vez que uma aeração insuficiente (<10~12%) pode levar ao aumento das emissões de metano (CH<sub>4</sub>), associado a expansão da atividade microbiana anaeróbia que retarda o processo de compostagem e pode gerar odores desagradáveis (GE et. al, 2004).

A aeração forçada reduz a formação de áreas anóxicas na matriz, promovendo a distribuição de O<sub>2</sub> uniformemente na massa e mitigando as emissões de CH<sub>4</sub> e compostos orgânicos voláteis. A constância da aeração é necessária para o controle da temperatura (<60°C), remoção de CO<sub>2</sub> e para fornecer oxigênio para os processos microbiológicos. Os níveis de O<sub>2</sub> recomendados são 10 a 20% (MILLER, 1992; GE et al., 2014 ), conforme a fase do processo.

Contudo, a aeração excessiva pode aumentar custos e desacelerar o processo de compostagem por perda de calor, água e amônia, causando perda de nitrogênio (SCAGLIA et al., 2011).

## 2.7 Dinâmica do Nitrogênio na Compostagem

A transformação do nitrogênio durante a compostagem envolve várias reações bioquímicas, principalmente a amonificação. A amonificação do nitrogênio orgânico é o primeiro estágio da transformação do nitrogênio durante a compostagem. O amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) é produzido durante a decomposição microbiológica da matéria orgânica que contenha nitrogênio, como proteínas, polipeptídios e aminoácidos. Parte do NH<sub>4</sub><sup>+</sup> produzido no processo de amonificação será imobilizada para produzir os constituintes celulares dos microrganismos (WANG et al., 2013).

A amonificação leva ao acúmulo de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e as condições microambientais podem alterar o equilíbrio entre NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e NH<sub>3</sub>. A constante amonificação ocorre logo no início da compostagem, coincidindo principalmente com a fase termófila, quando o pH da massa orgânica, que está sendo compostagem, supera 7, propiciando, então, a volatilização do NH<sub>3</sub>. Entretanto, fatores externos como a taxa de aeração podem afetar este equilíbrio e facilitar a volatilização de NH<sub>3</sub> (BERNAL et al., 2009).

Durante a compostagem os íons de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> podem interagir com a matéria orgânica em ligações químicas (sorção, ligação eletrostática e precipitação). Fatores como umidade, pH e gradiente de pressão afetarão o processo de sorção (FRENEY et al., 1983), bem como, as características físicas e químicas da matéria orgânica e as proporções utilizadas nas misturas. A Equação (1) mostra a reação quando o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> está presente na solução:



$$K = \frac{(\text{NH}_{3(\text{aq.})})(\text{H}^+)}{\text{NH}_4^+} = 10^{-9.5}$$

$$\frac{\log \text{NH}_{3(\text{aq.})} + \text{H}^+}{(\text{NH}_4^+)} = -9.5 + \text{pH}$$

(Equação 1)

Onde,  $\text{NH}_{3(\text{aq.})}$  é a concentração de  $\text{NH}_3$  em solução. Para os valores de pH de 5,7; 7,0 e 9,0 aproximadamente 0,0036, 0,36 e 36%, respectivamente, do nitrogênio amoniacal total em solução está presente como  $\text{NH}_{3(\text{aq.})}$  (TAM & TIQUIA, 1999).

Podemos esperar que em pH superiores a 9,25 (pK), o  $\text{NH}_3$  (aq.) seja a forma dominante na solução aquosa. A taxa de evolução do  $\text{NH}_3$  da solução é uma função da diferença da pressão parcial ( $P_{\text{NH}_3}$ ) entre o  $\text{NH}_3$  (aq.) e  $\text{NH}_3$  na atmosfera acima da solução.

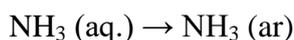
O equilíbrio e a quantidade de  $\text{NH}_3$  está relacionada a  $P_{\text{NH}_3}$ , na atmosfera pela constante de Henry ( $K_H$ ), de acordo com a Equação (2):

$$(\text{NH}_3 (\text{aq.})) = K_H P_{\text{NH}_3} \quad (\text{Equação 2})$$

O aumento de  $\text{NH}_{3(\text{aq.})}$ , pelo aumento de  $\text{NH}_4^+$  ou aumento do pH, resultará em uma mudança no equilíbrio entre  $\text{NH}_{3(\text{aq.})}$  e  $p\text{NH}_3$ , resultando na perda de  $\text{NH}_3$  na atmosfera.

Esta é a principal rota perda de nitrogênio via volatilização de  $\text{NH}_3$  (KIRCHMANN & WITTER, 1999). Assim, a taxa de volatilização de  $\text{NH}_3$  de uma solução aquosa está diretamente relacionada à diferença de pressão parcial entre  $\text{NH}_{3(\text{aq.})}$  e  $\text{NH}_3(\text{ar})$ . Como o  $\text{NH}_3(\text{ar})$  nos sistemas abertos é baixo e relativamente constante, essa taxa se relaciona diretamente com a concentração de  $\text{NH}_3$  na solução aquosa.

Como a taxa de  $\text{NH}_{3(\text{aq.})}$  é determinada pelo pH e  $\text{NH}_4^+$ , esses são determinantes nas taxas de volatilização do  $\text{NH}_3$ . Em sistemas de incubação fechados, maiores perdas de  $\text{NH}_3$  são mais prováveis de ocorrer (FRENEY et al., 1983), como demonstrado na (Equação 3).



$$\text{Perda de NH}_3 = P_{\text{NH}_3} (\text{ar}) - P_{\text{NH}_3} (\text{absorvido}) \quad (\text{Equação 3})$$

Segundo FRENEY et al., (1983), um efeito interativo entre pH, temperatura,  $\text{NH}_4^+(\text{aq.})$  e  $\text{NH}_3$  (ar) pode ser descrito pela Equação (4):

$$(P_{\text{NH}_3}) = RT (101,60352 - 4207,62 / T). (\text{NH}_4^+) (\text{aq.}) (\text{H}^+) \quad (\text{Equação 4})$$

Durante a volatilização do  $\text{NH}_3$ , o pH das soluções diminui por causa do  $\text{H}^+$  formado na conversão do  $\text{NH}_4^+$  em  $\text{NH}_3$  (aq.).

VLEK et. al., (1978) descobriram que a perda de  $\text{NH}_3$  de uma solução aquosa é acompanhada por uma depleção equivalente de alcalinidade titulável ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), resultando conseqüentemente a volatilização do  $\text{NH}_3$ . Isso resulta da relação entre a água, o pH e o sistema  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$  na solução.

Alguns autores relatam as perdas de nitrogênio na compostagem provenientes do processo de nitrificação e desnitrificação (LARNEY, 1999; HAO e BENKE, 2008; PARKISON et al., 2004). A nitrificação e desnitrificação podem potencialmente contribuir para as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ . Fatores como heterogeneidade da matéria orgânica, sítios de anaerobiose na matriz são precursores da maior produção de  $\text{NO}_3^-$  e as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ . Na fase termófila da compostagem (caracterizada pela constante amonificação) há uma baixa

concentração de  $\text{NO}_3^-$ . Ao final da fase termófila, com a diminuição da concentração do  $\text{NH}_4^+$  em solução, pode favorecer o aumento do  $\text{NO}_3^-$  em solução e conseqüentemente as emissões de  $\text{N}_2\text{O}$ . Contudo, PARKISON et al., (2004) afirmam que tais perdas são muito baixas em comparação com volatilização de  $\text{NH}_3$ . Acredita-se que em sistemas de aeração forçada, com controle da umidade e mistura devidamente calculada ocorre a inibição da nitrificação e o caminho preferencial para as perdas do nitrogênio seja a volatilização de  $\text{NH}_3$ .

### 2.7.1 Fatores que influenciam e inibem as perdas de nitrogênio

A compostagem é influenciada por alguns fatores como taxa de aeração, balanço de massa, pH inicial da mistura, relação carbono por nitrogênio e umidade. O processo termófilo da compostagem favorece a perda de nitrogênio, principalmente pela volatilização de  $\text{NH}_3$  que pode representar de 60 a 90 % do total da perda de nitrogênio, podendo chegar a 80 % de perda total do nitrogênio inicial contido na matéria orgânica inicial (INÁCIO, 2015; DIAS et al., 2010). Estas perdas por volatilização do  $\text{NH}_3$  podem ser esperadas tanto em compostagem em escala de laboratório (BARRINGTON et al., 2002) como em compostagens realizadas em larga escala (DIAS et al., 2010). No entanto, os reatores de compostagem de laboratório são mais semelhantes às leiras de compostagem com aeração forçada e não aos métodos de revolvimento ou leiras estáticas sem aeração forçada.

#### - Relação C/N e Qualidade da Fonte de Carbono

A relação carbono e nitrogênio (C/N) e a qualidade da fonte de carbono (mais ou menos lábil) são fatores-chave para a imobilização microbiana de nitrogênio durante a compostagem que podem ser manipulados usando agentes de volume (estruturantes da mistura) ou fontes adicionais de carbono disponíveis para a microbiota. Diversas fontes de carbono podem ser utilizadas na compostagem e sua forma de disponibilização influencia na degradação microbiana.

Um dos fatores que influenciam a compostagem é o tamanho das partículas dos materiais utilizados. Em um estudo sobre a influência da qualidade da fonte de carbono e tamanho da partícula do material, BERNAL et al., (1993) avaliaram a influência da palha para a redução das perdas de nitrogênio na compostagem de esterco de suínos. Os autores elaboraram duas misturas contendo esterco de suíno e palha (uma mistura contendo palha triturada e a outra contendo palha não triturada). Segundo os autores, o tamanho da partícula de palha teve uma influência significativa para reduzir as perdas totais de nitrogênio de 15% para 4,95% do nitrogênio inicial. As partículas de palha de menor tamanho têm maior área de superfície, tornando o conteúdo de carbono mais disponível para a ação de microrganismos. Nesse trabalho, a volatilização de  $\text{NH}_3$  foi mitigada em 86,9% nas misturas que continham palha triturada e 58,8% para as palhas não trituradas nas mesmas condições de compostagem.

Outro fator é a proporção inicial de carbono e nitrogênio. BARRINGTON et al (2002) descrevem o uso de soja como aditivo ao processo de compostagem para a diminuição das perdas na volatilização  $\text{NH}_3$ . Neste trabalho, os autores obtiveram uma redução média das perdas 68% para 53% do nitrogênio inicial, na compostagem de esterco suíno (relação C/N =20) quando adicionada a soja como aditivo. Perdas muito baixas de nitrogênio perdas de nitrogênio equivalentes a 2%, 18% e 5% foram relatadas para adição (1:1 v/v) de palha de trigo, bagaço de uvas, resíduo de casca de laranja na compostagem de esterco de gado sob altas relações iniciais de carbono/nitrogênio 43, 23, 30, respectivamente (RAVIV et al., 2004).

A adição de fontes de carbono lábil também foi relatada como facilitadores para a redução volatilização de  $\text{NH}_3$ . LIANG et al (2006) em seu estudo, avaliaram a influência da adição de melão na redução da perda de nitrogênio por volatilização de  $\text{NH}_3$  Os autores atribuíram as reduções das perdas ao aumento de carbono disponível, imobilização de

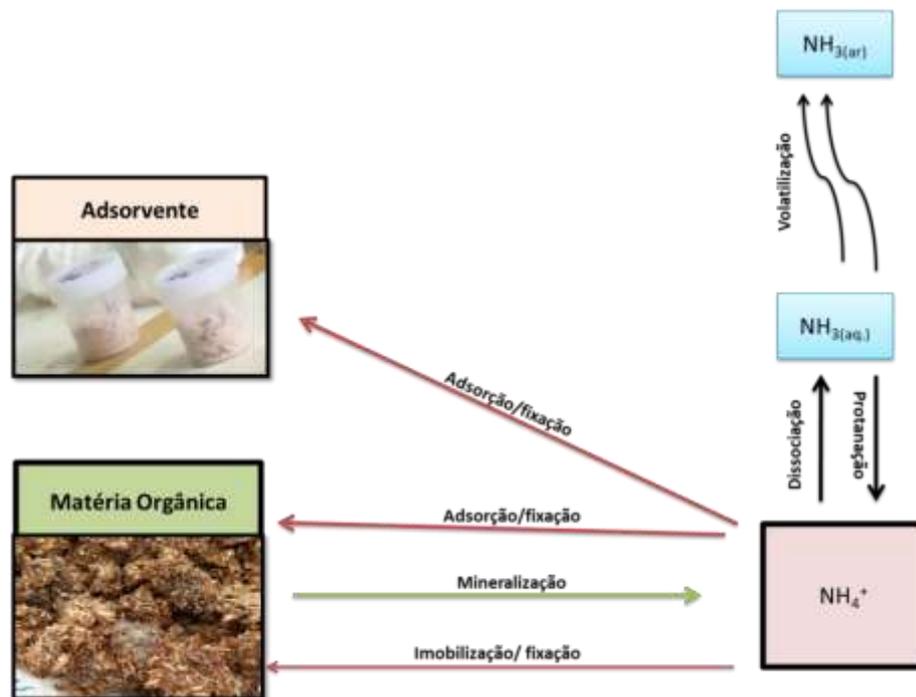
nitrogênio e redução do pH por compostos ácidos intermediários, provenientes do metabolismo do microrganismos.

Cadeias carbônicas de menor complexidade são consumidas preferencialmente pelos microrganismos, principalmente pelas bactérias durante a compostagem (GE et al., 2015). As bactérias heterotróficas obtêm energia da oxidação dos compostos orgânicos principalmente carboidratos. A oxidação destes compostos resulta na síntese de ATP como fonte de energia química. Este processo permite a produção de compostos orgânicos mais simples necessário a célula bacteriana para reações biosintética ou assimiladoras. Todas as bactérias heterotróficas requerem compostos orgânicos pré-formados. Estes compostos contendo carbono e nitrogênio são substratos de crescimento, que são utilizados aeróbica ou anaerobicamente para gerar equivalentes redutores (por exemplo, dinucleotídeo de nicotinamida adenina reduzida;  $\text{NADH}^+ \text{H}^+$ ); esses equivalentes redutores, por sua vez, são fontes de energia química para todos os sistemas oxidativos e fermentativos biológicos. Estas bactérias utilizam o nitrogênio para seu metabolismo, o nitrogênio é reciclado e excretado na forma de composto nitrogenado residual.

Durante o processo de compostagem o  $\text{NH}_4^+$  e o  $\text{NH}_3$  liberado não são consumidos rapidamente pelas bactérias heterotróficas se não houver fonte carbônica, principalmente de menor complexidade, disponível. A adição de amido e demais fontes de carboidratos estimula a atividade destas bactérias, e a competição por nutrientes aumenta o consumo de nitrogênio lábil (GE et al., 2015).

#### - Adsorventes

O uso de adsorventes minerais (zeólitas e silicatos) ou vegetais (biochar e fibra de coco) consistem em uma possibilidade para a redução das perdas de nitrogênio via volatilização de  $\text{NH}_3$ . Os adsorventes são capazes de imobilizar (adsorção/fixação) o nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) na solução durante a compostagem (Figura 4).



**Figura 4.** Fluxo de transformação do nitrogênio na compostagem, com adição adsorvente, durante a fase termófila. Fonte: a autora, 2019.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados, com estrutura em redes tridimensionais rígidas, carregadas negativamente. As zeólitas naturais (clinoptilolites) possuem alta estabilidade térmica e CTC 2,54 (meq.g<sup>-1</sup>), tem uma seletividade para a adsorção de cátions na sequência  $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ . (EMBRAPA, 2008)

Na literatura, é possível observar o uso de zeólitas como aditivo no processo de compostagem, devido a sua capacidade de adsorção. Essa adsorção é variável e depende do tipo de zeólita e pode variar de 0,74 a 12,4 mg N g<sup>-1</sup> (BERNAL et al. 1993,. KITHOME e PAUL,1999).

BERNAL et al. (1993) utilizaram 53g de zeólita por kg de material de compostagem fresco (palha + chorume) para reter 80% das perdas de nitrogênio. A maior quantidade (82g kg<sup>-1</sup>) de zeólita foi necessária na mistura de palha devido às altas concentrações de NH<sub>3</sub> influenciadas pela menor imobilização microbiana de nitrogênio. A adsorção de amônia na zeólita aumenta com a concentração de gás (modelo de adsorção de Langmuir).

Por outro lado, a zeólita após ser saturada pode liberar parte do NH<sub>3</sub> inicialmente adsorvido, provavelmente devido à redução da concentração de NH<sub>3</sub> na fase gasosa na fase posterior da compostagem, o que resulta em um novo equilíbrio iônico (KITHOME e PAUL, 1999).

Além disso, as zeólitas têm uma capacidade muito maior de reter água, resultando na mitigação expressiva da eficácia na imobilização/fixação de amônia (>60% de redução da eficácia) (BERNAL et al. 1993). A redução na eficácia da imobilização/fixação do nitrogênio pela zeólita pode ocorrer, nestas condições, a qualquer momento, pois o pico de volatilização do NH<sub>3</sub> geralmente coincide com a alta formação de vapor de água durante a fase termófila da compostagem. Em contraste, KITHOME e PAUL (1999) encontraram resultados que sugeriam a saturação total dos sítios de zeólita (responsáveis pela troca catiônica com NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) durante a compostagem de esterco de aves, portanto, nenhuma redução eficaz foi observada por esses autores.

Contudo, é importante levar em consideração que diferentes condições experimentais fazem comparações imprecisas e existem muitos tipos diferentes de zeólitas, que podem ter desempenhos diferentes devido a suas características distintas, como: pH e CTC. Segundo KITHOME e PAUL (1999), a disponibilidade da zeólita em meio ácido pode reduzir a CTC e, conseqüentemente, diminuiu sua eficácia (KITHOME e PAUL, 1999).

O biochar é outro adsorvente que pode influenciar o processo de compostagem. DIAS et al. (2010) levantaram a hipótese de que a redução da volatilização do NH<sub>3</sub> se devia à alta capacidade de adsorção de partículas de biocarvão durante a compostagem de esterco de aves. Para esses autores, a bio-oxidação do biocarvão durante a compostagem pode aumentar a quantidade de grupos ácidos de superfície, como grupos carboxílicos, que podem reter NH<sub>3</sub>. No entanto, eles observaram que condições de altas temperaturas e altos valores de pH (> 8) podem ter favorecido a volatilização do NH<sub>3</sub>, e não o processo de adsorção na superfície das partículas (WANG et al., 2016).

A fibra de coco (fibra de coco; 20% a 33% de base úmida) também foi eficaz para reduzir a volatilização do NH<sub>3</sub> durante a compostagem de esterco de aves (KITHOME e PAUL, 1999). Os autores especularam que o nitrogênio adsorvido era maior do que o esperado em relação ao CTC da fibra de coco, sugerindo que um NH<sub>3</sub> fisicamente adsorvido era formado pelas reações com hidrólise carbonílica, fenólica e enólica ou grupos carbono insaturados, levando à formação de compostos com ligação covalente.

#### - Precipitação da Estruvita

Outra técnica abordada é a formação de estruvita (fosfato de magnésio e amônio) pela precipitação de cristais MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O. A estruvita pode ser formada quando a de Mg<sup>2+</sup>,

$\text{NH}_4^+$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  excedem o produto de solubilidade, estes íons reagem em relação M 1:1:1 na presença de moléculas de água, formando a estruvita (WONG et al, 2017), (EQUAÇÃO 5):



Estável em pH mais alcalino ( $\text{pH} > 7$ ), porém é solúvel em condições mais ácidas. A precipitação da estruvita ocorre em pH 7,0 a 11,0, (BURNS e MOODY, 2002) e principalmente, em pH entre 7,0 a 9,0 (DOYLE, 2002).

Durante a fase inicial da compostagem a geração de compostos orgânicos ácidos reduz o pH, de modo que a redução do pH irá influenciar de forma negativa na precipitação da estruvita. Contudo, o aumento do pH na fase termófila e a disponibilidade de  $\text{NH}_4^+$  favorece a formação da estruvita.

A cristalização de estruvita pode ser aprimorada no processo de compostagem, adicionando sais de P e Mg,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (FUKUMOTO et al., 2011) ou com adição de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; e  $\text{MgCl}_2$  (JEONG e KIM, 2001; ZHANG et al, 2007) ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Em geral, os resíduos agroindustriais não são ricos em Mg, mas podem ser ricos em fosfato solúvel em água, como esterco de aves e de suínos. Alguns autores reportam reduções de até 84% nas perdas de  $\text{NH}_3$  (ZHANG et al., 2007) e aumentos de até 0,9 g/kg no teor de N total na matéria seca (REN et al., 2010). Reduções relevantes em emissões de  $\text{N}_2\text{O}$  também foram registradas (JIANG et al., 2017).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi conduzido na Embrapa Solos, localizada na cidade do Rio de Janeiro/RJ. Contou-se com o apoio da Embrapa Agrobiologia, situada na cidade de Seropédica/RJ. Os resíduos foram cedidos por duas fábricas de cerveja localizadas no estado do Rio de Janeiro em 2019. A condução do experimento seguiu conforme descrito na Figura 5.



**Figura 5** - Etapas do Experimento.

### 3.1 Preparação e Caracterização

#### 3.1.1 Bagaço de Malte

O resíduo de bagaço de malte coletado passou por uma pré-secagem antes da utilização. A maior parte do seu peso (cerca de 80%) é constituída de água tendo apenas 20% de matéria seca (MATHIAS, 2014). Parte do material foi seco em casa de vegetação e o restante em lonas 10 m a 20m expostas ao sol (Figura 6). Após 7 dias, com o término do período de secagem, foi feita uma mistura com ambos os métodos de secagem, para homogeneização de todo o bagaço de malte, sendo, então, armazenada e transportada para a Embrapa Solos.



**Figura 6.** Secagem do bagaço de malte em casa de vegetação e ao ar livre.

#### 3.1.2 Resíduo terra de diatomáceas

A terra de diatomáceas usada (ou resíduo de terra de diatomáceas - RTD) possui umidade de aproximadamente 95% (MATHIAS et al., 2015). Este fator foi um desafio para a secagem do material. O RTD cedido pela cervejaria foi coletado em bombona de 50 L e possuía as mesmas características relatadas na literatura, cor mais escura e forte odor, proveniente da rápida degradação. Antes da secagem, foi então necessária uma drenagem para a remoção do excesso de água. Para tal, o material foi depositado em bandejas de plástico com 5 pequenos furos (1cm de diâmetro) cobertos com tela fina e filtro de filtragem lenta. A massa foi drenada em casa de vegetação, por sete dias, nas mesmas condições climáticas que o bagaço de malte (Figura 7)



**Figura 7.** Resíduo de terra de diatomáceas e bagaço de malte proveniente de produção de cerveja após a secagem na Embrapa Agrobiologia, condicionados em sacos plásticos impermeáveis.

## **3.2 Caracterização Química dos resíduos**

### **3.2.1 Carbono e Nitrogênio total**

As amostras foram secas em estufa de ventilação forçada a 60°C, por 48h. Posteriormente, foram trituradas em moinho tipo Willey, com peneira 0,5 mm de diâmetro (10-20 mesh) (CARMO et al., 2000). Após esta moagem, as amostras seguiram para uma segunda moagem em moinho de bolas, por 8 horas. Foram, então, pesadas 2 mg de cada amostra em balança de precisão modelo AD 6 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA) e condicionadas em cápsulas de estanho. As amostras foram analisadas em analisador automático modelo PE 2400 series II CHNS/O (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA) que contém uma câmara de combustão com temperatura aproximada de 975°C e os gases produzidos são detectados por um sensor de termo condutividade e convertidos em porcentagens de nitrogênio, carbono e hidrogênio. (FONTANA e BIANCHI, 2017).

### **3.2.2 Análise elementar em equipamento ICP OES**

As amostras de BM e de amido (matéria prima utilizada nos estudos nos reatores de bancada) foram analisadas em relação ao seu conteúdo de macro e micronutrientes (Carmo et al., 2000). A abertura das amostras por digestão nitro-perclórica foi realizada em forno de micro-ondas modelo *Anton Paar Multwave 3000*. As soluções resultantes foram lidas em plasma ótico (ICP-OES). Foram determinados os elementos fósforo, cálcio, magnésio, cobre, ferro, manganês e zinco. A quantificação dos elementos foi feita por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP – OES), modelo *Perkin Elmer optima 3000* e software *ICP winlad*.

### **3.2.3 Potencial Hidrogeniônico – pH**

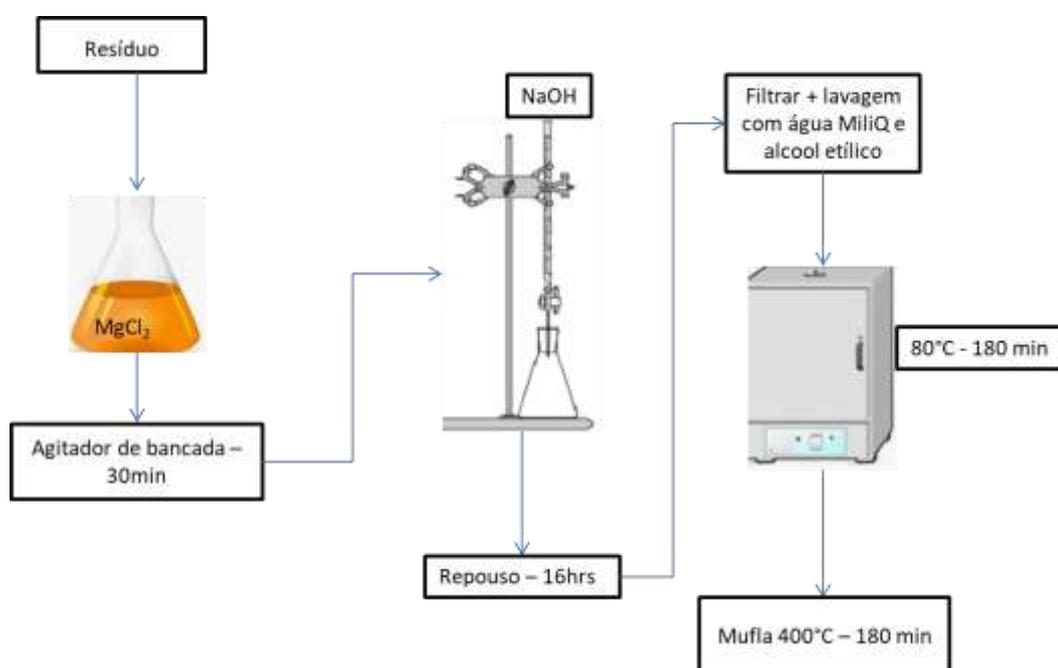
Esta análise foi realizada com os materiais BM, RTD, RTD-MgO, mistura e composto final após secagem e processamento. Para o BM, mistura e compostos foram pesados avolumados 40 mL da matéria seca, diluídos em 200 mL (diluição 1:5) e agitados em agitadora de bancada, por 20 minutos, a 150 RPM. Para RTD e RTD-MgO foram pesados 10 gramas de cada amostra, seguido por adição de água ultrapura na diluição 1:5 e agitação em

mesa agitadora, a 150 RPM, por 20 min. Após agitação, as amostras foram filtradas e o pH aferido em pHmêtro modelo Oroin-analyzer.

### 3.3 Preparação de D- MgO e RTD-MgO

Baseado na metodologia de XIA et al (2016), foi produzida a diatomita mesoporosa de magnésio (D-MgO) com o resíduo de terra de diatomáceas. Esta metodologia foi realizada em duas etapas. Inicialmente, foi obtido  $MgO(OH)$  e, posteriormente, calcinado para a transformação em RTD-MgO. Para a etapa inicial, foi utilizado 30g do resíduo de terra de diatomáceas dispersos em 300 mL de  $MgCl_2$  1,25 Mol  $L^{-1}$ . A suspensão foi mantida sob agitação, por 30 minutos, em agitador de bancada.

Em seguida, foi preparada uma solução de 300 mL de NaOH a 2,25 M, transferida gota a gota para a solução  $MgCl_2$  1,25 Mol  $L^{-1}$  contendo o resíduo de terra de diatomáceas, por gotejamento com o auxílio de uma bureta, com agitação manual. A solução de cloreto de magnésio contendo o resíduo de terra de diatomáceas foi mantida em repouso por 16 horas, posteriormente, foi filtrada. Para a remoção total do cloreto, o filtrado foi lavado com álcool etílico e água ultrapura, este procedimento foi repetido por cinco vezes seguidas sendo adicionado primeiro o álcool e posteriormente a água. Após a filtração, o filtrado foi mantido em repouso por 60 minutos. Em seguida, foi transferido para estufa com circulação de ar, a  $80^{\circ}C$ , por 3 horas. (Figura 8). Por fim, o filtrado foi calcinado em forno tipo mufla, a  $400^{\circ}C$  por 3 horas. A fim de comparação, o mesmo procedimento foi realizado com a terra de diatomáceas in natura (TD). Foram produzidas 100g de D-MgO e 100g de RTD-MgO (XIA et al., 2016; JING et al., 2019).



**Figura 8.** Esquematização da produção dos adsorventes RTD-MgO e D-MgO

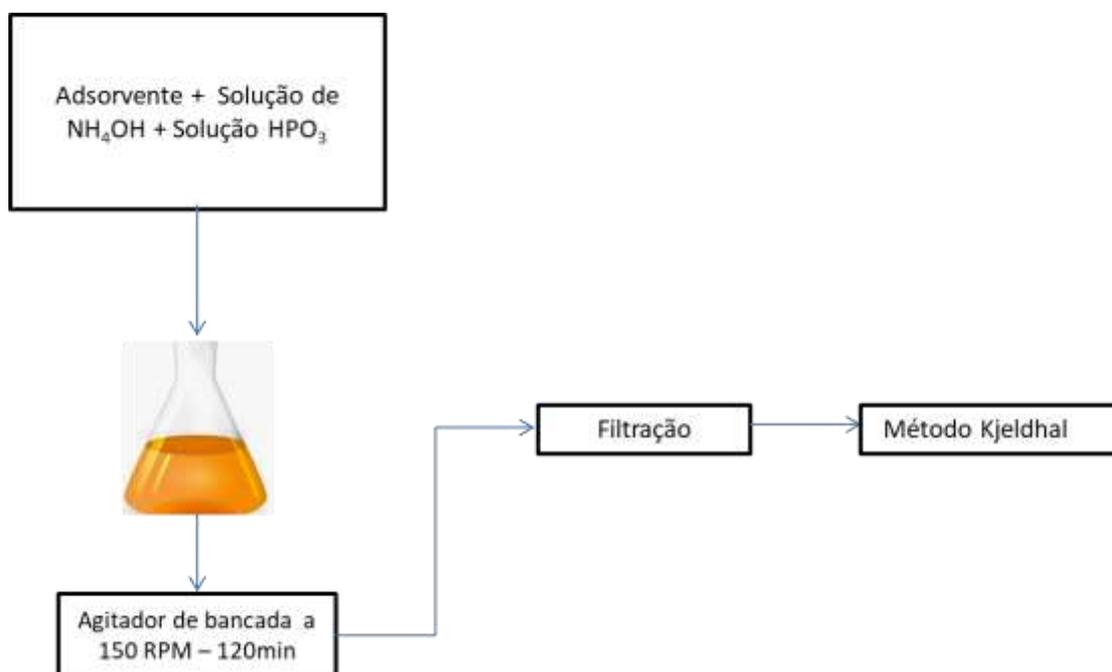
#### 3.3.1 Estudo de adsorção de $NH_4^+$ em TD, RTD D-MgO e RTD-MgO

Para esse estudo foram utilizadas TD (terra de diatomáceas in natura), RTD (resíduo de terra de diatomáceas proveniente de cervejaria), D-MgO (Diatomáceas mesoporosa de óxido de magnésio), RTD-MgO (resíduo de terra de diatomáceas mesoporosa de óxido de magnésio) e como ponto de controle foi utilizado a zeólita cubana. O estudo foi elaborado em

delineamento de blocos inteiramente ao acaso com quatro repetições. Foi realizado teste de Tukey a 5% para a análise de significância dos resultados.

Para a realização desse ensaio, as amostras foram pesadas (1,00 g) e acondicionadas em frasco tipo Erlenmeyer de 125 mL. Foram adicionados às amostras 10 mL de uma solução contendo  $140 \text{ mg/L}^{-1}$  de amônio ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) e 10 mL de fosfato (solução de  $\text{HPO}_3$ ) contendo  $62 \text{ mg/L}^{-1}$  de fósforo. Posteriormente, as amostras foram mantidas sob agitação, por 120 minutos, em agitador de bancada, a 150 RPM. Após a agitação, os adsorventes foram filtrados com membrana de microfiltração 0,22 mesh e o filtrado destilado (destilador FOSS 8100) e titulado com  $\text{HCl}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  padronizado, de acordo com o método Kjeldhal (JING et al., 2019) (Figura 9).

Um segundo teste foi realizado com as amostras nas mesmas proporções descritas acima, contudo não foi adicionado a solução de  $\text{HPO}_3$  a fim de avaliar a capacidade das amostras em adsorver nitrogênio amoniacal em diferentes pH alcalino (9,0) e ácido (3,0). Para isso, foram acrescentados 10 mL de água destilada às amostras em solução alcalina e 10 mL de solução de  $\text{HCl}$  às amostras em solução ácida, antes da agitação. Foi conduzida uma prova em branco da solução (testemunha), sem adição de adsorventes.



**Figura 9.** Fluxograma do Estudo de adsorção realizado com RD-MgO, D-MgO e Zeolita cubana.

O nitrogênio adsorvido foi calculado pela diferença entre o nitrogênio contido na amostra testemunha e o nitrogênio encontrado na solução filtrada (Equação 6).

$$\text{Nad} = (\text{M} \times \text{Vp} \times 18) - (\text{M} \times \text{Va} \times 18) \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

Nad: quantidade de amônio adsorvido em mg

M: molaridade exata da solução de  $\text{HCl}$  aproximadamente  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

18: massa molar de amônio em  $\text{mg mmol}^{-1}$

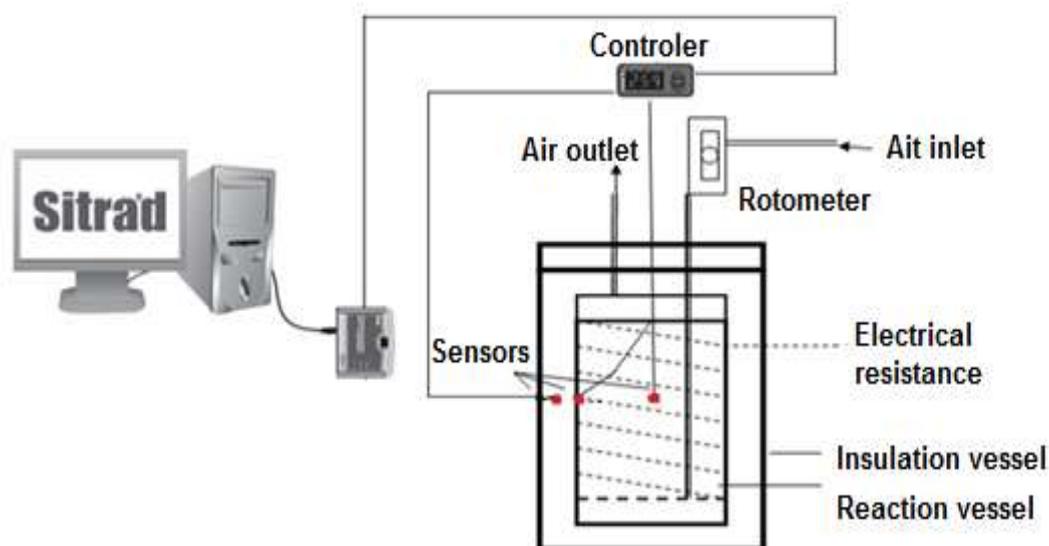
Vp: volume gasto de  $\text{HCl}$  na amostra testemunha

Va: volume gasto de  $\text{HCl}$  na amostra com adsorvente.

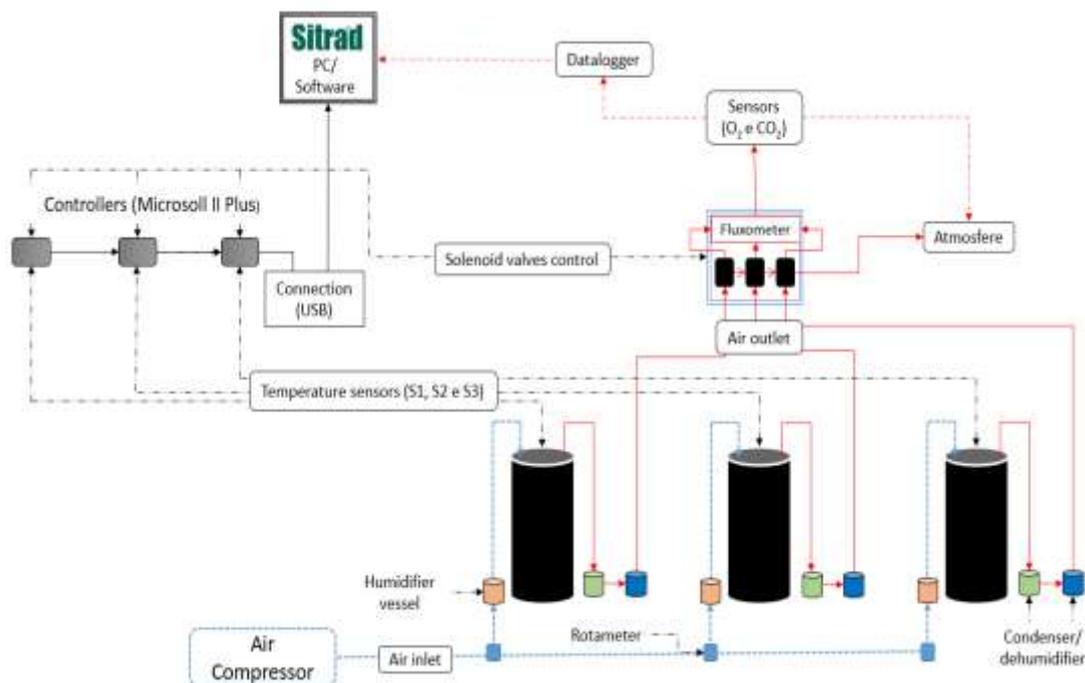
As médias foram analisadas estatisticamente por meio de análise de variância (teste F;  $P < 0,05$ ) usando o programa SISVAR 5.6 e, ocorrendo efeito significativo, os tratamentos foram comparados pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

### 3.4 Aparatos Para a Compostagem: Sistema de Biorreatores

O biorreator utilizado na Embrapa Solos é composto de dois compartimentos cilíndricos. O vaso interno é constituído material de polipropileno (PP) preto com 35 cm de altura, 16 cm de diâmetro, 1 cm de espessura da parede e volume de 3,00 L. Possui tampa independente onde são acoplados os sensores de temperatura (S1 e S2), e os conectores de entrada e saída de ar (engates de mangueira pneumática de poliuretano). Possui um sistema de corrente de ar próprio no qual o ar segue em fluxo ascendente para a parte inferior do reator e é distribuído de maneira uniforme por todo o corpo. O segundo compartimento é a câmara de aquecimento e isolamento que possui parede dupla com espessura de 3,5 cm preenchido com material isolante lã de rocha, o aquecimento é feito com resistência elétrica flexível (150 W, 220 V, 6 m de comprimento) que fica justaposta em voluta na parede interna da câmara. Três sensores de temperatura modelo Termistor NTC, ROLLERBAG revestidos em aço inoxidável compõe o Biorreator. Além dos sensores S1 e S2, já mencionados, que são acoplados na tampa do vaso interno, a uma distância de 9 cm entre elas, há um terceiro sensor o S3 que mede a temperatura entre a parede externa do vaso e a parede interna da câmara ( Figura 10a). Os sensores estão ligados a um controlador de temperatura (Microsol II plus v.3 Full Gauge). O fluxo de ar é mantido sustentado por um compressor CJ 25 APV 250 L, Chiaperini Industrial. O Controle do fluxo de ar é feito por controladores de fluxo (fluxômetros estilo rotômetros, modelo ASA, Itália)  $150 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  e monitorado manualmente por fluxômetro digital (OMEGA). O sistema de controle de temperatura desenvolvido por MAGALHÃES et al. (1993) e aperfeiçoado por BALEIRO et al. (2010) é controlado pelo software SITRAD.



Controler = Controlador de temperatura; Air Outlet = saída de ar; Rotometer = rotômetro; Sensors = Sensores; Electrical Resistance = Resistência Elétrica



**Figura 10.** (a) Biorreator de bancada escala de bancada (b) aparato de controle na compostagem em escala de banca, laboratório de biorreatores Embrapa Solos Fonte: adaptado de Inácio, 2015

O sistema do Laboratório de Biorreatores Bioprocessos da Embrapa Solos (Figura 11) possui 12 biorreatores de bancada, frasco umidificadores de ar com controle de temperatura, fluxo de ar, coletores de amônia individuais e controlador respirométrico ( $O_2$  e  $CO_2$ ) seriado (três séries de 4 biorreatores cada). Cada biorreator possui um filtro de sílica, um frasco de coleta de amônia volume 310 mL, mostrado, Figura 12a. Para este estudo o diferencial de temperatura para acionamento da resistência foi de  $1.2\text{ }^\circ\text{C}$ , e para desligamento  $1.0\text{ }^\circ\text{C}$ , controlado de forma autônoma pelo sistema SITRAD. A temperatura limite de acionamento do CDT foi  $55^\circ\text{C}$ , acima deste limite a resistência não é acionada em nenhuma condição de diferencial de temperatura.



**Figura 11.** Laboratório de biorreatores e bioprocessos da Embrapa Solos.

### 3.4.1 Amostragem, preparação das amostras e medições.

O processo de compostagem em reatores de bancada teve a duração de 21 dias, com acompanhamento integral. Houve a realização de quatro amostragens durante este período realizadas no início da compostagem (0 d), no terceiro dia (3 d), no nono dia (9 d) e no vigésimo primeiro dia (21 d). A cada amostragem é realizada a homogeneização da massa, a pesagem da massa fresca e calculado a perda de massa seca. A estratégia de amostragem foi baseada em pesquisas anteriores (BALIEIRO et al., 2010; INÁCIO et al., 2015).

Para a realização das amostragens, o vaso interno do reator foi retirado e pesado (Figura 12d), o material foi retirado do vaso interno do reator e distribuído em uma bandeja, onde foi homogeneizado (Figura 13b e 13c). Este processo visa redistribuição e homogeneização da massa no reator e a redução da compactação, facilitando o fluxo de ar dentro da massa. Em seguida, as amostras foram retiradas (20-30g de matéria úmida) e alocadas em recipiente (cadinhos) de alumínio, onde foram, posteriormente, secas, em estufa com circulação de ar por 72h a 60°C, até atingir massa constante. Após a secagem, as amostras foram pesadas, moídas em moinho de facas e moinho de rolos por 6 horas, condicionadas em frascos de plástico e reservadas para as análises elementares (equipamento CHN e ICP OES).

Na amostragem 0d e 21d foi coletado ainda, uma alíquota para avaliação do pH.



**Figura 12.** Biorreatores de bancada a) armadilha ácida para a coleta de amônia b) filtros de sílica e armadilhas ácidas c) biorreatores em funcionamento durante a compostagem d) pesagem do vaso interno cheio feito durante a amostragem.



**Figura 13.** Metodologia de amostragem do experimento. (a) cadinhos de alumínio com massa coletada durante a amostragem (b) massa em processo de compostagem sendo retirada do vaso interno do reator e (c) redistribuição e homogeneização da massa feitos no 0 dia, 3º dia, 9º dia e 21º dia.



**Figura 14.** Pesagem das amostras coletadas durante os processos de amostragem (a) frasco de vidro utilizado para análise de pH (b) pesagem do cadinho de alumínio com massa (c) massa coletada para aferição de pH.

As amostras coletadas foram secas em estufas com circulação de ar por 72h a 60°C, até obterem peso constante. Após a secagem, as amostras foram pesadas, e então foram moídas em moinho de facas e moinho de rolos por 6 horas condicionadas em frascos de plástico e reservadas para as análises elementares (equipamento CHN e ICP OES). As amostras destinadas a realização de pH foram imediatamente acomodadas em frascos de vidro e conduzidas para a realização da análise. Com base na massa seca inicial e final da compostagem, e nos teores totais de carbono e nitrogênio, foi realizado o balanço de massa e calculadas as perdas de carbono e nitrogênio em cada biorreator após os 21 dias do processo.

A perda de matéria orgânica foi calculada de acordo com a seguinte Equação (7):

$$\text{Perda de massa seca (\%)} = [(A_1 - A_2) / A_1 \times 100] \quad (\text{Equação 7})$$

Onde  $A_1$  e  $A_2$  é o peso da matéria seca no zero (inicial) e no dia da amostragem, respectivamente.

### **3.4.2 Monitoramento da Temperatura de compostagem**

O monitoramento e armazenamento dos dados de temperatura foram realizados em cada reator individualmente pelo software SITRAD. Os valores de temperatura foram mensurados a cada 12 segundos, durante os 21 dias de experimento. Foi realizado o acompanhamento da evolução da temperatura diária através de visualização gráfica. Ao final dos experimentos, os dados foram migrados para o software Origin 8.0, para elaboração dos gráficos e análise estatística.

### **3.4.3 Procedimento de coleta e determinação de NH<sub>3</sub>**

Os biorreatores têm sistemas individuais e independentes de coleta de NH<sub>3</sub>. O ar umidificado que entra nos biorreatores cria um fluxo contínuo que transporta os gases gerados internamente, incluindo NH<sub>3</sub>, para uma armadilha ácida.

Neste frasco coletor lacrado há solução ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 Mol L<sup>-1</sup>), a mangueira de saída de gases é mergulhada nesta solução, ocasionando o borbulhamento e consequentemente a ligação de retenção das moléculas de NH<sub>3</sub> pelo ácido. De cada biorreator foi coletada uma alíquota de 50 mL do frasco coletor e medido o volume total do líquido no frasco. Da amostra coletada, apenas 1 mL e foi analisado de acordo com o método de Kjeldahl, descrito no item 3.2.

### **3.5 Delineamento Fatorial de Faces Centradas (DFC)**

Para o experimento de compostagem utilizou-se um planejamento fatorial em Delineamento de Faces Centradas – DFC (RODRIGUES e IEMMA, 2014). As variáveis independentes analisadas foram: concentração de RTD-MgO ( $x_1$ ) e Amido de milho ( $x_2$ )(Tabela 2). O resíduo de terra diatomácea mesoporosa de óxido de magnésio RTD-MgO foi usado como adsorvente, nos teores (g/g de MS) de 1%, 2,5 % e 4 %, enquanto o amido de milho correspondeu às doses zero 0 g (0%), 120g (22%) e 240g (44%), adicionadas aos biorreatores.

**Tabela 2.** Distribuição das variáveis independentes, ponto máximo e mínimo e o ponto central.

Variáveis independentes	Und	-1	0	1
RTD-MgO (x1)	%	1	2,5	4
Carbono lábil (amido de milho) (x2)	%	0	22	44

Um desenho fatorial com repetições dos pontos centrais foi utilizado. O delineamento de Faces Centradas (DFC) com realização de um fatorial completo  $2^2$ , incluindo 2 pontos centrados (variáveis independentes) e 3 repetições em cada ponto central, totalizando 11 ensaios. As proporções do RTD-MgO foram expressas como percentuais mínimo de 1% e máximo 4%, para o amido de milho 0% e 44%, totalizando 8 ensaios em condições distintas e três repetições do ponto central. As variáveis respostas (dependentes) foram ajustadas por modelagem de segunda ordem para a correlação com as variáveis independentes. A disposição dos ensaios foi realizada codificada e distribuída de forma aleatória (Tabela 3).

De acordo com delineamento proposto o número de combinações experimentais totais no experimento compostagem em biorreatores de bancada foi definida por  $(r(2^k + 2k) + cp) = 11$ , em que:

- $r$  - representa o número de repetições,
- $k$  - é o número de variáveis independentes e o
- $cp$  - é o número de repetições no ponto central dos ensaios.

A matriz codificada e matriz aleatorizada foram distribuídas e apresentadas na tabela 3, para  $r(2^2+2.2) + 3 = 11$ .

**Tabela 3.** Distribuição de delineamento fatorial DFC nos reatores aleatoriamente

Matriz Codificada – Delineamento Fatorial de faces centradas - DFC				Matriz aleatorizada com os valores reais			
Trat.	(x <sub>1</sub> )	(x <sub>2</sub> )	y	Trat.	Reator	RTD-MgO (%)	Amido de milho (%)
A	-1	-1	y1	A	7	1	0
B	+1	-1	y2	B	2	4	0
C	-1	+1	y3	C	11	1	44
D	+1	+1	y4	D	1	4	44
E	-1	0	y5	E	5	1	22
F	+1	0	y6	F	6	4	22
G	0	-1	y7	G	10	2,5	0
H	0	+1	y8	H	9	2,5	44
I	0	0	y9	I	4	2,5	22
J	0	0	y10	J	3	2,5	22
K	0	0	y11	K	8	2,5	22

Os ensaios após a casualização (Figura 15) foram dispostos nos reatores e passaram pelo processo de compostagem de 21 dias, onde, ao final foram coletados os valores das variáveis dependentes. Os valores percentuais efetivos de amido de milho e RTD, o

percentual de massa seca total de cada ensaio e dados da mistura são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Proporções dos aditivos, adsorvente RD-MgO e Amido de milho, em massa seca para cada mistura

Ensaio		Mistura					Massa efetiva por reator	
		BM	RTD-MgO		Amido de milho		Água	Massa seca
Trat.	Reator	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	mL	(g)
A	7	540	1	5,4	0	0	1350	579,02
B	2	540	4	21,6	0	0	1350	556,99
C	11	540	1	5,4	44	240	1350	641,30
D	1	540	4	21,6	44	240	1350	701,28
E	5	540	1	5,4	22	120	1350	634,00
F	6	540	4	21,6	22	120	1350	625,07
G	10	540	2,5	13,5	0	0	1350	546,66
H	9	540	2,5	13,5	44	240	1350	669,67
I	4	540	2,5	13,5	22	120	1350	639,47
J	3	540	2,5	13,5	22	120	1350	629,57
K	8	540	2,5	13,5	22	120	1350	618,41
Umidade		5%	0,001%		4%		-	-

As dosagens de amido de milho foi definida partir de experimentos anteriores realizados no laboratório de biorreatores em que avaliou-se que a para a compostagem em biorreatores de bancada o máximo de amido de milho dosado deveria ser 50% para evitar que houvesse a compactação da massa no fundo os biorreatores dificultando assim a passagem do ar. A dosagem mínima de RTD-MgO de 1% foi adotada para corrigir também o pH do bagaço de malte para maior que 6.



**Figura 15.** Substratos utilizados nas misturas dos reatores. Bagaço de malte de cevada, resíduo de terra de diatomáceas mesoporoso de óxido de magnésio e amido de milho.

### 3.5.1 Estatística

As análises de regressão e de variância (ANOVA) foram realizadas no software Protimiza Experimental Design (Rodrigues, M. I. & Costa, P.,2019), com nível de significância 5%. Os gráficos de temperatura foram gerados com auxílio do software Origin 6.0 e demais análises gráficas no Promitiza Experimental Design e Minitab 19.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização Química dos Resíduos

O Bagaço de malte, utilizado neste estudo, apresentou relação C/N = 11, valor semelhante ao descrito na literatura (Tabela 5). Concentrações de nitrogênio semelhantes (4,20 e 4,89%) foram obtidas por ONOFRE et al. (2017) e por MATHIAS et al. (2015), respectivamente. Nas Tabelas 6 e 7, são apresentados os dados da caracterização química dos resíduos e dos aditivos utilizados na compostagem.

**Tabela 5.** Caracterização dos resíduos provenientes do processamento cervejeiro. Nota: média e desvio padrão três repetições para amostra.

Amostras	C/N	C (%)	N (%)
Bagaço de malte	11	46,92 ±1,03	4,35 ±0,14
Terra de diatomáceas ( <i>in natura</i> )	3	0,03 ±0,01	0,00 ±0,0
Resíduo de terra de diatomáceas	7	1,14 ±0,02	0,17 ±0,00

(desvio padrão de 3 repetições)

A terra de diatomáceas *in natura* apresentou teores próximos a 0% de carbono e nitrogênio. O resíduo de terra de diatomáceas (RTD) apresentou concentrações um pouco

mais elevadas de carbono e nitrogênio, com teores de 1,14 e 0,17 %, respectivamente (Tabela 6). Durante o processo de filtração da cerveja nas fábricas a terra de diatomáceas absorve e adsorve compostos orgânicos, como resíduos de levedura, compostos orgânicos nitrogenados e compostos aromáticos (KUNZE, 2005). Isto justifica as alterações percebidas entre o produto *in natura* e o resíduo processado.

De acordo com os resultados obtidos na análise elementar, pode-se observar que o bagaço de malte é um substrato que pode ser utilizado como fonte potencial de micro e macro nutrientes para o processo da compostagem. Já o Amido de milho, utilizado neste estudo, não possui teores de nutrientes significativos em sua composição (Tabela 6).

**Tabela 6.** Teores de macro e micronutrientes contidos no bagaço de malte e amido de milho.

Amostra	Cu	Fe	Mn	Zn	P	Ca	Mg
Bagaço de malte	13,6	198	89,6	81,9	5,02	1,50	2,30
Amido de milho	*	3,51	*	*	0,157	0,005	0,026

Resultados expressos em  $\text{mg/kg}^{-1}$  para Cu, Fe Mn Zn e em  $\text{g/kg}^{-1}$  para P, Ca e Mg. \* - indica valor abaixo do limite de detecção do equipamento.

Os valores de pH obtidos para os aditivos demonstram que o bagaço de malte, como descrito na literatura (KUNZE, 2005), possui pH ácido e o resíduo de terra de diatomáceas e a terra de diatomáceas *in natura* possuem valores mais alcalinos. O resíduo de terra de diatomáceas proveniente do processo de filtração de cerveja demonstrou características mais alcalinas em comparação com o material *in natura* acredita-se que s valores diferiram entre si pela adsorção de compostos orgânicos durante o processo de produção da cerveja (MATHIAS et al., 2015)(Tabela 7).

**Tabela 7.** pH dos resíduos de cervejaria.

Amostras	pH
Bagaço de Malte	5,64 ± 0,05
Terra de diatomáceas <i>in natura</i>	8,98 ± 0,02
Resíduo de terra de diatomáceas	9,90 ± 0,03

(desvio padrão de três repetições)

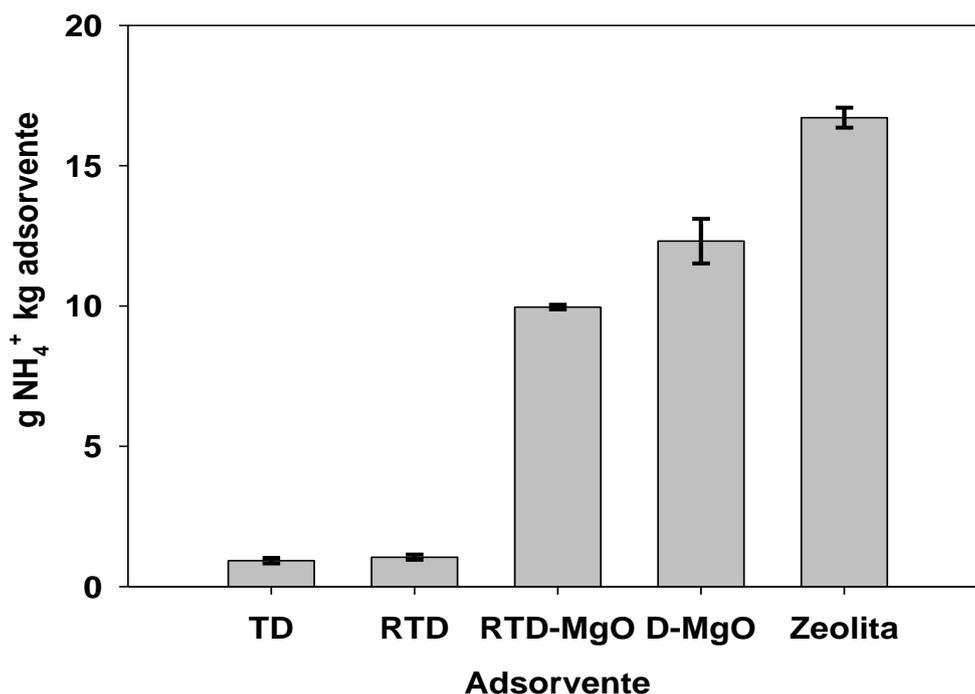
Os valores de pH encontrados para o bagaço de malte podem ser explicados pelo processo de fabricação de cerveja. Segundo KUNZE 2005 e YOUNG e LWIS, 2005, durante o processo de mostura a água que receberá o malte moído pode ser acidificada. O processo de degradação do amido por ação enzimática durante a mostura também reduz o pH da solução. Espera-se no processo de mostura que o mosto possua pH entre 5,2 e 5,6 (SENAI, 2015).

Todo o amido proveniente do grão de malte é transformado em açúcares fermentáveis para o mosto cervejeiro, após a trasfega do mosto para a fervura o resíduo de bagaço de malte utilizado na clarificação se torna pobre em amido em comparação com o grão original, contudo possui proteínas grande concentração ( $4,35\% \pm 0,14$ ) provenientes do processo de produção do mosto, como demonstrado anteriormente na Tabela 5.

## 4.2 Estudo de Adsorção de $\text{NH}_3$

- Primeiro estudo:

Os adsorventes testados Zeolita cubana, D-MgO e RTD-MgO, obtiveram a capacidade de adsorção do  $\text{NH}_3$  disponível. A Zeolita cubana (utilizada neste estudo como ponto de controle) apresentou a maior capacidade de adsorção (Figura 16). O D-MgO como relatado no estudo de JING et al, (2019) e XIA et al., (2016), apresentaram capacidade de adsorção significativa do amônio disponível. O adsorvente desenvolvido nesta pesquisa, RTD-MgO, apresentou a capacidade de adsorção de 31,8% do  $\text{NH}_3$  disponível, este valor representa 59,8% da capacidade de adsorção da zeolita cubana.



**Figura 16.** Resultado percentual da adsorção de nitrogênio amoniacal pelos adsorventes D-MgO, RTD-MgO e Zeolita (cubana), bem como TD e RTD. Legenda: Letras diferentes indicam diferença significativa a Tukey 5%. (barras indicam erro padrão da média de 4 repetições).

Os RTD e TD não apresentaram capacidade de adsorção significativa.

Estes resultados demonstram que apesar da RTD estar saturado com matéria orgânica proveniente do processo de filtração de cerveja, ele tem a mesma capacidade de adsorção do material *in natura* (TD). Contudo, este estudo demonstrou ainda que, o resíduo de terra de diatomáceas após o processo de calcinação tem também capacidade de adsorção significativa.

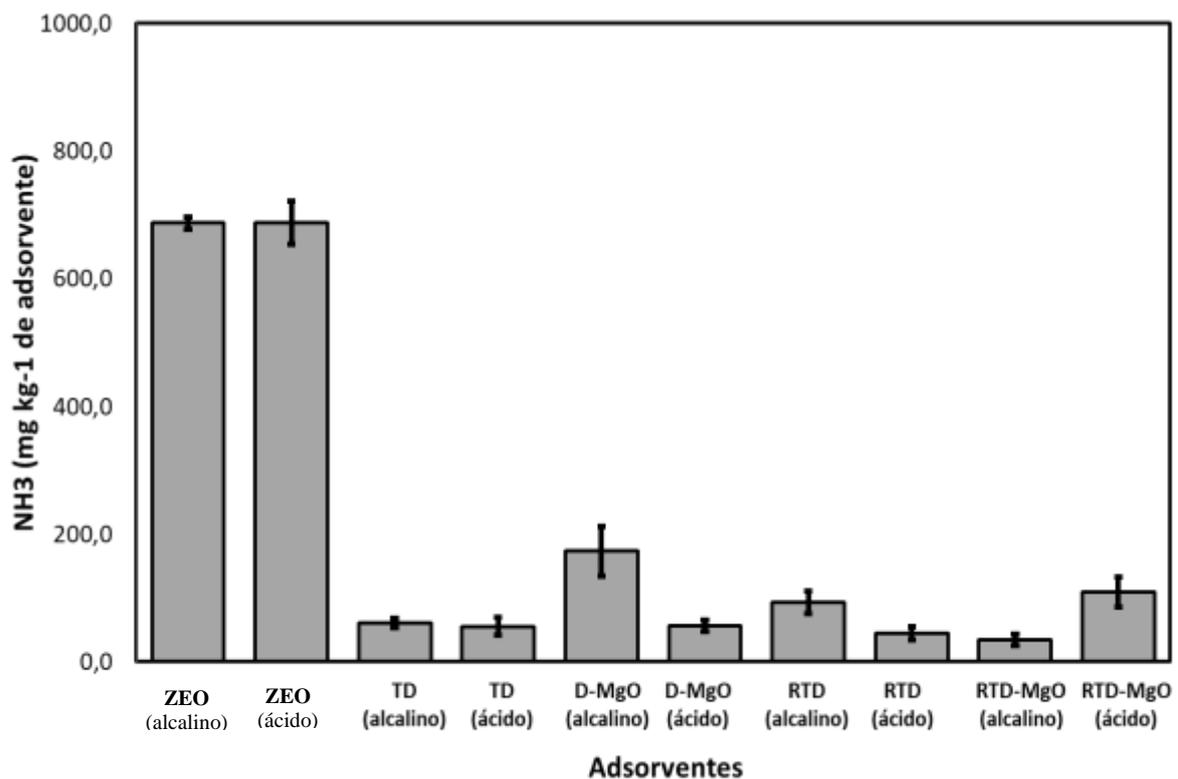
Segundo Jing et al (2019) uma vias de remoção do  $\text{NH}_4^+$  da solução pelo D-MgO é por fixação de nitrogênio e precipitação de estruvita. Acredita-se pelo ocorreu o mesmo com RTD-MgO. Durante o processo de calcinação ocorre a remoção de compostos voláteis e a oxidação da matéria orgânica, melhoramento da condutividade elétrica, decomposição térmica e a remoção das impurezas. A partir dos resultados apresentados, pode se definir que, se tratando de um resíduo sem valor agregado, proveniente de processamento de fábricas de cerveja, a produção de RTD-MgO agrega valor ao resíduo para o uso como adsorvente de nitrogênio amoniacal, com menor custo, em comparação com a zeólitas.

- Segundo estudo:

A zeólita cubana (utilizada neste estudo como ponto de controle) demonstrou capacidade de adsorção tanto em pH alcalino quanto em pH ácido, tendo uma capacidade de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  superior aos demais adsorventes testados. Para este estudo a zeólita cubana demonstrou, estatisticamente, pouca variação para adsorção em diferentes pH (Figura 17).

Contudo, os adsorventes D-MgO e RTD-MgO, não apresentaram capacidade de adsorção em meio alcalino e ácido em comparação com a zeólita.

Uma hipótese para este resultado pode ser observada nos estudos de Jing et al, 2019 e Xia et al 2016, em que os autores avaliaram que o D-MgO a capacidade de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  na presença de fosfato disponível na solução. Então, as rotas de imobilização possíveis do nitrogênio podem ser por precipitação de estruvita ou adsorção de fosfato e nitrogênio amoniacal. Para TD, RTD, D-MgO e RTD-MgO não houve diferença significativa nos resultados obtidos.



**Figura 17.** Quantidade de nitrogênio amoniacal adsorvido em meio aquoso

#### 4.3 Fatores de Controle da Compostagem

Para a compostagem, os valores obtidos para as variáveis respostas estudadas: área da curva de temperatura ( $y_1$ ), variação de pH (pH final de cada mistura menos o pH inicial -  $y_2$ ); perda de massa seca (porcentagem da variação entre a massa seca inicial da mistura menos massa seca final -  $y_3$ ); e perdas de nitrogênio por volatilização de  $\text{NH}_3$ , ( $\text{NH}_3$  volatilizado/nitrogênio inicial -  $y_4$ ) são demonstradas na Tabela 8.

**Tabela 8.** Delineamento experimental para a compostagem e as respostas obtidas

Trat.	RTD-MgO	Amido de milho	Área da curva de temperatura	Variação do pH (f-i)	Perda de MS (%)	Perda de N por Volatilização de NH <sub>3</sub>
	(X <sub>1</sub> )	(X <sub>2</sub> )	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
A	1 (-1)	0 (-1)	607,20	1,90	88,30%	78,06%
B	4 (+1)	0 (-1)	687,70	-0,93	68,70%	55,99%
C	1 (-1)	44(+1)	887,00	2,10	76,30%	42,12%
D	4 (+1)	44 (+1)	786,20	0,02	43,50%	47,86%
E	1 (-1)	22(0)	679,30	1,74	87,90%	33,81%
F	4 (+1)	22 (0)	689,40	-0,51	69,60%	37,32%
G	2,5 (0)	0 (-1)	779,10	1,23	51,70%	59,46%
H	2,5 (0)	44 (+1)	653,00	1,48	79,30%	27,76%
I	2,5 (0)	22 (0)	775,40	0,80	55,90%	49,97%
J	2,5 (0)	22 (0)	814,70	0,76	37,80%	54,93%
K	2,5 (0)	22 (0)	741,90	0,98	29,10%	45,28%

Legenda: X<sub>1</sub> = RTD-MgO, X<sub>2</sub>= concentração de amido (%); Y<sub>1</sub> = área da curva de temperatura; Y<sub>2</sub> variação do pH; Y<sub>3</sub>= perda de massa seca; Y<sub>4</sub>= NH<sub>3</sub> volatilizado.

#### 4.3.1 Área da Curva de Temperatura - y<sub>1</sub>

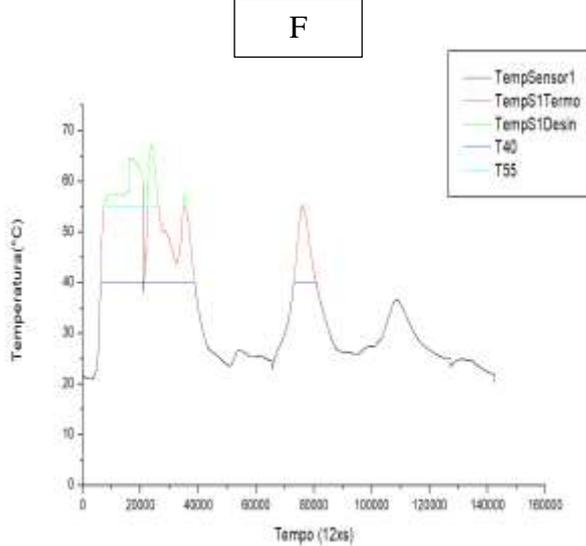
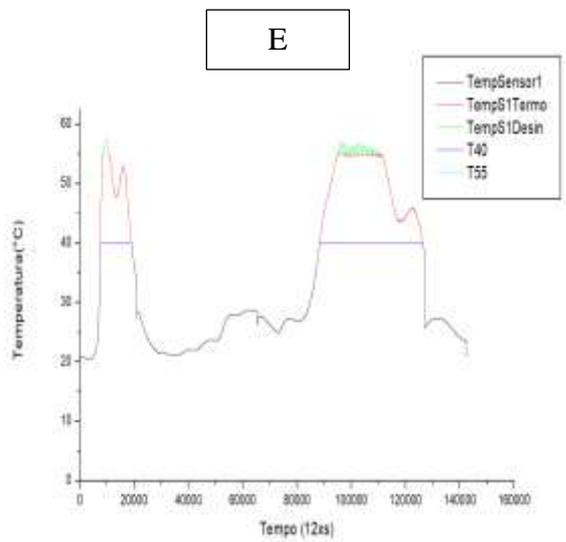
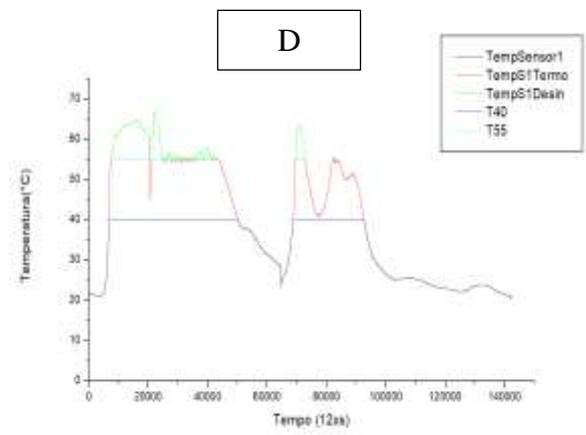
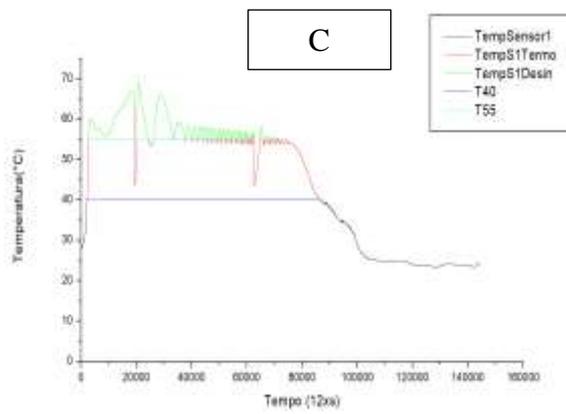
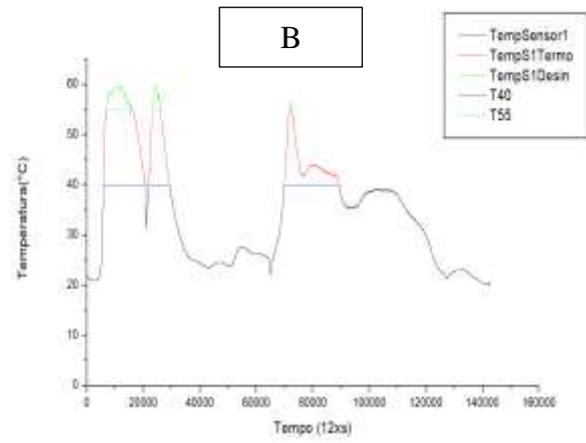
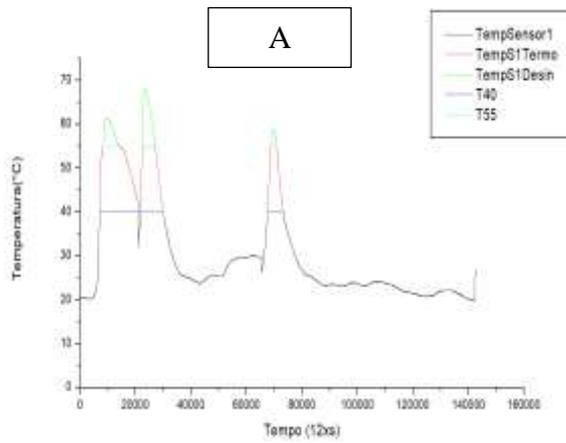
Os tratamentos demonstraram capacidade de geração e manutenção de calor nas condições experimentais utilizadas. Todos os ensaios atingiram as faixas de temperatura termófila (T 40 -55°C). Observou-se ainda, que a capacidade de geração e manutenção do calor foi suficiente para que todos os ensaios atingissem, também, as temperaturas de sanitização/desinfecção (T > 55°C), inclusive os tratamentos que não receberam o amido de milho (Figura x). Acredita-se que as características físicas e químicas do bagaço de malte influenciaram na conservação do calor.

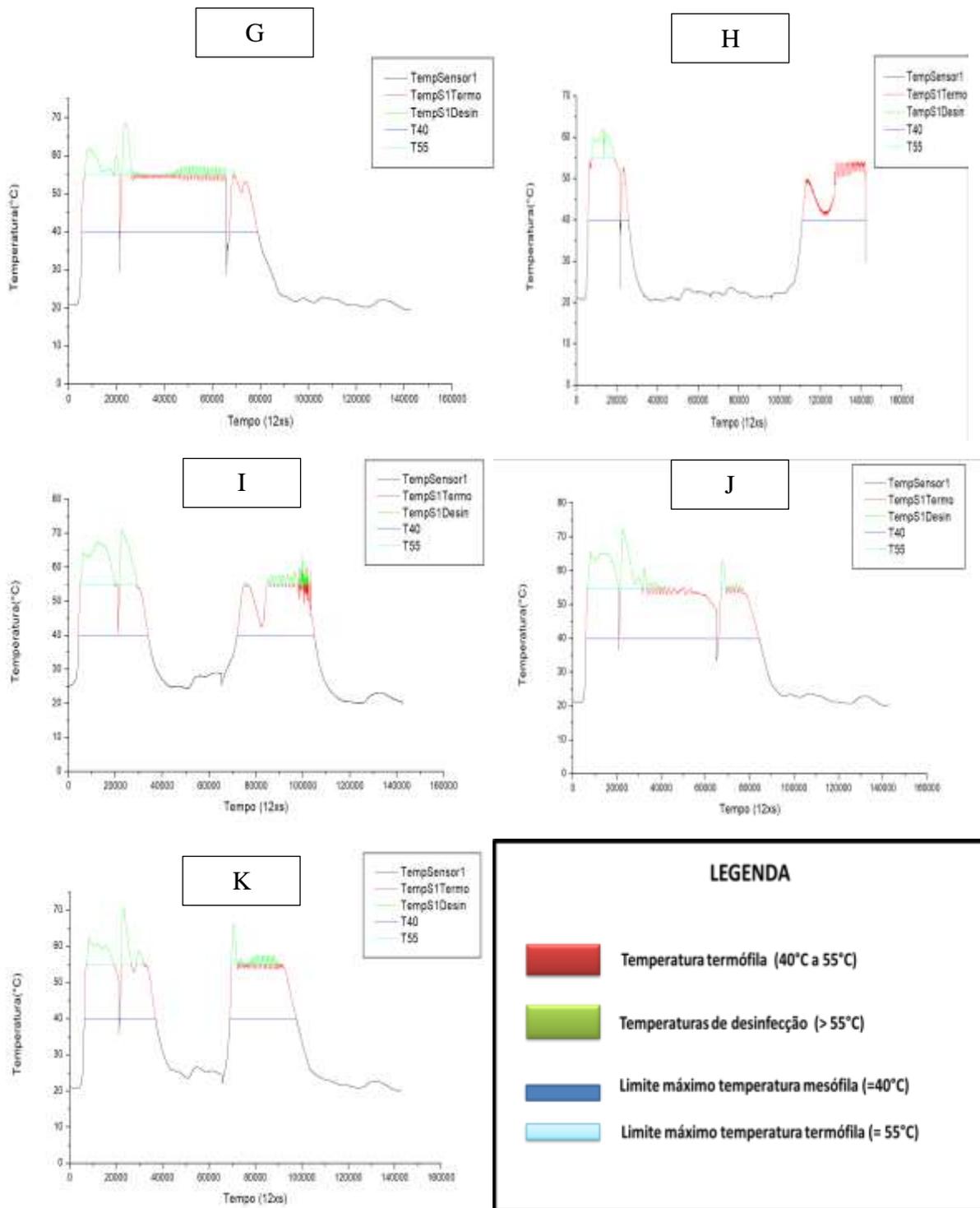
Os fatores estudados (x<sub>1</sub> e x<sub>2</sub>) não influenciaram significativamente a curva de temperatura (p= 0,05) nas condições analisadas. A análise de regressão (Equação 7) confirma que não houve significância linear, quadrática e de interação entre os fatores (p= 5%) , com R<sup>2</sup> = 34,70% (Tabela 9).

**Tabela 9.** Coeficiente de regressão para a resposta Área da curva de temperatura.

Nome	Coeficiente	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	25,70	7,06	3,64	0,0149
x <sub>1</sub>	-0,23	5,61	-0,04	0,9685
x <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-8,50	8,64	-0,98	0,3704
x <sub>2</sub>	4,95	5,61	0,88	0,4183
x <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-5,55	8,64	-0,64	0,5490
x <sub>1</sub> · x <sub>2</sub>	-1,17	6,88	-0,17	0,8710

$$Y_1 = 25,70 - 0,23 x_1 - 8,50 x_1^2 + 4,95 x_2 - 5,55 x_2^2 - 1,17 x_1 x_2 \quad (\text{Equação 7})$$





**Figura 18.** Curvas de Temperatura dos 11 ensaios obtidas durante o processo de compostagem em reatores de bancada. A:(1% D-MgO; 0% amido de milho), B:(4% D-MgO ; 0% amido de milho), C:(1% D-MgO; 44% amido de milho), D:(4% D-MgO ; 44% ), E:(1% D-MgO; 22% amido de milho ), F (4%D-MgO; 22% amido de milho), G:(2,5% D-MgO; 0% amido de milho), H:(2,5% D-MgO;44% amido de milho), I:(2,5% D-MgO; 22% amido de milho); J: (2,5% D-MgO; 22% amido de milho), L:(2,5% D-MgO; 22% amido de milho).

**Tabela 10. Representação gráfica da área das curvas de temperatura**

Trat.	RTD-MgO (x <sub>1</sub> ) (%)	Amido de milho (x <sub>2</sub> ) (%)	Área total (°C.d)	Área Termófila (°C.d)	Área desinfecção (°C.d)
A	1	0	607,20	54,10	9,30
B	4	0	687,70	54,40	5,20
C	1	44	887,00	189,70	30,20
D	4	44	786,20	134,80	21,40
E	1	22	679,30	72,80	1,70
F	4	22	689,40	76,50	13,20
G	2,5	0	779,10	153,80	14,10
H	2,5	44	653,00	79,10	6,70
I	2,5	22	775,40	141,90	30,60
J	2,5	22	814,70	173,10	58,00
K	2,5	22	741,90	127,30	17,40

(°C.d = Graus Celsius vezes dia) A:(1% D-MgO; 0% amido de milho), B:(4% D-MgO ; 0% amido de milho), C:(1% D-MgO; 44% amido de milho), D:(4% D-MgO ; 44% ), E:(1% D-MgO; 22% amido de milho ), F (4%D-MgO; 22% amido de milho), G:(2,5% D-MgO; 0% amido de milho), H:(2,5% D-MgO;44% amido de milho), I:(2,5% D-MgO; 22% amido de milho); J: (2,5% D-MgO; 22% amido de milho), L:(2,5% D-MgO; 22% amido de milho).

A geração de calor e manutenção do calor são fatores críticos no processo e controle da compostagem. A geração do calor na massa é resultado principalmente da atividade microbológica, contudo a manutenção do calor e aumento da temperatura também depende de fatores externos como a conformação das leiras, mistura e matriz orgânica, bem como de outros fatores de controle da compostagem como a aeração e umidade. A obtenção e manutenção do calor na compostagem garantem a eliminação de patógenos e inativa sementes de plantas (JIANG et al.,2007).

As médias obtidas nos ensaios para área total de 736,50 °C.d, área termófila 114,40°C.d e área de sanitização/desinfecção 18°C.d demonstram que o bagaço de malte tem potencial para a geração e manutenção de calor e pode ser utilizado como substrato para a compostagem.

### 4.3.2 Variação do pH – $y_2$

Para a variação do pH, observou-se que houve correlação entre os resultados obtidos e os aditivos avaliados, tabela 11 e tabela 12.

**Tabela 11.** Variação do pH

Trat	RTD-MgO (%)	AMIDO DE MILHO (%)	pH inicial	pH final	Variação do pH (f-i)
A	1	0	6,38	8,28	1,9
B	4	0	8,17	7,24	-0,93
C	1	44	6,3	8,4	2,1
D	4	44	8,22	8,24	0,02
E	1	22	7,06	8,8	1,74
F	4	22	8,37	7,86	-0,51
G	2,5	0	7,07	8,3	1,23
H	2,5	44	7,3	8,78	1,48
I	2,5	22	7,34	8,18	0,84
J	2,5	22	7,33	8,09	0,76
K	2,5	22	7,23	8,21	0,98

Legenda: A:(1% D-MgO; 0% amido de milho), B:(4% D-MgO ; 0% amido de milho), C:(1% D-MgO; 44% amido de milho), D:(4% D-MgO ; 44% ), E:(1% D-MgO; 22% amido de milho ), F (4%D-MgO; 22%amido de milho), G:(2,5% D-MgO; 0% amido de milho), H:(2,5% D-MgO;44% amido de milho), I:(2,5% D-MgO; 22% amido de milho); J: (2,5% D-MgO; 22% amido de milho), L:(2,5% D-MgO; 22% amido de milho).

**Tabela 12.** Análise de variância ANOVA para a resposta variação de pH

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F <sub>calc</sub>	p-valor
Regressão	9,6	5	1,9	62,0	0,00017
Resíduos	0,2	5	0,0		
Falta de Ajuste	0,1	3	0,0	3,1	0,025456
Erro Puro	0,0	2	0,0		
Total	9,7	10			

( $x_1$ = RD-MgO e  $x_2$  = amido de milho)

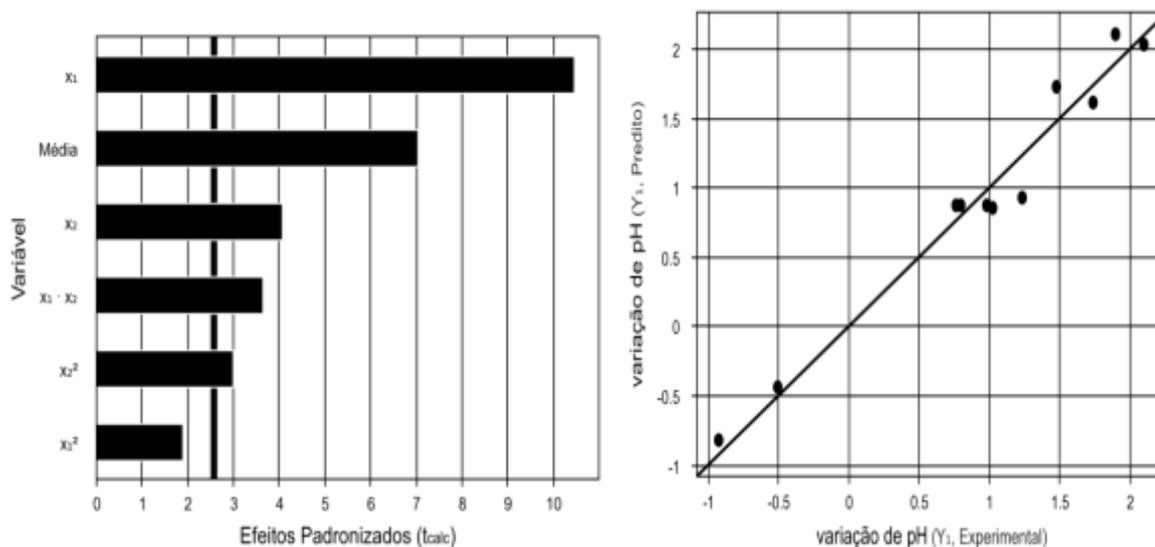
A variação no pH durante a compostagem foi dependente do efeito do RTD-MgO na elevação do pH<sub>inicial</sub>.

**Tabela 13.** Coeficiente de regressão para a resposta Variação de pH

Fatores	Coeficiente de variação	Erro padrão	t calculado	p-valor
Média	0,92	0,09	10,21	0,0002
X <sub>1</sub>	-1,19	0,07	-16,63	0,0000
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-0,42	0,11	-3,77	0,0130
X <sub>2</sub>	0,23	0,07	3,25	0,0226
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,32	0,11	2,93	0,0326
X <sub>1</sub> · X <sub>2</sub>	0,19	0,09	2,13	0,0860

O coeficiente de regressão para os efeitos foram obtidos na equação (8). Observa-se que o RTD-MgO foi altamente significativo na variação do pH a R<sup>2</sup> = 98,41%. (Figura 19).

$$Y_2 = 0,92 - 1,19x_1 - 0,42x_1^2 + 0,23x_2 + 0,32x_2^2 + 0,19 x_1x_2 \quad (\text{Equação 8})$$



**Figura 19.** Gráfico dos Efeitos padronizados da variação do pH ( $t_{var} > t_{calc}$ ;  $p= 5\%$ ). e Gráfico dos efeitos preditos e experimental para a variação de pH.

Os ensaios que obtiveram os menores variações de pH foram os tratamentos B, D e F, estes tratamentos têm a mesma proporção de RD-MgO (4%) e as concentrações de amido de milho 0%, 22% e 44%. Para a dosagem de 44% de amido de milho e 4% de RD-MgO o pH final foi 8,4. É possível que o amido de milho tenha influenciado o pH final dos tratamentos com 4% de adsorvente RD-MgO. Segundo os resultados obtidos o amido foi significativo nos efeitos linear, quadráticos e de interação, emomenor escala.

As dosagens crescentes de RTD-MgO ( $x_1$ ) influenciaram no pH<sub>inicial</sub> (ANEXO A) do composto e conseqüentemente a variação final obtida após a compostagem. A variação do final do pH foi influenciada também pelo  $x_2$  (amido de milho). Isso se explica pela degradação dos compostos orgânicos tais como proteínas e aminoácidos que resultaram na formação de  $NH_4^+$ . A água ( $H_2O$ ) reage com o amônio ( $NH_4^+$ ) e com íons de hidroxila ( $-OH$ )

levando ao aumento do pH. Contudo não há estudos na literatura para comparação dos efeitos do RTD-MgO na variação do pH.

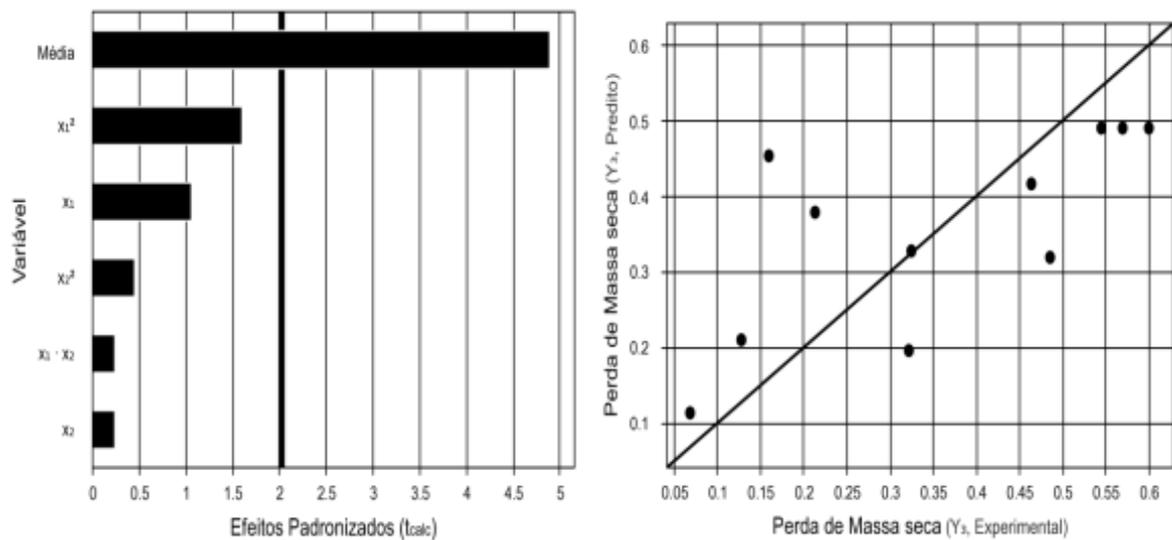
### 4.3.3 Perda de Massa Seca- y3

As perdas de massa seca ficaram entre 6,8% a 56,9% da massa seca inicial (Tabela 14). Contudo os efeitos não foram significantes  $p=0,10$ , (Figura 20)

**Tabela 14.** Dinâmica das perdas de carbono e nitrogênio na compostagem.

Perda de Massa seca											
Trat.	Massa seca inicial			Massa seca dia 9				Massa seca final			
	MF (g)	Umid. (%)	MS (g)	MF (g)	Umid. (%)	MS (%)	%	MF	Umid. (%)	MS (g)	% perda MS total
A	1608,4	51,25%	579,02	1239,8	54,86%	559,62	3,35%	1177,3	54,17%	539,58	6,80%
B	1547,2	56,32%	556,99	1081	58,10%	452,89	18,69%	878,7	57,17%	376,36	32,40%
C	1759	57,27%	641,3	1159,8	51,75%	559,6	12,74%	1029,8	57,70%	435,61	32,10%
D	1948	57,49%	701,28	1205,2	54,40%	549,57	21,63%	1007,8	64,24%	360,38	48,60%
E	1761,1	57,45%	634	1500,5	60,86%	587,29	7,37%	1316,7	58,00%	553,01	12,80%
F	1736,3	59,30%	625,07	1159,1	61,40%	447,43	28,42%	1075,1	54,23%	492,06	21,30%
G	1518,5	54,11%	546,66	742,9	55,12%	333,42	39,01%	667,7	56,02%	293,65	46,30%
H	1860,2	53,69%	669,67	1532	58,80%	631,21	5,74%	1366,4	58,80%	562,96	15,90%
I	1776,3	56,93%	639,47	1332,8	64,45%	473,8	25,91%	1238,9	65,49%	427,51	33,10%
J	1748,8	56,70%	629,57	860,9	57,98%	361,76	42,54%	699,6	59,07%	286,35	54,50%
K	1717,8	56,93%	618,41	1123,9	58,02%	471,8	23,71%	667,6	60,07%	266,57	56,90%

Legenda: Umid- umidade, MF Massa Fresca, MS- Massa seca. Tratamentos A:(1% D-MgO; 0% amido de milho), B:(4% D-MgO ; 0% amido de milho), C:(1% D-MgO; 44% amido de milho), D:(4% D-MgO ; 44% ), E:(1% D-MgO; 22% amido de milho ), F (4% D-MgO; 22% amido de milho), G:(2,5% D-MgO; 0% amido de milho), H:(2,5% D-MgO;44% amido de milho), I:(2,5% D-MgO; 22% amido de milho); J: (2,5% D-MgO; 22% amido de milho), L:(2,5% D-MgO; 22% amido de milho).



**Figura 20.** Gráfico dos efeitos padronizados e valores preditos e experimentais para perda de massa seca

Para a regressão dos efeitos padronizados para a perda de massa seca (ANEXO A), observou-se que o coeficiente de regressão não foi significativo para tratamentos (Equação 9).

$$Y_3 = 0,49 + 0,08 x_1 - 0,20 x_1^2 + 0,02 x_2 - 0,06 x_2^2 - 0,02 x_1 x_2 \quad (9)$$

Apesar do amido de milho ser fonte de carbono lábil para as bactérias heterotróficas e aumentar a competitividade por alimento na massa compostada, os resultados de ANOVA e regressão não apresentaram correlação com os tratamentos. Era esperado que os tratamentos que com maior fonte de carbono lábil influenciassem diretamente na perda de massa seca.

Houve perda de massa seca para todos os ensaios durante o processo de compostagem. A redução de massa seca durante a compostagem é esperada. Os resultados obtidos foram diferentes dos descritos na literatura. O consumo de substâncias facilmente biodegradáveis pela microbiota é o principal agente de redução RAJ & ANTIL (2011). relatam que perdas superiores a 42% podem ser utilizadas como um indicador de maturidade do composto. JURADO et al. (2014) e JOURAIPHY et al. (2005) também reiteram que a temperatura afeta diretamente na taxa de degradação matéria orgânica.

Os resultados obtidos foram importantes para analisar o comportamento do bagaço de malte durante a compostagem. Acredita-se que os resultados expressos para perda de massa sejam influenciados para característica do substrato. Os reaquescimentos que ocorreram nos tratamentos demonstram que ainda havia fonte de nutrientes para a microbiota.

#### 4.3.4 Perda de N por Volatilização de Amônia – $y_4$

Os tratamentos que tiveram as maiores perdas do nitrogênio via volatilização de  $\text{NH}_3$  foram aqueles que não tiveram adição de amido de milho (Tabela 15)

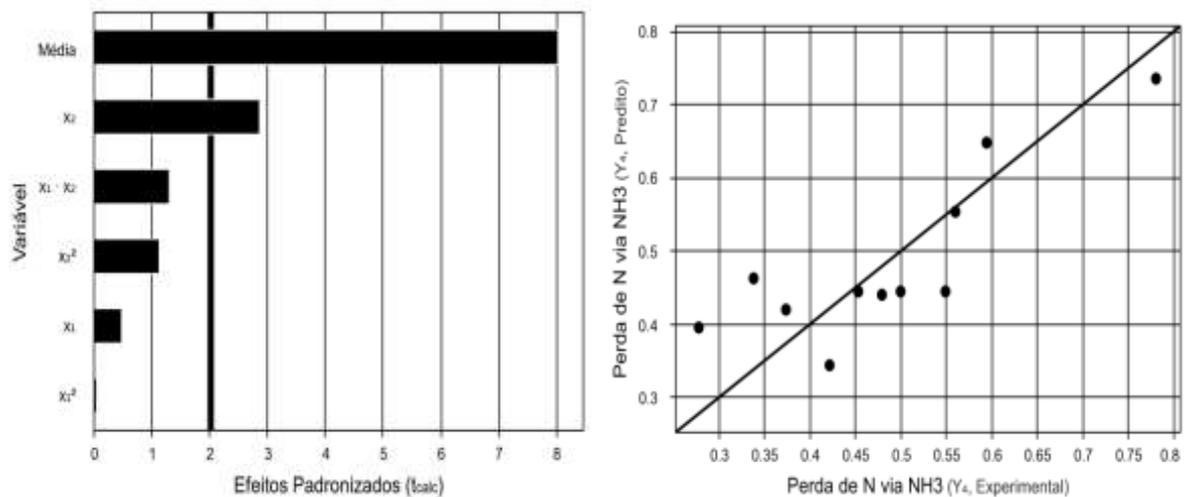
**Tabela 15.** Perdas de N por volatilização de  $\text{NH}_3$

Trat.	RTD- MgO	Amido de milho	Massa seca	Nitrogênio total	N-inicial	N perdido via $\text{NH}_3$	Percentual das perdas
	x1	x2	(g)	(%)	(g)	(g)	
A	1	0	579,02	4,18	24,20	20,61	85,15%
B	4	0	556,99	3,65	20,33	14,33	70,50%
C	1	44	641,30	3,38	21,68	8,51	39,25%
D	4	44	701,28	3,86	27,07	10,77	39,78%
E	1	22	634,00	3,49	22,13	8,08	36,52%
F	4	22	625,07	3,23	20,19	8,55	42,33%
G	2,5	0	546,66	4,34	23,73	14,81	62,41%
H	2,5	44	669,67	3,4	22,77	5,94	26,09%
I	2,5	22	639,47	3,49	22,32	12,09	54,19%
J	2,5	22	629,57	3,36	21,15	13,07	61,80%
K	2,5	22	618,41	3,23	19,97	10,50	52,59%

O Amido de milho teve a maior influencia nos resultados obtidos ( $p= 0,05$ ;  $R^2 = 69,74\%$ ). Contudo apesar do baixo valor do  $R^2$  o ajuste foi significativo já que o erro puro tendeu a zero (Tabela 16) (Figura 21).

**Tabela 16.** Regressão e coeficientes para a resposta perda de Amônia  $y_4$ .

Nome	Coefficiente	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	0,44	0,06	8,04	0,0005
X <sub>1</sub>	-0,02	0,04	-0,49	0,6475
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,00	0,07	-0,05	0,9618
X <sub>2</sub>	-0,13	0,04	-2,87	0,0349
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,08	0,07	1,14	0,3065
X <sub>1</sub> · X <sub>2</sub>	0,07	0,05	1,29	0,2531



**Figura 21.** Gráfico dos efeitos e correlação para perda de nitrogênio via volatilização de  $\text{NH}_3$

O ajuste no coeficiente de regressão eliminando os fatores não significativos (Tabela 17) demonstra que as dosagens de amido de milho contribuíram com a regressão de forma linear e quadrática e representam  $R^2$  58,18% dos efeitos ( $p=0,05$ ) (Equação 10).

$$Y_4 = 0,44 - 0,13 x_2 + 0,08 x_2^2 \quad (\text{Equação 10})$$

**Tabela 17.** Regressão ajustada para a resposta  $y_4$ .

Nome	Coefficiente	Erro Padrão	t calculado	p-valor
Média	0,44	0,06	8,04	0,0005
$x_2$	-0,13	0,04	-2,87	0,0349
$x_2^2$	0,08	0,06	1,26	0,2444

**Tabela 18.** ANOVA para os efeitos das perdas de N via volatilização de  $\text{NH}_3$

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	$F_{\text{calc}}$	p-valor
Regressão	0,1	2	0,1	5,6	0,03055
Resíduos	0,1	8	0,0		
Falta de Ajuste	0,1	6	0,0	5,4	0,05450
Erro Puro	0,0	2	0,0		
Total	0,2	10			

A partir dos resultados apresentados é possível inferir que as perdas de nitrogênio foram mitigadas pela maior proporção de carbono lábil, na forma de amido de milho. Os ensaios sem adição de amido de milho perderam em média 72,7% do nitrogênio disponível, enquanto as dosagens de 240g tiveram perdas de 35,5%. O ajuste do coeficiente de regressão da variável resposta de perdas de  $\text{NH}_3$  confirma que 58,18% do efeito na redução das perdas de nitrogênio foi pela concentração de amido de milho. Na maior dosagem de amido de milho aplicada (31%, 240g/g base seca) obteve-se a maior relação C/N inicial 15:1.

A literatura reforça que valores de relação C/N entre 30:1 e 33:1 influenciam diretamente na redução das perdas de nitrogênio via emissão de  $\text{NH}_3$  (LIANG et al., 2006; INÁCIO & MILLER, 2009; ZHANG et al., 2016).

EKINCI et al. (2000) relataram reduções mais expressivas da perda de  $\text{NH}_3$  quando carbono/nitrogênio > 30, mostrando perda de  $\text{NH}_3$  e C:N correlacionadas inversamente, usando compostagem de resíduos de frangos e resíduos de fábricas de papel. Contudo o efeito da relação C/N na mitigação das perdas de nitrogênio depende da labilidade do carbono. O bagaço de malte tem o carbono presente na sua forma mais estável como hemicelulose e lignina, acredita-se que a fonte de carbono lábil adicionada nos tratamentos proporcionou maior competição das bactérias heterotróficas e maior imobilização do nitrogênio principalmente na forma de aminoácidos.

Esperava-se que o adsorvente RTD-MgO fosse capaz de adsorver a amônia durante o processo de compostagem, contudo os resultados obtidos demonstram que não houve efeito significativo do RTD-MgO nas variáveis repostas estudadas (Perda de Massa, Perda de nitrogênio por volatilização de  $\text{NH}_3$  e Curva de temperatura). Uma hipótese para esses resultados pode ser a falta de dosagem de fonte de fósforo mais solúvel às misturas iniciais (a pesar do bagaço de malte possuir teor de fósforo em sua composição). Como se observou no estudo de adsorção, o RTD-MgO não adsorveu  $\text{NH}_4^+$  na ausência de fonte de fósforo solúvel.

Outra hipótese para o adsorvente RTD-MgO não ter apresentado capacidade significativa de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  na compostagem é a baixa dosagem aplicada (máxima de 4%). Outros adsorventes como biochar e zeólitas foram dosados em faixas maiores (ex. 15%) em outros estudos na literatura (BERNAL et al., 1993; WANG et al., 2016).

Porém, como demonstrado nesta pesquisa, as dosagens de RTD-MgO foram significativas no aumento de  $\text{pH}_{\text{inicial}}$ . Assim dosagens maiores que 4% de RTD-MgO poderiam elevar o  $\text{pH} > 9$  inibindo a atividade microbológica e retardando o aquecimento e degradação da Matéria orgânica a ser compostada.

## 5 CONCLUSÕES

O resíduo de terra de diatomáceas proveniente de processo de filtração de cerveja apresenta capacidade de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  pouco significativa. A produção do adsorvente de resíduo de terra de diatomáceas mesoporosa de óxido de magnésio (RTD-MgO) desenvolvido neste estudo, elevou em 50% o potencial de adsorção de  $\text{NH}_4^+$  do resíduo, principalmente em meio aquoso, na presença de fósforo solúvel, onde o RTD-MgO adsorveu 31,8% do amônio disponível, representando 59% da capacidade de adsorção da zeólita Cubana.

As perdas de nitrogênio foram mitigadas durante a compostagem pela maior proporção de carbono lábil, na forma de amido de milho. As reduções foram de até 42% do  $\text{NH}_3$  volatilizado em comparação com os tratamentos que não receberam adição de amido de milho.

Não houve efeito significativo do RTD-MgO, na redução das perdas de nitrogênio via volatilização de  $\text{NH}_3$ , possivelmente pela falta de fonte de fósforo solúvel nos substratos, como se observou no teste de adsorção quando RTD-MgO não adsorveu  $\text{NH}_4^+$  na ausência de fonte de fósforo solúvel. Isso indica que o principal mecanismo de adsorção via formação de estruvita não ocorreu por falta de fósforo disponível.

Para os parâmetros da compostagem, o bagaço de malte apresentou capacidade de geração de calor, mesmo nas misturas que não receberam amido de milho. A geração de calor e manutenção do calor, não foram influenciados pelos efeitos dos aditivos testados. Assim, o

comportamento das áreas das curvas de temperatura foram ditados pelas características intrínsecas do bagaço de malte.

A degradação do bagaço de malte demonstrou grande potencial de aquecimento, atingindo as temperaturas termófilas já no segundo dia de compostagem, tempo inferior a 24 horas, e conservando a temperatura acima de 40°C em média por 13 dias e acima de 55°C por 6 dias, com temperatura máxima de 69,5°C

## **6 RECOMENDAÇÕES PARA ESTUDOS FUTUROS**

Determinar se a adsorção de  $\text{NH}_4^+$  em meio aquoso pela RD-MgO ocorre por formação de estruvita aplicando a difração de raios-X.

Avaliar fontes alternativas de carbono lábil, como resíduos de processamento de mandioca e batata.

Reavaliar o efeito do RTD-MgO realizando um novo experimento fatorial com doses de RTD-MgO e doses de uma fonte de fosfato solúvel.

## BIBLIOGRAFIA

AMERICAN SOCIETY OF BREWING CHEMISTS. METHODS OF ANALYSIS, 7th ed. The Society, St. Paul, MN, 1976.

ADENIRAN, H.A. ABIOSO, S.H. OGUNSUA, A.O. Production of Fungal amylase and Amyloglucosidase on Some Nigerian Agricultural Residues. *Food Bioprocess Technol.* 3(5): 693-698, 2008.

ARNOLD, JOHN P. Origin and History of Beer and Brewing: From Prehistoric Times to the Beginning of Brewing Science and Technology. Cleveland, Ohio: Reprint Edition by Beer Books., 2005

ATKINSON, C.F., JONES, D.D., GAUTHIER, J.J., 1996a. "Biodegradabilities and microbial activities during composting of poultry litter". *Poultry Science* 75 (5), 608–617. 1996

ATKINSON, C.F., JONES, D.D., GAUTHIER, J.J., 1996b. "Biodegradabilities and microbial activities during composting of oxidation ditch sludge". *Compost Science & Utilisation* 4 (1), 84–96. 1996b

ATKINSON, C.F., JONES, D.D., GAUTHIER, J.J., 1996c. "Biodegradabilities and microbial activities during composting of municipal solid waste in bench scale reactors." *Compost Science & Utilisation* 4 (4), 14–23 1996c

BAIMEL, SH, SMITH TR, REES RH, COOTE N, SULPIZIO TE. Filtration with diatomite. *Brauwelt International* 2004;22:54e5., 2002

BAUGÉ, S.M., LAVKULICH, L.M., WILSON, J.E., SCHREIER, H.E. Comparison of surface properties of synthetic and soil struvite. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 94, p. 169-176, 2014.

BERGLUND L, NOËL M, AITOMÄKI Y, ÖMAN T, OKSMAN K. Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics. *Industrial Crops and Products*. 2016;

BERNAL, M.P, LOPEZ-REAL, J.M., SCOTT, K.M. Application of natural zeolites for the reduction of ammonia emissions during the composting of organic wastes in a laboratory composting simulator. *Bioresource Technology*. V. 102.2, p.1447-1454. 2011.

BUDRONI M., ZARA G., CIANI M. COMITINI F. *Saccharomyces* and Non-*Saccharomyces* Starter Yeasts Submitted: November 17th 2016 Reviewed: March 27th 2017 Published: July 19th 2017

CASTRO, S.R., CRUTCHIK, D., GARRIDO, J.M., LANGE, L.C. Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leito fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 20, p. 259-268, 2015.

CHALK, P.M., MAGALHÃES, A.M.T., INÁCIO, C.T. Towards an understanding of the dynamics of compost N in the soilplant-atmosphere system using <sup>15</sup>N tracer. *Plant Soil*, v. 362, p. 373-388, 2013.

CHAN, M.T., SELVAM, A., WONG, J.W.C. Reducing nitrogen loss and salinity during 'struvite' food waste composting by zeolite amendment. *Bioresource Technology*, v. 200, p. 838-844, 2016

COOK, B.D., BLOOM, P.R., HALBACH, T.R., 1997. "Fate of a polyacrylate polymer during composting of simulated municipal solid waste". *Journal of Environmental Quality* 26 (3), 618-625. 1997

CERVBRASIL. Anuário da cerveja no Brasil, 2016. Disponível em: [http://www.cervbrasil.org.br/novo\\_site/anuarios/CervBrasil-anuario2016\\_WEB.pdf](http://www.cervbrasil.org.br/novo_site/anuarios/CervBrasil-anuario2016_WEB.pdf). Acesso em 15 de set. 2019.

CRONJE, A., TURNER, C., WILLIAMS, A., BARKER, A., GUY, S., 2003. "Composting under controlled conditions". *Environmental Technology* 24 (10), 1221-1234. 2003

DIAS, B.O., SILVA, C.A., HIGASHIKAWA, F.S., ROIG, A., SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: Effect on organic matter degradation and humification. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1239-1246. 2010

EDIZ, NEZAHAT & BENTLI, İSMAIL & TATAR, ILKNUR. Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *International Journal of Mineral Processing*. 94. 129-134. 10.1016/j.minpro.2010.02.004, 2010.

EPSTEIN, E; *The Science of composting*. Lancaster. Technomic publishing, 1997

FAO. 1980. A manual of rural composting. FAO/UNDP Regional Project RAS/75/004 Field Document No. 15. Rome. 1980

FAO. 2002. Biofertilizer production plant, Myanmar (FAO/UNDP Project), by H. Hiraoka. Back to Office Report. Bangkok, FAO-RAP.2002

FARCAS AC, SOCACI SA, TOFANA M, DULF FV, MUDURA E, DIACONEASA Z. Volatile profile, fatty acids composition and total phenolic content of brewers' spent grain by-product with potential use in the development of new functional foods. *Journal of Cereal Science*. 2015

FILLAUDEAU, LUC & BLANPAIN-AVET, PASCAL & DAUFIN, GEORGES. (2006). Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production*. 2006

FISCHER, W. Reprocessing or disposal of kieselguhr sludge? *Brauwelt International*; (1) : pag. 60 ed5. 1992

BEFFA T., BLANC M., MARILLEY L., LOTT FISCHER J., LYON P.-F., ARAGNO M. Taxonomic and metabolic microbial diversity during composting. In "The Science of

Composting ” (Eds : de Bertoldi, M., Sequi, P., Lemmes, B., Papi, T.). Blackies Academic and Professional, Glasgow, Scotland, vol. 1:149-161., 1995.

FONT, A. et al. Use of residual diatomaceous earth as a silica source in geopolymer production. *Materials Letters*. Amsterdam: Elsevier Science Bv, v. 223, p. 10-13, 2018

FUKUMOTO, Y, SUZUKI, K., KURODA, K., WAKI, M., YASUDA, T. Effects of struvite formation and nitrification promotion on nitrogenous emissions such as NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O and NO during swine manure composting. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 1468-1474, 2011.

GE, S., WANG, S., YANG, X., QIU, S., LI, B., PENG, Y. Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: a review. *Chemosphere* 140, 85–98, 2015.

GU, WENJIE , ZHANG, F., XU, P., TANG, S., XIE, K., HUANG, X., & HUANG, Q. Effects of sulphur and *Thiobacillus thioparus* on cow manure aerobic composting. *Bioresource technology*, v. 102, n. 11, p. 6529-6535, 2011.

GUARDIA, A. D., PETIOT, C., ROGEAU, D., DRUILHE, C. Influence of aeration rate on nitrogen dynamics during composting. *Waste Management*, v. 28, n. 3, p. 575-587, 2008.

GUARDIA, A., MALLARD, P., TEGLIA, C., MARIN, A., Le PAPE, C., LAUNAY, M., BENOIST, J.C., PETIOT, C. Comparison of five organic wastes regarding their behavior during composting: Part 2, nitrogen dynamic. *Waste Management*, v. 30, p. 415-425, 2010.

HASSOUNA, M., ESPAGNOL, S., ROBIN, P., PAILLAT, J-M., LEVASSEUR, P., Li, Y. Monitoring NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Emissions During Pig Solid Manure Storage – Effect of Turning. *Compost Science & Utilization*, v. 16, p. 267-274, 2008.

HOUGH, JAMES SHANKS *The Biotechnology of Malting and Brewing – hops and wort bowling*, pag. 79: Cambridge University Press. England, 2001.

HUANG, H., XIAO, D., ZHANG, Q., DING, L. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources. *J Environ Manag*, v. 145, p.191–198, 2014.

HUANG, J., WANG, C., JIH, C., 2000. “Empirical model and kinetic behavior of thermophilic composting of vegetable waste.” *Journal of Environmental Engineering* ASCE 126 (11), 1019–1025., 2000.

HUANG, D., ZENG, G. FENG, C., HU, S., LAI, C., ZHAO, M., SU, F., TANG, L., LIU, HL., Chances of microbial population structure related to lignin degradation during lignocellulosic waste composting. *Bioresource Technology*, v.101 p.4062-4067, 2010.

HUIGE NJ. *brewery by-products and effluents*. in: priest fg, stewart gg, editors. *handbook of Brewing*, 2nd ed. London, UK: CRC Press; 2006.

INÁCIO, C.T, MILLER, P.R.M; *Compostagem: Ciência e prática para a gestão de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro, RJ: Embrapa 2009.

INÁCIO, Caio de Teves. Uso da Abundância Natural de 15N em Estudos com Fertilizantes Orgânicos, Ano de obtenção: 2015. Doutorado em Agronomia - Ciências do Solo. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, UFRRJ, Brasil. (Capítulo II – Use of 15N natural abundance to estimate total N loss during bench-scale composting.). 1 1 International Journal of Chemical Engineering and Applications, v. 7, p. 47-51, 2016.

JANCZAK D., Malin' ska, K., Czekala, W., Cáceres, R., Lewicki, A., Dach, J., 2017. Biochar to reduce ammonia emissions in gaseous and liquid phase during composting of poultry manure with wheat straw. Waste Manage. 66, 36–45), 2017

JARITZ, M. The Brewing Process (illustration). Anton Paar. Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/processo-de-fabricação-de-cervejas/>. Acessado em 03/01/2020.

JIANG, T., MA, X., TANG, Q., YANG, J., LI, G., SCHUCHARDT, F. (2016). Combined use of nitrification inhibitor and struvite crystallization to reduce the NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O emissions during composting. Bioresource technology, v. 217, p. 210218, 2016.

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. Journal of Environmental Sciences, v. 23, p. 1754-1760, 2011.

JING X., ARATA K., journal of bioscience and bioengineering Effect of temperature on reaction rate ad microbial county in composting of cattle manure with rice straw pages 321-328 issue 4 vol.104 China, 2007.

JING, LI XUEJIANG WANG,JIAN WANG,YUAN LI,SIQING XIA,JIANFU ZHAO Chemical Engineering Journal: Simultaneous recovery of microalgae, ammonium and phosphate from simulated wastewater by MgO modified diatomite, 2019

KIRIN BEER UNIVERSITY. Kirin holdings. Produção Global de cerveja no mundo em 2018. Disponível em [https://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2019/1003\\_01.html](https://www.kirinholdings.co.jp/english/news/2019/1003_01.html). Acessado em 20/12/2019.

KITHOME, M., PAUL, J., BOMKE, A., 1999. “Reducing nitrogen losses during simulated composting of poultry manure using adsorbents or chemical amendments.” Journal of Environmental Quality 28 (1), 194–201. 1999.

KANAUCHI O, MITSUYAMA K, ARAKI Y Development of a functional germinated barley foodstuff from brewers' spent grain for the treatment of ulcerative colitis. J. Am. Society of Brewing Chemists, 59: 59-62, 2001.

KOZIK, A., HUTNIK, N., WIERZBOWSKA, B., PIOTROWSKI, K., MATYNIA A. Recovery of Struvite from Synthetic Animal Wastewater by Continuous Reaction Crystallization Process.022-12, 2002.

KUNZE W., Technology Brewing & Malting- International edition, VLB, Berlin, pag 25-780; 2005.

LEE J, LEE J, YANG HJ, SONG KB. Preparation and characterization of brewer's spent grain protein-chitosan composite films. *Journal of Food Science and Technology*. 2015.

LETELIER V, TARELA E., MUÑOZ P., MORICONI G., Assessment of the mechanical properties of a concrete made by reusing both: Brewery spent diatomite and recycled aggregates. *Construction and Building Materials* Vol. 114, 1 July 2016, Pages 492-498, 2016.

LIANG, Y., LEONARD, J.J., FEDDES, J.J.R. AND MCGILL, W.B. Influence of carbon and buffer amendment on ammonia volatilization in composting. *Bioresource Technol.* 97, 748-761, 2006.

LIU Y, H., KUMAR, S., KWAG, J. H, RA, CS. Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 8 (2), p. 181–189, 2013.

LIU Y, H., RAHMAN M, M., KWAG, J. H. Eco-friendly production of maize using struvite recovered from swine wastewater as a sustainable fertilizer source. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 24: 1699–1705, 2011.

LIU, L., KONG, H., LU, B., WANG, J., XIE, Y., FANG, P. The use of concentrated monosodium glutamate wastewater as a conditioning agent for adjusting acidity and minimizing ammonia volatilization in livestock manure composting. *J. Environ. Manage*, v. 161, p. 131–136, 2015.

LONGLONG et al. How Does Recycling of Livestock Manure in Agroecosystems Affect Crop Productivity, Reactive Nitrogen Losses, and Soil Carbon Balance? *Environmental Science & Technology*, v. 51, n. 13, p. 7450-7457, 2017.

MA TSUMURA, H., SASAKI, M., KATO, S., NAKASAKI, K. Unusual effects of triacylglycerol on the reduction of ammonia gas emission during thermophilic composting. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 2300-2305, 2010.

MAEDA,KOKI ET. AL. (2011). Microbiology of nitrogen cycle in animal manure compost. *Microbial biotechnology*. 2011

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

MASON, I. G.; MILKE, M. W., "Physical modeling of composting enviroment: A review. Part 2: Simulation performace." *Waste Management*. v.25, p501-509. 2005.

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

MATHIAS TR., DE MELLO PM., SERVULO ERF., Solid wastes in brewing process: A review. *Journal of Brewing and Distilling*. 2014.

MATHIAS TR., DE MELLO PM., SERVULO ERF, ALEXANDRE VMF., Characterization and determination of brewer's solid wastes composition *Journal of Brewing and Distilling*. 2015

MATSUMURA, H., SASAKI, M., KATO S-I., NAKASAKI, K. Unusual effects of triacylglycerol on the reduction of ammonia gas emission during thermophilic composting. *Bioresource Tecnology*, 101: 2300-2305, 2010.

MCCARTNEY, D., CHEN, H.. "Using a biocell to measure effect of compressive settlement on free air space and microbial activity in windrow." *Compost Science & Utilisation* 9 (4), 285–302, 2001

MICHAEL LEWIS; TOM W. YOUNG *Brewing*. Springer,. p. 204 , 2002.

MICHEL, F.C., REDDY, C.A., FORNEY, L.J., 1993. "Yard waste composting: studies using different mixes of leaves and grass in a laboratory scale system." *Compost Science & Utilisation* 1 (3), 85–96, 1993.

MICHEL, F.C., REDDY, C.A., FORNEY, L.J., 1995. "Microbial-degradation and humification of the lawn care pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid during the composting of yard trimmings". *Applied and Environmental Microbiology* 61 (7), 2566–2571, 1995.

MILLER, F.C. Composting as a process based on the control of ecologically selective factors. In: Metting, F.B., Jr. (Ed.), *Soil Microbial Ecology, Applications in 101 Agricultural and Environmental Management*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 515–544. 1992.

MUSSATTO, S.I. DRAGONE, G. ROBERTO, I.C. *Journal of Cereal Science* Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications Vol. 43, Issue 1, Pages 1-14; Elsevier, Brasil; 2006.

MUSSATTO SI. Biotechnological potential of brewing industry by-products. In: Nigam PS, Pandey A, editors. *Biotechnology for Agro-industrial Residues Utilisation*. New York, US: Springer; 2009.

MUSSATTO S.I. e ROBERTO I.C. Establishment of the optimum initial xylose concentration and nutritional supplementation of brewer's spent grain hydrolysate for xylitol production by *Candida guilliermondii*. *Process Biochem*. 43: 540-546, 2008.

ONWOSI, CHUKWUDI & IGBOKWE, VICTOR & ODIMBA, NNEKA & EKE, IFEANYICHUKWU & NWANKWOALA, MARY & IROH, IKEMDINACHI & EZEUGU, LEWIS. (2017). Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects. *Journal of Environmental Management*. 190. 140-157. 10.1016/j.jenvman.2016.12.051. 2017

OHTAKI, A. AND NAKASAKI, K. Ultimate degradability of various kinds of biodegradable plastics under controlled composting conditions. *Waste management and research*. 18 (2) 184-189, 2000.

PALMER, G. H, *Cereal Science and Malting Technology—The Future*, The International Centre for Brewing and Distilling, Riccarton, Edinburgh, EH14 4 AS, Scotland, 1992.

PEPE O1, VENTORINO V, BLAIOTTA G. Dynamic of functional microbial groups during mesophilic composting of agro-industrial wastes and free-living (N<sub>2</sub>)-fixing bacteria application. DIA-Dipartimento di Agraria, Università degli Studi di Napoli Federico II, Via Università 100, 80055 Portici (NA), Italy, 2013

REN, L-M., LI, G-X., SHEN, Y-J., SCHUCHARDT, F., PENG, L. Chemical precipitation for controlling nitrogen loss during composting. *Waste Management and Research*, v. 28, p. 385-394, 2010.

RICHARD, TOM & HAMELERS, H.V.M. & VEEKEN, ADRIE & SILVA, Moisture relationships in composting processes. *Compost science & utilization*. 10. 286-302.  
RINK, R. On-farm composting handbook. Ithaca, NY: NREAS.1998, 2002.

RUSS, W., MORTEL, H., AND MEYER-PITTROFF, R. Application of spent grains to increase porosity in bricks, *Constr. Build. Mater.* 19, 117– 126, 2005.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A., ROIG, A., PAREDES, C., BERNAL, M.P., 2001. Nitrogen transformation during organic waste composting by Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Biores. Technol.* 78, 2001.

SANTOS M, JIMÉNEZ JJ, BARTOLOMÉ B, GÓMEZ-CORDOVÉS C, DEL NOZAL MJ. Variability of brewer's spent grain within a brewery. *Food Chemistry*. 2003.

SÁEZ TOVAR, JOSÉ & CLEMENTE, RAFAEL & BUSTAMANTE, M. & YAÑEZ, DAVID & BERNAL, MARIA. . Evaluation of the slurry management strategy and the integration of the composting technology in a pig farm – Agronomical and environmental implications. *Journal of Environmental Management*. 192. 57-67. 10.1016/j.jenvman.2017.01.040. 2017

SAI W.T , SIEN K.J.H, CHANG Y.M. Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth. *Bioresource Technology* Volume 96, Issue 6, Pages 657-663, April, 2005.

SCHORTH, G. Decomposition and nutrient supply from biomass. In G. Schorth & F.L. Sinclari, eds. *Trees, crops and soil fertility: concepts and research methods*. CABI Publishing, 2003.

STEINER, C., DAS, K.C., MELEAR, N., LAKLY, D., 2010. Reducing nitrogen loss during STOCKS, C., BARKER, A.J., GUY, S., 2002. “The composting of brewery sludge”. *Journal of the Institute of Brewing* 108 (4), 452–458., 2002

SUNDBERG, C., JONSSON, H., 2003.” Down-scaling a large composting plant to pilot-scale for systematic research.” In: *Proceedings of the Fourth International Conference of ORBIT Association on Biological Processing of Organics: Advances for a Sustainable Society*, 30th April–2 May, Perth, Australia, pp. 388–397. 2003

HIRAISHI, TOSHIHIRO & SAGARA, KAZUNOBU & YAMANAKA, TOSHIO & KOUTANI, HISASHI & MOMOI, YOSHIHISA. Composting process model considering both ventilation by changing gas composition and moisture transfer by water potential.

Journal of Environmental Engineering (Transactions of AIJ). 77. 213-221. 10.3130/aije.77.213. (2012)

TERMEER, W.C., WARMAN, P.R., 1993. Use of mineral amendments to reduce ammonia, 1993 losses from dairy-cattle and chicken manure slurries. *Biores. Technol.* 44, 217–

TUOMELA, MARJA & VIKMAN, M. & HATAKKA, ANNELE & ITÄVAARA, MERJA. Biodegradation of Lignin in a Compost Environment: A Review. *Bioresource Technology.* 72. 169-183. 10.1016/S0960-8524(99)00104-2, 2000.

WANG X.A, ZHAO A, WANG H., ZHAO X., CUI H., WEI Z. Reducing nitrogen loss and phytotoxicity during beer vinasse composting with biochar addition. *Waste Management.* Elsevier Ltd. 10.1016/j.wasman.2016.12.024, 2016.

WEN-TIEN TSAI\*, KUO-JONG HSIEN, AND, AND CHI-WEI LAI Chemical Activation of Spent Diatomaceous Earth by Alkaline Etching in the Preparation of Mesoporous Adsorbents; *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (23), 7513-7520, 2004

XIA, P. X.J. WANG, X. WANG, J.K. SONG, H. WANG, J. ZHANG, J.F. ZHAO, Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO loaded diatomite, *Colloid Surf., A* 506 (2016)

XIAO Z., ZENG Y., KIDA K., *Bioresource Technology*, Insight into the microbiology of nitrogen cycle in the dairy manure composting process revealed by combining high-throughput sequencing and qualitative PCR. vol 301, 122760, China, 2020

ZHANG, F-B., GU, W-J, XU, P-Z., XIE, K-Z., TANG, S-H., CHEN, J-S., YANG, S-H. Increasing nitrogen conservation by adding urease inhibitor NBPT to chicken compost manure. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, v. 18, p. 643-648, 2010.

ZHANG, L., CHEN, G., SUN, H., ZHOU, S., ZOU, G., 2016. Straw biochar hastens organic matter degradation and produces nutrient-rich compost. *Biores. Technol.* 200, 876–883., 2016

ZHANG, L., SUN, X., 2014. Changes in physical, chemical and microbiological properties during the two-stage co-composting of green waste with spent mushroom compost and biochar. *Biores. Technol.* 171, 274–284., 2014

ZHANG, W., LAU, A. Reducing ammonia emission from poultry manure composting via struvite formation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, p. 598-602, 2007.

ZHANG, Y., ZHAO, Y., CHEN, Y., LU, Q., LI, M., WANG, X., WEI, Y., XIE, X., WEI, Z., A regulating method for reducing nitrogen loss based on enriched ammonia oxidizing bacteria during composting. *Biores. Technol.* 221, 276–283., 2016b

ZHAOLUN, W., Y. YUXIANG, Q. XUPING, Z. JIANBO, C. YARU AND N. LINXI. Decolouring mechanism of zhejiang diatomite. application to printing and dyeing wastewater. *Environ. Chem. Lett.*, v.3: p.33-37, 2005.

ZOU, Y., HU, Z., ZHANG, J., XIE, H., GIMBAUD, C., FANG, Y., Effects of pH on nitrogen transformations in media-based aquaponics. *Biores. Technol.* v. 210, p.81–87, 2016

KITHOME, M., PAUL, J.W., BOMKE, A.A. Reducing nitrogen losses during simulated composting of poultry manure using adsorbents or chemical amendments, *Journal of Environmental Quality* v.28 (1) p.194-201, 1999.

KIRCHMANN, H., WITTER, E., Ammonia volatilization during aerobic and anaerobic manure decomposition, *Plant and Soil* v. 115 (1) p. 35-41, 1989.

TAM, N.F.Y, TIQUIA, S.M. Nitrogen transformation during co-composting of spent pig manure, sawdust litter and sludge under forced-aerated system, *Environmental Technology*, v.20 (3) p.259-267, 1999.

NELSON, D.W., BEYROUTY, C.A., SCHLEGEL, A.J. Effects of phosphoroamide urease inhibitors on nitrogen transformations in soil and maize yields. *Trans. 13th Inter. Congr. Soil Sci.* 3:880–881, 1986.

FRENEY, J.R., SIMPSON, J.R., DENMEAD, O.T., Volatilization of ammonia Gaseous Loss of Nitrogen from Plant-Soil Systems. *Martinus Nijhoff, Dr W. Junk, The Hague*, p. 1–32, 1983.

VLEK, P L G, STUMPE, J M AND BYRNES, B H. Urease activity and inhibition in flooded soil systems. *Fert.* V.1 p.191–202, 1980.

## ANEXOS

### APÊNDICE I

A1 - Análise de Variância ANOVA para a variável resposta  $y_1$  – curva de temperatura

<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
Regressão	502,5	5	100,5	0,5	0,74778
Resíduos	945,8	5	189,2		
Falta de Ajuste	933,9	3	311,3	52,6	0,01872
Erro Puro	11,8	2	5,9		
Total	1448,3	10			

A2 – teste de médias para variação do pH inicial

<b>Doses de RD-MgO</b>	<b>N</b>	<b>Média</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>IC de 95%</b>
1%	3	6,580	0,418	6,27; 6,90
2,5%	5	7,194	0,1324	6,96; 7,44
4%	3	8,2533	0,1041	7,94; 8,57

Anova Variação do pH inicial

<b>Fonte</b>	<b>GL</b>	<b>SQ</b>	<b>QM</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor P</b>
Doses de RTD-MgO	2	4,3335	2,1676	39,36	0,0000
Erro	8	0,4406	0,05507		
Total	10	4,7759			

Análise de variância ANOVA para variável resposta perda de Massa Seca.

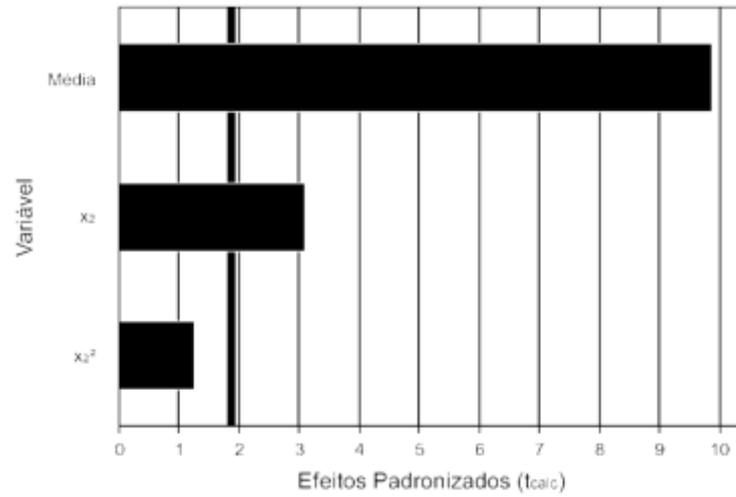
<b>Fonte de Variação</b>	<b>Soma dos Quadrados</b>	<b>Graus de Liberdade</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>F<sub>calc</sub></b>	<b>p-valor</b>
Regressão	0,2	5	0,0	0,9	0,53347
Resíduos	0,2	5	0,0		
Falta de Ajuste	0,2	3	0,1	82,6	0,01199
Erro Puro	0,0	2	0,0		
Total	0,4	10			

Coefficiente de regressão para a resposta perda de massa.

<b>Fatores</b>	<b>Coefficiente</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>t calculado</b>	<b>p-valor</b>
Média	0,49	0,10	4,90	0,0045
$x_1$	0,08	0,08	1,06	0,3376
$x_1^2$	-0,20	0,12	-1,60	0,1707
$x_2$	0,02	0,08	0,23	0,8253

$X_2^2$	-0,06	0,12	-0,45	0,6705
$X_1 \cdot X_2$	-0,02	0,10	-0,23	0,8246

apresenta os dados obtidos pela ANOVA ( $R^2 = 48,03\%$ ).



$R^2$  58,19