

CAMILA DA COSTA BARROS DE SOUZA
FARLEY ALEXANDRE DA FONSECA BREDA
ERICA SOUTO ABREU LIMA
ANDRÉS CALDERÍN GARCÍA
NELSON MOURA BRASIL DO AMARAL SOBRINHO

SÉRIE INSTITUTO RURAL

Substâncias
Húmicas no
Processo de
Compostagem



Edur
UFRRJ

Substâncias Húmicas no Processo de Compostagem



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

Reitor

Roberto de Souza Rodrigues

Vice-Reitor

César Augusto Da Ros

Pró-Reitora de Pesquisa e Pós-Graduação

Lucia Helena Cunha dos Anjos

Pró-Reitor Adjunto de Pesquisa e Pós-Graduação

João Márcio Mendes Pereira



EDITORA DA UNIVERSIDADE FEDERAL
RURAL DO RIO DE JANEIRO

Conselho Editorial

Yllan de Mattos Oliveira (Coordenador),

Affonso Henrique Vieira da Costa,

Claudia Job Schmitt,

Hailton Pinheiro de Souza Júnior,

Maria das Graças Santana Salgado,

Marisa Fernandes Mendes,

Patrícia Reinheimer,

Sergio Manuel Serra da Cruz.

Coordenação Administrativa

Daniel Corban Rodrigues

Camila da Costa Barros de Souza
Farley Alexandre da Fonseca Breda
Erica Souto Abreu Lima
Andrés Calderín García
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

Substâncias Húmicas no Processo de Compostagem



EDITORA DA UNIVERSIDADE RURAL
Seropédica
2022

Todos os direitos desta edição reservados à Editora da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. É proibida a duplicação ou reprodução deste volume, ou de parte do mesmo, sob quaisquer meios, sem autorização expressa da Editora.

Preparador de originais *Daniel Corban Rodrigues*

Projeto, diagramação e capa *Ricardo Petra Nunes*

Supervisor de revisão *Daniel Corban Rodrigues*

Revisão *Brenda Costa da Silva*

Leitura de prova *João Paulo de Abreu Almeida Costa e Póvoa*

UFRRJ / Biblioteca Central / Divisão de Processamentos Técnicos
Bibliotecária:



S941	Substâncias húmicas no processo de compostagem [recurso eletrônico] / Organizadores: Camila da Costa Barros de Souza...[et al.] - Seropédica: Ed. da UFRRJ, 2022. Série Instituto Rural. 7829KB ; PDF Modo de acesso: internet Inclui Bibliografia. ISBN: 978-65-86859-23-2 1. Agronomia - Brasil. 2. Substâncias húmicas. 3. Solos - manejo. 4. Solos - Teor de compostos orgânicos. 5. Adubos e fertilizantes. I. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. III. Título. CDD 630.8
------	---



EDUR

Editora da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

BR 465, Km. 7, Seropédica – RJ - CEP: 23.897-000

Telefone: (21) 2681-4711

Site: <https://editora.ufrj.br/>

E-mail: edur@ufrj.br

RESUMO

O aumento populacional e a conseqüente demanda crescente por alimentos e bens de consumo resultam na produção de um grande volume de resíduos orgânicos que podem levar à contaminação de recursos ambientais. Através do processo de compostagem, resíduos orgânicos com características impróprias para uso são transformados em um insumo agrícola de fácil manipulação e livre de microrganismos patogênicos que, quando aplicados no solo, apresentam reduzido risco de contaminação e diversos benefícios, como melhorias na retenção de água e nutrientes, supressão de doenças, aumento da CTC, entre outros. Durante a compostagem, o processo de conversão de biomoléculas não estabilizadas em substâncias húmicas (SH) é o principal responsável pelos benefícios da aplicação do composto no solo. Sendo assim, as SH são os principais produtos do processo de compostagem e, apesar disso, ainda são escassos na literatura brasileira trabalhos acadêmicos voltados para a sua gênese e para a sua interação com outras moléculas durante esse processo. Nesse contexto, este livro foi organizado com o objetivo de reunir, em uma linguagem simples e acessível para toda a comunidade acadêmica e científica, os conhecimentos gerais sobre: a formação das SH durante o processo de compostagem; técnicas químicas de monitoramento da compostagem; contribuição das SH nas funções agrônômicas e ambientais do composto e na supressão de doenças; além de abordar as alterações que podem ser promovidas na estrutura dessas SH com a adição de biochar na compostagem. Assim, este livro não busca esgotar o assunto de SH na compostagem, mas fornecer um material de pesquisa que reúna, de forma inédita no Brasil, informações sobre a ciência da SH inserida no processo de compostagem.

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
CAPÍTULO 1: TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS DE COMPOSTAGEM	11
1.1 INTRODUÇÃO.....	11
1.2 O PROCESSO DE COMPOSTAGEM.....	12
1.2.1 Definição de Compostagem	12
1.2.2 Principais transformações químicas e físicas.....	13
1.3 CONDIÇÕES RECOMENDADAS PARA A COMPOSTAGEM	15
1.3.1 Relação C/N entre 25-35.....	16
1.3.2 Umidade.....	16
1.3.3 Aeração	17
1.3.4 Aquecimento.....	17
1.3.5 Realização de revolvimentos.....	17
1.3.6 Duração da compostagem	18
1.3.7 Utilização de aditivos	19
1.4 MÉTODOS DE COMPOSTAGEM	19
1.4.1 Disposição da massa de composto.....	19
1.4.2 Nível de automação e controle	20
1.4.3 Compostagem associada com a atividade da macrofauna	21
1.5 INDICADORES DE EFICIÊNCIA.....	21
1.5.1 Processo de compostagem.....	22
1.5.1.1 Otimização dos fatores de produção.	22
1.5.1.2 Perdas de nutrientes durante o processo.	22
1.5.1.3 Contaminação ambiental	23
1.5.2 Características do produto final:	23
1.5.2.1 Estabilidade e maturidade:	23
1.5.2.2 Valor agronômico.	24
1.5.2.3 Eventuais contaminações biológicas em níveis aceitáveis.....	24
1.5.2.4 Eventuais contaminações químicas em níveis aceitáveis.	25
1.6 UTILIZAÇÃO AGRÍCOLA DO COMPOSTO	26
1.6.1 A importância da matéria orgânica para a fertilidade	26
1.6.2 Utilização do composto como fertilizante	26
1.6.3 Utilização do composto na formulação de substratos.....	27

1.6.4 Critérios para utilização segura do composto	27
--	----

CAPÍTULO 2: MONITORAMENTO DA COMPOSTAGEM: USO DE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	29
--	----

2.1 INTRODUÇÃO.....	29
2.2 TÉCNICAS DE MONITORAMENTO DA COMPOSTAGEM.....	30
2.2.1 Métodos analíticos clássicos.....	30
2.2.2	
Métodos de caracterização estrutural	32
2.2.2.1 Técnicas de Espectrometria	33
2.2.2.2 Técnicas de Espectroscopia	36
2.3 ESTRUTURA - PROPRIEDADE - FUNÇÃO.....	45
2.4 CONCLUSÃO	46

CAPÍTULO 3: TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM	47
---	----

3.1 INTRODUÇÃO.....	47
3.2 ESTRUTURA MACROMOLECULAR, MICELAR E SUPRAMOLECULAR.....	48
3.3 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS.....	49
3.3.1 Primeira Lei da Termodinâmica.....	50
3.3.2 Segunda Lei da Termodinâmica.....	51
3.3.3 Terceira Lei da Termodinâmica.....	53
3.3.4 Energia Livre e Espontaneidade	54
3.4 ESPONTANEIDADE TERMODINÂMICA NA FORMAÇÃO DE UMA ESTRUTURA HÚMICA: SH FORMADAS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM.....	54
3.5 CONCLUSÃO	56

CAPÍTULO 4: GÊNESE DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E O PAPEL DOS MICRORGANISMOS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM	57
--	----

4.1 INTRODUÇÃO.....	57
4.2 O PROCESSO DE COMPOSTAGEM.....	58
4.2.1 Formação de substâncias húmicas durante a compostagem.....	60
4.2.2 Dinâmica microbiana na compostagem	64

4.3 FATORES QUE AFETAM A FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DURANTE A COMPOSTAGEM	66
4.3.1 Temperatura	66
4.3.2 pH do substrato.....	67
4.3.3 Relação carbono/nitrogênio	68
4.3.4 Teor de umidade	69
4.3.5 Aeração	70
4.3.6 Granulometria	70
4.3.7 Atividade microbiana.....	71
4.4 CONCLUSÃO	71

CAPÍTULO 5: CONTRIBUIÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO COMPOSTO NAS FUNÇÕES AGRONÔMICAS E AMBIENTAIS 73

5.1 INTRODUÇÃO.....	73
5.2 INFLUÊNCIA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E BIOLÓGICAS DOS SOLOS.....	74
5.2.1 Propriedades Físicas do Solo	75
5.2.2 Propriedades Químicas do Solo	75
5.2.3 Propriedades Biológicas do Solo.....	77
5.3 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E ÍONS METÁLICOS.....	78
5.3.1 Tipos de interações entre SH e íons metálicos	79
5.3.2 Fatores que afetam as interações entre SH e íons metálicos	85
5.4 BIOSSORÇÃO	86
5.5 PROCESSOS DE RETENÇÃO DE METAIS PESADOS	91
5.5.1 Adsorção.....	91
5.5.2 Modelos de Isotermas de Adsorção.....	92
5.5.3 Cinética de Adsorção	99
5.6 CONCLUSÃO	100

CAPÍTULO 6: INFLUÊNCIA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NO CRESCIMENTO E DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS E NA SUPRESSÃO DE DOENÇAS..... 102

6.1 INTRODUÇÃO.....	102
6.2 BIOATIVIDADE DAS SH: EFEITOS NO CRESCIMENTO E DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS.....	103
6.2.1 Melhoria no Desenvolvimento de Plantas por Efeito Indireto das SH	103

6.2.2 Ação das SH no Sistema Radicular de Plantas	104
6.2.3 Estímulo na Absorção de Nutrientes pela Ação das SH.....	105
6.2.4 Outras Alterações Bioquímicas e Fisiológicas em Plantas pela Ação de SH.....	106
6.2.5 Ação das SH na Proteção Antiestresse.....	108
6.2.6 Modos de Ação das SH.....	110
6.2.7 Relação Estrutura – Propriedade – Bioatividade de SH em Plantas.....	111
6.3 EFEITO DAS SH NA SUPRESSÃO DE DOENÇAS.....	112
6.4 CONCLUSÕES.....	116

CAPÍTULO 7: BIOCHAR NA COMPOSTAGEM: ALTERAÇÕES NAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS FORMADAS..... 118

7.1 INTRODUÇÃO.....	118
7.2 PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE BIOCHAR.....	119
7.2.1 Hidrotérmico.....	120
7.2.2 Torrefação.....	120
7.2.3 Pirólise.....	120
7.3 FATORES QUE INFLUENCIAM AS CARACTERÍSTICAS DOS BIOCHARS	121
7.3.1 Temperatura de pirólise.....	121
7.3.2 Biomassa.....	124
7.4 EFEITOS DA ADIÇÃO DE BIOCHAR NA FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM.....	127
7.5 CONCLUSÕES.....	132
REFERÊNCIAS.....	133

CAPÍTULO 1: TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS DE COMPOSTAGEM

Autor: Marco Antonio de Almeida Leal

1.1 INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de resíduos e subprodutos de composição orgânica é gerada continuamente por meio das atividades agropecuárias, da produção industrial e do consumo humano, sendo necessário sua correta disposição ou reutilização para que não causem problemas ambientais. Grande parte dos resíduos orgânicos gerados no ambiente urbano, como o lodo de esgoto, a fração orgânica do lixo doméstico ou restos de poda e capina não são aproveitados, sendo descartados no ambiente ou em aterros sanitários. Cerda et al. (2017) informam que os restos de alimentos compreendem 45% do total de resíduos sólidos urbanos gerados na Europa e 55% nos países em desenvolvimento. De acordo com Braguglia et al. (2017), em todo o mundo são gerados anualmente em torno de 2 bilhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos, sendo que 34% a 53% são resíduos orgânicos biodegradáveis, sobretudo resíduos alimentares coletados em domicílios e restaurantes, mas a composição pode variar de país para país.

Esses materiais poderiam ser utilizados para produção de fertilizantes, condicionadores e substratos, visando atender à crescente demanda por nutrientes e matéria orgânica. O aproveitamento agrícola dos resíduos de composição orgânica é uma forma de amenizar os problemas gerados pelo modelo de produção, consumo e disposição de resíduos de origem agropecuária que vigora atualmente na sociedade globalizada. Esse modelo é insustentável, pois promove a retirada de nutrientes das áreas de produção vegetal e seu transporte e concentração nas áreas onde os produtos agropecuários e seus derivados são consumidos. Seu resultado é a poluição ambiental, além da necessidade da utilização de reservas finitas de alguns nutrientes visando recompor a fertilidade dos solos. A reciclagem dos resíduos de composição orgânica é uma estratégia fundamental com vistas a favorecer a qualidade ambiental e a sustentabilidade da produção agropecuária, pois reduz a perda de nutrientes e otimiza o seu aproveitamento, diminuindo a dependência de insumos externos.

Porém, grande parte destes resíduos e subprodutos não podem ser utilizados diretamente como fertilizantes ou como substratos, sendo preciso processá-los visando torná-los adequados para o uso agrícola, sendo que isso pode ser feito por meio de diferentes métodos de processamento. Segundo Lim et al. (2016), tecnologias biológicas de tratamento de resíduos são consideradas como formas limpas e sustentáveis para gerenciar resíduos orgânicos. Materiais orgânicos podem ser processados por meio da fermentação anaeróbica realizada em biodigestores visando a produção de metano, gerando também o efluente de biodigestor, que é um material líquido, geralmente rico em nutrientes, mas com reduzida

capacidade de condicionamento do solo, pois a humificação da matéria orgânica é muito reduzida. A carbonização, que é realizada principalmente em resíduos orgânicos lignificados visando a produção de biochar, é outra forma de processamento de materiais orgânicos com a intenção de adequação ao uso agrícola. No Capítulo 7 estão apresentadas mais informações sobre produção e utilização de biochar.

Mas a compostagem se destaca entre os principais métodos de processamento devido a facilidade de realização e também em razão da sua capacidade de proporcionar a formação de matéria orgânica humificada. A compostagem pode ser usada para transformar matéria orgânica em produtos úteis usando atributos degradativos de macro e microrganismos (ONWOSI et al., 2017).

1.2 O PROCESSO DE COMPOSTAGEM

1.2.1 Definição de Compostagem

A compostagem é um método que visa acelerar e direcionar o processo de decomposição de materiais orgânicos que ocorre espontaneamente na natureza. Os procedimentos utilizados visam reproduzir as condições ideais para aumentar a eficiência do processo de estabilização e de humificação da matéria orgânica, e proporcionar a obtenção de fertilizantes e substratos orgânicos humificados, ricos em nutrientes e com níveis aceitáveis de contaminação química e biológica. Um dos principais objetivos da compostagem é a estabilização do material, ou seja, evitar eventuais problemas causados pela elevada atividade de microrganismos decompositores, conforme explicado com mais detalhes na seção 1.5.2. O processo de compostagem também contribui para melhorar a segurança sanitária e ambiental, por meio da redução ou eliminação de organismos indesejáveis e de substâncias tóxicas. E promove melhorias nas características agronômicas dos materiais, aumentando o teor de nutrientes, conforme explicado na seção 1.2.2, e também por meio da melhoria na capacidade de condicionamento do solo devido à formação de húmus.

Processos de compostagem usualmente são realizados visando produzir o composto para ser utilizado como adubo orgânico e/ou como substrato. Mas é comum que o principal objetivo da compostagem seja a eliminação de passivo ambiental, ou seja, o tratamento de resíduos. Como exemplo disso, podemos citar as empresas que têm como sua principal fonte de renda o serviço de recolher e dar destinação adequada aos resíduos orgânicos produzidos em grande escala no ambiente urbano. Neste caso, a produção de composto orgânico é apenas um subproduto da atividade da empresa.

A compostagem também pode proporcionar a obtenção de outros produtos além do composto orgânico, como nutrientes, microrganismos, substâncias húmicas, antibióticos, hormônios, enzimas etc. O chá de composto, ou “Compost tea”, é um produto muito utilizado em alguns países, visando a nutrição e a sanidade vegetal. Além disto, durante a compostagem normalmente verifica-se uma grande biodiversidade, com a formação de ambientes diversos, competitivos e com mudanças frequentes, desta forma, apresenta grande potencial para prospecção de genes, mecanismos, estratégias etc.

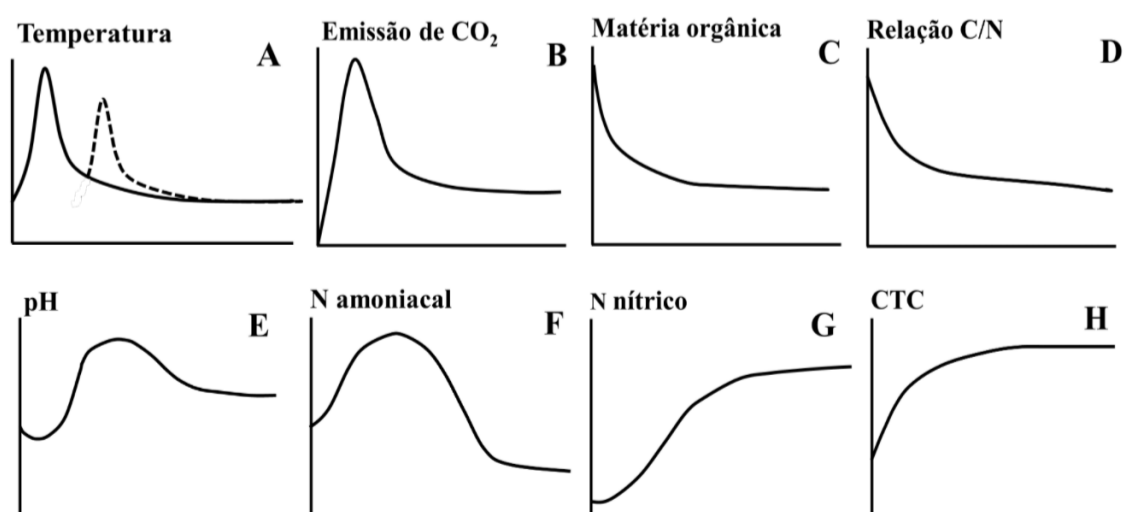
Para alcançar seus objetivos, a compostagem é realizada visando proporcionar condições ótimas para uma intensa atividade dos microrganismos decompositores aeróbicos. Neklyudov et al. (2006) definem a compostagem como um processo de tratamento de resíduos orgânicos realizado por microrganismos aeróbicos. Por isso, é necessário fornecer matéria orgânica de fácil degradação e nutrientes em formas disponíveis, principalmente o nitrogênio (N), além de umidade e oxigênio (O_2). Mas é muito difícil que uma única matéria-prima apresente todas as características necessárias e, por isso, geralmente se utiliza misturas ou composições formadas por materiais com características complementares, e também é muito importante que estes diferentes materiais estejam interagindo entre si, ou seja, é preciso misturá-los muito bem.

A otimização da atividade dos microrganismos decompositores também requer que a mistura apresente elevada umidade, mas esta não pode ser excessiva, pois pode restringir a difusão de oxigênio na massa de composto. A disposição do composto em leiras ou pilhas é uma maneira de manter o equilíbrio adequado entre umedecimento e aeração, pois nas leiras o excesso de umidade drena naturalmente, conforme abordado com mais detalhes na seção 1.4.1. Outras características também podem afetar a atividade dos microrganismos decompositores, como a temperatura da massa de composto, o pH e a presença de substâncias tóxicas, conforme abordaremos com mais detalhes nas próximas seções.

1.2.2 Principais transformações químicas e físicas

A Figura 1 apresenta o resumo gráfico das principais mudanças que normalmente são observadas durante uma compostagem.

Figura 1 - Variações das principais características que normalmente são observadas durante o processo de compostagem.



Fonte - Elaborado pelos autores.

No início da compostagem verifica-se intensa decomposição das substâncias de fácil degradação, como açúcares solúveis, amido, proteínas e aminoácidos, gerando muito calor e dando

início à fase de aquecimento ou “termofílica”. Essa fase normalmente perdura desde os primeiros dias até aproximadamente 30 dias de compostagem, conforme se observa na Figura 1A. Quando verificadas as condições apropriadas para a geração e manutenção de calor, a temperatura da massa de composto pode alcançar valores acima de 65 °C, proporcionando a redução ou eliminação de eventuais contaminações biológicas. Nesta fase, o composto apresenta elevado consumo de oxigênio e emissão de CO₂ (Figura 1B). Também ocorrem rápidas mudanças em algumas características do composto, como a composição da sua população microbiana, o pH e as formas predominantes em que o N se encontra.

Quando as substâncias de fácil degradação se esgotam, restando apenas substâncias cuja degradação é mais lenta, como celulose, queratina e lignina, a atividade dos microrganismos decompositores apresenta redução significativa, acarretando redução do consumo de oxigênio, da emissão de CO₂ e da geração de calor. A temperatura da massa de composto apresenta redução gradual, até atingir valores próximos aos do ambiente. Nesta fase o composto estará estabilizado, o que geralmente acontece de 30 até 60 dias após o início da compostagem. É comum observar novos aumentos de temperatura após a realização de revolvimentos, conforme apresentado na Figura 1A, e isso ocorre, sobretudo, quando a mistura inicial das matérias-primas não é realizada de forma adequada.

Ao longo da compostagem também se verifica intensa perda de massa, devido à oxidação do carbono (C) presente nas substâncias de fácil degradação e a sua saída do composto por meio da emissão de CO₂, o que acarreta a redução da fração orgânica (Figura 1C) e o aumento da fração mineral, aumentando também os teores de nutrientes e reduzindo a relação C/N (Figura 1D). Além da redução da massa, também se observa expressiva redução do volume da leira de composto em razão da perda de massa e do aumento da densidade do composto.

Em relação ao pH (Figura 1E), normalmente se observa uma pequena redução inicial devido à presença de ácido carbônico gerado pela intensa produção de CO₂. Também pode haver intensa redução do pH em decorrência da produção de ácidos orgânicos. Isso acontece quando a decomposição de carboidratos solúveis ocorre de forma tão intensa que esgota o oxigênio disponível, causando uma anaerobiose transitória. Após o reestabelecimento das condições aeróbicas estes ácidos orgânicos são degradados, promovendo a elevação do pH. Quando a mistura do composto é rica em proteínas e aminoácidos, se verifica uma intensa elevação do pH em razão do consumo dos prótons (H⁺) presentes, o que é proporcionado pela transformação das amidas (NH₂-R) em amônia (NH₃) e esta em amônio (NH₄⁺). Mas após a fase de aquecimento, o pH volta a cair e se estabiliza em valores próximos à neutralidade em razão da transformação do amônio em nitrato (NH₄⁺ + 2O₂ → NO₃⁻ + H₂O + 2H⁺). Porém, este processo somente ocorre de forma intensa após a estabilização do composto, pois a atividade dos microrganismos nitrificadores é muito reduzida quando o composto ainda apresenta elevadas temperaturas (CÁCERES et al., 2018).

Outra importante transformação que se verifica durante a compostagem é a das formas predominantes do N. No início do processo o N se encontra principalmente na forma orgânica,

como proteínas, peptídeos, ácidos nucleicos, aminoácidos e quitinas, etc (WANG; ZENG, 2017). Mas o N orgânico é rapidamente transformado em formas amoniacais, resultando em um aumento desta fração (Figura 1F). E após a estabilização do composto, prevalece a fração nítrica (Figura 1G). Pode haver perdas expressivas de N ao longo do processo de compostagem, em razão da emissão de amônia (NH_3), o que também pode causar problemas ambientais. Perdas em razão da lixiviação de nitrato normalmente são pequenas. Parte do N também é transformada em N_2 e N_2O , mas isso acontece com maior intensidade apenas quando ambientes anaeróbicos são formados na massa de composto.

A formação de substâncias húmicas é um dos principais diferenciais da compostagem em relação aos demais métodos de processamento da matéria orgânica. A humificação se inicia desde os primeiros momentos da compostagem, mas acontece de forma intensiva somente após a temperatura de leira se aproximar de valores próximos ao do ambiente. Um dos principais indicadores de humificação é o aumento da CTC que se verifica durante a compostagem, conforme se observa na Figura 1H. A intensidade da formação de substâncias húmicas também depende de outros fatores, como presença de material lignificado, teores de nutrientes, presença de material mineral etc, conforme está descrito com detalhes nos capítulos 2, 3 e 4.

Em relação à população microbiana, a compostagem é um processo complexo e dinâmico, pois é o resultado de uma sucessão de grupos com grande diversidade de bactérias, actinomicetos, fungos e outros organismos. Segundo Onwosi et al. (2017), a compostagem é um processo bioquímico realizado por grupos de diferentes tipos de microrganismos e nematóides. Cada grupo sucessional é adequado para uma condição particular, como características das matérias-primas ou temperatura da massa de composto, sendo que as atividades de um grupo são complementares às de outro. Villar et al. (2016) observaram que a composição da população microbiana e sua evolução dependem significativamente do tipo de resíduo utilizado na compostagem.

É importante destacar que o composto não é um material homogêneo, mas sim o conjunto de diferentes nichos, pois dificilmente a mistura das matérias-primas é realizada de maneira integral, e isso cria microsítios onde predomina algum material. Além disso, na massa de composto se formam gradientes de temperatura, umidade e aeração. A presença destes nichos torna possível a ocorrência de fenômenos químicos, físicos e biológicos em microescala, como solubilização de nutrientes, multiplicação de microrganismos, síntese de substâncias químicas etc.

1.3 CONDIÇÕES RECOMENDADAS PARA A COMPOSTAGEM

Os fatores que afetam o processo de compostagem podem ser divididos em dois grupos (BERNAL et al., 2009): aqueles que dependem da formulação da mistura de compostagem, como balanço de nutrientes, pH, tamanho de partícula, porosidade e umidade; e aqueles dependentes do gerenciamento de processos, como concentração de oxigênio, temperatura e umidade.

1.3.1 Relação C/N entre 25-35

Segundo Tuomela et al. (2000), o N é um elemento crítico para os microrganismos porque é um componente das proteínas, ácidos nucleicos, aminoácidos, enzimas e coenzimas necessários para crescimento e funcionamento celular. O valor ideal da relação C/N teoricamente é 30 (ÅGREN et al, 2013; GUO, 2012; KHAN et al, 2016; OSTROWSKA; POREBSKA, 2015), pois os microrganismos geralmente apresentam em suas células a proporção de 10 partes de C para cada parte de N, ou seja, os microrganismos apresentam relação C/N próxima de 10. Mas, para formar a sua estrutura física, eles utilizam energia por meio da respiração, emitindo em média 2 átomos de C, na forma de CO₂, para cada átomo de C que permanece na sua estrutura. Ou seja, para cada átomo de C que os microrganismos incorporam na sua estrutura, eles emitem dois átomos de C na forma de CO₂. Portanto, para cada átomo de N presente na estrutura dos microrganismos, são demandados $10 \times (1 \text{ átomo de C na estrutura dos microrganismos} + 2 \text{ átomos de C emitidos como CO}_2) = 10 \times (3) = 30$ átomos de C.

Porém, ao se calcular a relação C/N de uma mistura visando a sua compostagem, quase sempre não se considera a velocidade com que tanto o N como o C serão disponibilizados para os microrganismos decompositores. No entanto, para que ocorra um perfeito equilíbrio entre eles, com a oferta de 30 átomos de C para cada átomo de N disponível, é necessário um sincronismo nesta disponibilização. Mas esse sincronismo dificilmente acontece nas compostagens em geral, porém as diferenças nas velocidades de disponibilização de N e de C não são grandes o suficiente para causar problemas.

1.3.2 Umidade

Não existe um consenso sobre qual é a faixa de umidade recomendada para otimizar a compostagem, porém diversos autores (BERNAL et al., 2009; GODLEWSKA et al., 2017; SÁNCHEZ et al., 2017) recomendam valores mínimos próximos de 50% e valores máximos próximos de 65%. Se o composto estiver com umidade baixa, haverá redução ou até a paralisação da atividade dos microrganismos decompositores. Mas se o composto estiver com umidade muito elevada, a difusão de oxigênio será muito limitada, resultando em ambientes anaeróbicos, e por consequência na redução da velocidade dos processos de estabilização e de humificação, além da formação de substâncias tóxicas, como ácidos orgânicos, e perdas expressivas de N por desnitrificação.

Porém, é importante lembrar que a atividade dos microrganismos apresenta maior relação com a capacidade de retenção de água do que com a umidade absoluta. Portanto, recomenda-se que as amostras sejam umedecidas com valores entre 70 a 85% da máxima capacidade de retenção de água (GÓMEZ et al., 2006).

1.3.3 Aeração

Definimos como aeração a capacidade de circulação de ar na massa de composto e seu impacto na disponibilidade de oxigênio, na manutenção da umidade e na temperatura. Este parâmetro está diretamente relacionado com as características dos materiais utilizados na mistura de composto, como a granulometria e o formato das partículas, mas que também depende da forma com que a compostagem é realizada, conforme explicado na seção 1.4.

Segundo Gao et al. (2010b), a taxa ideal de aeração varia devido à dissimilaridade das matérias-primas nos diferentes processos de compostagem. O processo de compostagem deve ser dimensionado corretamente de modo que a aeração seja suficiente para fornecer o oxigênio requerido, mas sem promover acentuadas perdas de umidade e calor, principalmente quando é indispensável alcançar e manter elevadas temperaturas, conforme explicado na próxima seção.

1.3.4 Aquecimento

O aquecimento da massa de composto e o tempo em que ela se mantém aquecida depende da geração de calor, que está relacionada com a atividade dos microrganismos decompositores. Mas o aquecimento também depende da capacidade de acumular e manter o calor gerado. Compostagens realizadas em maior quantidade apresentam maior capacidade de manutenção de calor do que aquelas realizadas em pequena quantidade. Compostagens com menor aeração, ou quando realizada em recipientes que proporcionam maior isolamento térmico, também têm maior capacidade de manutenção do calor.

Segundo Wichuk et al. (2011), o processo de compostagem, quando gerenciado de forma a alcançar condições adequadas de temperatura, pode levar a reduções significativas nos níveis de muitos patógenos vegetais e humanos. O aquecimento da leira é indispensável quando se deseja eliminar contaminações biológicas, como enteropatógenos, fitopatógenos e propágulos de plantas invasoras. Para isso, a massa de composto deve ser submetida a temperaturas acima de 55 °C. Porém, a compostagem torna-se mais lenta em temperaturas elevadas, normalmente acima de 45 °C, pois a maior parte dos microrganismos responsáveis pelos processos de estabilização e de humificação não são termofílicos.

1.3.5 Realização de revolvimentos

Revolvimentos são realizados principalmente com o objetivo de misturar a massa de composto, visando torná-la mais uniforme. Conforme foi abordado na seção 1.2.1, o composto geralmente é constituído por materiais com características complementares, que devem ser bem misturados para que a interação entre eles ocorra de forma adequada. Montar leiras de composto

em camadas é muito útil para medir corretamente as proporções entre as matérias-primas, mas, depois, é necessário misturar muito bem todas as camadas, pois a eficiência do processo de compostagem está diretamente relacionada com a eficiência da mistura dos materiais ricos em N com os materiais ricos em C.

Revolvimentos também devem ser realizados quando um dos objetivos da compostagem é reduzir ou eliminar contaminações biológicas, pois geralmente apenas o interior das leiras atinge a temperatura adequada para o processo de descontaminação. A camada periférica da leira de composto dificilmente alcança os valores necessários e, por isso, é recomendável realizar revolvimentos durante a fase termofílica para que toda a massa de composto seja submetida às temperaturas elevadas. As normativas sobre compostagem de diversos países, como EUA e Canadá, prescrevem a realização de revolvimentos (WICHUK; MCCARTNEY, 2007).

A realização intensiva de revolvimentos é uma forma de acelerar o processo de compostagem, pois promove efeitos de uniformização, aeração e manutenção da temperatura em valores adequados à atuação dos microrganismos responsáveis pelos processos de estabilização e de humificação. Algumas formas de compostagem são baseadas em revolvimentos intensivos, como o Método Rápido de Brekley (MAQBOOL et al., 2015).

O revolvimento das leiras pode ser realizado manualmente ou por meio de equipamentos. Podem ser utilizados equipamentos de uso genérico, como a pá mecânica, ou equipamentos próprios para revolver composto, também conhecidos como “volteadoras”. É importante destacar que apesar de a compostagem ser uma prática muito recomendada, ela ainda é pouco adotada, e um dos principais motivos é o grande esforço físico requerido para realizar revolvimentos manuais. Por isso, recomenda-se que revolvimentos manuais sejam realizados somente quando indispensáveis.

1.3.6 Duração da compostagem

O período de tempo requerido para se concluir a compostagem pode variar muito em função dos objetivos do processo, das características dos materiais processados, do método de compostagem utilizado e da eficiência com que o processo é realizado. Quando o objetivo da compostagem é apenas promover a estabilização dos materiais processados, o tempo de compostagem necessário pode ser muito curto, geralmente entre 30 e 45 dias, mas se o seu objetivo for a obtenção de material muito humificado, a compostagem demandará mais tempo, via de regra acima de 90 dias.

Em relação às características dos materiais utilizados, os processos de estabilização e de humificação podem ser muito rápidos quando na composição destes materiais predominam substâncias de rápida degradação, como açúcares solúveis, amido, proteínas e aminoácidos. Mas o processo de compostagem demandará maior duração quando predominarem substâncias de lenta degradação, como celulose, queratina e lignina.

O método utilizado também terá grande influência na duração da compostagem, conforme abordado com mais detalhes na seção 1.4. A eficiência do processo também terá grande influência na duração da compostagem, pois quando ela é realizada de maneira incorreta, a atividade dos microrganismos que proporcionam a estabilização e a humificação não é plena, o que atrasa o andamento destes processos. Atrasos e paralisações normalmente acontecem em razão de umidade reduzida e/ou misturas iniciais das matérias-primas realizadas de forma inadequada.

É importante destacar que a estabilização e, sobretudo, a humificação continuam mesmo após o final da compostagem, enquanto forem mantidas as condições necessárias para a atividade dos microrganismos, principalmente umidade adequada. Esses processos não ocorrerão somente se o composto estiver seco, congelado ou submetido a algum processo de esterilização.

1.3.7 Utilização de aditivos

Aditivos podem ser utilizados na compostagem com diversas funções. Para aumentar a porosidade da massa de composto, podem ser utilizados materiais “estruturantes”, com maior granulometria que os demais materiais utilizados na mistura. Visando reduzir a volatilização de amônia, podem ser utilizados zeólitas e biochar. E fertilizantes, rochas e outros materiais podem ser adicionados à mistura visando enriquecer o composto com nutrientes.

Inoculantes são aditivos utilizados visando acrescentar microrganismos que irão beneficiar o processo de compostagem. Mas geralmente a compostagem decorre de forma satisfatória sem a utilização de inoculantes, pois as matérias-primas utilizadas na formulação do composto normalmente já contêm os propágulos dos microrganismos necessários. Além disso, a compostagem é um processo que usualmente é realizado em sistema “aberto”, ou seja, em contato com o ambiente, permitindo constante entrada de microrganismos na massa de composto.

1.4 MÉTODOS DE COMPOSTAGEM

Existe uma grande diversidade de métodos, equipamentos e técnicas complementares utilizados para se realizar a compostagem. Podem ser utilizadas diferentes formas de disposição da massa de composto, diferentes níveis de controle e de automação, além de ser possível utilizar diferentes microrganismos para otimizar o processo.

1.4.1 Disposição da massa de composto

Compostagens usualmente são realizadas dispendo a massa de composto em leiras ou pilhas, devido seu custo muito reduzido. Além disso, é uma maneira de manter o equilíbrio adequado entre umedecimento e aeração, porque mesmo se irrigadas em excesso ou expostas a chuvas intensas, o excesso de umidade drenará naturalmente. Mas a compostagem também pode

ser realizada dentro de recipientes, que são utilizados para a contenção dos materiais a serem compostados, visando organizar diferentes lotes, ou para evitar o acesso de animais à massa de composto. A compostagem também pode ser realizada em reatores, visando manter a massa de composto isolada do ambiente e submetida a condições controladas de temperatura, umidade, aeração, etc. Reatores geralmente são utilizados para a realização de pesquisas científicas.

Existe também a compostagem laminar, realizada por meio da aplicação das matérias-primas sobre a superfície do solo, em grandes áreas e em camadas muito finas, de forma semelhante ao que acontece nos processos naturais, como a deposição de serrapilheira. Esse método tem como vantagens a maior aeração da massa de composto, sua simplicidade e custos reduzidos, além de seu efeito no controle de plantas invasoras. Como desvantagem, durante a compostagem laminar não há elevação expressiva da temperatura e seus efeitos sobre o controle de contaminações biológicas. Outra desvantagem é a dificuldade em manter a umidade, pois quando a massa de composto está disposta em uma fina camada e em uma grande superfície, sua perda de umidade é mais intensa. A realização de irrigações também é mais difícil, pois somente pode ser realizada utilizando-se irrigação com aspersores cobrindo toda a área.

1.4.2 Nível de automação e controle

A forma mais simples de compostagem é aquela realizada em leiras estáticas, ou seja, sem efetuar revolvimentos, sendo que a aeração acontece de forma espontânea, por meio da ventilação natural. Mas compostagens mantidas em leiras estáticas também podem ser aeradas com auxílio de ventiladores e dutos de ar inseridos na massa de composto. Compostagens mais complexas são aquelas nas quais são realizados revolvimentos, que promovem diversos benefícios, mas também torna a compostagem mais trabalhosa. Segundo Onwosi et al. (2017), realizar revolvimentos é o procedimento mais comum para a aeração de uma compostagem. Revolvimentos podem ser feitos de forma manual ou mecânica, e existem diversos modelos de equipamentos para este fim, conforme apresentado na seção 1.3.5.

Recentemente têm surgido diversos modelos de composteiras automáticas, sendo algumas de pequeno porte, destinadas ao uso doméstico, mas também existem aquelas de maior porte, visando atender médios e grandes geradores de resíduos orgânicos localizados em ambientes urbanos, como restaurantes e shopping centers. Esses equipamentos normalmente funcionam como reatores (seção anterior) promovendo revolvimento, aquecimento e aeração da massa de composto, e impedindo a emissão de mau odor. Porém, existem equipamentos que são apresentados como composteiras, mas eles promovem apenas a trituração e a carbonização dos resíduos orgânicos, e por isto, o processo não pode ser considerado uma compostagem, pois ele não promove a humificação do material orgânico.

É importante destacar que é dispensável fazer um controle rigoroso do processo quando a compostagem é realizada ao nível doméstico ou de pequeno produtor rural visando a produção

de composto para autoconsumo. Mas quando a compostagem é realizada em maior escala, é imprescindível fazer um acompanhamento técnico minucioso, desde a etapa de caracterização das matérias-primas disponíveis, passando pelo dimensionamento e acompanhamento do processo, até a etapa de avaliação química, física e biológica dos produtos obtidos.

1.4.3 Compostagem associada com a atividade da macrofauna

Alguns métodos de compostagem fazem uso de macrorganismos para otimizar o processo. O processamento realizado por minhocas ou vermicompostagem é o mais conhecido e utilizado. As minhocas atuam triturando os materiais mais grosseiros e acelerando o processo de humificação. Por isso, o vermicomposto se apresenta com granulometria mais fina e é mais humificado que o composto comum, o que o torna um produto mais adequado para ser utilizado em ambientes domésticos. Quando comparado com o composto comum produzido com as mesmas matérias-primas, o vermicomposto apresenta os mesmos teores de nutrientes, sendo que eles estão menos disponíveis em razão da sua maior humificação. Mas antes de se adicionar as minhocas pode ser indispensável realizar uma etapa de pré-estabilização do material utilizado, pois elas não sobrevivem em ambientes com predominância de material ainda instável, onde podem ocorrer temperaturas elevadas, falta de oxigênio e produção de substâncias tóxicas, como ácidos orgânicos.

Os gongolos são outros animais que podem ser muito benéficos para o processo de compostagem, pois eles ajudam a triturar os resíduos vegetais mais fibrosos que ainda não sofreram processo de decomposição. Além disso, o composto fica mais estabilizado ao passar pelo trato intestinal dos gongolos. Suas fezes são formadas por pequenos grânulos porosos, que proporcionam ótimas macroporosidade e microporosidade, o que faz do gongocomposto um excelente material para a formulação de substratos. Antunes et al. (2018) demonstraram as vantagens da utilização do gongocomposto na formulação de substratos utilizados para produção de mudas de alface.

Outros animais também podem ser empregados nos processos de compostagem, como as larvas da mosca soldado (*Hermetia illucens*), conforme descrito por Cicková et al. (2015), e larvas de besouros coprófagos da subfamília *Cetoniinae* (*Coleoptera: Scarabaeidae*), que foram utilizadas por Pereira et al. (2019) no processamento de esterco de coelho.

1.5 INDICADORES DE EFICIÊNCIA

Diferentes indicadores podem ser utilizados para avaliar a compostagem. Alguns estão relacionados à eficiência da realização do processo de compostagem, enquanto outros estão relacionados à qualidade do composto produzido.

1.5.1 Processo de compostagem

Processos de compostagem eficientes são aqueles que otimizam os fatores de produção, promovendo menores perdas de nutrientes e minimizando eventuais impactos ambientais. Quando realizada em larga escala, a compostagem deve estar em conformidade com a resolução CONAMA N° 481, de 3 de outubro de 2017 (CONAMA, 2017), que estabelece critérios e procedimentos para garantir o controle e a qualidade ambiental do processo de compostagem de resíduos orgânicos.

1.5.1.1 Otimização dos fatores de produção.

Neste critério, a eficiência do processo de compostagem está relacionada à otimização dos principais fatores de produção, como matérias-primas, estrutura do local de compostagem, mão-de-obra e equipamentos. O custo das matérias-primas utilizadas na compostagem, incluindo sua aquisição, transporte, armazenamento e aplicação, pode variar muito e ser determinante para a viabilidade econômica do processo. É preciso buscar, ao nível regional, a disponibilidade de resíduos ou subprodutos de baixo custo e que sejam adequados ao método de compostagem que se pretende utilizar. Outro componente importante do custo da compostagem é a instalação da estrutura necessária para a sua realização, devendo estar adequada aos requisitos contidos na Resolução CONAMA N° 481 (CONAMA, 2017).

1.5.1.2 Perdas de nutrientes durante o processo.

Conforme abordado na seção 1.2.2, perdas expressivas de volume e de massa durante a compostagem são inevitáveis, pois são consequência dos processos de estabilização e de humificação. Porém, perdas expressivas de nutrientes podem ser evitadas e é um importante indicativo da eficiência do processo. Neste caso, o N é o nutriente mais crítico, pois é aquele que causa mais problemas ambientais e é o nutriente mais demandado pela maioria das culturas. Sua perda acontece, majoritariamente, por meio de emissões de amônia, conforme abordado na seção 1.2.2. Segundo Wang e Zeng (2017) diversos fatores podem contribuir para aumentar a volatilização de amônia, como pH elevado, altas temperaturas, revolvimentos intensivos, mas, via de regra, a sua principal causa é a reduzida relação C/N da mistura, pois quanto mais estreita é essa relação, maior será a perda proporcional de N durante a compostagem. Ao avaliar perdas de N em compostos obtidos a partir da mistura de capim elefante com torta de mamona com diferentes relações C/N iniciais, Leal et al. (2013) observaram que a menor perda, da ordem de 23%, foi observada no tratamento com C/N igual a 40, e a maior perda, da ordem de 50%, foi observada no tratamento com C/N igual a 20.

Durante a compostagem também pode haver perdas expressivas de K por lixiviação quando a leira está muito exposta às chuvas, sendo mais comum em leiras baixas e muito largas. E também é possível acontecer perdas expressivas de P, pois ao longo do processo de compostagem podem ocorrer mudanças nas diferentes frações do P e na sua disponibilidade (WEI et al., 2015).

1.5.1.3 Contaminação ambiental

Um dos principais problemas ambientais que podem ser ocasionados pelo processo de compostagem é a produção de chorume, o que está relacionado com a irrigação excessiva e com a instalação das leiras a céu aberto e sob piso permeável. Esse problema pode ser evitado por meio da realização da compostagem em local coberto, ou então em local impermeabilizado e com sistema de recolhimento do chorume, conforme preconizado pela Resolução CONAMA N° 481 (CONAMA, 2017).

Outro problema é a emissão de mau odor e a atração de vetores. Segundo Cerda et al. (2017), odores são subprodutos inerentes ao processo de compostagem independentemente do material orgânico inicial ou condição do processo. O mais comum é que a intensidade da emissão de odores esteja associada com a utilização de matérias-primas muito instáveis e com reduzida relação C/N, mas também pode estar relacionada com a formação de ambientes anaeróbicos nas leiras em razão da aeração deficiente e/ou do umedecimento excessivo. Esse problema pode ser evitado quando o processo de compostagem é realizado corretamente.

1.5.2 Características do produto final:

A eficiência da compostagem também está relacionada com a produção de composto orgânico estabilizado, com características adequadas para atuar como fertilizante, condicionador ou substrato, e apresentando níveis aceitáveis de impurezas e contaminações. No capítulo 2 estão apresentadas técnicas de caracterização química para o monitoramento da compostagem.

1.5.2.1 Estabilidade e maturidade:

A baixa estabilidade, ou instabilidade, está relacionada com aquecimento, anaerobiose e emissão de odores. Pode ser definida como a intensidade com que as substâncias biodegradáveis são consumidas pelos microrganismos decompositores. Um material é considerado instável se contiver uma alta proporção de materiais biodegradáveis que possa sustentar elevada atividade microbiana (GÓMEZ et al., 2006). Seus principais indicadores são as emissões de CO₂ e de NH₃, aquecimento, consumo de O₂, e a relação NH₄⁺/NO₃⁻.

A maturidade está relacionada com a ausência de efeitos adversos do composto sobre o potencial de crescimento vegetal. Ela também está relacionada com a capacidade de melhorar as características do solo que estão associadas ao grau de humificação da matéria orgânica. Bernal et al. (2009) definem maturidade como o grau ou nível de completude da compostagem. Seus principais indicadores são relação C/N, CTC, relação ácidos húmicos/ácidos fúlvicos, relação E4/E6 e testes biológicos de toxicidade.

1.5.2.2 Valor agronômico.

A avaliação da qualidade do composto orgânico deve considerar também as características necessárias para ele apresentar bom desempenho quando utilizado como fertilizante, condicionador ou substrato. Para ser comercializado como um fertilizante orgânico, o composto deve estar em conformidade com os critérios estabelecidos na instrução normativa 61/2020 do SDA/MAPA (MAPA, 2020), devendo apresentar as seguintes especificações: umidade máxima de 50%, N total mínimo de 0,5%, C orgânico mínimo de 15% e relação C/N máxima de 20. No capítulo 5 estão apresentadas informações sobre a importância das substâncias húmicas do composto nas funções agronômicas, e o capítulo 6 aborda a importância das substâncias húmicas nas funções ambientais do composto.

1.5.2.3 Eventuais contaminações biológicas em níveis aceitáveis.

O processo de compostagem, quando bem manejado, pode ser muito eficiente para eliminar contaminações biológicas presentes em suas matérias-primas, ou então reduzi-las para níveis aceitáveis, resultando em um produto que pode ser utilizado com segurança na produção de alimentos. Isto acontece, sobretudo, por meio do aquecimento das leiras de composto, mas a produção de antibióticos por microrganismos degradadores de matéria orgânica e a ocorrência de competição e outros processos ecológicos antagônicos entre a microbiota da compostagem e os organismos patogênicos também podem contribuir para a redução da contaminação (WICHUK; MCCARTNEY, 2007).

A resolução CONAMA n° 481 (MAPA, 2017), que estabelece critérios e procedimentos para garantir o controle e a qualidade ambiental do processo de compostagem de resíduos orgânicos, determina que durante o processo de compostagem deverá ser garantido o período termofílico mínimo requerido para redução de agentes patogênicos, mantendo temperaturas maiores que 55 °C por 14 dias, ou maiores que 65 °C por 3 dias, e que a temperatura deve ser medida e registrada ao menos uma vez por dia durante o período mínimo de higienização. E a instrução normativa n° 27/2006 do SDA/MAPA (MAPA, 2006) estabelece as concentrações máximas admitidas de contaminações microbiológicas, parasitárias e de propágulos de plantas invasoras presentes em fertilizantes orgânicos, condicionadores de solo e substratos.

1.5.2.4 Eventuais contaminações químicas em níveis aceitáveis.

A obtenção de compostos orgânicos com níveis aceitáveis de contaminação química depende, principalmente, da utilização de matérias-primas com reduzidos níveis desta contaminação, pois a sua eventual redução ou eliminação durante a compostagem é algo que depende de vários fatores. Primeiramente, é preciso considerar o tipo de contaminação química, pois alguns contaminantes apresentam elevada persistência, como produtos para tratamento de madeira, cuja persistência é de vários anos, enquanto os modernos pesticidas utilizados em lavouras apresentam persistência de apenas alguns dias. Metais pesados não podem ser degradados, mas apenas imobilizados temporariamente. Os produtos utilizados visando a sanidade animal também apresentam grandes diferenças em relação a sua persistência.

Também é preciso considerar que o nível de contaminação pode variar muito de acordo com a origem das matérias-primas. Por exemplo, o nível de contaminação de resíduos agrícolas com pesticidas depende da quantidade utilizada e do manejo empregado. Os pesticidas modernos se degradam em algumas horas sob a luz do sol, enquanto o cobre presente na calda bordalesa, que é um produto muito utilizado na agricultura orgânica, nunca se degrada. Por isso, resíduos de culturas que receberam uma grande quantidade de pesticidas podem apresentar baixa contaminação, quando o manejo e as condições do ambiente de cultivo forem favoráveis ao processo de degradação. E produtos de baixa toxicidade, mas de degradação lenta, podem se acumular mesmo sendo utilizados em pequena quantidade.

A eficiência da compostagem em degradar contaminantes químicos também varia muito, pois existe uma grande diversidade de temperatura, pH, população microbiana entre os diferentes processos de compostagem. Além disso, pouco se conhece dos mecanismos envolvidos na degradação dos diferentes grupos de contaminantes, sendo muito difícil monitorar contaminações químicas, porque a diversidade de eventuais contaminantes é muito grande e as análises têm elevado custo e são poucos os laboratórios que as realizam. Por consequência, são poucos os estudos que tratam deste assunto e, via de regra, abordam um grupo muito específico de contaminante.

É importante destacar que devido sua grande biodiversidade e por ser realizada normalmente em sistema aberto, a biomassa envolvida no processo de compostagem apresenta grande resiliência em relação aos efeitos tóxicos da maioria dos contaminantes químicos. Por exemplo, a torta de mamona contém ricina, que é uma substância tóxica, e por isso é utilizada no controle de nematóides fitopatogênicos. Mas a torta de mamona não prejudica o processo de compostagem, mesmo quando utilizada em elevadas proporções, conforme resultados obtidos por Scoriza et al. (2016).

A legislação brasileira, através das Instruções Normativas SDA/MAPA n° 27/2006 e n° 7/2016 (MAPA, 2006; MAPA, 2016), estabelece as concentrações máximas admitidas em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo para materiais inertes e metais pesados tóxicos.

1.6 UTILIZAÇÃO AGRÍCOLA DO COMPOSTO

Quando se utiliza um composto orgânico para produção vegetal, é importante definir quais são os efeitos que desejamos com a sua utilização, conhecendo os principais efeitos benéficos que a adição de matéria orgânica pode causar no solo, e verificando se o composto apresenta as características agronômicas adequadas para proporcionar esses efeitos. Além disso, para utilizar adequadamente o composto, é importante considerar a presença de eventuais contaminações químicas e biológicas, e também seu nível de estabilidade.

1.6.1 A importância da matéria orgânica para a fertilidade

A matéria orgânica melhora as principais características responsáveis pela fertilidade do solo. Ela promove melhoria em características químicas, como o fornecimento de nutrientes, capacidade de troca (CTC), inativação de elementos tóxicos, e também contribui para o aumento do poder tampão do solo, evitando a ocorrência de grandes variações de características como pH, potencial redox, etc. A principal contribuição da matéria orgânica para a melhoria das características físicas do solo está relacionada aos aumentos da sua microporosidade e da sua agregação, com efeitos benéficos também na macroporosidade e na capacidade de infiltração e de retenção de água, além da drenagem de seu excesso. A matéria orgânica também contribui para a melhoria de características biológicas, pois ela é uma fonte de C, de energia e de nutrientes, além de suas partículas constituírem nichos que servem de abrigo para os organismos do solo, o que é importante para a manutenção da sua diversidade em condições de estresse.

1.6.2 Utilização do composto como fertilizante

Os fertilizantes orgânicos, incluindo o composto, atuam de diferentes formas quando aplicados ao solo, sendo preciso definir exatamente qual é o efeito desejado para que sua utilização seja realizada corretamente.

Quando o objetivo principal é fornecer nutrientes para as plantas, é necessário que o composto apresente maior disponibilização de nutrientes. Neste caso, ele deve ter elevados teores de nutrientes e estes devem estar majoritariamente em formas disponíveis para que haja sincronia entre a sua disponibilização e a demanda das culturas. Para isso, é preciso que o composto ainda possua grande proporção de substâncias de fácil degradação, ou seja, que apresente menor estabilização e humificação.

Quando se deseja efeitos de condicionamentos físico e físico-químico do solo, como poder tampão, aumento da CTC, melhoria da agregação etc, é necessário que o composto apresente elevada estabilidade para que seus efeitos benéficos perdurem por mais tempo, e que

ele também apresente elevada humificação, conforme está apresentado detalhadamente nos capítulos 5 e 6.

1.6.3 Utilização do composto na formulação de substratos

O composto orgânico pode ser utilizado como matéria-prima para produção de substrato, mas ele deve estar isento de contaminação biológica. Para isso, é fundamental que a massa de composto não tenha qualquer contato com o solo durante a realização do processo, para evitar a sua contaminação com fitopatógenos ou com propágulos de plantas invasoras eventualmente presentes neste solo. Quando houver risco de alguma matéria-prima utilizada na compostagem apresentar contaminação biológica, é preciso que a massa de composto seja submetida a aquecimento e revolvimentos, conforme descrito nas seções 1.3.4 e 1.3.5.

Também é necessário que o composto apresente elevada estabilidade e maturidade (seção 1.5.2). Quando o composto for utilizado em pequenas proporções na formulação do substrato, recomenda-se pelo menos 90 dias de compostagem, mas quando for utilizado puro ou em grandes proporções, recomenda-se pelo menos 120 dias de compostagem.

Compostos orgânicos produzidos por meio da ação de gongolos (gongocomposto), conforme descrito na seção 1.4.3, são excelentes para a produção de substratos, em razão da fragmentação e da formação de granulados realizadas por estes animais, pois as suas fezes são formadas por pequenos grânulos, que proporcionam ótima macroporosidade, além da microporosidade inerente à matéria orgânica humificada.

1.6.4 Critérios para utilização segura do composto

Para ser utilizado com maior segurança, é preciso avaliar o risco do composto apresentar contaminação biológica. Compostos orgânicos produzidos a partir de matérias primas isentas de contaminação biológica, e cujo processo de compostagem foi realizado de forma a evitar novas contaminações, apresentam reduzido risco e podem ser utilizados para qualquer finalidade. Quando o composto orgânico apresenta risco mediano de conter contaminação química e/ou biológica, não é recomendável a sua utilização na produção de frutas e hortaliças cuja parte comestível entra em contato com o solo. E quando o composto apresentar elevado risco de conter contaminação química e/ou biológica, não é recomendável a sua utilização na produção de qualquer alimento, mas ele poderá ser utilizado em reflorestamento ou então em paisagismo quando não há risco de pessoas ou animais entrarem em contato com o composto.

Outro critério que deve ser considerado é o nível de estabilidade e de maturidade do composto. Quando estas são elevadas, o que via de regra ocorre a partir de 120 dias de compostagem, não há qualquer restrição para sua utilização. Neste caso, o composto pode ser utilizado como substrato para a produção de mudas de hortaliças. Compostos estabilizados,

geralmente a partir de 60 dias de compostagem, podem ser utilizados na adubação de base quando incorporados ao solo em pequena quantidade. Mas quando incorporados ao solo em grande quantidade ou aplicado de forma localizada em sulcos ou em covas, recomenda-se utilizar aqueles obtidos a partir de 90 dias de compostagem. No caso de compostos orgânicos que apresentam reduzida estabilidade, normalmente com menos de 60 dias de compostagem, recomenda-se que sejam utilizados apenas como cobertura morta (mulch).

CAPÍTULO 2: MONITORAMENTO DA COMPOSTAGEM: USO DE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Autores: Camila da Costa Barros de Souza; Andrés Calderín García; Fernando Guridi Izquierdo; José Manuel Febles González; Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

2.1 INTRODUÇÃO

Existem, atualmente, diversas definições para o termo compostagem. Todas elas apresentam em comum a ênfase em um processo aeróbico controlado, termofílico, mediado por microrganismos e que resulta em uma matéria orgânica estabilizada (FÜLEKY; BENEDEK, 2010; JURADO et al., 2015; SHARMA et al., 1997; ZAPATA, 2009). Zucconi e De Bertoldi (1987) acrescentam que na compostagem a matéria orgânica é mineralizada e, parcialmente, humificada, levando a um produto final estabilizado, livre de fitotoxicidade e de patógenos, e com certas propriedades húmicas. A compostagem diferencia-se da decomposição da matéria orgânica que ocorre na natureza por ser um processo com predominância de ação de microrganismos termófilos, e assim elimina os fatores adversos ao meio ambiente durante a mineralização, causados pela degradação não controlada da biomassa, e aumenta o valor nutricional do composto em relação ao material de partida (INÁCIO; MILLER, 2009; PEREIRA NETO, 1996).

Pelo fato da compostagem ser um processo biológico, a sua eficiência depende da ação e da interação dos microrganismos que interferem e são afetados pelos fatores físicos e bioquímicos envolvidos durante o processo. A eficiência do processo de compostagem está, diretamente, relacionada a fatores que proporcionam condições ótimas para que os microrganismos aeróbios possam se multiplicar e atuar na transformação da matéria orgânica, como: a temperatura; umidade; aeração; pH; tipo de compostos orgânicos existentes; relação carbono/nitrogênio (C/N); granulometria do material, e dimensões das leiras (VALENTE et al., 2009).

Para que um composto possa ser empregado de forma segura no solo, ele deve possuir uma elevada estabilidade e maturidade, o que implica em um conteúdo de matéria orgânica estável e com ausência de compostos fitotóxicos e agentes patógenos (BERNAL et al., 2009). Os termos “estabilidade” e “maturidade” muitas vezes são usados indistintamente por representarem propriedades diferentes do composto. A estabilidade está relacionada com a atividade microbiológica no composto (BERNAL et al., 2009; INÁCIO; MILLER, 2009). Enquanto que a maturidade está associada ao potencial de crescimento vegetal ou fitotoxicidade do composto, e indica o quão completa está a compostagem (IANNOTTI et al., 1993; CCQC, 2001).

Esses dois parâmetros são os principais aspectos da qualidade de um composto e, conseqüentemente, do processo de compostagem. Assim, avaliações da maturidade e estabilidade são realizadas como forma de monitorar o processo de compostagem.

2.2 TÉCNICAS DE MONITORAMENTO DA COMPOSTAGEM

2.2.1 Métodos analíticos clássicos

A avaliação de diversos parâmetros são utilizados para determinar a maturidade e estabilidade do composto e, assim, monitorar a qualidade do processo de compostagem. Os principais parâmetros utilizados atualmente são: condutividade elétrica; relação C/N; temperatura; pH; análise do C-orgânico solúvel; concentração de N-NH₄⁺; índice de nitrificação; taxa de evolução do CO₂; teste de germinação; grau de humificação, e capacidade de troca catiônica.

Durante a compostagem a concentração de sais aumenta, inevitavelmente, devido a decomposição da matéria orgânica (CHAN et al., 2016). Como a condutividade elétrica (CE) reflete a salinidade de um determinado material, ela é utilizada para monitorar a compostagem (LAZCANO et al., 2008).

Os microrganismos que realizam a degradação da matéria orgânica na compostagem necessitam obter energia e nutrientes para a manutenção do seu metabolismo. Sua principal fonte de energia é o carbono (C), enquanto que o nitrogênio (N) é o principal nutriente (IQBAL et al., 2015). Para a assimilação de cada N pelos microrganismos são necessários cerca de 30 C (BISHOP; GODFREY, 1983). Logo, como a taxa de assimilação do carbono é maior que a do nitrogênio, a relação C/N reduz durante a compostagem, sendo também um parâmetro utilizado para acompanhar o processo da compostagem. Contudo, embora a evolução da relação C/N possa ser um parâmetro analisado para monitorar o processo de compostagem, a medida desse parâmetro isolado em produtos finais não pode fornecer uma informação real sobre o estágio de humificação desses compostos (DIGNAC et al., 2005; SOM et al., 2009).

A temperatura do composto, assim como o pH, são utilizados para monitorar a evolução do processo de compostagem, uma vez que indicam qual conjunto de microrganismos estão atuando naquele momento (BERNAL et al., 2009).

Na compostagem, as transformações bioquímicas da matéria orgânica realizadas pelo metabolismo microbiano ocorrem em fase aquosa. Dessa forma, analisar alterações que ocorrem na fase solúvel da matéria orgânica representa uma forma indireta de monitorar a evolução do composto. Algumas das análises que podem ser realizadas são a análise do C-orgânico solúvel e da relação C-orgânico solúvel/N-solúvel (BERNAL et al., 2009).

A concentração de N-NH₄⁺ e o índice de nitrificação (N-NH₄⁺/N-NO₃⁻) do composto também são utilizados como indicativos da evolução compostagem (CUNHA-QUEDA et al.,

2007; ZHANG; SUN, 2014). Durante a compostagem, a concentração de $N-NH_4^+$ reduz e a de $N-NO_3^-$ aumenta devido a nitrificação (BERNAL et al., 2009). Assim, elevada presença de $N-NH_4^+$ indica que o composto ainda não está estabilizado.

O monitoramento da compostagem também é realizado através do acompanhamento de parâmetros que indiquem a atividade biológica no composto, como a respiração microbiana através da taxa de evolução do CO_2 (BERNAL et al., 2009). Como consequência da abundante presença de compostos facilmente biodegradáveis, compostos não maturados possuem uma alta demanda de O_2 e elevada liberação de CO_2 , sendo que a taxa de produção de CO_2 de um composto é um indicativo da sua estabilidade (HUE; LIU, 1995).

Métodos biológicos também são utilizados para verificar a evolução da compostagem. São usados bioensaios para testar a fitotoxicidade do composto, tendo em vista que compostos fitotóxicos não apresentam elevado grau de maturidade, indicando que a compostagem não foi eficiente (BERNAL et al., 2009). Esses bioensaios podem ser do tipo: Teste de germinação (ZUCCONI et al., 1981, 1985), teste de crescimento e atividade enzimática (HERRMANN; SHANN, 1993).

No último estágio da compostagem, que é a fase de maturação do composto, ocorrem, concomitantemente, os processos de estabilização e humificação (BERNAL et al., 2009). Por isso, a maturidade do composto, e conseqüentemente a evolução do processo de compostagem, pode ser avaliada pelo seu grau de humificação (BERNAL et al., 2009; MORAL et al., 2009; SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 2002). No processo de humificação ocorre a transformação da matéria orgânica fresca em matéria orgânica humificada. Nesse processo, ocorrem reações complexas de síntese de substâncias do tipo húmicas (SH), controladas por parâmetros cinéticos e termodinâmicos que envolvem componentes físico-químicos e biológicos (GARCÍA et al., 2018). Com o desenvolvimento do processo da compostagem, o teor de ácidos do tipo fúlvico (AF) reduz enquanto que a concentração de ácidos do tipo húmicos (AH) aumenta, elevando assim a condensação e polimerização da matéria orgânica (MORAL et al., 2009). Sendo assim, com a finalidade de monitorar a evolução do processo de compostagem, alguns índices são calculados para inferir sobre o grau de humificação do composto, sendo eles: taxa de humificação, índice de humificação, porcentagem de ácidos húmicos e índice de polimerização (ROLETTO et al., 1985; SENESI, 1989):

- **Taxa de Humificação** = $SH/C_{org} \times 100$;
- **Índice de Humificação** = $AH/C_{org} \times 100$;
- **Porcentagem de Ácidos Húmicos** = $AH/SH \times 100$;
- **Índice de Polimerização** = AH/AF ;

O aumento desses parâmetros supracitados durante a compostagem indicam a ocorrência do processo de humificação (BERNAL et al., 2009). Devido a bio-oxidação promovida no composto durante esse processo, grupos funcionais são criados na estrutura orgânica, aumentando a sua capacidade de troca catiônica (CTC) com a evolução da compostagem

(BUTLER et al., 2001; BERNAL et al., 2009; ONWOSI et al., 2017). Assim, a CTC do composto também é um parâmetro utilizado para monitorar o processo de compostagem ao longo do tempo.

É indiscutível a importância de se conhecer com precisão a estabilidade e maturidade do composto para a sua aplicação segura no ambiente e para aumentar a credibilidade na aplicação desses materiais em um contexto de produção agrícola (KO et al., 2008). Para isso, diversos autores relatam a necessidade de se avaliar, não apenas um, mas a associação de diversos desses parâmetros para inferir sobre a qualidade do composto (BERNAL et al., 2009; EGGEN; VETHE, 2001; HSU; LO, 1999; LAZCANO et al., 2008;).

Entretanto, o monitoramento da maturidade e estabilidade do composto, e conseqüentemente da evolução da compostagem, ainda é, muitas vezes, realizado de forma inadequada (DOMEIZEL et al., 2004). Para cada um desses parâmetros, diversos autores estabelecem índices para indicar o grau de maturidade e estabilidade do composto. Contudo, existe uma discrepância nesses índices e parâmetros utilizados por muitos autores na avaliação da maturidade e estabilidade do composto (RAUT et al., 2008). Conforme evidenciado, esses parâmetros representam uma forma indireta de monitorar a evolução do composto e a sua qualidade. Sendo assim, os índices estabelecidos para cada um desses parâmetros são adequados apenas para tipos específicos de composto, e não podem ser aplicados para compostos de uma forma geral, devido à utilização de materiais orgânicos diferentes como matéria-prima na compostagem (KO et al., 2008; ONWOSI et al., 2017).

Apesar de todos esses parâmetros indicarem, de forma indireta, a evolução da compostagem, a falta de uniformidade nos índices de maturidade e estabilidade impedem a definição de valores limites para expressar a qualidade do composto. Spaccini e Piccolo (2007) ressaltam que uma avaliação das propriedades químicas muito gerais da matéria orgânica e dos extratos húmicos não são suficientes para avaliar o desenvolvimento da maturidade do composto e das suas transformações. Mas que ambos os processos podem ser melhor compreendidos quando uma compreensão da composição do composto à nível molecular é alcançada. A abordagem mais apropriada de avaliar as características húmicas e a evolução da compostagem está baseada na elucidação da composição química e estrutural, assim como das alterações nas propriedades funcionais da estrutura, em virtude do seu protagonismo na biodegradação de compostos orgânicos (BERNAL et al., 2009; MORAL et al., 2009). Ademais, a elucidação das alterações estruturais da matéria orgânica com a evolução da compostagem pode ajudar a entender os processos bioquímicos que levam à estabilização e maturação do composto (SOM et al., 2009).

2.2.2 Métodos de caracterização estrutural

A elucidação do processo de estabilização da matéria orgânica, determinando as transformações nas moléculas orgânicas durante a compostagem, pode ser obtida através da

caracterização molecular direta do composto (SPACCINI; PICCOLO, 2007b). A seguir será apresentado de forma sucinta as principais técnicas utilizadas atualmente para a caracterização molecular de compostos, demonstrando como se obter informações sobre a estrutura desses compostos a partir dessas técnicas e dando exemplos da sua aplicação em estudos sobre a evolução da compostagem.

Destaca-se que informações de várias técnicas são usadas concomitantemente para gerar uma compreensão melhor e mais abrangente da estrutura, principalmente devido a heterogeneidade e complexidade estrutural que a matéria orgânica possui e pelas diferentes informações que podem ser fornecidas por cada técnica, fazendo com que as desvantagens de uma determinada técnica possam ser superadas pela aplicação de outra (HATCHER et al., 2001; SAVY et al., 2016).

2.2.2.1 Técnicas de Espectrometria

• *Espectrometria de Massa*

Com a finalidade de conhecer a composição molecular de um composto, o espectrômetro de massa, inicialmente, fragmenta a molécula para analisar as suas partes. Essa fragmentação é realizada através da ionização da molécula do composto analisado (método de ionização). Após, os íons são separados pela sua razão massa/carga (método de separação dos íons) e o número de íons que correspondem a cada “unidade” de massa carga é registrado na forma de espectro (SILVERSTEIN et al., 2015; WINTER, 2011).

Portanto, o espectro de massa mostra a sequência de fragmentação da molécula (SILVERSTEIN et al., 2015). No caso de compostos desconhecidos, como nos casos de estudos de compostagem, as informações sobre o íon molecular, a sequência de fragmentação e o conhecimento de padrões comuns de fragmentação são decisivos para a correta interpretação e identificação dos constituintes estruturais desses compostos (SILVERSTEIN et al., 2015). Assim, o acoplamento de um espectrômetro de massa a algum tipo de instrumento cromatográfico, como um cromatógrafo a gás (GC-MS), é comum, combinando as vantagens da cromatografia (eficiência na separação) com as vantagens da espectrometria de massas (obtenção de informação estrutural e massa molar) (CHIARADIA et al., 2008).

Entretanto, Savy et al. (2016) ressaltam que a caracterização de estruturas orgânicas complexas, como substâncias do tipo húmicas extraídas de compostos, através da técnica de cromatografia gasosa acoplada e espectrometria de massa é insuficiente, sendo detectado apenas uma pequena porcentagem do composto, tendo em vista a heterogeneidade e a complexidade da composição molecular desses tipos de estruturas orgânicas.

Para que possam ser obtidas maiores informações sobre a composição molecular do composto utilizando essa técnica, são aplicadas reações degradativas ao composto, anteriormente, à análise de GC/MS (HAYES et al., 1972; SAVY et al., 2016). A reação

degradativa que vem sendo amplamente empregada nos estudos de compostagem e de substâncias do tipo húmica extraídas de compostos é a pirólise (GONZÁLEZ-VILA et al., 2009; HATCHER et al., 2001; SPACCINI; PICCOLO, 2007b; SPACCINI; PICCOLO, 2009). A pirólise consiste na degradação termoquímica de um material orgânico na ausência de oxigênio (HATCHER et al., 2001).

Diante da dificuldade relacionada à reprodutibilidade ao analisar materiais heterogêneos utilizando a pirólise analítica, González-Vila et al. (2009) validaram essa técnica aplicada ao estudo da evolução dos compostos, obtendo resultados que indicam que a técnica de pirólise fornece resultados reproduzíveis, sendo uma ferramenta potencialmente valiosa para estimar a maturidade e monitorar as alterações dos principais componentes da matéria orgânica (polissacarídeos, proteínas, lignina, lipídios, etc.) com a compostagem.

Mesmo aplicando reações degradativas, como a pirólise, anteriormente ao CG/MS com a finalidade de obter maiores informações sobre a composição molecular do composto, Dignac et al. (2006) demonstraram que a seleção das condições de cromatografia são seletivas quanto aos produtos da pirólise. A escolha da coluna de cromatografia, de acordo com a sua polaridade, deve ser determinada de acordo com as características do composto que se deseja avaliar. A coluna de cromatografia de característica polar separa com precisão os produtos da pirólise provenientes da matéria orgânica parcialmente transformada, enquanto que a de característica não polar é preferível para caracterizar os compostos mais alifáticos e recalcitrantes da matéria orgânica (DIGNAC et al., 2006). Dessa forma, a coluna polar é indicada quando deseja-se avaliar a estabilidade e as propriedades fertilizantes (disponibilidade de N) do composto. Entretanto, a coluna apolar é indicada quando deseja-se avaliar o uso potencial do composto como adubo orgânico para estocagem de carbono no solo, fornecendo informações sobre estruturas alifáticas mais recalcitrantes. As informações sobre as propriedades do composto obtidas pelos dois tipos de coluna são complementares, e servem de suporte para a descrição do processo de compostagem e para a gestão do uso agrícola do composto (DIGNAC et al., 2006).

Ainda que a utilização da pirólise em estudos de compostagem e da química do húmus seja bastante vantajoso e difundido, a pirólise analítica pode induzir drásticas mudanças na estrutura química das moléculas pirolisadas, devido a reações secundárias, como desidratação e ciclização no caso de polissacarídeos e proteínas, e reações de descarboxilação de ácidos graxos que levam à formação de alcanos e alcenos (SAIZ-JIMENEZ, 1996). Essas mudanças na estrutura das moléculas pirolisadas podem levar, por exemplo, a quantificações errôneas de compostos ácidos, subestimando essas estruturas em compostos e em SH (SPACCINI; PICCOLO, 2007). Essa limitação é superada empregando-se as técnicas combinadas de pirólise e metilação com hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), na qual é realizada a metilação *in situ* de ácidos e álcoois sob pirólise no GC/MS obtendo éteres e ésteres metílicos detectáveis (CHALLINOR, 1989; SAVY et al., 2016).

A pirólise/metilação vem sendo amplamente empregada em estudos de compostagem e de SH, uma vez que algumas moléculas derivadas de SH são identificadas apenas utilizando o tratamento com TMAH, como alguns ácidos aromáticos, ésteres metílico de ácido graxo de cadeia longa (FAMES) e ésteres metílicos de ácido dicarboxílico (SAVY et al., 2016). Essas moléculas podem ser usadas como indicadores da origem e do grau de decomposição da MO e da SH em estudos da compostagem (SPACCINI; PICCOLO, 2007b).

A redução no conteúdo de carboidrato, aumento no conteúdo de nitrogênio e a preservação seletiva de molécula alquílicas hidrofóbicas como ácidos graxos, álcoois alifáticos, hidrocarbonetos lineares e derivados de poliéster de plantas (ácidos dicarboxílicos entre outros), assim como a incorporação de moléculas biolábeis como os peptídeos, são alterações na característica molecular de ácidos húmicos observadas durante o processo de maturação do composto utilizando-se TMAH-py-GC/MS (FUKUSHIMA et al., 2009; SPACCINI; PICCOLO, 2009). Quando trata-se da MO do composto íntegro, a incorporação de compostos lábeis, como peptídeos e oligossacarídeos, no domínio hidrofóbico e a oxidação das cadeias laterais da lignina são processos chaves durante a estabilização de um composto (AMIR et al., 2006; SPACCINI; PICCOLO, 2009; ZANG et al., 2000).

A TMAH-py-GC/MS é uma técnica que possibilita avaliação direta de compostos não só, qualitativamente, mas também quantitativamente (SPACCINI; PICCOLO, 2007b). Uma redução da relação entre moléculas de ácido acético ou de furancarboxaldeído pela de pirrol presentes em compostos indicam evolução do processo de humificação (DIGNAC et al., 2005). O Pirrol é originado de compostos nitrogenados, matéria orgânica humificada e células microbianas (CECCANTI et al., 1986). O furancarboxaldeído é um produto da pirólise de polissacarídeos. O ácido acético é derivado de compostos biodegradáveis (GARCÍA et al., 1993). Logo, com o aumento da biodegradação e da humificação da matéria orgânica durante a compostagem, os polissacarídeos e compostos biodegradáveis são consumidos e, conseqüentemente, ocorre uma redução dessas razões (DIGNAC et al., 2005).

A relação entre a área do pico de hidroxipropanona pela de furilmetanol é utilizada como indicador da quantidade relativa de estruturas de celulose e hemicelulose, tendo em vista que a hidroxipropanona é originada majoritariamente da celulose e o furilmetanol da hemicelulose (HELLEUR et al., 1985; POUWELS et al., 1987). O aumento dessa razão durante a compostagem reflete a degradação preferencial da hemicelulose em detrimento da celulose, o que se é esperado devido a maior resistência à degradação que a celulose do complexo lignina-celulose apresenta. Logo, o aumento dessa razão indica uma degradação mais intensa de polissacarídeos decorrente da evolução da compostagem (DIGNAC et al., 2005).

A razão entre a área do pico lignina pela de polissacarídeos é utilizado para indicar estabilização do composto. Valores baixos indicam uma maior degradabilidade do composto e, portanto, ainda pouco estabilizado (DIGNAC et al., 2005). Além disso, picos distintos de diferentes formas de lignina podem ser observados nos espectros de massa. Sendo a relação entre

a lignina guaiacil e a lignina siringil relacionada com a degradação da lignina na compostagem. Ela varia de acordo com a origem e com o grau de degradação do material vegetal (ERTEL; HEDGES, 1984; FUKUSHIMA et al., 2009; SPACCINI; PICCOLO, 2007b). O aumento progressivo dessa razão indica evolução do processo de degradação (DIGNAC et al., 2005).

Outras relações podem ser adotadas quando entende-se a evolução molecular durante a compostagem (SOM et al., 2009). Esse conhecimento é possibilitado pela aplicação da técnica de Py-GC/MS, que é um método rápido e eficaz de se avaliar a composição molecular de materiais orgânicos complexos (SPACCINI; PICCOLO, 2007b; SPACCINI; PICCOLO, 2009). Entretanto, mesmo que a técnica de TMAH-py-GC/MS seja menos propensa a erros quando comparada à pirólise convencional, deve ser lembrado que algumas reações secundárias indesejadas podem ocorrer (SAVY et al., 2016). Por isso, é importante utilizar técnicas de avaliação molecular da matéria orgânica complementares e de forma integrada.

2.2.2.2 Técnicas de Espectroscopia

A espectroscopia, diferente da espectrometria de massa que analisa moléculas por seus padrões de fragmentação, analisa moléculas pela sua interação com a radiação eletromagnética (WINTER, 2011).

- ***Espectroscopia na região do UV-Vis***

A utilização da espectroscopia na região do UV-vis para estudos de SH foi a primeira responsável pela criação do conceito de grau de maturação, grau de humificação e grau de evolução química das substâncias húmicas, apesar de atualmente ela raramente ser utilizada como principal método na análise estrutural (CANELLAS; SANTOS, 2005). Os espectros de UV-vis de SH apresentam pouca definição, a absorção decresce linearmente com o aumento do comprimento de onda, fornecendo pouca informação estrutural (CANELLAS; SANTOS, 2005). Esse comportamento espectral é explicado pela variedade de grupos funcionais presentes na estrutura complexa das SH, cujas bandas de absorção se superpõem continuamente (CERETTA et al., 2008).

O principal parâmetro utilizado na análise por espectroscopia de UV-vis em estudos de compostagem ou em substâncias do tipo húmicas extraídas de compostos é a razão entre a absorbância em 465 nm e 665 nm (E_4/E_6) (CANELLAS; SANTOS, 2005). Kononova (1966) postulou que o valor da relação E_4/E_6 estaria correlacionado com o grau de condensação dos constituintes aromáticos da estrutura orgânica, sendo que os valores elevados desta relação refletiriam um menor grau de condensação e presença em maiores proporções de componentes alifáticos. Entretanto, Canellas e Santos (2005), em um estudo correlacionando os valores da razão E_4/E_6 obtidos de ácidos húmicos de vários solos tropicais com valores obtidos do grau de aromaticidade por RMN ^{13}C , demonstraram que os valores de E_4/E_6 não se relacionam

diretamente com a concentração relativa de anéis aromáticos condensados. Essa razão correlaciona-se fortemente com a concentração de radicais livres, conteúdo de O, C, COOH e acidez total (CANELLAS; SANTOS, 2005; CHEN et al., 1977).

Em um estudo da estrutura de ácidos húmicos extraídos de vermicompostos, García et al. (2016) demonstraram a viabilidade de utilizar a relação dos valores de E_4/E_6 como uma estimativa do grau de condensação dos anéis aromáticos. Foi verificado que ácidos tipo húmicos extraídos utilizando apenas água como solução extratora apresentaram valores maiores de E_4/E_6 do que aqueles extraídos com solução alcalina e, portanto, apresentam um menor grau de condensação da molécula. Essa característica estrutural menos conjugada foi confirmada por um maior valor da relação H/C e por um menor número de estruturas aromáticas identificadas em espectros de ^{13}C -CP MAS RMN.

Partindo do pressuposto que a relação E_4/E_6 reflete a condensação aromática e, conseqüentemente, o processo de humificação, ela vem sendo utilizada para avaliar a evolução do processo de compostagem (FIALHO et al., 2010; FUENTES et al., 2006; MAIA et al., 2012). Entretanto, a interpretação desse parâmetro em estudos do processo de humificação e compostagem está sempre associada à outras avaliações estruturais da matéria orgânica, tendo vista que essa razão não apresenta uma correlação direta com a concentração relativa de anéis aromáticos condensados e, dessa forma, não apresenta um comportamento padrão com a evolução do processo de compostagem.

Maia et al. (2012) utilizando a espectroscopia do UV-vis, associada com as informações obtidas com a espectroscopia de infravermelho, demonstraram que a diminuição da relação E_4/E_6 de SH, durante a compostagem, indicou um aumento de cadeias orgânicas com ligações duplas conjugadas. Já Fialho et al. (2010), analisando a relação E_4/E_6 de AH formados durante a compostagem, associada ao grau de aromaticidade e alifaticidade obtidos do ^{13}C -RMN, observaram um aumento dessa relação com a evolução da compostagem e com o aumento da aromaticidade do material, relacionando esse comportamento com uma intensa oxidação da matéria orgânica.

Diante dessa inconsistência, é defendido na literatura que, em alguns casos, a relação que existe entre a razão E_4/E_6 e a característica estrutural observada em SH do solo não se aplica para o caso de materiais não humificados, tornando a análise dessa razão de pouco valor em estudos de SH diferentes daquelas obtidas em solo, como no caso de estudos da evolução da compostagem (FUENTES et al., 2006; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997).

Entretanto, outros parâmetros podem ser obtidos da espectroscopia no UV-vis com a finalidade de avaliar a humificação e a evolução da compostagem, como a razão $E_{\text{ET}}/E_{\text{Bz}}$ e a absorvidade molar em 280 nm (ϵ_{280}) (CHIN et al., 1994; KORSHIN et al., 1997; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997).

O índice $E_{\text{ET}}/E_{\text{Bz}}$ representa a razão entre a absorbância em 253 nm e 203 nm, correspondente com a banda de absorção de transferência de elétrons (ET) e a banda de

transição benzenóide do benzeno (B_z). A intensidade dessas bandas, principalmente a ET, apresenta um significativo aumento quando o grau de substituição dos anéis aromáticos se torna mais intenso (KORSHIN et al., 1997; SCOTT, 1964). Sendo assim, baixos valores de E_{ET}/E_{B_z} indicam anéis aromáticos pouco substituídos ou com substituições de grupamentos alifáticos, enquanto que elevados valores de E_{ET}/E_{B_z} indicam a presença de grupos funcionais oxigenados nos anéis aromáticos, ou também podem indicar a presença de complexos metálicos e/ou complexos doador-aceptores intra/inter moleculares (BAES; BLOOM, 1990; KUMADA, 1987; SCOTT, 1964). Sendo assim, esse índice pode ser usado como indicador da reatividade das moléculas e de sua tendência de participação em reações como as de complexação ou adsorção (CANELLAS; SANTOS, 2005).

O parâmetro ϵ_{280} correlaciona-se intensamente e positivamente com o grau de aromaticidade e o peso molecular das SH (CHIN et al., 1994; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997). Apesar de ser mais utilizado em estudos de SH de origem aquática, existem estudos que utilizam valores de ϵ_{280} de compostos de diferentes origens para avaliar o processo de humificação na compostagem (FUENTES et al., 2006).

Logo, apesar de alguns autores considerarem o espectro de UV-vis pouco informativo, vários estudos mostraram que uma análise adequada desses espectros pode fornecer informações muito interessantes sobre a estrutura química da SH, e que também pode complementar a informação obtida usando outras técnicas analíticas (FUENTES et al., 2006).

• *Espectroscopia de fluorescência*

Assim como a espectroscopia no UV-vis, a espectroscopia de fluorescência também é obtida a partir da absorção da radiação eletromagnética na região do UV-vis pela matéria orgânica, que reemite, parcialmente, essa energia sob a forma de fluorescência. Ao absorver um *quantum* de luz, os elétrons da molécula passam do seu estado fundamental para o seu estado excitado. Durante o retorno para o estado fundamental, uma parte da energia absorvida é reemitida, sendo este fenômeno conhecido como luminescência. Se a energia é reemitida a partir do primeiro estado singlete excitado (S_1), o fenômeno corresponde à fluorescência (CANELLAS; SANTOS, 2005; SENESI, 1991a).

O fenômeno de fluorescência é altamente provável em sistemas moleculares contendo átomos com pares de elétrons livres, tais como, O, N ou sistemas conjugados com alto grau de ressonância i.e. com elétrons deslocalizados, como no caso das substâncias húmicas. Com o aumento da conjugação decorrente da formação de compostos aromáticos e incorporação de N, a energia necessária para o fenômeno da fluorescência diminui e o espectro se desloca para os comprimentos de onda maiores. A extensão de sistemas π , o grau de substituição por heteroátomos e o tipo e o número de grupos substituintes afetam a intensidade de fluorescência e o comprimento de onda de emissão (CANELLAS; SANTOS, 2005).

O aumento do sistema de elétrons π e a presença de grupos funcionais oxigenados e/ou nitrogenados com a evolução da compostagem têm o efeito de diminuir a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, deslocando a fluorescência para comprimentos de onda mais longos, enquanto que a presença dos substituintes carbonila e carboxila reduz em grande parte a intensidade de fluorescência (SENESI, 1991a).

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica analítica muito atrativa quando comparada com a espectroscopia no UV-vis, pois ela apresenta uma sensibilidade maior em análises de matéria orgânica (LEENHER, 2009). Embora as estruturas fluorescentes presentes nas SH representem uma pequena parte da supramolécula, a sua variedade e a sua influência nas propriedades moleculares e ambientais, como peso molecular, pH, reatividade, capacidade de complexação, tornam sua investigação, particularmente, útil para obter informações exclusivas, não apenas sobre o comportamento de fluorescência, mas, principalmente, sobre a natureza geral e química dos materiais húmicos (SENESI, 1991a).

O processo de compostagem de resíduos orgânicos pode ser considerado como um modelo “otimizado” do processo natural de humificação da matéria orgânica. Nesse sentido, a avaliação do processo de compostagem também é realizada por meio da fluorescência de SH extraída do composto. Três tipos principais de espectros podem ser obtidos para cada amostra de composto analisada, em função do tipo de informação desejada: o espectro de emissão, o espectro de excitação e o espectro de excitação/emissão sincronizado.

Os espectros de emissão são, geralmente, caracterizados por uma banda larga única que mostra um comprimento máximo de onda e uma intensidade de fluorescência relativa que depende principalmente da natureza e origem do material húmico. Os espectros de excitação e o sincronizado, geralmente, exibem um número de picos e ombros de intensidade relativa em comprimentos de onda que também variam de acordo com o tipo e a fonte do material húmico (SENESI et al., 1991a). Por princípio, o espectro emissão-excitação sincronizado deve possuir uma resolução de pico melhor do que a obtida pelos modos de fluorescência convencionais, ou seja, emissão ou excitação, proporcionando um parâmetro mais distinto de diferenciação entre amostras e maior possibilidade de identificação das estruturas moleculares responsáveis pela fluorescência em cada amostra (SENESI, 1991b).

Alterações típicas costumam ser observadas nos espectros de fluorescência dos AH durante a compostagem pelo processo de humificação. Comumente, a intensidade de fluorescência reduz com a evolução da compostagem. O pico máximo do espectro de emissão é deslocado para comprimento de ondas maiores. No espectro de excitação ocorre um incremento na intensidade dos picos intermediários e dos de maior comprimento de onda. Além disso, os espectros tornam-se mais simplificados à medida que aumenta o grau de maturação dos AH, apresentando menor número de ombros de absorção (CANELLAS; SANTOS, 2005; FUENTES et al., 2006; MIKKI et al., 1997; SENESI et al., 1991a). Além disso, Fuentes et al. (2006) observaram que o espectro sincronizado de materiais compostados

apresenta um comportamento muito similar ao espectro de um ácido fúlvico padrão de referência obtido da IHSS.

As alterações observadas pela espectroscopia de fluorescência durante a compostagem sugerem que a humificação nesses sistemas está relacionada com estruturas aromáticas mais condensadas e complexas e/ou com uma maior conjugação de cadeias alifáticas (FUENTES et al., 2006). Sendo essas alterações condizentes com o conceito de humificação que envolvem mudanças na composição química por meio da oxidação preferencial de polissacarídeos, preservação seletiva de compostos orgânicos mais recalcitrantes à degradação biológica, tais como ligninas e polifenóis (ROSA et al., 2005).

A partir dos espectros de fluorescência, índices espectroscópicos são obtidos com a finalidade de se obter um fator para mensurar o grau de humificação dos compostos, sendo os principais índices os de Zsolnay (ZSOLNAY et al., 1999), de Milori (MILORI et al., 2002) e de Kalbitz (KALBITZ et al., 1999).

Para o Índice de Zsolnay, divide-se o espectro de emissão em quatro regiões, calculando a razão entre a intensidade de fluorescência do último quarto de emissão (570-641 nm) pela intensidade do primeiro quarto de emissão (356 e 432 nm), o que fornece uma relação denominada A_4/A_1 , na qual os valores maiores correspondem a um maior grau de humificação (ZSOLNAY et al., 1999).

O Índice de Milori é calculado partindo do pressuposto que, ao excitar as substâncias a 465 nm, a intensidade de fluorescência corresponde ao incremento de fluoróforos típicos de materiais mais humificados (MILORI et al., 2002). Sendo observado uma alta correlação entre a área do espectro de emissão, com excitação fixa em 465 nm, e o conteúdo de radicais livres em ácidos húmicos (ROSA et al., 2005). Os grupamentos fenólicos formados durante o processo de decomposição da matéria orgânica podem produzir estruturas do tipo quinonas, mediante reações de oxidação. Essas estruturas são precursoras dos radicais livres do tipo semiquinonas que causam fluorescência e que, teoricamente, deve ser intensificada com o estágio mais avançado de humificação (CANELLAS; SANTOS, 2005).

O Índice de Kalbitz apresenta outra maneira de determinar o grau de humificação através da fluorescência e através do modo sincronizado de fluorescência, medindo a intensidade de fluorescência durante a varredura simultânea dos comprimentos de onda de excitação e emissão, mantendo uma diferença constante de 55 nm ($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc} = 55\text{nm}$) (KALBITZ et al., 1999). Com a evolução da compostagem e humificação do material, ocorre uma mudança na intensidade de fluorescência para comprimentos de onda maiores, associados à possível presença de compostos aromáticos com maior grau de substituição ou de sistemas insaturados com maior extensão de conjugação (CANELLAS; SANTOS, 2005; FUENTES et al., 2006).

Apesar dos três índices serem usados para estudo da evolução da compostagem, Fuentes et al. (2006) demonstraram que os índices Zsolnay e Kalbitz, quando obtidos de materiais compostados e dos seus respectivos materiais de origem não compostados (não

humificado), apresentam uma discriminação muito baixa dentre as amostras, não mostrando uma relação clara com o processo de humificação. Ademais, Canellas e Santos (2005) salientam que a utilização do Índice de Milori apresenta vantagens quanto à facilidade de obtenção e simplicidade da teoria.

Além dos usos supracitados da espectroscopia de fluorescência para avaliar a humificação e a evolução da compostagem, uma outra técnica cada vez mais utilizada é a Matriz de Emissão-Excitação de Fluorescência (EEM) (HE et al., 2013; LV et al., 2014; TIAN et al., 2012; WEI et al., 2014; WEI et al., 2016; WU et al., 2012; YU et al., 2010; YU et al., 2011, 2016). Na EEM os comprimentos de onda de excitação e emissão são representados em matrizes de fluorescência 3D (excitação x emissão x intensidade), na forma de curvas de nível ou mapas de contorno. Assim, grandes quantidades de dados são coletados de cada amostra, facilitando a aplicação de uma gama de análises estatísticas poderosas (HENDERSON et al., 2009).

Nos últimos anos, tem havido mudança para uma maior sofisticação na estatística usada para interpretação de EEMs de fluorescência através da aplicação de análise multivariada. A análise fatorial paralela (PARAFAC) tem sido amplamente utilizada por químicos analíticos que analisam EEMs de fluorescência (BRO, 1997, 2006). O PARAFAC utiliza a estrutura trilinear de um conjunto de dados EEM para estimar as concentrações e decompor os espectros de fluorescência em um conjunto de componentes exclusivos (BRO, 1997). Sendo assim, as EEMs associadas à análise PARAFAC têm-se demonstrado uma ferramenta sensível e seletiva para avaliar maturidade do composto (YU et al., 2010).

- ***Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)***

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) apresenta os mesmos princípios que a espectroscopia na região do UV-VIS, exceto pela quantidade de energia dessa radiação eletromagnética, suficiente apenas para provocar movimentos vibracionais nas ligações entre os átomos, por isso, é também denominada de espectroscopia vibracional (CANELLAS; SANTOS, 2005). Essa espectroscopia se baseia no fato de que os diversos tipos de ligações químicas existentes numa molécula absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho, em comprimentos de onda característico e, como consequência, os átomos envolvidos entram em vibração. Dois tipos principais de vibrações moleculares que podem ser distinguidos são: o *estiramento*, onde os átomos vibram no mesmo eixo, variando a distância entre eles, e a *deformação*, onde a posição dos átomos em vibração muda em relação ao eixo de ligação (CERETTA et al., 2008; STEVENSON, 1994).

A espectroscopia de IV é bastante útil para a análise qualitativa de grupos funcionais da matéria orgânica, como COOH, OH-fenólico, OH- alcoólica, OH-enólico, C=O, -NH₂, etc., e de seus componentes estruturais aromáticos e alifáticos (STEVENSON, 1994). Ademais, essa análise viabiliza a avaliação de sítios de ligação, capacidade de complexação, capacidade

de troca de cátions e do processo de humificação da matéria orgânica do solo (CANELLAS; SANTOS, 2005). Porém, quando se trata da determinação quantitativa de alguns grupos funcionais aromáticos e alifáticos, isso só é possível em certos casos muito específicos sob condições controladas (CERETTA et al., 2008; BLOOM; LEENHEER, 1989).

A estrutura complexa das SH e a abundância de grupos fortemente ligados a hidrogênio na matriz orgânica representaram por muito tempo um obstáculo para a aplicação da espectroscopia de infravermelho para estudos estruturais e de composição (CHEN, 2003). Os espectrômetros dispersivos utilizados forneciam apenas espectros com bandas amplas e mal definidas (GERASIMOWICZ et al., 1986). Os espectrômetros mais recentes utilizam a técnica de espectrometria de IV com transformada de Fourier, baseada na interferometria. A operação matemática de transformada de Fourier é então aplicada, convertendo o interferograma em um espectro que fornece a intensidade de sinal em função do número de onda. Este método possui uma série de vantagens em relação ao método dispersivo tradicional, como aumento da razão sinal/ruído, aumentando a sensibilidade do método e, conseqüentemente, aumentando a informação obtida a partir dos espectros (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Os resultados obtidos da espectroscopia IV, juntamente com os resultados de outras técnicas (análise elementar, ^{13}C -RMN, ^1H -RMN, determinação do peso molecular, etc), permitem montar o quebra-cabeça sobre a estrutura, composição e reatividade da matéria orgânica e, em especial, das substâncias húmicas (CERETTA et al., 2008). Dessa forma, a espectroscopia do IV mostra-se como uma ferramenta importante para elucidação das alterações estruturais que ocorrem na matéria orgânica durante a humificação da compostagem e para determinação da maturidade de um composto.

HsueLo (1999), utilizando o FTIR para avaliar as alterações na matéria orgânica durante 122 dias de compostagem de adubo de suíno, verificaram que os parâmetros espectroscópicos obtidos tiveram uma alta correlação com os parâmetros químicos convencionais utilizados para determinar a estabilidade e maturidade do composto. As mudanças no espectro resultante do processo de compostagem foram a redução do pico na região alifática (2930 e 2850 cm^{-1}). Além disso, o pico em 1560 cm^{-1} tornou-se mais arredondado (ombro), possivelmente, devido à biodegradação relativamente rápida da cadeia de aminoácidos. O pico na região dos polissacarídeos (1050 cm^{-1}) reduziu, enquanto que o pico em 1380 cm^{-1} tornou-se mais nítido (estrito e pontiagudo). Durante a compostagem os picos na região alifática, amino e polissacarídeos foram nivelados (devido à redução), levando a um aumento relativos na região aromática (1650 cm^{-1}), indicando, assim, que o material orgânico tornou-se mais uniforme e estável no final do processo de compostagem. Resultados semelhantes foram observados por Provenzano et al. (2014).

Hsu e Lo (1999) também monitoraram as mudanças observadas nos espectros pelo cálculo da razão entre a intensidade dos principais picos, sendo eles 2930 (C alifático), 2850 (C alifático), 1650 (C aromático), 1560 (amina) e 1050 (polissacarídeos) cm^{-1} , de acordo com o

preconizado por Inbar et al. (1989). Os mesmos autores verificaram alta correlação das razões entre os picos 1650/2930, 1650/2850 e 1650/1050 e a relação C/N do composto, indicando que essas razões podem ser usadas como índices de maturidade. Razões semelhantes foram também utilizadas por Ouagoudi et al. (2015) para avaliar estabilidade e maturação de compostos.

Com a finalidade de melhorar a resolução de espectros de IV, a espectroscopia de IV com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT) foi desenvolvida reduzindo a interferência devido à adsorção de água (STEVENSON, 1994). Em contrapartida ao método convencional, no qual a radiação transpassa a amostra, nesta técnica a radiação é refletida, e apenas a porção superficial da amostra a absorve (CERETTA et al., 2008). A maior resolução torna as bandas indicativas de C-H alifático, dos grupos funcionais carboxílico e carboxilato, C=C aromáticos e C-O de polissacarídeos mais proeminentes e com melhor resolução (CHEN, 2003). A aplicação da espectroscopia DRIFT em estudos da matéria orgânica torna-se especialmente útil para caracterizar amostras de massa heterogênea, como nos casos de estudos de compostos (NIEMEYER et al., 1992). Spaccini e Piccolo (2007, 2009) utilizaram a espectroscopia DRIFT para avaliar as alterações estruturais que ocorrem na MO com a evolução da compostagem e estabilização do composto. As alterações observadas estão de acordo com aquelas expostas anteriormente, sendo a redução daqueles picos relacionados a carboidratos e polissacarídeos (mais lábeis) e preservação relativa de componentes hidrofóbicos recalcitrantes (estabilização do composto).

• *Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*

O primeiro estudo de matéria orgânica utilizando a técnica de RMN foi no ano de 1963 (BARTON; SCHINITZER, 1963). Apesar de ser recente a utilização da RMN em estudos da matéria orgânica, quando comparado com a maioria das outras técnicas, a análise de RMN forneceu informações estruturais mais completas e definitivas que qualquer outro método (WERSHAW, 1985), mostrando-se uma técnica muito sensível e versátil (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Estudos recentes mostraram que a técnica de CP MAS RMN ¹³C (Ressonância magnética nuclear do isótopo de carbono de massa treze com rotação no ângulo mágico e polarização cruzada) em estado sólido pode fornecer “impressões digitais” de carbonos de diversas amostras sólidas, como de amostras de compostos ou outros resíduos orgânicos (AL-FAIYZ et al., 2017; CANELLAS et al., 2010; SPACCINI; PICCOLO, 2009). Essas “impressões digitais”, também denominadas de assinatura espectral, são formadas pela contribuição dos deslocamentos químicos, atribuídos pelo RMN ¹³C CPMAS, para cada um dos diversos compostos químicos que podem estar compondo a matéria orgânica, como ligninas, polissacarídeos, proteínas, lipídios, resinas e pigmentos (CHEN, 2003). Abaixo é listado as principais atribuições de picos observados no RMN ¹³C (MACCARTHY et al., 1990):

0-39 ppm → alifáticos (alcanos + ácidos graxos)

40-60 ppm → proteína, peptídeo, aminoácido e metoxi

61-105 ppm → carboidrato principalmente

106-165 ppm → grupos aromáticos (particularmente entre 150-165 ppm são grupos fenólicos)

170-190 ppm → grupos carboxila

A partir dessas assinaturas espectrais outras relações podem ser obtidas, como a quantificação do percentual relativo dos carbonos aromáticos (aromaticidade) do material orgânico (CERETTA, 1995; STEVENSON, 1994), obtida a partir da seguinte expressão :

Aromaticidade (%) = Valor da integral de 106-165 ppm / Valor da integral de 0-165 ppm

Onde: Valor da integral de 106-165 ppm representa a quantidade relativa de carbonos aromáticos na estrutura e Valor da integral de 0-165 representa a quantidade total de carbonos aromáticos e alquílicos na estrutura.

Ademais, a hidrofobicidade do resíduo orgânico pode ser estimada através da razão entre os carbonos hidrofóbicos pelos carbonos hidrofílicos apresentados no espectro, representada pela razão HB/HI. Os carbonos hidrofóbicos são estimados pela integração das regiões de 0-60 ppm e 110-160 ppm, e os carbonos hidrofílicos são estimados pela integração das regiões de 60-110 ppm e 160-200 ppm (AGUIAR et al., 2013; SPACCINI; PICCOLO, 2007).

Spaccini e Piccolo (2007) utilizaram a espectroscopia de RMN ¹³C para acompanhar as mudanças moleculares em compostos em estágios crescentes de maturidade (60, 90 e 150 dias de compostagem). Através dos espectros obtidos observa-se que o material orgânico menos compostado apresentava predomínio de sinais nas regiões alquílicas (C-alkyl em 0-60 ppm e C-alkyl-O em 60-110 ppm). Identificou-se que os C-alkyl são característicos de lipídeos mais biodisponíveis e o C-alkyl-O de cadeias polissacarídicas de tecidos lenhosos de plantas, tendo vista que os materiais compostados foram resíduos orgânicos domésticos, aparas de podas de plantas e resíduos vegetais de tabaco e plantas aromáticas. A partir dos 90 dias de compostagem foi observado uma redução progressiva dos componentes alquílicos, enquanto os polissacarídeos de celulose mostraram ser mais resistentes e começaram a ser transformados em um período posterior de compostagem. Os componentes principais do composto final foram materiais lignocelulósicos e porções alquílicas hidrofóbicas.

Diversos autores também utilizaram o ¹³C-RMN para avaliar as alterações estruturais da matéria orgânica com a evolução da compostagem ou vermicompostagem (AMIR et al., 2010; FIALHO et al., 2010; HSU; LO, 1999; WANG et al., 2015a). De uma forma geral, observa-se que, inicialmente, ocorrem transformações químicas e redução em estruturas mais lábeis e de caráter mais alifático, como polissacarídeos e fragmentos de peptídeos. As estruturas mais recalcitrantes são preservadas com a evolução da compostagem, como compostos aromáticos e fenólicos, e a polaridade do material compostado é reduzida.

Além de acompanhar as alterações moleculares de compostos em estágios crescentes de maturidade, Spaccini e Piccolo (2009) também utilizaram a espectroscopia de RMN ^{13}C para acompanhar essas mudanças nos AH extraídos desses compostos. Uma ampla gama de componentes lipídicos lineares e cíclicos de origem vegetal e microbiana, polissacarídeos de plantas e material aromático foram reconhecidos como as principais fontes da fração estável do composto. A incorporação constante de material orgânico em AH nos estágios subsequentes de maturação do composto foi caracterizada por um leve decréscimo dos compostos O-alquila, e uma preservação seletiva de moléculas hidrofóbicas recalcitrantes. Spaccini e Piccolo (2009) confirmaram o observado por Zhang et al. (2000), isto é, o processo de estabilização envolve a inclusão de compostos biolábeis, como aqueles representados por porções peptídicas nos materiais húmicos recém-formados.

2.3 ESTRUTURA - PROPRIEDADE - FUNÇÃO

Com base no que foi apresentado e discutido no presente trabalho, observa-se que a informação estrutural, fornecida pelas várias técnicas espectroscópicas e espectrométricas, são essenciais para avaliar a maturidade e estabilidade dos materiais orgânicos e compreender o papel que o composto exerce nos processos agrícolas e ambientais. A ação do composto, assim como das suas frações húmicas, está diretamente relacionada com as suas características estruturais, sendo o conhecimento das características estruturais fundamental e determinante para se entender as propriedades e funções que os compostos e suas SH possuem (GARCIA et al., 2014a).

A variabilidade e a heterogeneidade estrutural dos compostos e de suas SH, tanto organizacional quanto em termos de grupos funcionais, justifica as diversas possibilidades de interações que os compostos orgânicos e suas SH possuem ao serem aplicados no solo, expondo assim a importância que possuem no cenário agrícola e ambiental (GARCIA et al., 2014a). As características estruturais apresentadas por esses materiais, como tipos de carbono (sp^2 e sp^3), grupamentos funcionais (-COOH, -OH, -NH₂, -C=O), interações entre fragmentos estruturais (π - π , CH- π , van der Waals, ponte de H) determinam as propriedades que geram e definem as suas diferentes funções na planta, como indução e repressão da expressão de genes, atividades enzimáticas, estímulos ao sistema radicular e aumento da produção de biomassa. Outra importante função que esses materiais possuem, decorrente de suas características estruturais, é a habilidade de interagir com íons metálicos. Essas interações são favorecidas pela elevada presença de grupos funcionais oxigenados em suas estruturas (COOH, C=O, OH), permitindo a formação de complexos organo-metálicos de alta estabilidade (BERBARA; GARCÍA, 2014).

Logo, a propriedade de interagir com cátions metálicos e a ação benéfica em plantas que esses materiais possuem vêm sendo amplamente estudadas à luz de suas estruturas moleculares

com a finalidade de compreender os seus modos de ação, estruturar sua relação com o meio e otimizar o uso benéfico desse material.

2.4 CONCLUSÃO

A utilização das técnicas espectrométricas para avaliar a humificação e evolução da compostagem possibilitam caracterizar as alterações estruturais e moleculares típicas desses processos, identificando, assim, as alterações nas propriedades e funções do composto com a humificação e evolução da compostagem. Devido à complexidade estrutural desses materiais, é necessário fazer uma combinação apropriada de diferentes métodos para avaliar as transformações de matérias orgânicas de forma efetiva durante o processo de compostagem.

CAPÍTULO 3: TERMODINÂMICA DA FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM

Autores: Camila da Costa Barros de Souza; Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho; Fernando Guridi Izquierdo; Andrés Calderín García.

3.1 INTRODUÇÃO

A formação das substâncias húmicas (SH) ocorre a partir da transformação da matéria orgânica fresca, por meio de complexas reações químicas e bioquímicas controladas por parâmetros cinéticos e termodinâmicos que envolvem componentes químicos, físicos e biológicos do meio durante um processo denominado humificação (GARCÍA et al., 2018). Entretanto, a definição da estrutura molecular formada durante a humificação ainda é muito discutida. Os vários modelos estruturais propostos para as SH podem ser resumidos em três vertentes principais: estrutura macromolecular, estrutura do tipo micelar e estrutura supramolecular. A elucidação estrutural das SH compreende um dos assuntos mais pesquisados e estudados da química do solo, contudo, poucos foram os trabalhos que consideraram as substâncias húmicas como um processo, um contínuo de transformação das diversas formas de carbono no ambiente. Em vários trabalhos tem se buscado a definição de uma molécula com estrutura discreta. Porém, a utilização de variáveis termodinâmicas na descrição de modelos estruturais têm garantido avanços nessa área, demonstrando que ao serem descritas como um processo, as substâncias húmicas não poderiam assumir modelos discretos de estrutura (CANELLAS; SANTOS, 2005).

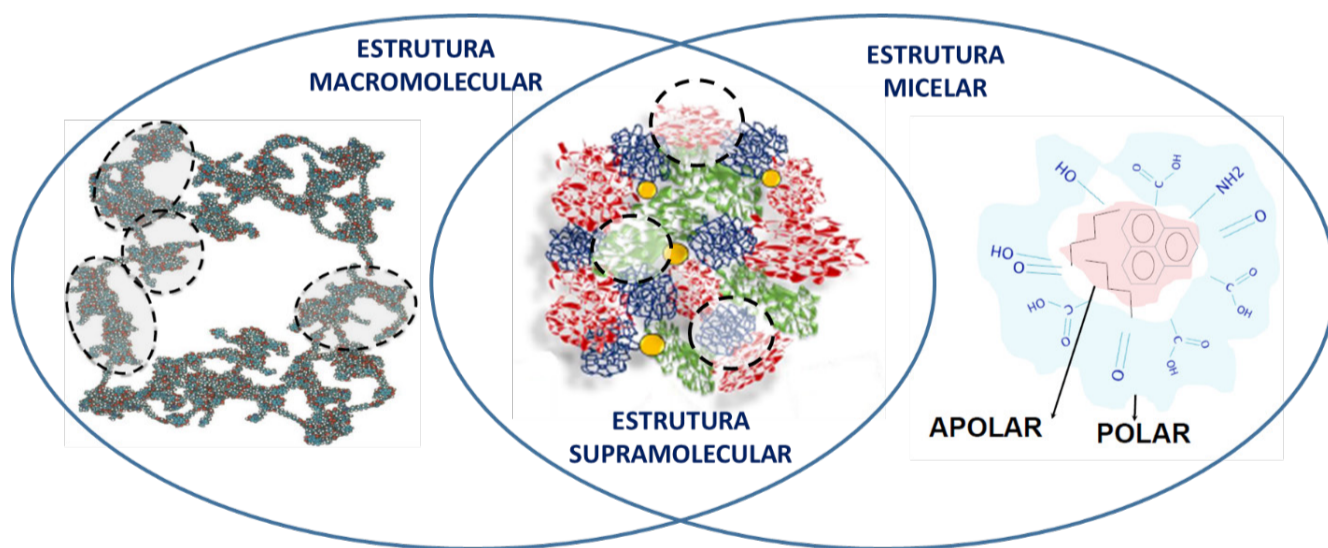
Logo, o presente capítulo busca apresentar algumas considerações a respeito da espontaneidade termodinâmica para uma estrutura húmica com organização supramolecular em comparação com uma macromolécula e, assim, demonstrar qual nível organizacional permite uma melhor interpretação das funções das SH formadas em um processo de compostagem. Porém, não é objetivo do presente capítulo um tratamento exaustivo de termodinâmica, sendo apresentados apenas os conceitos termodinâmicos relacionados à energia de formação e evolução das SH. Por isso, caso haja necessidade de conhecimento mais especializado em termodinâmica, é sugerido pelos autores que se busque material auxiliar para ampliação dos conhecimentos nesse assunto.

O principal material utilizado para a elaboração desse capítulo foi a consulta ao capítulo “*A energia e as substâncias húmicas*” de Nelson Garcés Pérez e Vitali Savich do livro “Humosfera”, organizado por Canellas e Santos (2005). Esse capítulo de Pérez e Savich (2005) trata-se do primeiro texto em português com uma abordagem energética das substâncias húmicas e serviu como base para todas as discussões do presente capítulo.

3.2 ESTRUTURA MACROMOLECULAR, MICELAR E SUPRAMOLECULAR

O modelo de estrutura macromolecular propõe que as substâncias húmicas sejam moléculas de elevada massa relativa nas quais monômeros de menor massa molecular se ligam repetidamente, associando-se para formar uma unidade estrutural superior e de maior massa molecular (IUPAC, 1997) (Figura 2). Segundo essa definição, por serem macromoléculas de um polieletrólito, as SH têm sua conformação variável de acordo com as condições da solução do solo (e.g. força iônica, pH). Essa concepção trata as substâncias húmicas como um colóide orgânico que pode ter as suas principais propriedades acessadas, tais como massa molecular, densidade de carga elétrica e acidez (CANELLAS; VELLOSO; SANTOS, 2005). O modelo estrutural de macromolécula encontrou sustentação nos trabalhos de Stevenson sobre a formação de fragmentos ou blocos que caracterizam a base estrutural das SH. Nesse sentido, considerar a formação das SH a partir da lignina, um biopolímero natural, e de seus derivados permitiu, de alguma forma, levar os conceitos de polimerização até as SH, forçando a considerá-las também em muitas ocasiões como biopolímeros naturais, embora não exista um monômero estrutural característico para elas (GARCÍA et al., 2018).

Figura 2 - Representação do modelo estrutural macromolecular, micelar e supramolecular das substâncias húmicas.



Fonte - Adaptado e modificado de Schulten (2002) e García et al. (2018).

Apesar de amplamente aceito, o conceito de uma estrutura macromolecular para as substâncias húmicas nunca foi demonstrado, sem dúvida, em termos químicos ou físico-químicos em extratos obtidos de solos (PICCOLO, 2001). Kononova introduziu o conceito de polímero para as substâncias húmicas baseado em propriedades como composição elementar, acidez trocável, propriedades óticas, propriedades eletroforéticas e massa molecular que variavam de acordo com a classe de solo de onde eram extraídas as

substâncias húmicas (CANELLAS; VELLOSO; SANTOS, 2005). As evidências são mais resultantes de um modelo teórico de formação do que de evidências experimentais.

O modelo estrutural micelar ou de pseudo micelas considera as SH em solução como pseudo-micelas ou possuidora de estrutura do tipo micelar, com uma parte hidrofóbica voltada para o interior e uma parte hidrofílica voltada para o exterior (Figura 2) (WERSHAW, 1986, 1993). Esse modelo é importante pois explica a capacidade que solos ricos em SH apresentam de manter a umidade e de reter cátions, pois os grupos funcionais de superfície (região polar da estrutura) possibilitam a interação com a água por pontes de hidrogênio e com cátions presentes no solo. Ao mesmo tempo, os grupos hidrofóbicos apolares presentes no interior da estrutura explicam porque as SH, apesar de elevada capacidade de interagir com cátions e água presente no meio, são altamente recalcitrantes e apresentam capacidade de estocar carbono no ambiente.

O modelo estrutural supramolecular foi proposto inicialmente por Piccolo (2001) e é uma evolução da teoria da estrutura micelar (WERSHAW, 1986, 1993). Piccolo (2001) defende que a estrutura das SH possui um arranjo supraestrutural de pequenas moléculas de diferentes origens através de forças de interações fracas com características hidrofóbicas como as de van der Waals, interações π - π e CH- π e de pontes de hidrogênio em valores mais baixos de pH (Figura 2). Nesse modelo, os domínios hidrofílicos e hidrofóbicos podem estar organizados de forma contínua ou contidos entre si (GARCÍA et al., 2018; PICCOLO, 2001). Piccolo (2001) demonstra que existem fragmentos dessa supramolécula que estão apenas atraídos mediante interações fracas, e que podem ser facilmente removidos. Assim, de alguma forma, a disposição supramolecular pressupõe uma conformação dessa molécula com pelo menos um domínio polar no seu exterior e um domínio apolar no interior, incorporando a teoria micelar. Ao mesmo tempo, existem fragmentos que são constantemente incorporados na estrutura. Esses fragmentos podem ser conhecidos como monômeros, incorporando a teoria macromolecular. Logo, conforme observado na Figura 2, esse modelo estrutural encontra-se na interseção dos outros dois modelos, explicando com facilidade a heterogeneidade presente nas substâncias húmicas. O modelo supraestrutural das SH é, especialmente, útil para descrever o comportamento ambiental das substâncias húmicas bem como os efeitos que elas exercem sobre os organismos vivos, mais precisamente sobre a ação no metabolismo e na bioquímica das plantas (CANELLAS; VELLOSO; SANTOS, 2005).

3.3 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS

São apresentados nesse tópico uma síntese dos principais conceitos termodinâmicos aplicados à reações químicas com a finalidade de ajudar na compreensão dos aspectos ligados à energia das substâncias húmicas do ponto de vista de sua formação e evolução, durante um processo de compostagem, isto é, da espontaneidade termodinâmica na formação de estruturas húmicas.

A termodinâmica é o estudo das mudanças nas condições (estado) das substâncias puras ou de misturas a partir de alterações em sua temperatura, pressão e estado de agregação, pelos quais podem ser separadas ou reagir entre si para a geração de calor e trabalho (FERNANDES et al., 2006).

Os processos termodinâmicos podem ser produzidos de forma reversível ou irreversível. Os processos reversíveis podem ser efetuados em ambos os sentidos, de modo que, na volta, o sistema retorna ao estado inicial sem que ocorram mudanças. Os processos irreversíveis, como o nome indica, uma vez ocorrendo não pode retornar ao estado inicial de onde partiu. Quando observa-se a natureza, só existem processos reversíveis aparentes ou não verdadeiros. Tais processos podem se aproximar tanto quanto é possível aproximar de um processo reversível ideal, porém sempre existirá alguma diferença entre o estado inicial e o estado final (PÉREZ; SAVICH, 2005).

Num processo, a energia pode se manifestar de diversas formas. Ela pode ser um atributo do sistema (energia cinética, potencial e energia interna). A energia pode também se manifestar como resultado do contato ou da interação de um sistema com sua vizinhança, na forma de calor (energia calórica) e trabalho, representando assim a medida de movimento da matéria. Trabalho é a manifestação da ação de uma força através de um deslocamento na direção desta força ou da transferência de energia por meio de movimentação mecânica. Calor é a manifestação de uma transferência de energia resultante de uma diferença de temperatura entre o sistema e a vizinhança (FERNANDES et al., 2006).

3.3.1 Primeira Lei da Termodinâmica

A primeira lei da termodinâmica é uma reafirmação do princípio da conservação de energia, segundo o qual a energia não se cria nem se destrói, somente se transforma. A determinação da magnitude real da energia interna de um sistema é uma tarefa quase impossível, apenas pode ser medida a variação da energia interna, isto é, a troca de energia interna de um sistema quando o mesmo sofre um processo (FERNANDES et al., 2006). Sendo assim, a formulação da primeira lei da termodinâmica, que é a variação da energia interna (ΔE), é definida por:

$$\Delta E = Q - W \quad (1)$$

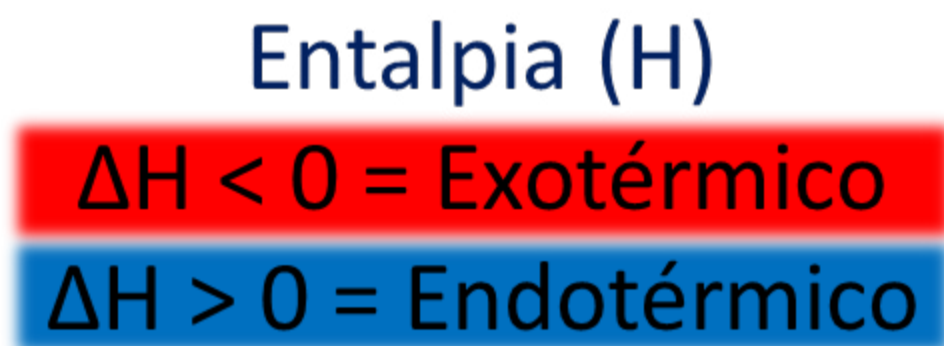
Na equação acima pode-se observar que a variação da energia interna de um sistema é dada pela diferença entre o calor trocado com o meio exterior (Q) e o trabalho (W) realizado no processo termodinâmico. Descreve-se o processo como um fluxo por meio de duas formas de energia (PÉREZ; SAVICH, 2005; RAMALHO JUNIOR et al., 2003).

No caso de sistemas abertos, quando é realizada uma transformação química, o trabalho relacionado a essa mudança quase sempre implica uma variação na pressão e no volume. Entretanto, apesar do subsistema de transformação da matéria orgânica no ambiente ser aberto,

as trocas de energia interna que ocorrem estão muito mais relacionadas com a evolução do calor do que com as mudanças de pressão e de volume. Isso permite realizar uma aproximação: a contribuição do calor Q é muito maior que a do trabalho W e, por essa razão, a determinação do calor de reação, seja de formação seja de decomposição, será um dado muito importante para a aproximação das trocas de energia interna do sistema (PÉREZ; SAVICH, 2005).

A entalpia (H) é uma grandeza física que serve para medir a quantidade de calor presente em um sistema. Nos sistemas em que há a transformação de reagentes em produtos, através de uma reação química, o balanço de energia irá depender das entalpias dos reagentes e dos produtos. Se o somatório das entalpias dos reagentes for maior que o somatório da entalpia dos produtos então haverá liberação de energia durante a reação química (reação exotérmica), conforme pode ser observado no esquema da Figura 3. Caso o somatório das entalpias dos reagentes seja menor que o somatório da entalpia dos produtos então haverá absorção de energia durante a reação química (reação endotérmica) (Figura 3). Esta diferença de entalpia entre os produtos e reagentes é conhecido como calor de reação (ou também, devido particularidades das reações de formação de SH, também denominado de entalpia de formação) (FERNANDES et al., 2006).

Figura 3 - Diferenças entre as variações de entalpia levando à liberação ou absorção de energia durante a reação química.



Fonte - Elaborado pelos autores.

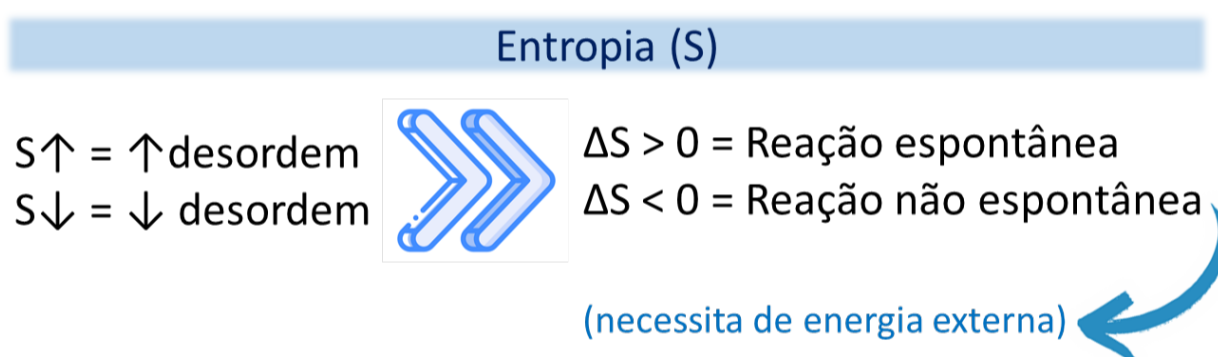
3.3.2 Segunda Lei da Termodinâmica

A segunda lei da termodinâmica tem um conteúdo essencialmente estatístico que pode ser aplicado com êxito a um sistema com grande número de partículas, como no caso do estudo das substâncias húmicas. Essa lei pressupõe que é mais provável a existência de um movimento caótico e da distribuição desordenada do que a probabilidade da existência de um estado ordenado. Isso pode ser observado, por exemplo, com as moléculas de gases que constituem o ar que respiramos, conforme exposto por Pérez e Savich (2005). Dentro de uma sala de aula, por exemplo, a probabilidade de ocorrer um momento em que todas as moléculas de gases do ar se movam uniformemente e se situem na esquina superior da sala, deixando os

estudantes sem ar para respirar é em um milionésimo de segundo num tempo quase infinito, isso porque que as moléculas animadas de energia cinética, movendo-se caoticamente, estarão quase todo o tempo ocupando o volume total do cubo (PÉREZ; SAVICH, 2005).

Sendo assim, os processos espontâneos evoluem para um estado de maior desordem buscando atingir um equilíbrio termodinâmico (RAMALHO JUNIOR et al., 2003). A segunda lei da termodinâmica é a tendência dos sistemas materiais do universo de aumentar a sua entropia (S) e está relacionada com a espontaneidade dos fenômenos físico-químicos. A entropia (S) é a grandeza física que serve para analisar e determinar o nível de desordem de um sistema, bem como a sua espontaneidade. Quanto maior for a desordem de uma reação química, maior será o valor de sua entropia, conforme pode ser observado no esquema da Figura 4. Ademais, como a entropia está relacionada com a espontaneidade da relação, observa-se que quando a variação da entropia é positiva, significa que a reação é espontânea; mas quando a variação da entropia é negativa significa que a reação não é espontânea e, portanto, necessita de energia externa para ocorrer (FERNANDES et al., 2006).

Figura 4 - Diferenças entre as variações de entropia e espontaneidade da reação química.



Fonte - Elaborado pelos autores.

Porém, vale lembrar que mesmo quando qualquer sistema termodinâmico está em estado de equilíbrio macroscópico, seu estado microscópico não tem que necessariamente estar também em equilíbrio em cada ponto, uma vez que, microscopicamente, o sistema está continuamente em mudança à grande velocidade. Isso deve significar que existem muitos estados microscópicos compatíveis com um estado macroscópico em equilíbrio termodinâmico, evidenciando que a entropia também está relacionada com o número de estados microscópicos acessíveis ao sistema. Tendo em vista que a entropia mede o número de estados microscópicos do sistema, esses estados microscópicos tendem a aumentar assim como a entropia, que tem uma tendência natural para o aumento, i.e., a maior probabilidade de existência do sistema (PÉREZ; SAVICH, 2005; SOUZA, 2016).

3.3.3 Terceira Lei da Termodinâmica

A terceira lei da termodinâmica diz que, quando um sistema se aproxima da temperatura do zero absoluto, cessam todos os processos, e a entropia tende a uma constante universal, a qual é considerada como sendo zero (PLANK; 1911). Assim, o estado termodinâmico de um sistema na temperatura de zero absoluto corresponde ao estado de energia mais baixa, indicando que o menor valor da entropia será o de uma substância cristalina à temperatura zero absoluto (FERMI, 1956; SOUZA, 2016). Entende-se que um cristal perfeito na temperatura zero absoluto terá apenas um estado microscópico, em que cada átomo estará em um ponto fixo da rede cristalina com uma energia mínima.

A importância da terceira lei reside em tornar possível a determinação da entropia absoluta de cada elemento e de cada composto a qualquer temperatura. A partir disso, observa-se que existe uma tendência na magnitude da entropia dos sistemas materiais. A menor condensação do estado físico do sistema (sólido < líquido < gás) aumenta mais a entropia do sistema e vice-versa. Por exemplo, no caso dos gases cujas as espécies químicas têm a menor inter-relação molecular, a distância maior e os átomos podem vibrar dentro da molécula com maior amplitude e a entropia aumenta, conforme ilustrado na Figura 5. Ademais, tratando-se de complexidade molecular, geralmente, à medida que aumenta a complexidade molecular a entropia aumenta porque, numa substância complexa, os átomos podem vibrar até a sua posição de equilíbrio. Desse modo, como ocorre nos sólidos, este movimento contribui para aumentar o número de estados microscópicos possíveis e com eles a entropia (PÉREZ; SAVICH, 2005).

Figura 5 - Alterações da entropia nos diferentes estados da matéria.



Fonte - Adaptado e modificado de Cecierj (2020).

3.3.4 Energia Livre e Espontaneidade

A espontaneidade de um processo, baseada na segunda lei da termodinâmica, leva em conta uma variação geral da entropia do Universo, não sendo muito aplicada para variações de entropia de um pequeno sistema analisado. Um sistema químico, como o sistema de formação das SH, é uma pequena porção do universo e, por isso, necessita que sejam combinadas a primeira e a segunda lei para inferir sobre a espontaneidade do processo, criando-se para tal fim uma nova função de estado, a energia livre. A energia livre de um sistema é o trabalho máximo que se pode obter às custas da energia interna de um sistema em condições de temperatura e pressão constantes, ou de volume e temperatura constantes (PÉREZ; SAVICH, 2005), e é expressa a partir da seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Em processos irreversíveis a espontaneidade é dada por $\Delta G < 0$. Assim, para que uma reação química ocorra espontaneamente, ela deve alcançar um estado de menor conteúdo energético e, por sua vez, atingir uma entropia maior. Diante do exposto justifica-se o porquê nem sempre uma reação exotérmica é espontânea e também porque uma reação endotérmica pode ser espontânea. De acordo com a eq.02, se a entropia cresce, seu sinal é positivo e então, no caso de processos exotérmicos, o sinal da entalpia é negativo. Com isso, duas magnitudes negativas se somam, o que aumenta a magnitude negativa de ΔG , confirmando-se o caráter espontâneo e irreversível do processo (PÉREZ; SAVICH, 2005).

3.4 ESPONTANEIDADE TERMODINÂMICA NA FORMAÇÃO DE UMA ESTRUTURA HÚMICA: SH FORMADAS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM

O processo de formação das SH pode ser generalizado como a degradação de substâncias altamente organizadas que têm origem em objetos biológicos vivos (como resíduos de plantas) produzindo estruturas menores, mais simples e particulares (como açúcares, carboidratos etc.), seguido de uma ressíntese ou recombinação que vai dar lugar a uma estrutura, novamente, complexa com um nível superior de organização em relação ao estado intermediário e uma diversidade de composição maior do que a que existia no início. Isso porque agora são integrados objetos e substâncias de plantas, animais e microrganismos e solo (BALDOCK; SKJEMSTAD, 2000; CLAUS, 2004; PICCOLO, 2002; SWIFT, 2001). O processo de humificação descrito é um processo que ocorre naturalmente e continuamente no ambiente, sendo assim, um processo espontâneo e irreversível e, por isso, a entropia desses sistemas deve ser positiva.

A partir do ponto de vista da entropia, o processo de formação das SH, inicialmente, adquire entropia positiva, pois as estruturas complexas iniciais degradam-se em estruturas

mais simples. Porém, para que a ressíntese de moléculas estáveis, com estruturas novamente complexas e nível superior de organização apresente espontaneidade termodinâmica, também deve ter entropia positiva. Uma concepção da entropia do ponto de vista estatístico determina que, a maior quantidade de microestados corresponde à maior tendência para o incremento da estabilidade do sistema, isto é, um incremento da entropia (PÉREZ; SAVICH, 2005). Sendo assim, entende-se que não se produz uma única e discreta molécula de substância húmica, mas uma infinita quantidade de macromoléculas com características similares, em que cada uma tem feições próprias. Esse fenômeno parece contribuir para um incremento da entropia pela quantidade de microestados que incorpora.

Logo, termodinamicamente, o modelo estrutural que apresenta espontaneidade de ocorrência é o supramolecular. Pois, se observadas macroscopicamente, as supramoléculas húmicas formam colóides e, se observadas microscopicamente, possuem muitos microcosmos químicos (agregados). É necessário que ocorra a formação de pequenas porções estruturais (agregados), de diferentes tamanhos e origens, para que a formação da supramolécula possua uma espontaneidade termodinâmica de ocorrência.

Da mesma forma, durante a compostagem, a matéria orgânica é decomposta e transformada por microrganismos para formar precursores das SH, como polifenóis, ácidos carboxílicos, aminoácidos, açúcares redutores e polissacarídeos (STEVENSON, 1982). Estes precursores são polimerizados formando pequenas porções estruturais e, posteriormente, através de interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio, irão compor a supramolécula húmica. O esquema demonstrado na Figura 6 ilustra essa sequência de formação nas fases da compostagem e observa-se que, durante a compostagem, os precursores das SH são formados, principalmente, nas fases de aquecimento e termofílica, mas as SH são polimerizadas nas fases de resfriamento e maturação (WU et al., 2017b).

Figura 6 - Esquema da formação das substâncias húmicas durante a compostagem.



Fonte - Elaborado pelos autores.

Além disso, o modelo estrutural supramolecular das SH permite descrever o comportamento ambiental das substâncias húmicas formadas em compostos. A elevada estimulação no desenvolvimento das plantas exercida pelas SH presentes nos compostos pode ser justificada pela alteração estrutural na supramolécula húmica exercida pelos microrganismos presentes no composto e no solo que alteram a conformação dessas pequenas porções estruturais portadoras de bioatividade, possibilitando, assim, a interação dessas porções com a planta e estimulando o metabolismo e/ou desenvolvimento da planta.

O modelo estrutural supramolecular das SH também permite explicar a ação complexante dos metais pesados por essas estruturas. Com o desenvolvimento da compostagem, os metais pesados migram para frações geoquímicas mais recalcitrantes, ficando associados a uma fração residual e às SH, basicamente (SOUZA et al., 2019). As SH formadas durante a compostagem alcançam a conformação supramolecular pelo incremento de diversos pequenos agregados estruturais que são condensados e aglutinados nessa supramolécula, juntamente com os íons metálicos, que atuam na saturação de determinadas ligações. Assim, com o desenvolvimento dessa supraestrutura durante a compostagem, esses metais ficam mais oclusos e recalcitrantes.

3.5 CONCLUSÃO

Termodinamicamente, o modelo estrutural supramolecular das SH apresenta espontaneidade de ocorrência pois, conforme preconizado por esse modelo, a existência de pequenas porções estruturais (agregados), de diferentes tamanhos e origens, contribui para a estabilidade do sistema e, conseqüentemente, para um incremento da entropia. Logo, as estruturas das SH são arrançadas em uma infinita quantidade de macromoléculas que formam uma supramolécula com feições próprias, não sendo possível definir uma estrutura discreta para todas as SH.

CAPÍTULO 4: GÊNESE DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E O PAPEL DOS MICRORGANISMOS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM

Autores: Camila da Costa Barros de Souza; Andrés Calderín García; João Antônio Montibeller Furtado e Silva; Ednaldo da Silva Araújo; Fabiana Soares dos Santos; Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

4.1 INTRODUÇÃO

O surgimento da prática de compostagem está associado aos primeiros cultivos agrícolas feitos pelo homem na antiguidade. Gregos, romanos e povos orientais já sabiam que resíduos orgânicos poderiam retornar ao solo, contribuindo para sua fertilidade. No entanto, foi no século XX que o agrônomo britânico sir Albert Howard pesquisou cientificamente, sistematizou e apresentou para o Ocidente a compostagem através dos trabalhos “The Waste Products of Agriculture” (1931) e “An Agricultural Testament” (1939) (INÁCIO; MILLER, 2009).

Entretanto, após a revolução industrial, o crescimento da população promoveu tanto o aumento do consumo, como o desperdício de alimentos. Concomitante ao crescimento populacional, a urbanização da sociedade concentrou o consumo nas áreas urbanas. Conseqüentemente, nas áreas rurais, a produção de alimentos teve o mesmo comportamento. Menos produtores rurais passaram a produzir mais alimento. A geração de resíduos orgânicos, além de aumentar, se concentrou rapidamente, tanto nas regiões produtoras, como nas regiões consumidoras. Esses fatores, agravados pela ausência de gestão de logística reversa, pressionaram os sistemas de compostagem disponíveis à época ao limite, de tal forma, que a técnica perdeu popularidade por um tempo.

Entretanto, em meados dos anos 1980, em regiões de intensa produção pecuária integrada à agroindústria, o desenvolvimento de modelos de gestão de resíduos sustentáveis e diferentes tecnologias popularizaram diferentes sistemas de compostagem, que chegaram ao século XXI em condição estratégica na gestão de resíduos orgânicos de centros urbanos, atividades agropecuárias e agroindustriais, com relevantes funções sociais, econômicas, agrícolas e ambientais.

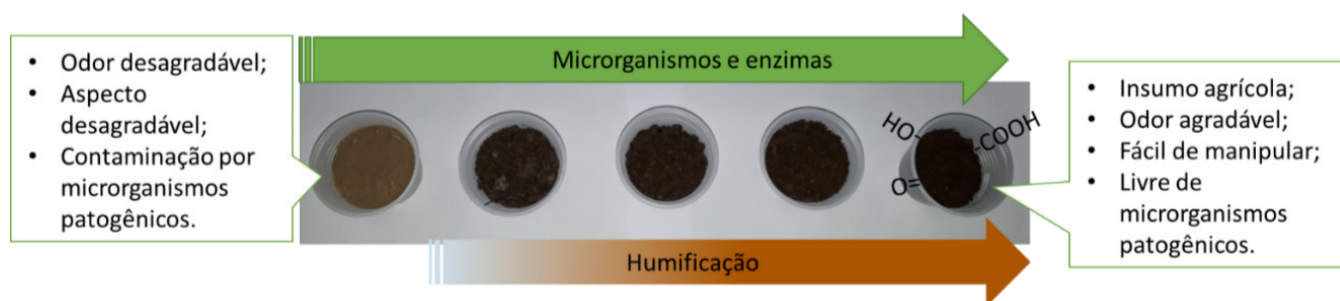
Os principais produtos do composto são as substâncias húmicas (SH), obtidas pelo processo de humificação da matéria orgânica (TAN, 2014). A complexidade e a diversidade estrutural dessas supramoléculas húmicas contribuem para os múltiplos benefícios apresentados pelo composto, como: retenção de água e nutrientes; melhoria na estruturação no solo; estabilização do carbono; supressão de doenças; oclusão de elementos tóxicos, entre

outros. Assim, pesquisas sobre as substâncias húmicas que são formadas durante o processo de compostagem e a contribuição do seu produto final, o composto orgânico, têm trazido relevantes benefícios, principalmente, para a agricultura familiar, ganhando destaque nos últimos anos (SPACCINI; PICCOLO, 2009; WU et al., 2017a; ZHAO et al., 2017a; ZHAO et al., 2017b).

4.2 O PROCESSO DE COMPOSTAGEM

A compostagem é um processo biológico de transformação controlada da matéria orgânica, fundamentado na biooxidação exotérmica (termofílica) de um substrato orgânico heterogêneo, no estado sólido, mediado por microrganismos, com produção de CO_2 ; água, e liberação de substâncias minerais, através dos quais diferentes materiais orgânicos são transformados em compostos mais estáveis, sanitizados, rico em compostos húmicos e com maior segurança ambiental de aplicação no solo (FÜLEKY; BENEDEK, 2010; ORRICO JUNIOR et al., 2012; SHARMA et al., 1997; ZAPATA, 2009). A compostagem elimina fatores adversos ao meio ambiente, causados pela degradação não controlada da biomassa e aumenta o valor nutricional do composto resultante em relação ao material de partida (PEREIRA NETO, 1996). Assim, o material formado é, suficientemente, estável para o armazenamento e aplicação agrícola. Através do processo de compostagem, resíduos orgânicos com características impróprias para uso (odor, aspecto, contaminação por microrganismos patogênicos, entre outros) são transformados em um insumo agrícola, de fácil de manipulação, livre de microrganismos patogênicos, sendo considerado de baixo risco, conforme esquema apresentado na Figura 7. Para isso, ocorrem processos bioquímicos altamente complexos, nos quais os componentes orgânicos biodegradáveis passam por etapas sucessivas de transformação sob a ação de diversos grupos de microrganismos e enzimas (BUDZIAK, 2002).

Figura 7 - Processo de transformação de resíduos orgânicos em insumos agrícolas.



Fonte - Elaborado pelos autores.

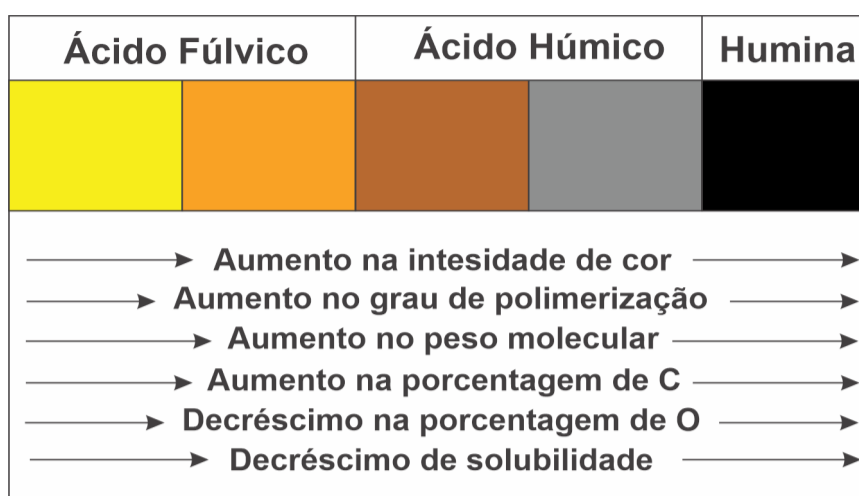
Os resíduos orgânicos utilizados na mistura da compostagem possuem ambas biomoléculas pouco estáveis e muito complexas. As sobras de alimentos e dejetos animais possuem carboidratos, proteínas, ácidos graxos, entre outros, que, sem a compostagem, são, geralmente, transformadas em condições anaeróbicas, geram grandes quantidades de gases de

efeito estufa (*ie* CH_4 , N_2O), podem fornecer energia a agentes patogênicos e vetores de doenças e, quando lixiviados, solubilizam metais tóxicos do solo e os inserem nos ambientes aquáticos e cadeias tróficas. Por outro lado, as manavalhas e bagaços utilizados na mistura apresentam abundância de ligninas, que conferem relações C/N muito elevadas ao material, que, sem compostagem, podem demorar a se decompor, e quando aplicado ao solo, pode desequilibrar a relação C/N do solo e imobilizar nutrientes.

Contudo, a compostagem tem apresentado resultados satisfatórios na resolução desses e de outros problemas, de tal forma que diversos autores consideram essa técnica fundamental no tratamento de resíduos orgânicos para a garantia de um desenvolvimento sustentável (CESTONARO et al., 2010; ORRICO et al., 2012; PAIVA et al., 2012). A obtenção desses resultados advém do processo otimizado da conversão de biomoléculas não estabilizadas dos resíduos orgânicos em SH estáveis, que são responsáveis pela redução da sua toxicidade ambiental (JURADO et al., 2015). Assim, um dos principais objetivos da compostagem é converter de forma eficiente a matéria orgânica não estabilizada em SH, constituindo um dos padrões mais importantes para avaliar o processo da compostagem (WU et al., 2017b). Isso ocorre porque as SH não são apenas os produtos principais do composto, mas também são a principal fonte dos múltiplos benefícios promovidos por esse material ao ser aplicado no ambiente (CANELLAS et al., 2015; MORAL et al., 2009).

As SH apresentam-se como uma mistura heterogênea de moléculas unidas mediante forças de interação fracas com características hidrofóbicas, com elevada massa molecular, grupos funcionais distintos e recalcitrante (GARCÍA et al., 2018; PICCOLO, 2001; STEVENSON, 1994). De acordo com a solubilidade em soluções básicas e ácidas, as SH são operacionalmente divididas em ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) e humina (HUM). Os AF são solúveis em todas as faixas de pH. Nesta fração, geralmente, são abundantes os grupamentos funcionais oxigenados (carboxílicos, fenólicos, entre outros), que conferem elevada reatividade, assim como as cadeias alifáticas, que aumentam a área superficial específica da estrutura, e conferem maior solubilidade. São características fundamentais que fazem do AF a fração mais dinâmica entre as SH e com maior potencial para solubilizar e aumentar a biodisponibilidade elementos metálicos (FURTADO E SILVA et al, 2017). Os AH são solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido. Eles apresentam uma coloração mais escura e são compostos por macromoléculas de massa molecular mais elevada que a dos AF (STEVENSON, 1994). Os AH apresentam maior teor de carbono, menor de oxigênio e teor similar de hidrogênio que os AF (PICCOLO, 2002). A HUM é insolúvel em meio alcalino e meio ácido e possui reduzida capacidade de reação (RICE, 2001). Essa fração apresenta baixa acidez em comparação aos AF e AH e forte associação com os minerais, justificando a sua elevada estabilidade no ambiente e insolubilidade em meio aquoso (PRIMO et al., 2011; STEVENSON, 1994). As principais diferenciações entre as frações húmicas AF, AH e HUM estão ilustradas na Figura 8.

Figura 8 - Diferenciações entre as frações húmicas.



Fonte - Adaptado de Stevenson (1982)

O grupos funcionais presentes na estrutura de AH e AF, incluindo grupamentos fenólicos, carboxílicos, hidroxilas e quinonas, são responsáveis por fornecer várias funções agrônômicas ao composto, como aumento do crescimento das plantas, retenção de água e nutrientes e capacidade de supressão de doenças (GUO et al., 2016), além de outras funções ambientais como remediação de contaminantes do solo (CONTE et al., 2005). Essas funções resultantes das propriedades geradas pela estrutura das SH aumentam o potencial de utilização dos produtos da compostagem de resíduos orgânicos. No entanto, a aplicação apropriada dos produtos finais da compostagem requer controle científico de vários parâmetros de compostagem (GUO et al., 2019).

4.2.1 Formação de substâncias húmicas durante a compostagem

Durante a compostagem, ocorre uma série sequencial de processos químicos e biológicos, nos quais a matéria orgânica é transformada em SH (STEVENSON, 1994). A intensa degradação da matéria orgânica promovida pelos microrganismos na compostagem leva a formação de uma grande variedade de componentes orgânicos simples, como polifenóis, carboxilas, aminoácidos, polissacarídeos e açúcares redutores que podem ser utilizados pelos microrganismos como fonte de energia ou para a formação de SH (WU et al., 2017a). Esses componentes orgânicos, quando utilizados pelos microrganismos para a formação de SH, são denominados de precursores de SH (TAN, 2014). Logo, a formação dos precursores de SH na compostagem pode ser dividida em duas etapas, que não necessariamente ocorrem separadamente: decomposição e síntese (STEVENSON, 1994). Conforme ilustrado na Figura 9, na etapa de decomposição os componentes orgânicos simples são gerados a partir da ação de microrganismos em estruturas orgânicas mais complexas. Essa etapa ocorre, majoritariamente, nas fases de aquecimento e termofílica da compostagem, pois nessas fases ocorre intensa

mineralização da matéria orgânica. Na etapa de síntese, que ocorre principalmente durante a fase de resfriamento e maturação, os precursores das SH são polimerizados através de diversas vias de formação das SH (WU et al., 2017a). Existem várias teorias sobre as vias de formação das SH, entretanto, as mais aceitas e estabelecidas pela comunidade científica são as teorias ligno-proteicas, de polifenóis e amino-açúcar (reações de Maillard) (TAN, 2014).

Figura 9 - Processo de formação das SH durante processo da compostagem.



Fonte - Elaborado pelos autores.

• **Teoria ligno-proteica**

Essa teoria estabelece que unidades de lignina reagem com aminoácidos formando o núcleo da molécula húmica. Assim, a partir de uma base estrutural de fragmentos de lignina há a incorporação de grupamentos aminos provenientes de proteínas e outros compostos nitrogenados simples (FLAIG, 1975; GARCÍA et al., 2018; KONONOVA, 1961; SENESI; LOFFREDO, 2005; TAN, 2014; WAKSMAN, 1932).

Os principais atores de transformação da matéria orgânica nessa teoria são os fungos, que atuam na transformação dos grupos funcionais da lignina possibilitando a incorporação dos aminoácidos na estrutura. Inicialmente, os fungos transformam os grupamentos funcionais da lignina através da oxidação, gerando diversas hidroxilas em sua superfície. Em uma segunda etapa, os fungos promovem uma oxidação mais intensa, fazendo com que as hidroxilas sejam convertidas em carbonílas. Assim, ocorre a seguinte evolução na estrutura da lignina:



A oxidação promovida pelos fungos na lignina prepara a estrutura para que ocorra a reação de Maillard. Na reação de Maillard os grupamentos aminos das proteínas são ligados à lignina pelo grupamento carbonila (apenas nesses carbonos). A partir dessa teoria, evidencia-se a importância dos microrganismos para a formação das SH, preparando a

estrutura da lignina, através da oxidação, possibilitando a ocorrência da reação de Maillard. Para que todo esse processo ocorra, é necessário que os fungos, a lignina e a proteína estejam presentes durante a compostagem.

De acordo com essa teoria, a primeira fração húmica que se forma é a humina. A humina representa a fração da substância húmica que está, intimamente, ligada à fração mineral. Com as primeiras oxidações, surgem cargas reativas suficientes para que esses fragmentos sejam ligados e comecem a reagir com a fração mineral. Posteriormente, é iniciado o processo de decomposição, formando o ácido húmico e, posteriormente, o ácido fúlvico. Na Figura 10 é apresentada a ordem de formação dessas frações húmicas, segundo essa teoria.

Figura 10 - Sequência de formação das frações húmicas pela Teoria Ligno-proteica.



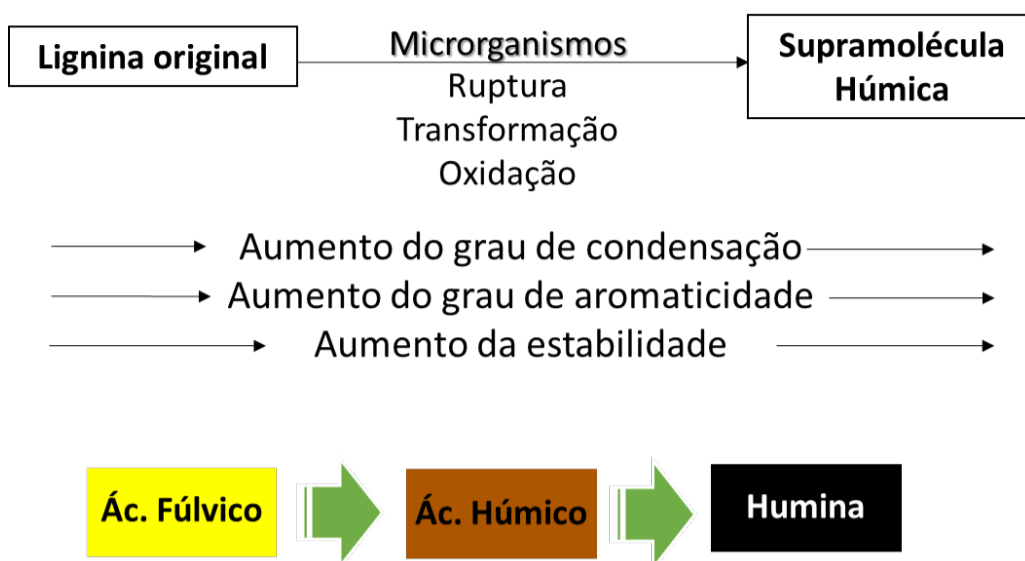
Fonte - Elaborado pelos autores.

- ***Teoria dos Polifenóis***

Essa teoria estabelece que a partir da ação de microrganismos, somado às reações enzimáticas e químicas, ocorrem processos de transformação, oxidação e ruptura de fragmentos de ligninas em maior intensidade do que acontece na teoria ligno-proteica. Na teoria ligno-proteica acontece apenas o processo de oxidação de superfície, enquanto que nessa teoria ocorre transformação, oxidação e ruptura. Ademais, a teoria de polifenóis ainda admite que a formação de fenóis e quinonas não constituem produtos somente da degradação enzimática da lignina, mas também obtidos pela ação dos microrganismos sobre açúcares (FLAIG, 1988; GARCÍA et al.; 2018; SENESI; LOFFREDO, 2005; STEVENSON, 1994; TAN, 2014; ZIECHMANN, 1994).

Segundo a teoria dos polifenóis, as estruturas fenólicas, de quinonas e de aminoácidos formam o núcleo das SH, que aumenta a sua condensação e o seu grau de aromaticidade durante o seu processo de formação, e, conseqüentemente, aumenta a estabilidade do núcleo da supramolécula húmica (Figura 11). Assim, a partir dessa teoria, a evolução das SH promove a formação de um núcleo estrutural muito estável com grupos mais polares em sua superfície, explicando o fato das SH serem tão reativas e ao mesmo tempo serem tão recalcitrantes. Portanto, de acordo com a teoria dos polifenóis, inicialmente, são formadas estruturas menos complexas que evoluem para estruturas mais complexas durante a humificação. Assim, essa teoria defende a formação inicial de ácido fúlvico, seguido de ácido húmico e humina, sendo a ordem contrária a da teoria ligno-proteica (Figura 11).

Figura 11 - Sequência de formação das frações húmicas pela teoria dos polifenóis.



Fonte - Elaborado pelos autores.

• **Teoria Amino-açúcar**

Essa teoria estabelece a formação de SH a partir de monossacarídeos e aminoácidos que darão origem à aminas heterocíclicas. Assim, a teoria amino-açúcar explica as aminas heterocíclicas que compõem as SH, demonstrando a necessidade dos monômeros de carboidrato (monossacarídeos) e monômero de proteína (aminoácidos) para a produção dessas estruturas nas supramoléculas húmicas. Entretanto, essa teoria está fundamentada nas reações de Maillard (1916) e determina a formação de SH sem a participação de microrganismos. Diante de todo processo de transformação da matéria orgânica protagonizado pelos microrganismos durante a compostagem, o principal problema dessa teoria é que ela não aceita o papel dos microrganismos, e de outra fonte de transformação que não seja os mecanismos puramente químicos, na formação das SH.

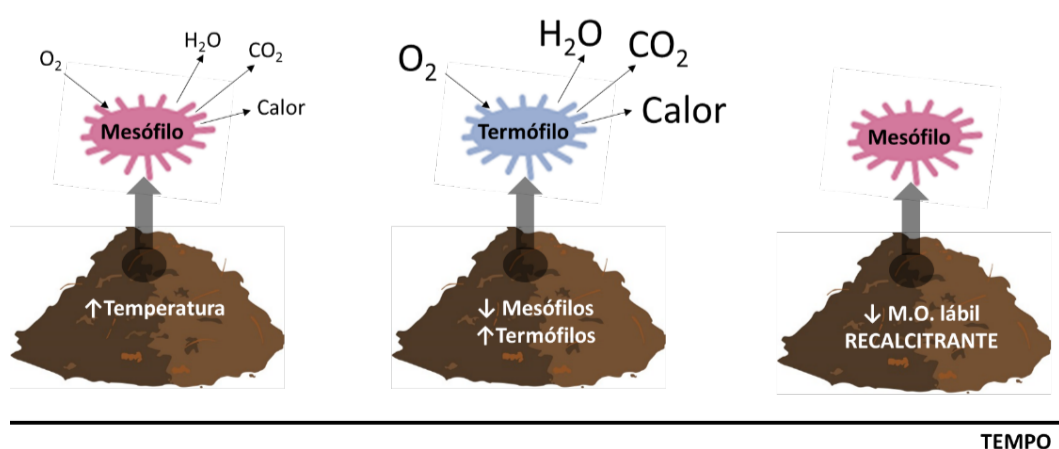
As diversas teorias de formação de SH explicam diferentes vias que não ocorrem separadamente durante a humificação no processo de compostagem, mas interagem entre si diante da variedade de estruturas de biomoléculas que compõem a compostagem (WU et al., 2017b; ZHANG et al., 2015). Assim, os precursores são o componente fundamental e altamente alterável para efetuar a formação de SH durante a compostagem de diferentes materiais (ALTIERI et al., 2011; BARJE et al., 2012; HACHICHA et al., 2012; SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 1999; WU et al., 2017a). A produção de precursores está, intimamente, relacionada à atividade microbiana na compostagem, pois os microrganismos desempenham papéis-chave em todos os eventos relacionados à biotransformação da matéria orgânica (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2015; TAN, 2014).

4.2.2 Dinâmica microbiana na compostagem

A atividade biológica em uma leira de compostagem é complexa e depende da relação entre as diferentes populações de microrganismos e destas com os fatores ambientais, os quais sofrem influência do manejo da leira. Durante o processo de compostagem ocorre uma sucessão de atividades microbiológicas pelas quais o ambiente criado por um grupo de microrganismos seleciona o grupo sucessor (INÁCIO; MILLER, 2009). Segundo Miller (1992), os fatores ambientais em uma leira de compostagem que favorecem ou desfavorecem as diferentes populações microbianas são resultado da própria atividade desses organismos. Por exemplo, os microrganismos mesófilos não só desaparecem devido às altas temperaturas, mas eles também são os agentes da elevação inicial da temperatura.

Os microrganismos que atuam na decomposição da matéria orgânica durante a compostagem podem ser classificados como mesófilos e termófilos. Inácio e Miller (2009) explicam que, durante a fase inicial da compostagem quando as temperaturas são relativamente baixas, predominam na leira de compostagem os microrganismos mesófilos que, por serem aeróbicos, utilizam o oxigênio disponível na respiração e emitem CO_2 , água e calor, que é conservado no interior da leira, elevando rapidamente a temperatura do substrato. Os microrganismos termófilos possuem máxima atividade até 45°C , a partir dessa temperatura, o protagonismo é dos termófilos, que consomem rapidamente o substrato disponível, multiplicam-se exponencialmente e também são aeróbicos e emitem CO_2 , água e calor, mas em quantidades muito superiores à população antecessora, podendo levar o substrato a temperaturas superiores a 65°C . Quando decresce o conteúdo da matéria orgânica lábil no composto, os nutrientes e energia do substrato se tornam escassos, a atividade dos termófilos se abrande e, conseqüentemente, a temperatura da mistura decresce e os mesófilos retomam o protagonismo até o final da compostagem. Essa dinâmica microbiana durante a compostagem está ilustrada na Figura 12, baseada no exposto por Inácio e Miller (2009).

Figura 12 - Dinâmica microbiana durante a compostagem.

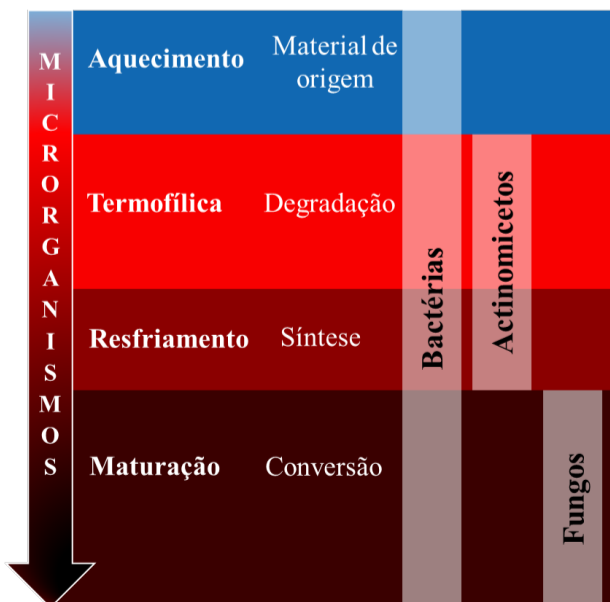


Fonte - Elaborado pelos autores.

A atividade biológica afeta e é afetada pelo ambiente da mistura da compostagem (i.e. temperatura, pH, umidade, concentrações de gases, estrutura física e composição bioquímica do substrato). Ou seja, as alterações que os microrganismos promovem no substrato controlam a pressão de seleção que o ambiente (composteira) imprime aos próprios microrganismos. Isso faz com que, a cada fase da compostagem, alguns grupos microbiano são suprimidos enquanto outros são favorecidos, promovendo uma sequência de alterações de atividades microbianas que irão influenciar a característica da SH formada durante a compostagem e que são necessárias para a estabilização final do composto (INÁCIO; MILLER, 2009).

As bactérias se sobressaem no processo de decomposição da matéria orgânica durante a compostagem pela sua versatilidade metabólica, sendo o grupo mais ativo no estágio inicial da compostagem, processando, rapidamente, compostos como carboidratos, proteínas primárias e açúcares (INÁCIO; MILLER, 2009; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2015). Apesar de serem majoritárias no processo inicial da compostagem, trabalhos como os de Wu et al. (2017a, 2017b) demonstram que as bactérias atuam durante todo o processo de compostagem, sendo responsáveis por grande parte da transformação do material inicial. Os actinomicetos apresentam uma maior participação ao final da fase termofílica, quando a maior parte dos substratos de pronta disponibilidade foi utilizada, porém ainda há elevada umidade no composto (INÁCIO; MILLER, 2009). Juntamente com os fungos, eles são capazes de degradar polímeros resistentes, como a lignocelulose (BERNAL et al., 2009). Os fungos, diferente das bactérias e actinomicetos, estão praticamente ausentes das fases de alta temperatura da compostagem, concentrando suas atividades ao final do processo de compostagem. No final do processo de compostagem a leira perde umidade, favorecendo a atividade dos fungos que toleram ambientes com baixa umidade melhor que as bactérias (INÁCIO; MILLER, 2009). Assim, os fungos têm um importante papel no final da compostagem e são fundamentais na decomposição de celulose (EPSTEIN, 1997; POULSEN, 2003). A atividade das bactérias, actinomicetos e fungos nas diferentes fases da compostagem está ilustrada na Figura 13.

Figura 13 - Atividade das bactérias, actinomicetos e fungos nas diferentes fases da compostagem.



Fonte - Elaborado pelos autores.

Todo esse quadro ambiental, de mudanças contínuas e acentuadas na compostagem, é resultado do ataque aos materiais orgânicos de grupos diferentes de microrganismos (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2015). Os microrganismos têm atividades diferentes em períodos variados de compostagem, o que pode resultar em diferentes alterações dos materiais e diversos padrões de formação de precursores durante a compostagem (WU et al., 2017b). Assim, considerando que os precursores podem influenciar, significativamente, a formação de SH (BADDI et al., 2009; RIGANE et al., 2015; SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 1999), é imperativo dizer que os microrganismos influenciam a produção de precursores que controlam a formação de SH. No entanto, a composição da diversidade microbiana pode ser influenciada pelas complexas condições ambientais da compostagem. As variadas propriedades físico-químicas do composto durante a compostagem são a principal razão da distribuição da comunidade microbiana (WANG et al., 2015b).

4.3 FATORES QUE AFETAM A FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DURANTE A COMPOSTAGEM

Conforme visto anteriormente, a formação de SH pode ser afetada por muitos parâmetros físico-químicos, incluindo: temperatura; pH, relação C/N; teor de umidade; aeração; granulometria, e atividade microbiana. Portanto, abaixo são apresentadas as formas como esses parâmetros afetam a formação de SH durante a compostagem.

4.3.1 Temperatura

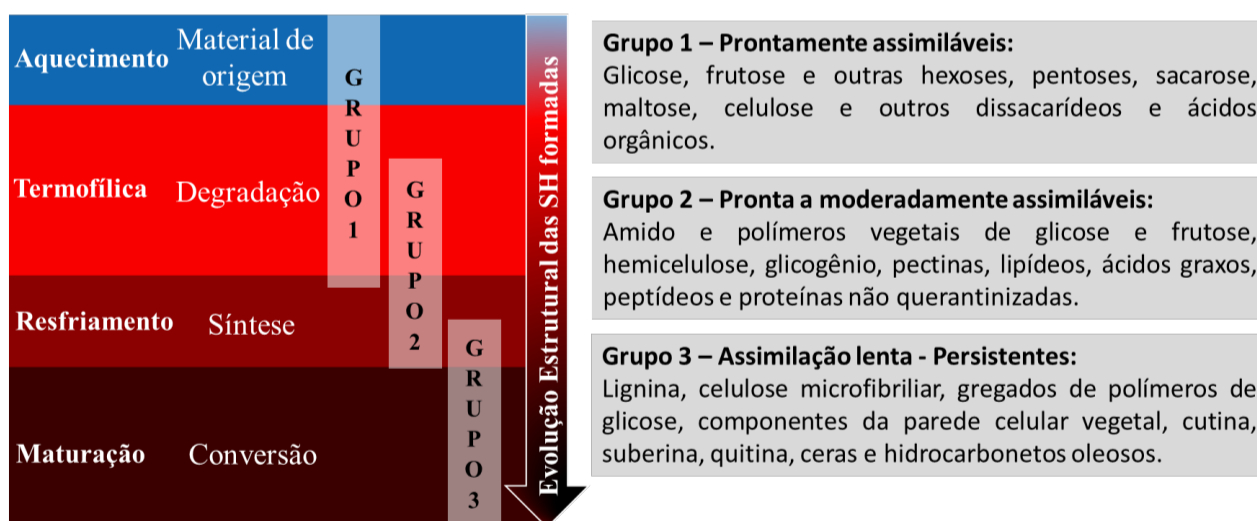
A temperatura é considerada um dos melhores indicadores de eficiência do processo de compostagem pois, além de ser prático o seu monitoramento, ela está intimamente relacionada com a atividade metabólica dos microrganismos, a qual afeta diretamente a característica das SH formadas durante a compostagem (VALENTE et al., 2009). Temperaturas altas estão relacionadas ao metabolismo exotérmico dos microrganismos que colonizam o composto e que são responsáveis pela maior parte das modificações físico-químicas na biomassa, inclusive pela produção dos precursores das SH, determinando a fase em que se encontra a compostagem e indicando a qualidade do composto (BERNAL et al., 2009). Assim, o processo de compostagem pode ser dividido em quatro fases de acordo com a temperatura do composto: fase inicial de aquecimento, fase termofílica, fase de resfriamento e fase de maturação (Figura 14) (ONWOSI et al., 2017). A temperatura inicial da pilha de composto é igual à temperatura ambiente, porém, em condições favoráveis a atuação dos microrganismos esse valor pode ultrapassar os 70°C (LEAL et al., 2013). Quanto a sanitização do material compostado, de acordo com a resolução CONAMA 481/2017, o período de tempo e temperatura necessários para higienização dos resíduos sólidos orgânicos durante o

processo de compostagem em sistemas abertos é de 55°C durante 14 dias ou 65°C durante 3 dias (BRASIL, 2017).

Portanto, como a temperatura é diretamente influenciada pela atividade metabólica dos microrganismos, ela vai indicar a taxa de degradação da matéria orgânica (KULIKOWSKA, 2016; PUTRANTO; CHEN, 2017). Conforme ilustrado na Figura 14, a fase de aquecimento do composto está associada com uma intensa degradação dos compostos mais lábeis, que são prontamente assimiláveis, como carboidratos e ácidos orgânicos. Com o início da fase termofílica, inicia-se a degradação daqueles compostos pronta a moderadamente assimiláveis, como amido e polímeros vegetais de glicose e frutose, hemicelulose, glicogênio, pectinas, lipídeos, ácidos graxos, peptídeos e proteínas não querantinizadas (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Com a redução da quantidade dos compostos pronta a moderadamente assimiláveis no material, a fase de resfriamento iniciará, restando apenas aqueles compostos mais persistentes e com lenta assimilação (Figura 14).

A degradação da lignina leva à formação de porções fenólicas e quinonas, que associadas à degradação de diferentes compostos ao longo do processo de compostagem, são cruciais para a formação de precursores do processo de humificação. Estes, por sua vez, produzirão, de acordo com o desenvolvimento de cada fase, SH com características estruturais diferentes e, conseqüentemente, compostos com diferentes aplicações.

Figura 14 - Grupos de compostos degradados com a evolução do processo e compostagem, baseado no trabalho de Moreira e Siqueira (2006).



Fonte - Elaborado pelos autores.

4.3.2 pH do substrato

O pH do substrato responde ao ambiente trifásico (composto por sólidos, líquidos e gases) da leira, estrutura da matéria orgânica em transformação, à dinâmica microbiana e seus produtos. Conseqüentemente, pode ser um importante parâmetro para avaliação da saúde da leira e tomada de decisão de manejo. De forma geral, no início da compostagem, ocorre a acidificação do substrato, que torna-se alcalino com a evolução do processo.

No início do processo de compostagem ocorre a degradação de ácidos orgânicos e a liberação de amônia, o que torna o meio mais ácido em relação ao inicial (GAO et al., 2010a; YANG et al., 2013). Essa fase caracteriza-se pela presença de intensa atividade de microrganismos mesófilos, que irão elevar a temperatura do composto atingindo a fase termofílica (VALENTE et al., 2009). A degradação dos ácidos orgânicos e a liberação de bases contribuem para o aumento do pH (DAI PRÁ, 2006; GAO et al., 2010a; JAHNEL et al., 1999; SHARMA et al., 1997; YANG et al., 2013). Também, concomitantemente, ocorre a formação de ácidos húmicos que reagem com elementos químicos básicos formando humatos alcalinos (VALENTE et al., 2009). Desta forma, o pH do composto aumenta à medida que o processo se desenvolve, atingindo muitas vezes, níveis superiores a 8,0 (KIEHL, 2004; VALENTE et al., 2009).

Os valores de pH do composto também afetam a atividade microbiana durante o processo de compostagem (WU et al., 2017b). De acordo com Bernal et al. (2009), a compostagem apresenta uma boa atividade microbiana na faixa de pH entre 6,7 e 9,0. Entretanto, outros autores indicam a faixa de pH entre 5,5 e 8,0 satisfatória para o processo de compostagem (DE BERTOLDI et al., 1983; MILLER, 1992). Além disso, a acidez/alcalinidade do ambiente em que as SH estão inseridas desempenha um papel fundamental na sua distribuição e no seu tamanho durante a compostagem (GUO et al., 2019). Valores baixos de pH levam à desestabilização da supraestrutura molecular das SH, favorecendo o seu enriquecimento com moléculas menores (PÉDROT et al., 2010). Tratando-se dos AH, por serem solúveis em soluções alcalinas e insolúveis em meio ácido, quando o pH do composto diminui ainda mais (pH próximo de 2,0). Os AH polimerizam e formam precipitados macromoleculares (WANG et al., 2014). Ademais, ressalta-se que os AH possuem uma grande capacidade de tamponamento sob uma ampla faixa de pH, porque seus grupos funcionais ácidos como carboxílicos, fenólicos e enólicos podem ionizar e protonar, dependendo do pH do composto (CAMPITELLI; CEPPI, 2008).

4.3.3 Relação carbono/nitrogênio

As matérias primas da compostagem apresentam relações C/N antagônicas. Por um lado, temos componentes de baixa relação C/N (sobras de alimento, esterco) que fornecem energia aos microrganismos. Por outro lado, temos componentes de elevada relação C/N (serragem, sepião), que apresentam função estrutural. Cabe à compostagem equilibrar esses componentes, promovendo sua íntima interação, através da mistura adequada dos materiais e da atividade biológica. Assim, a relação C/N é um importante índice para avaliar o grau de maturidade da compostagem e o nível de fertilidade do composto obtido. De uma maneira geral, tem-se o valor médio adequado para uma compostagem eficiente entre 25 e 35 partes em peso de carbono para cada parte de nitrogênio, devido a essa faixa ser adequada para

os microrganismos metabolizarem de forma eficiente o composto (KUMAR et al., 2010; SILVA et al., 2014a). Se uma mistura possuir relação C/N muito alta (carbono em excesso) a compostagem se desenvolverá lentamente. Para corrigir essa relação, quando necessário, deve-se misturar diferentes materiais ricos em carbono (resíduos ricos em celulose/lignina) ou ricos em nitrogênio (esterco de animais, biomassa de leguminosas, uréia), de acordo com a necessidade (GUO et al., 2019; KIEHL, 1985; LEAL et al., 2007).

Controlar a relação C/N inicial da compostagem também foi identificada por Wu et al. (2017b) como uma forma de melhorar a formação das SH e, assim, obter um composto final de melhor qualidade. Esses autores demonstraram que a adição de aminoácidos e de açúcares redutores durante a fase de aquecimento da compostagem pode estimular a atividade microbiana, o que vai promover uma maior produção de precursores de SH e, conseqüentemente, uma maior formação de SH. Durante as fases termofílica e de resfriamento, a adição de $N-NH_4^+$ e $N-NO_3^-$ ao composto pode suplementar as perdas de N e, assim, estimular ainda mais a atividade bacteriana para formar precursores de SH (WU et al., 2017a).

4.3.4 Umidade

A água é indispensável para a atividade metabólica e fisiológica de qualquer forma de vida, como conhecemos. Para a atuação dos microrganismos que atuam na compostagem não é diferente, para seu ótimo desenvolvimento, a umidade da leira é considerada ideal na faixa de 50-60%. (GAJALAKSHMI; ABBASI, 2008; VALENTE et al., 2009). Quando a umidade excede 60%, a água ocupa os espaços porosos da leira, diminuindo a presença de oxigênio e inibindo o fluxo de ar na leira, assim, o processo tende a se tornar anaeróbico e pode haver formação de chorume, que é capaz de arrastar a matéria orgânica solúvel em água, que é menos estável, mais funcionalizada, e possui grande capacidade de complexar, biodisponibilizar e transportar metais pesados (DAS; KEENER, 1997; FURTADO E SILVA et. al., 2017).

O conteúdo de água pode afetar a estrutura física das leiras de compostagem através de alterações na densidade aparente, grau de porosidade e condutividade térmica (HUET et al., 2012). Além disso, a umidade do composto também influencia o movimento e transporte de nutrientes e estruturas orgânicas solúveis, conseqüentemente, o metabolismo dos microrganismos (GUO et al., 2019). Portanto, controlar a umidade durante a compostagem é essencial para se ter um bom processo de humificação e para se obter um composto final de qualidade. A umidade do composto pode ser modificada pelo revolvimento e aeração das leiras de compostagem, reduzindo a umidade no composto, ou pela simples adição de água nas leiras com a finalidade de aumentar a umidade do composto.

4.3.5 Aeração

A aeração do substrato é considerado um dos fatores mais importantes que influenciam o desenvolvimento da compostagem, que se trata de um processo predominantemente aeróbico (AWASTHI et al., 2014). Através do controle desse parâmetro é possível fornecer o oxigênio necessário aos microrganismos que atuam na compostagem, aumentar a velocidade de oxidação, diminuir a liberação de odores e reduzir o excesso de umidade do material (KIEHL, 2004; PEREIRA NETO, 1994; VALENTE et al., 2009). Além disso, a formação de SH requer um suprimento contínuo de oxigênio, que é obtido através do revolvimento e aeração do composto (CAI et al., 2012).

Manu et al. (2017) relataram que leiras de compostagem com aeração adequada e poucos sítios de anaerobiose produziram compostos com maiores conteúdos de AH e com uma maior relação AH/AF em comparação às leiras que não receberam o manejo correto, demonstrando a relação entre aeração do composto com a qualidade do processo de humificação durante a compostagem. O conteúdo de oxigênio afeta a atividade microbiana e a qualidade do composto final (HUET et al., 2012). O excesso de oxigênio durante a compostagem promove uma intensa mineralização da matéria orgânica, reduzindo o conteúdo de SH no composto final (GUO et al., 2019). Entretanto, baixo teor de oxigênio durante a compostagem leva ao processo de fermentação anaeróbica no interior das pilhas, dificultando a formação de SH (GUO et al., 2019; ONWOSI et al., 2017). A aeração adequada é responsável pela predominância dos processos aeróbicos, pois reduz os sítios de anaerobiose, onde atuam os microrganismos anaeróbios facultativos e anaeróbios estritos. Nesses sítios podem ser formadas SH pouco complexas, muito funcionalizadas e dinâmicas e, inclusive, AH com características fulváticas, semelhantes às formadas pelos tratamentos anaeróbicos (lagoa de estabilização, biodigestores, etc). Essas estruturas podem apresentar elevado potencial para interação com metais pesados, podendo inclusive aumentar sua biodisponibilidade e os inserir nas cadeias tróficas, funções não desejadas no composto (FURTADO E SILVA, 2017).

4.3.6 Granulometria

A granulometria do resíduo está intimamente ligada à aeração, pois relaciona-se com a facilidade ou dificuldade de movimentação de gases e líquidos na leira de compostagem. Teoricamente, quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície que pode ser atacada e digerida pelos microrganismos, resultando em sua degradação mais rápida. Contudo, a compostagem com granulometria muito fina traz sérios problemas de aeração, devido à compactação e encharcamento (HAUG, 1980; KIEHL, 1985). Logo, diferenças nas

propriedades iniciais dos materiais compostados levará a formação de SH com características estruturais diferentes (AL-FAIYZ, 2017). Um controle da granulometria do material compostado vai garantir teor de oxigênio e superfície específica adequada para a atividade microbiana na compostagem e, conseqüentemente, favorecer o processo de humificação.

4.3.7 Atividade microbiana

Diante de tudo que já foi exposto neste capítulo, fica claro que os microrganismos desempenham um papel fundamental nos processos bioquímicos da compostagem. Alterações da diversidade microbiana, da sucessão de população e da capacidade enzimática durante a compostagem podem afetar a decomposição, a humificação dos resíduos orgânicos e, conseqüentemente, a quantidade e qualidade das SH formadas durante a compostagem (GUO et al.; 2019; MAEDA et al., 2010). Wu et al. (2017b) demonstraram, através de modelos de equações estruturais, que os principais fatores que afetam a formação de SH durante a compostagem são os parâmetros físico-químicos do composto, a comunidade de bactérias e os precursores de SH. Percebe-se que, os principais parâmetros que afetam a formação de SH na compostagem estão diretamente relacionados com a atividade microbiana. Wu et al. (2017b) ainda relatam que o conteúdo de $N-NH_4^+$, $N-NO_3^-$, pH e a relação C/N são os parâmetros que afetam, significativamente, as comunidades bacterianas na compostagem, indicando que esses parâmetros físico-químicos podem ser ajustados para favorecer a comunidade bacterianas e promover uma maior formação de SH complexas.

Além de controlar os parâmetros que afetam a atividade microbiana na compostagem, uma outra forma efetiva de promover a humificação é a inoculação de agentes microbianos na mistura, acelerando a primeira fase da atividade microbiana (colonização) e, conseqüentemente, todo o processo da compostagem (GUO et al., 2019). Jurado et al. (2015) relataram que a humificação foi mais rápida e intensa quando inoculada com microrganismos, e que a degradação da hemicelulose, celulose e lignina aumentou 28%, 21% e 25%, respectivamente, em comparação com os controles. Ressalta-se que a degradação de substratos orgânicos como: hemicelulose, celulose, e lignina são essenciais para a formação de SH a partir de resíduos orgânicos (BHATIA et al., 2013; GUO et al., 2019).

4.4 CONCLUSÃO

Diante do protagonismo dos microrganismos no desenvolvimento do processo de compostagem e na formação de SH, é necessário entender as complexas condições ambientais que influenciam as suas atividades. O controle dos parâmetros físico-químicos da compostagem tende a influenciar a distribuição da comunidade microbiana e, conseqüentemente, controlar e melhorar a formação de SH durante esse processo. A quantidade e a qualidade das SH

formadas durante a compostagem irão determinar a qualidade do composto final produzido e a sua aplicação. Assim, maiores estudos sobre a influência dos parâmetros físico-químicos na comunidade microbiana e nas características estruturais das SH produzidas durante a compostagem fornecerão informações importantes para a aplicação dessa tecnologia indispensável para a produção agrícola sustentável.

CAPÍTULO 5: CONTRIBUIÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO COMPOSTO NAS FUNÇÕES AGRONÔMICAS E AMBIENTAIS

Autores: Erica Souto Abreu Lima; Farley Alexandre da Fonseca Breda; Camila da Costa Barros de Souza; Ana Carolina Dornelas Rodrigues; Leonardo Durval Duarte Guimarães; Ana Carolina Callegario Pereira; Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

5.1 INTRODUÇÃO

A comprovação da importância da matéria orgânica no aumento da capacidade produtiva dos solos, principalmente tropicais, tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas visando o melhor entendimento da sua dinâmica, especificamente de suas frações estáveis, denominadas de substâncias húmicas (PRIMO et al., 2011).

Nas regiões tropicais, há predominância de solos em estágio avançado de intemperismo, com argilas de baixa atividade, elevados teores de óxidos de Fe e de Al, geralmente, com caráter eletropositivo, de alta capacidade de adsorção de fosfatos, ácidos e de baixa disponibilidade de nutrientes (EMBRAPA, 2013). Dessa forma, o incremento de matéria orgânica humificada pode contribuir para a geração de cargas negativas nesses sistemas, influenciando diretamente a estrutura física, química e biológica dos ambientes onde estão presentes (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; CANELLAS et al., 2005). As substâncias húmicas (SH) são usadas como insumos com a finalidade de melhorar as condições do solo para o desenvolvimento, principalmente, do sistema radicular das culturas implantadas.

As SH podem ser entendidas como produtos das transformações químicas e biológicas dos resíduos vegetais e animais, assim como, da atividade dos microrganismos do solo. Contudo, o conhecimento sobre a sua origem e sobre o processo de humificação, em diferentes sistemas de cultivo e ecossistemas, ainda são incipientes, principalmente sobre a estrutura físico-química e o potencial de retenção de nutrientes e metais tóxicos (LEHMANN; KLEBER, 2015).

Diversos sítios ionizáveis são encontrados em SH, principalmente grupos carboxílicos e fenólicos, o que lhes dão boa capacidade de formarem complexos estáveis com metais pesados. Por isso, as SH exercem um papel importante na mobilidade, no transporte e na atividade de íons metálicos no meio ambiente (ROCHA; ROSA, 2003; STEVENSON, 1994).

Segundo García (2013), os materiais que provêm de processos de humificação (compostos) são alternativas tecnológicas eficientes e sustentáveis para a retenção de elementos tóxicos. Esses materiais, por possuírem elevada quantidade de grupamentos funcionais (-COOH, -OH, -NH₂, -C=O, entre outros) potencializam a interação com metais tóxicos.

A biossorção surgiu como um processo viável, limpo, menos impactante e de baixo custo para o tratamento de ambientes contaminados por metais pesados (HLIHOR et al., 2017; LU et al., 2017). Esses poluentes, mesmo em baixas concentrações, não se degradam, e tendem a circular e permanecer por longo tempo no ambiente. Sendo assim, é de suma importância a busca por tecnologias alternativas e sustentáveis para a remediação de áreas contaminadas.

5.2 INFLUÊNCIA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NAS PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E BIOLÓGICAS DOS SOLOS

Solos desenvolvidos em clima tropical possuem muitas particularidades em função das condições de clima, relevo, material de origem e vegetação. Os processos pedogenéticos de formação nos solos desenvolvidos neste tipo de clima, são mais acelerados, por apresentarem temperaturas mais elevadas e ação mais intensa da água (hidrólise) (ZARONI; SANTOS, 2020). Sabe-se que quanto maior for a disponibilidade de água, mais intensas são as reações químicas do intemperismo. Como consequência deste intemperismo, os minerais primários das rochas sofrem reações químicas de dissolução e o resultado são solos com maior proporção de minerais secundários ricos em óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe, Al e Mn na fração argila, refletindo as variações do material de origem (MARTINS; ALVES, 2015).

A fase mineral desses solos é composta por minerais com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) como: caulinita, óxidos de ferro (goethita e hematita) e alumínio (gibbsite). De forma geral, solos tropicais podem apresentar as seguintes características: pH entre 4,0 e 6,0; CTC entre 5 e 40 $\text{cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$ de solo; acidez trocável de 3 a 30 $\text{cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$ de solo e deficiência de fósforo.

A matéria orgânica do solo (MOS) pode contribuir com um incremento no sistema, de até 80% de cargas negativas, promovendo o aumento da CTC do solo. Além disso, ainda possui influência benéfica na ciclagem de nutrientes (CONCEIÇÃO et al., 2005).

Em síntese, de acordo com Anjos et al. (2008), esta matéria orgânica desempenha um papel essencial na melhoria das propriedades químicas e físicas do solo, tornando-se fundamental que se promova um manejo adequado, visando sua conservação para a manutenção da sustentabilidade dos agroecossistemas tropicais.

Segundo Silva et al. (2010), a matéria orgânica confere ao solo elevado poder tampão; regula a disponibilidade e a mobilidade de nutrientes, elementos potencialmente tóxicos e outras moléculas orgânicas; é um importante agente cimentante de agregados, melhorando a aeração e a capacidade de retenção de água no solo; sua cor escura mantém o aquecimento do solo, o que é especialmente importante em regiões frias, e ainda, atua como fonte de nutrientes para os microrganismos do solo.

A fração mais estável da MOS é representada pelas SH, que constituem de 85 a 90 % da reserva total do C orgânico do solo (MILORI et al., 2002). As SH são capazes de interagir e

alterar reações químicas no solo, devido a suas características químicas e estruturais. Além disso, exerce efeitos nas propriedades físicas, como na densidade, resistência a penetração, aumento da agregação, porosidade e retenção de água (CELIK et al., 2010), e biológicas, que influencia, indiretamente, no desenvolvimento das plantas (CANELLAS et al., 2005).

5.2.1 Propriedades Físicas do Solo

O comportamento físico do solo, intrinsecamente, está relacionado com características de seu espaço poroso, especialmente no que se refere à distribuição do tamanho dos poros, sua continuidade no perfil do solo e sua estabilidade no tempo. A distribuição do tamanho dos poros e sua continuidade no perfil são determinadas, basicamente, pela textura e pela estrutura do solo, ao passo que a estabilidade está relacionada com a sua consistência. Os processos naturais de agregação do solo, os níveis de MOS, e o teor de argila, entre outros fatores, determinam a formação de agregados com maior ou menor estabilidade (WATANABE et al., 2002).

A MOS tem implicações sobre o comportamento físico do solo, devido a sua elevada área superficial específica e a grande quantidade de cargas superficiais. Quando associada aos teores de argila interferem na agregação e consistência do solo, atuando na formação de agregados (BRAIDA et al., 2011; WATANABE et al., 2002).

A influência na estrutura física pode causar melhorias na retenção de água e na aeração do solo e, por consequência, maior resistência à erosão devido às suas partículas coloidais, que são capazes de formar uma emulsão em contato com a água (KIEHL, 1985). O acúmulo de SH condiciona menores teores de argila dispersa em água, maior agregação e, conseqüentemente, maior porosidade total, afetando a movimentação de água no solo e, conseqüentemente, a curva de retenção de água (PEREIRA, 2012a).

5.2.2 Propriedades Químicas do Solo

As SH fazem parte da matriz do solo na forma de coloides orgânicos, exibindo características próprias, destacando a sua elevada superfície específica, a qual lhe confere alta reatividade, ou seja, apresentam uma grande quantidade de cargas superficiais dependentes do pH do meio (SPOSITO, 2008). Em solos com valores de pH na faixa de 4 a 5, ocorre a dissociação (deprotonação) do H de grupos COOH, o que leva à formação de cargas negativas (COO⁻). Já a hidroxila fenólica dissocia em pH superior a 7,0 (DICK et al., 2009). Portanto, em solos brasileiros, que apresentam baixos valores de pH, a fração húmica possui carga líquida negativa devido à dissociação dos grupamentos carboxílicos, o que faz com que a matéria orgânica se comporte como um forte trocador de cátions (SPOSITO, 2008).

As cargas variáveis das SH são decorrentes da protonação e deprotonação de grupos funcionais na extremidade das moléculas que constituem esta fração, como aminas, cetonas,

sulfidrilas e, principalmente, carboxilas e hidroxilas fenólicas. Esses grupos funcionais se comportam como ácidos de Lewis, liberando prótons à medida que se ionizam (ERNANI, 2008). Essa característica faz com que a fração orgânica do solo, mesmo em baixos conteúdos, seja responsável por cargas negativas e pela elevada porcentagem da CTC do mesmo.

A CTC é um atributo químico que influencia na disponibilidade de nutrientes e no potencial produtivo, ou seja, determina a capacidade do solo em armazenar cátions numa forma disponível para a planta e ao mesmo tempo reduzir a lixiviação. Os compostos orgânicos têm relação direta com a CTC devido à elevada superfície específica. Estima-se que os ácidos húmicos (AH) possuam uma CTC de 600 a 890 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ e os ácidos fúlvicos (AF) de 1000 a 1230 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, enquanto que os minerais caulinita, ilita e montmorilonita apresentam uma CTC na faixa de 3-5 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, 30-40 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ e 80-150 $\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$, respectivamente (TAN, 2014).

O solo pode adsorver ácidos orgânicos com grande energia, ocupando os sítios de adsorção e aumentando a disponibilidade de nutrientes para as plantas. Esses ácidos podem também formar complexos organometálicos estáveis com Fe e/ou Al, dependendo da faixa de pH do solo (SPOSITO, 2008; STEVENSON, 1986). As melhorias químicas ocorrem em função da atuação como agentes complexantes, o que desfavorece a manutenção de íons metálicos na solução do solo e, assim, promovem redução da toxicidade destes elementos.

As SH são ligantes fortes, capazes de formar complexos estáveis com metais de transição e outros componentes dos ecossistemas. A formação de complexos internos com substâncias húmicas estáveis, como os ácidos húmicos, constitui um importante mecanismo de redução da disponibilidade e mobilidade de poluentes no solo. Isso pode ser observado no estudo realizado por Pires (2004), que relatou a importância da matéria orgânica na adsorção de chumbo e zinco em solos de diferentes classes. Serudo et al. (2004) verificaram que, com o uso de substâncias húmicas em solos contaminados com mercúrio, provocou a redução dos níveis deste metal em função da relação entre a quantidade de mercúrio e a fração húmica, independente do pH do solo.

O incremento de fósforo solúvel através da complexação de Fe^{+2} e Al^{+3} em solos ácidos e do Ca^{+2} em solos alcalinos também são características das substâncias húmicas. De acordo com Andrade et al. (2007), as SH podem afetar a disponibilidade de P das seguintes formas: bloqueando os sítios de adsorção de P na superfície dos hidróxidos de Fe e Al; competindo com os sítios de adsorção da fração mineral pelo P solúvel; e deslocando parte do P adsorvido pela fração mineral. Antelo et al. (2007) observaram redução da adsorção do fosfato quando os ácidos húmicos foram aplicados anterior ou simultaneamente à aplicação de KH_2PO_4 .

Segundo Beauclair et al. (2007), um dos efeitos mais evidentes dos ácidos húmicos é sobre sua dinâmica no nitrogênio amoniacal, já que quando há adição de ácidos no solo, ocorre aumento da concentração de N-NH_4^+ e redução de N-NH_3^+ . Com isso ocorre uma diminuição significativa da forma mais volátil do N e este processo ainda gera radicais orgânicos com carga

negativa que têm grande afinidade com NH^{4+} , ajudando a retê-lo, diminuindo sua lixiviação no solo, deixando-o mais disponível às plantas.

5.2.3 Propriedades Biológicas do Solo

A MOS atua, diretamente, na biologia do solo, constituindo uma fonte de energia e de nutrientes para os organismos que participam de seu ciclo biológico, mantendo o solo em estado de constante dinamismo, exercendo um importante papel em sua fertilidade e produtividade.

Segundo Moreira e Siqueira (2006), a adição de MOS estimula a microbiota do solo causando efeitos benéficos como: maior atividade microbiana; maior taxa de mineralização fornecendo nutrientes para as plantas; produção do húmus; estabilidade biológica; além de promover efeitos no crescimento das plantas.

As SH são, usualmente, aplicadas ao solo e afetam de forma favorável a sua estrutura e a população microbiana, além de aumentar a solubilidade dos nutrientes no solo. Por apresentarem funções semelhantes aos reguladores de crescimento vegetal, promovem maior crescimento vegetal, bem como, reduzem o efeito do estresse hídrico nas plantas (SEDIYAMA et al., 2000). O sintoma mais marcante resultante da ação das substâncias húmicas é o aumento do crescimento radicular, que influencia processos de absorção de nutrientes e, conseqüentemente, a produtividade na parte aérea (CARON et al., 2015).

Os efeitos proporcionados pela aplicação de produtos à base de SH podem ser diretos com relação à morfologia e fisiologia radicular, mas também indiretos, alterando a química e a dinâmica microbiana da rizosfera, por estimularem a exsudação de ácidos orgânicos aumentando a população microbiana (CANELLAS et al., 2008).

Estudo realizado por Yagi et al. (2005), evidenciou melhoria nos atributos biológicos, com a aplicação associada de fertilizantes organominerais e compostos orgânicos. Os autores observaram aumento das atividades microbianas, que ajudou na decomposição da matéria orgânica presente, e auxiliou no armazenamento e liberação de nutrientes.

Uma síntese dos principais efeitos das substâncias húmicas sobre as propriedades do solo pode ser observada na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades das substâncias húmicas e seus efeitos no solo

Propriedades	Observações	Efeitos no Solo
Cor	Apresentam coloração de amarelo a bruno escura	Interferência na cor do solo; retenção de calor
Retenção de água	Podem reter água até 20 vezes a sua massa	Proteção contra erosão; armazenamento de água no solo
União de partículas sólidas	Cimentam partículas do solo, formando agregados	Formação de estrutura no solo; porosidade do solo; densidade do solo
Complexação	Formam complexos específicos e não-específicos	Detoxificação de íons tóxicos (Al ³⁺ e outros metais pesados); fornecimento de nutrientes prontamente disponíveis às plantas
Insolubilidade em água	Devido à sua associação com argilas e sais de cátions di e trivalentes	Pouca matéria orgânica é perdida com a água de percolação
Efeito tampão	Têm função tamponante em amplos intervalos de pH	Ajuda a manter o equilíbrio da solução do solo
Troca de íons	A acidez total das frações isoladas do húmus varia de 300 a 1400 cmoles _c kg ⁻¹	Responsáveis pela capacidade de troca de cátions e de ânions no solo
Mineralização	A decomposição da matéria orgânica libera íons e moléculas (CO ₂ , NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ⁻³ e SO ₄ ⁻²)	Fornecimento de nutrientes para o crescimento das plantas

Fonte - Stevenson (1994) adaptado por Rocha et al. (2009)

5.3 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E ÍONS METÁLICOS

A principal característica estrutural das SH, que confere a maior parte das suas funções ambientais, é a presença expressiva de grupamentos funcionais que se projetam da sua superfície. A presença de grupos funcionais distintos, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, faz com que as SH assumam um comportamento polieletrólítico e atuem como agentes complexantes de vários íons metálicos (ROCHA; ROSA, 2003). Essas interações entre SH e íons metálicos influenciam o destino desses elementos no ambiente, exercendo impacto sobre a qualidade do solo e sobre as plantas. Processos importantes

para o desenvolvimento das plantas, tais como precipitação e dissolução, troca iônica, mobilidade, transporte e acumulação de nutrientes, a química e atividade bioquímica de metais são fortemente determinados pelas SH.

A presença de grupamentos funcionais com insuficiência de elétrons na estrutura dos AH e AF, como O-H, N-H e S-H, faz com que essas moléculas atuem como ácido de Lewis (CANELLAS et al., 2008). Logo, a reatividade das SH pode ser medida pela sua acidez total. Os grupamentos carboxílicos e fenólicos são os que mais contribuem para a reatividade da molécula húmica, sendo responsáveis por mais de 95% da sua acidez (CELI et al., 1997). A dissociação de prótons dos grupos carboxílicos começa a partir de valores de pH 3,0 da solução do solo, enquanto que a dissociação dos grupos OH fenólicos ocorre em valores de pH próximo de 7,0, gerando cargas negativas na estrutura das SH que conferem à elas a capacidade de participarem da maioria das reações do solo (CANELLAS et al., 2008; CAREY; SUNBERG, 1990). Portanto, a interação dos íons metálicos com os coloides orgânicos aumenta com o pH, uma vez que essa condição favorece a dissociação dos grupos carboxílicos (MAGUIRRE et al., 1981). Essa característica estrutural das SH concede a essas moléculas uma elevada capacidade de troca catiônica (CTC).

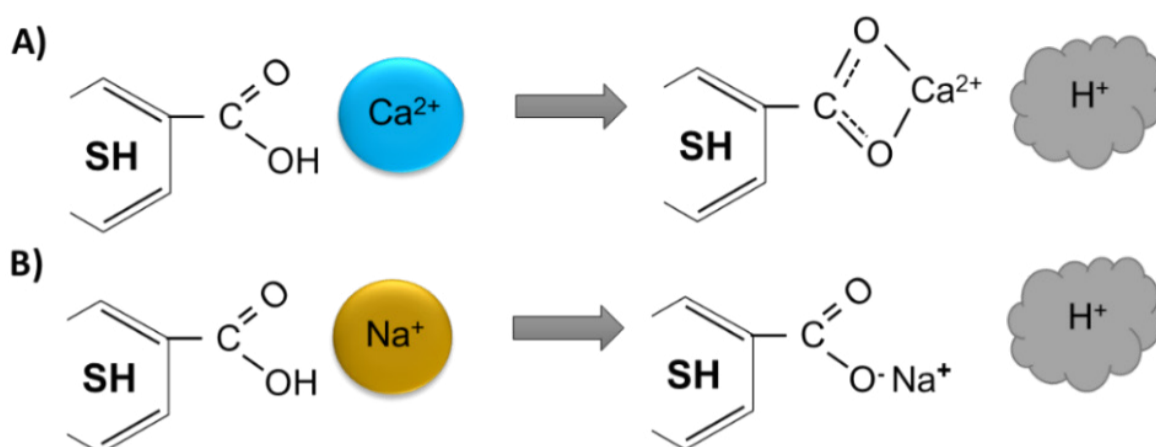
Sendo assim, as reações dos íons metálicos com substâncias húmicas são extremamente importantes para a retenção e mobilidade dos contaminantes em solos e águas. As reações entre os íons metálicos e as substâncias húmicas podem ser por peptidização, coagulação, adsorção superficial, complexação, oclusão e troca de íons (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1985). A seguir, será dado um maior enfoque nas quatro últimas reações (adsorção superficial, complexação, oclusão e troca de íons) devido à importância que essas reações têm na dinâmica dos íons metálicos no ambiente e pela sua ampla ocorrência nas reações de superfície entre coloides orgânicos e metais.

5.3.1 Tipos de interações entre SH e íons metálicos

- ***Troca de íons***

Essa reação ocorre nos grupos funcionais das SH, onde um íon é trocado por outro sendo conservadas as cargas. Um modelo dessa reação foi proposto por Sposito (1989) e está representado na Figura 15, na qual pode ser observada que a reação envolve prótons dissociáveis das SH e um cátion divalente (M^{2+}). O mesmo também pode ser observado com cátions monovalentes, que podem ser trocados por H^+ ou por outro cátion retido na estrutura húmica. Conforme observado na Figura 15, esse processo pode resultar na liberação de prótons para o meio. Logo, a capacidade que as SH possuem de tamponamento das concentrações de H^+ ou de cátions na solução do solo se dá por meio de reações de troca iônica (CANELLAS et al., 2008).

Figura 15 - Troca iônica entre a substância húmica e cátions metálicos bivalentes (A) e monovalentes (B).



Fonte - Elaborado pelos autores.

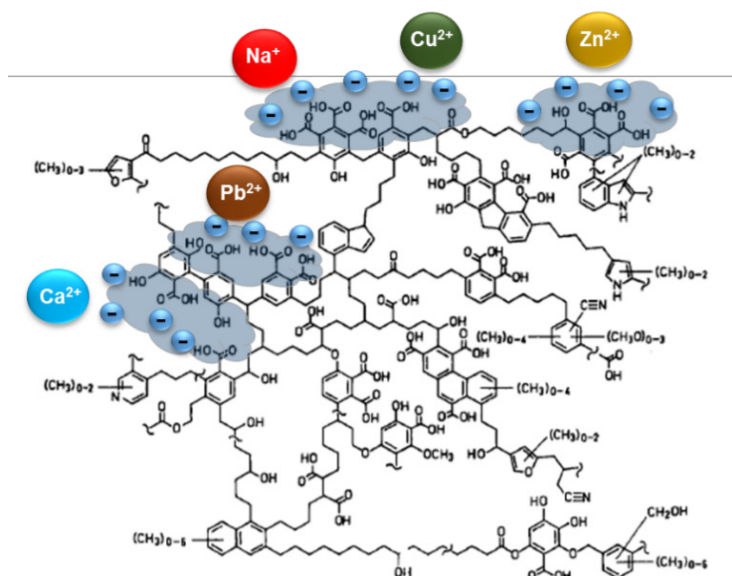
A capacidade que as SH possuem de trocar íons tem grande importância nas funções que elas podem exercer no ambiente, como no suprimento de nutrientes às plantas, na ciclagem de nutrientes, na fertilidade do solo e na retenção de contaminantes. Contudo, a acessibilidade aos sítios de troca, a velocidade e mecanismos de troca irão depender da conformação produzida pela estrutura das SH. Íons menores podem penetrar nos espaços intermoleculares, enquanto que íons maiores são retidos somente na superfície. Porém, vale lembrar que as reações de troca iônica são um processo estequiométrico e reversível, pois envolve interações de natureza eletrostática, embora íons polivalentes possam ficar retidos às SH com maior energia (CANELLAS et al., 2008).

Uma forma de mensurar a capacidade que determinada SH apresenta de trocar íons metálicos com o meio é através da determinação da sua CTC. A CTC das SH é definida como a soma de cátions trocáveis adsorvidos por unidade de massa da SH a um determinado pH e é expressa em $\text{cmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ da SH analisada (CURI et al., 1993). Diante da abundância de grupos funcionais projetados na estrutura das SH, elas apresentam elevada CTC, principalmente quando comparadas com alguns minerais de argila.

- **Adsorção superficial**

Devido a conformação estrutural das SH e da projeção de grupos funcionais com cargas negativas para a superfície dessas moléculas, são geradas cargas superficiais em regiões da estrutura húmica. Essas cargas superficiais geradas devido a heterogeneidade estrutural das SH promovem uma atração eletrostática de cátions pela região da molécula, conforme pode ser observado na Figura 16.

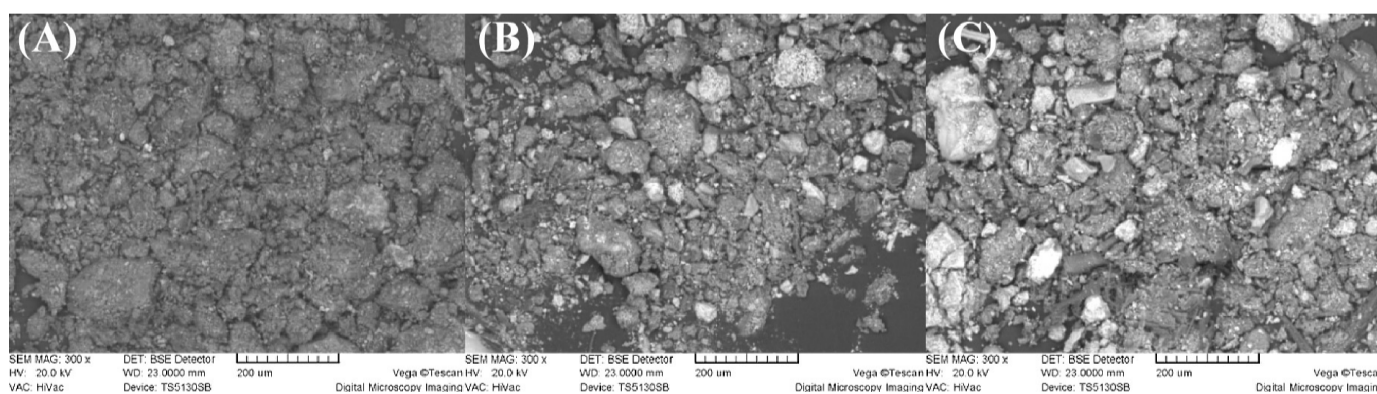
Figura 16 - Ilustração da interação da adsorção superficial de íons metálicos em uma molécula húmica.



Fonte - Adaptado de Schulten e Schnitzer (1993).

A adsorção superficial de íons metálicos em materiais húmicos pode ser verificada mediante microscopia eletrônica. García et al. (2013) demonstraram a adsorção superficial dos íons de níquel e chumbo em material húmico insolúvel de vermicomposto a partir de microscopia eletrônica, ilustrado na Figura 17. Observa-se na Figura 17A que o material húmico apresenta uma superfície heterogênea com relevo irregular e agregados de tamanhos diferenciados. A intensidade homogênea da cor escura mostrada na Figura 17A é típica de compostos orgânicos, entretanto, nas Figuras 17B e 17C observam-se regiões com maior intensidade de luz na superfície. Essas regiões brilhantes observadas nas Figuras 17B e 17C são evidências visuais da adsorção superficial dos íons Ni e Pb na superfície da partícula de material húmico devido à sua heterogeneidade estrutural.

Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de material húmico insolúvel (A), e do mesmo material após adsorção de Zn (B) e de Pb (C).



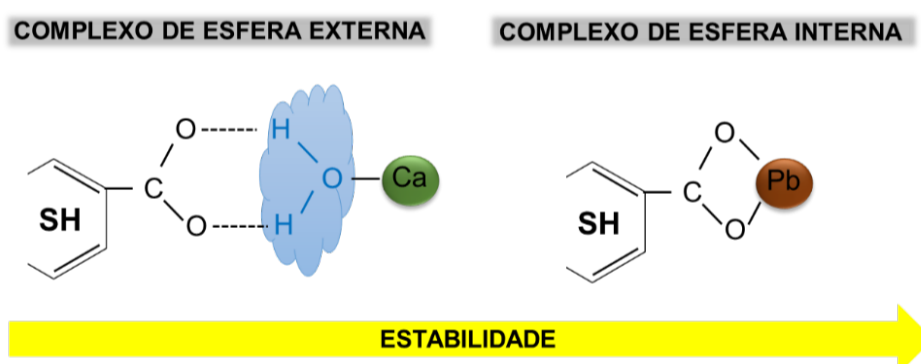
Fonte - Garcia et al. (2013)

• **Complexação**

A formação de complexos entre íons metálicos e as SH ocorre mediante ligações químicas covalentes do tipo coordenadas ou dativas, na qual o íon metálico atua comoceptor

de elétrons e o grupo funcional da SH como doador de elétrons, também denominado de ligante. Baseado nos conceitos de química de coordenação, Sposito (1989) propôs duas categorias de complexos, que são os complexos de esfera externa e o complexo de esfera interna. Conforme ilustrado na Figura 18, no complexo de esfera externa existe uma molécula de água interposta o metal e o ligante. Nessa reação, as moléculas de solvatação do cátion estabelecem interações com os grupamentos funcionais da matéria orgânica. Quando as moléculas de água que solvatam o cátion são eliminadas e o cátion passa a se coordenar diretamente com os grupamentos funcionais das SH através de ligações covalentes é formado um complexo de esfera interna (CANELLAS et al., 2008). A formação de complexos de esfera externa, geralmente, ocorre com metais alcalinos terrosos, como Ca^{2+} , explicando o fornecimento de nutrientes prontamente disponíveis às plantas. Entretanto, a formação de complexos de esfera interna comumente ocorre com metais de transição, como Zn e Cu, e apresentam maior estabilidade do que os de esfera externa. A maior afinidade e estabilidade dessa reação concede à matéria orgânica a capacidade de detoxificar metais tóxicos em solução (SCHNITZER, 1978; SCHNITZER, 1991).

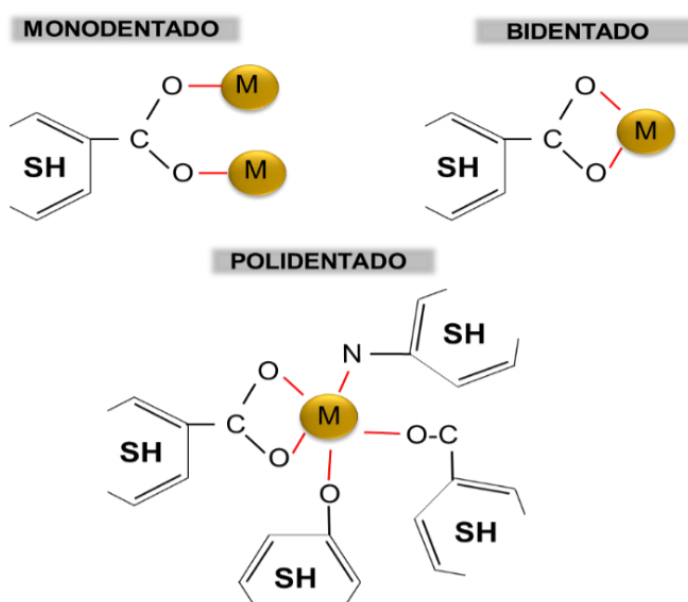
Figura 18 - Ilustração dos complexos de esfera externa e interna entre íons metálicos e substâncias húmicas (SH).



Fonte - Elaborado pelos autores.

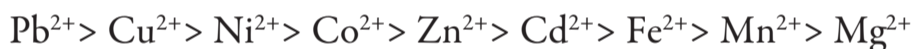
De acordo com o número de coordenação do cátion, os complexos também podem ser denominados de monodentado, bidentado e polidentado ou quelatos. Observa-se na Figura 19 que quando o ligante ocupa apenas uma posição em torno do íon central são chamados de ligantes monodentados. Quando o ligante ocupa duas posições em torno do metal, são denominados de bidentados. Quando duas ou mais posições de coordenação do íon metálico são ocupadas pelo ligante orgânico, formando uma estrutura cíclica, têm-se os polidentados, também denominados de quelatos. Observa-se que, de todos esses complexos, o que tem maior estabilidade é o polidentado.

Figura 19 - Tipos de ligantes em complexos entre íons metálicos e substâncias húmicas.



Fonte - Elaborado pelos autores.

A afinidade entre os íons metálicos e os grupos funcionais das SH geralmente é medida através da constante de estabilidade. As constantes de estabilidade entre os metais e AH e AF já foram determinadas em diversos trabalhos (GAMBLE; SCHNITZER, 1973; SCHNITZER; HANSEN, 1970; STEVENSON, 1976). Irving e Williams (1948) propuseram a seguinte ordem de estabilidade de complexos entre metais pesados e SH:



Entretanto, em termos práticos, observa-se que as constantes de estabilidade entre os metais pesados e as SH variam muito, e essa sequência de afinidade muitas vezes não é observada na complexação com as SH de uma forma geral. Schnitzer (1978) aponta que o principal motivo dessa incerteza é a falta de conhecimento apropriado sobre a estrutura química dos materiais húmicos, ressaltando que o conhecimento estrutural das SH é fundamental para uma compreensão inteligente das reações dos íons metálicos com esses coloides orgânicos. As constantes de estabilidade das reações entre íons metálicos e os grupamentos funcionais das SH é influenciada pela natureza do sítio de carga negativa e pela sua conformação molecular, onde impedimentos estéricos podem alterar a afinidade de um ligante pelo cátion (CANELLAS et al., 2008).

Compreender os fatores envolvidos na formação de complexos entre íons metálicos e as SH é de grande importância pois eles exercem forte influência no comportamento do metal no ambiente. Em valores de pH, onde possivelmente o metal estaria precipitado, a formação de complexos, mediante a quelatação, pode manter o metal em solução (PICCOLO, 1996). Além disso, os AH e AF podem formar complexos solúveis e insolúveis com os metais. Como os AF possuem massa molar relativamente mais baixa que a dos AH e grande quantidade de grupos ácidos, os complexos formados com AF são mais móveis (CANELLAS et al., 1999). Assim, os complexos formados entre SH e íons metálicos podem imobilizar o metal ou aumentar a

sua mobilidade, dependendo da característica estrutural da SH com a qual o metal está ligado. Logo, considera-se importante o papel exercido por esses complexos no transporte de metais no ambiente e na sua biodisponibilidade às plantas (AMARAL SOBRINHO et al., 2009; STEVENSON, 1977).

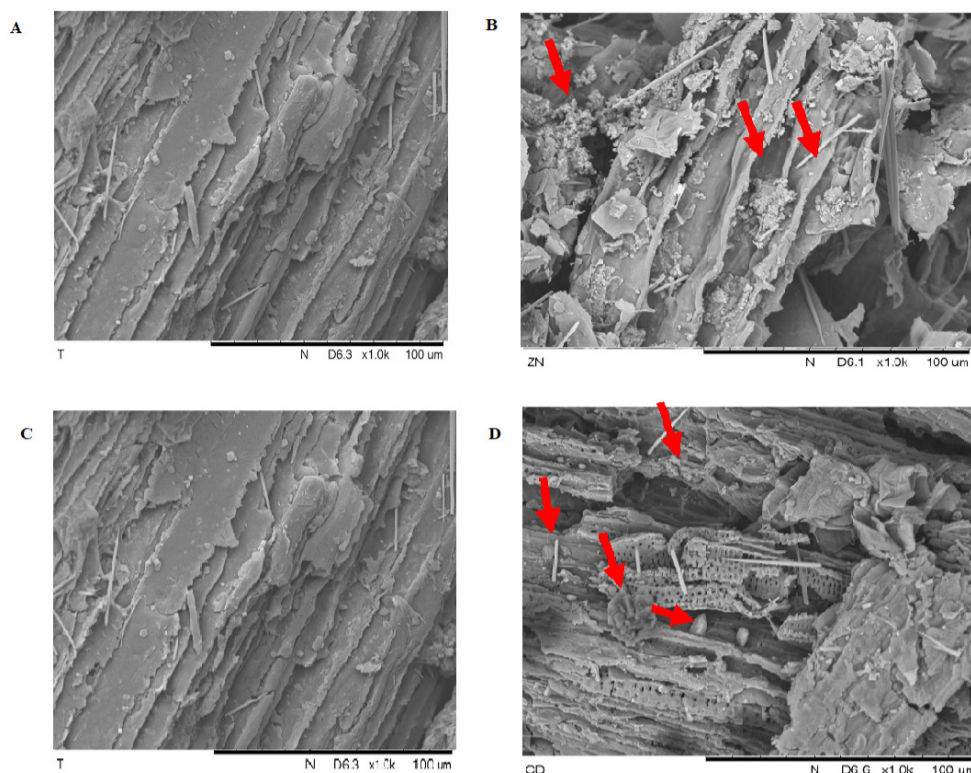
Devido a essas características, vários estudos na literatura científica relatam a utilização das SH na remediação de solos contaminados por metais pesados. SH extraídas de leonardite mostraram-se com elevado potencial para substituir os agentes de lavagem comuns utilizados na remediação de solos contaminados com Cd (MENG et al., 2017). Winarso et al. (2016) salientam que a capacidade das SH de formarem quelatos contribui positivamente para a sua utilização da biorremediação de metais pesados e outros contaminantes no solo.

- **Oclusão**

A oclusão ocorre quando a ligação do íon metálico acontece em espaços estruturais ou interstícios no interior da estrutura orgânica. Os metais podem ficar retidos nos espaços intra-estruturais mediante ligações químicas ou por interações eletrostáticas. Quando a oclusão ocorre por ligações químicas ela é considerada específica, e quando ocorre por interação eletrostática é considerada não específica. Essa interação entre íons metálicos e colóides orgânicos é fundamentado nos modelos estruturais macromolecular e supramolecular das SH, no qual a molécula possui uma estrutura heterogênea com espaços nos quais o metal fica retido e evolui junto com a estrutura húmica, inviabilizando uma posterior extração desse metal até mesmo por processos de purificação das SH.

Em imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se observar a oclusão de metais em interstícios da estrutura da matéria orgânica. Rodrigues et al. (2017), ao avaliarem a capacidade de adsorção de Zn e Cd pela biomassa de alface d'água, identificaram através de imagens de MEV que os interstícios no interior da estrutura orgânica da biomassa aprisionaram os metais, imobilizando esses elementos na estrutura através de ligações com os grupos funcionais projetados na superfície desses orifícios, conforme pode ser observado nas setas vermelhas da Figura 20. Da mesma forma, em SH, a característica estrutural heterogênea, com superfície irregular e grande presença de grupos funcionais na superfície, possibilita a ocorrência de reações de oclusão na estrutura.

Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alface d'água (A, C) e do mesmo material após adsorção de Zn (B) e Cd (D).



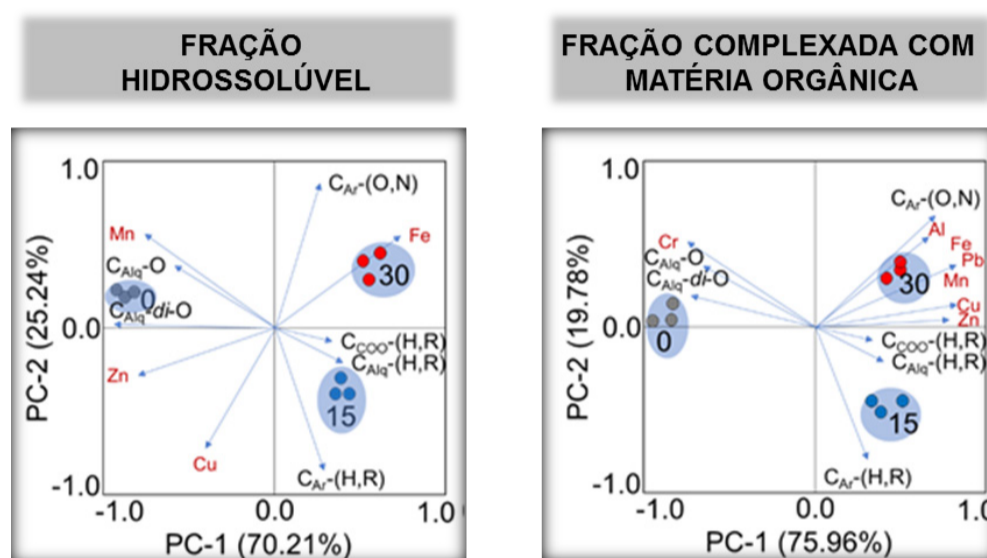
Fonte - Rodrigues et al. (2017)

5.3.2 Fatores que afetam as interações entre SH e íons metálicos

Diversos fatores relacionados ao íon metálico, à molécula orgânica e às características da solução exercem influência sobre a ocorrência e estabilidade de cada uma das reações descritas anteriormente. Sparks (1995), identifica que as características do metal, tais como valência, tamanho da raio hidratado, eletronegatividade e polarizabilidade, são determinantes na afinidade dos cátions pelo sítio de carga negativa do coloide orgânico e, conseqüentemente, nos tipos de reações que esses íons irão estabelecer com os grupamentos funcionais e sua estabilidade. Da mesma forma, características estruturais da molécula orgânica, tais como densidade, tipo de grupamentos funcionais, localização dos grupamentos funcionais na molécula e tamanho da molécula irão influenciar a forma como interagem com os íons metálicos. Trabalhos já demonstram que, dependendo da característica estrutural da matéria orgânica, há uma ligação preferencial por determinados metais. Souza et al. (2019) demonstraram que a característica estrutural desenvolvida pela cama de frango durante a compostagem está relacionada com a evolução das formas químicas dos metais pesados, conforme ilustrado na Figura 21. Esses autores demonstraram que a associação da fração hidrossolúvel dos metais Zn, Mn e Cu com estruturas mais lábeis do composto que são reduzidas durante a compostagem ($C_{Alk}-O$ e $C_{Alk}-di-O$), assim como da fração do Cr ligada por complexos com essas estruturas, levou à redução dessas frações na cama de frango durante a compostagem, enquanto que o

aumento das frações de Al, Fe, Mn, Pb, Cu e Zn ligados à matéria orgânica por ligações estáveis e específicas, aumentou durante a compostagem devido às suas associações com estruturas da matéria orgânica preservadas durante a compostagem ($C_{Ar}-H,R$ e $C_{Ar}-O$). Esses resultados demonstram uma afinidade diferencial dos metais pela estrutura heterogênea da matéria orgânica, direcionando o comportamento do metal no processo de compostagem.

Figura 21 - Análise de componentes principais (PCA) onde os pontos correspondem aos tempos de compostagem da cama de frango e os vetores correspondem às estruturas de carbono da cama de frango obtida por RMN-¹³C e os metais pesados hidrossolúveis e complexados com a matéria orgânica.



Fonte - Souza et al. (2019)

Além disso, características da solução, tais como pH, força iônica e temperatura também exercem relevante influência sobre as reações entre íons metálicos e SH e a estabilidade dessas reações (SILVA; MENDONÇA, 2007). Amaral Sobrinho et al. (2009) explicam que a elevação do pH da solução gera grande população superficial de ligantes complexantes, favorecendo a formação de complexos de esfera interna entre as SH e os metais de transição. Porém, em pH baixo, os metais tendem a ser retidos como íons hidratados na forma de complexos de esfera externa (MCBRIDE, 1978).

5.4 BIORSORÇÃO

Atualmente, as questões ambientais têm sido uma preocupação mundial, seja por parte de organizações governamentais e não governamentais, pesquisadores de diferentes áreas da ciência e até mesmo dos setores agroindustriais, visto que as legislações estão cada vez mais rigorosas e restritivas (FALCO, 2014). Neste contexto, a busca por novas tecnologias para o tratamento de diversos compartimentos ambientais contendo substâncias tóxicas e cumulativas, tais como os metais pesados, vem ganhando espaço.

Na década de 80, iniciaram os estudos envolvendo biomassas para remoção de metais pesados de soluções aquosas. As primeiras pesquisas apresentaram uma diversidade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para remoção de poluentes das biomassas e de seus derivados a um baixo custo, e até mesmo em baixas concentrações (VIEIRA; VOLESKY, 2000).

O termo “Biossorventes” refere-se a todo material biológico, seja ele vivo (com atividade metabólica) ou não vivo (sem atividade metabólica), utilizado para remover contaminantes do meio ambiente, tais como: metais pesados, pesticidas, corantes e outras substâncias (CRINI; LICHTFOUSE, 2018). Bactérias, fungos, algas, resíduos industriais e da agricultura e outros polissacarídeos têm mostrado boa capacidade de biossorção para diferentes íons metálicos (VIJAYARAGHAVAN; YUN, 2008).

Segundo Hlihor et al. (2017) e Pino (2005), as interações entre os biossorventes e os cátions metálicos podem ser divididas em duas categorias: i) Bioacumulação: processo que envolve atividade metabólica, dependendo assim de energia da biomassa, que deve estar ativa; ii) Biossorção: processo passivo, independente de energia, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa. A seguir, é apresentado um quadro comparativo sobre as principais diferenças entre os processos de biossorção e bioacumulação (Tabela 2).

Tabela 2 - Comparação entre Biossorção e Bioacumulação.

Propriedades	Bioacumulação	Biossorção
Custo	O processo geralmente é caro, pois manter as condições adequadas para célula viva é muito difícil.	A maioria dos biossorventes são originados de resíduos agrícolas e/ou da indústria, e os custos de transporte e operacionais são baixos.
Atividade metabólica	Processo Ativo (dependente de energia)	Processo Passivo (independente de energia)
pH	As células vivas são fortemente afetadas sob condições extremas de pH	O pH influencia fortemente a capacidade de absorção da biomassa
Temperatura	A temperatura afeta severamente o processo	Possível melhora da absorção com o aumento da temperatura
Seletividade	Melhor que a biossorção.	Fraca, a seletividade pode ser melhorada com modificação química
Adaptação / Versatilidade	Não tem muita flexibilidade e é afetado pelas altas concentrações de metais ou sais	Razoavelmente boa. Os sítios de ligação podem acomodar uma variedade de íons.
Grau de absorção	São sensíveis a altas concentrações de substâncias tóxicas e a remoção é geralmente baixa	Muito alto. Algumas biomassas absorvem uma quantidade de substâncias tóxicas quase tão elevada como o seu peso seco.
Velocidade	Lenta	Rápida
Recuperação e reutilização do adsorvente	Como a maioria das substâncias tóxicas são acumuladas dentro da célula, a possibilidade de regeneração e o uso é muito limitado	Alta possibilidade de regeneração do biossorvente, com possível reuso ao longo de vários ciclos

Fonte: Adaptado de Beni e Esmaili (2020) e Vijayaraghavan e Yun (2008).

A bioacumulação é um processo difícil de ser avaliado, pois envolve as rotas metabólicas das biomassas ativas, assim como, a necessidade de fornecimento de nutrientes e a dificuldade de manter a biomassa viva devido a toxicidade dos íons metálicos (LAVARDA, 2010). A tolerância aos metais deve refletir a habilidade de um organismo sobreviver em ambientes com altas concentrações de metais ou de acumular metais sem resultar em sua morte (VOLESKY, 1990)

Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo relativamente rápido, independente de energia, podendo ser reversível, que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa (PODSTAWCZYK et al., 2015).

Materiais alternativos e sustentáveis, tais como, subprodutos e resíduos de processos industriais e/ou agrícolas têm sido avaliados devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (VALDMAN et al., 2001).

O uso de resíduos naturais como adsorventes apresenta grandes vantagens por exigirem pouco processamento e serem abundantes na natureza, sendo considerados de baixo custo, além de apresentar alta capacidade de acumular contaminantes e suportar vários ciclos de sorção e dessorção (GONÇALVES JR. et al., 2012). O inexpressivo valor comercial está associado ao fato de serem sobras de processos produtivos ou por estarem disponíveis na natureza em quantidades apreciáveis, além disso, normalmente o biossorvente a ser utilizado tem origem regionalizada, podendo ser aproveitado por indústrias e/ou agricultores situados na mesma região, resultando na minimização dos custos com transporte, além de serem oriundos de fontes renováveis, o que garante o reabastecimento dos mesmos (DERMIBAS, 2008; WASE; FORSTER, 1997).

Os biossorventes são constituídos, principalmente, por macromoléculas como substâncias húmicas, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas e pectina. Essas macromoléculas apresentam grupos funcionais tais como tiol (-SH), carbonila (-C=O), carboxila (-COOH), amina (-NH₂), amida (-CONH₂), hidroxila (-OH) entre outros. Devido à capacidade de doação de um par de elétrons, esses grupos funcionais são apontados como os principais sítios ativos para sorção de cátions metálicos (DEMIRBAS, 2009; MCKAY, 1996; NEBBIOSO; PICCOLO, 2012; SUD et al., 2008;).

Para ser considerado um bom biossorvente, o material deverá possuir um grande número de sítios ativos disponíveis para a interação com agente tóxico. No entanto, alguns deles necessitam passar por tratamentos químicos prévios, com o objetivo de modificar a sua superfície, aumentando a quantidade de sítios ativos e, por consequência, a capacidade de retenção de íons metálicos. As principais modificações incluem deslignificação, esterificação de grupos carboxílicos e fosfatos, metilação de grupos aminos e hidrólises de grupos carboxilatos (DEMIRBAS, 2008).

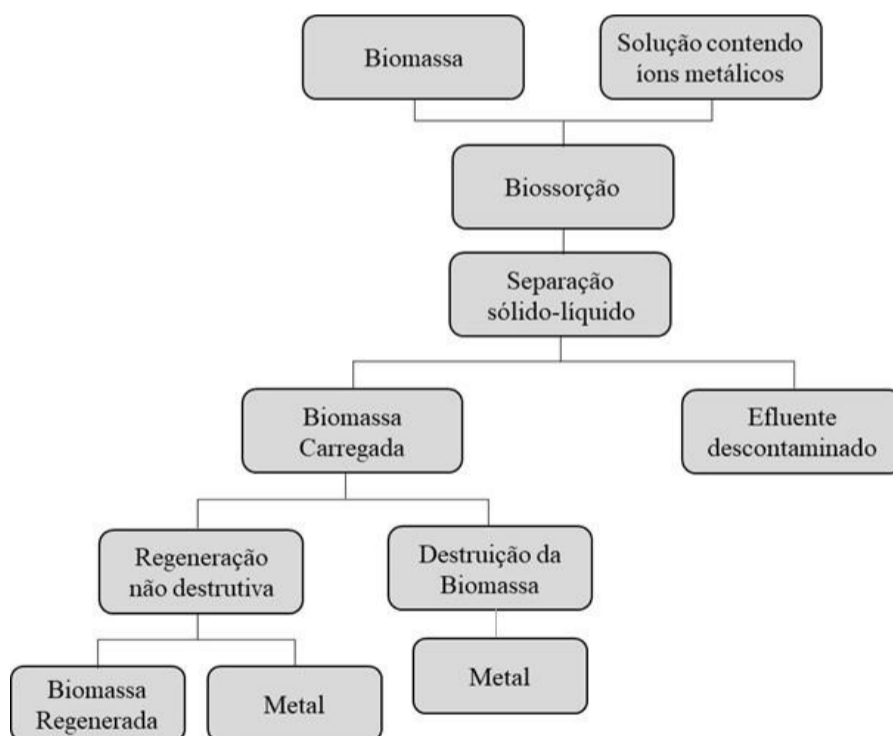
Segundo Benvindo da Luz et. al. (2010) e Pino (2005), o processo de bioissorção ocorre em diferentes etapas, que se inicia pela interação da biomassa (adsorvente) com a solução contendo os íons metálicos (adsorbato). Os íons metálicos são atraídos e capturados pelos grupos funcionais presentes na superfície da biomassa através da afinidade do adsorvente pelas espécies do adsorbato e dos diferentes mecanismos envolvidos, sendo a adsorção um dos principais, até que se atinja o equilíbrio entre os íons adsorvidos e os dissolvidos, considerando assim o ponto final de remoção em função da quantidade de biomassa utilizada (Figura 22). Em seguida ocorre a etapa de separação sólido-líquido e com possível regeneração da biomassa carregada com o metal, como pode ser observado na Figura 23.

Figura 22 - Fases do processo de bioissorção até o equilíbrio.



Fonte - Conicelli (2017).

Figura 23 - Etapas de um processo completo de bioissorção



Fonte - Pino (2005)

Os íons metálicos são retidos na superfície dos bioissorventes pela ocorrência, individual ou simultânea, de diversos tipos de mecanismos como: quimiossorção, complexação, coordenação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície e adsorção na superfície (DERMIBAS, 2008; PINO, 2005).

Alguns fatores estão envolvidos na capacidade do bioissorvente em reter metais, tais como: massa do bioissorvente; tipo de metal; sua forma iônica em solução; tipo do sítio ativo de ligação; temperatura; presença de nutrientes e/ou outros metais; tempo de reação; grupos funcionais presentes e pH (KLEINUBING et al., 2010; VOLESKY, 1990).

O pH é um dos principais fatores que afetam a sorção de metais, visto que, a adsorção aumenta com o aumento do valor de pH, devido ao aumento de cargas negativas, gerando sítios ativos para a interação com o metal (SPOSITO, 2008). No entanto, valores muito elevados de pH podem causar a precipitação dos complexos metálicos, devendo ser evitado nos ensaios de sorção (KLEINUBING et al., 2010). Dessa forma, é evidente que há limitações na faixa de pH viável para o estudo de bioissorção, e a avaliação da faixa ideal de pH se torna essencial nesse processo.

O pH da solução afeta a separação por hidrólise, complexação e redução da oxidação, pois o pH determina a carga superficial adsorvente, o grau de ionização e o tipo de adsorção (DHANARANI et al., 2016; YU et al., 2016).

Estudos realizados por Zhou et al. (2015 a, b), evidenciaram que aumentando a carga negativa líquida no adsorvente, os grupos hidroxila convergem para os íons O^- e a adsorção de Pb (II) é bastante aumentada. Enquanto Ramteke e Gogate (2016) afirmaram que em pH alto, em condições alcalinas, metais pesados são depositados e a quantidade de remoção de metais pesados é reduzida.

Os grupos funcionais presentes na superfície dos bioissorventes também influenciam bastante a capacidade de bioissorção. Diversos estudos utilizando a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) estão sendo realizados para identificar grupos funcionais efetivos distribuídos nos bioissorventes e estudar a variação das frequências de vibração desses grupos (DENIZ; KARABULUT, 2017; HLIHOR et al., 2017; MA et al., 2015; MASOUMI et al., 2016; PODSTAWCZYK et al., 2015;; REZAEI, 2016;)

Masoumi et al. (2016) afirmaram que na bioissorção de Ni (II) e Pb (II) em *Curtobacterium sp.* a maior participação está relacionada aos grupos carboxílico, hidroxil e carbonil de sacarídeos e os grupos amino de proteínas. Estudo realizado por Rezaei (2016), evidenciou através da análise FT-IR das células de *Spirulina sp.*, usadas para remover o Cr (II), a presença de grupos hidroxil, amino, carboxílico e carbonil.

Mudhoo et al. (2012) explicam que alguns bioissorventes têm a capacidade de se ligar a vários metais tóxicos sem prioridade específica, enquanto outros são específicos para certos metais, indicando a importância da origem da biomassa. Lee e Chang (2011) encontraram alto potencial bioissorvente de chumbo e cobre nas algas *Spirogyra spp.* e *Cladophora spp.* Kelly-Vargas et al. (2012) demonstraram o potencial bioissorvente de chumbo, cádmio e cobre pelos resíduos de frutas (banana, limão e laranja). Enquanto, Rodrigues et al. (2017), observaram que quando utilizada como material adsorvente, a biomassa seca de alface d'água apresentou alta afinidade pelos adsorbatos testados, atingindo uma porcentagem de remoção acima de 70% para zinco e cádmio em todas as doses testadas.

5.5 PROCESSOS DE RETENÇÃO DE METAIS PESADOS

5.5.1 Adsorção

A adsorção é considerada um processo de transferência de massa, em que se verifica a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias ou elementos existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (VIDAL et al., 2014a). Ao contrário da adsorção, a dessorção é o mecanismo de liberação de um íon ou molécula retido na fase sólida para a solução (MEURER et al., 2010).

A adsorção dos íons, na fase sólida mineral e orgânica, ocorre devido à existência de cargas elétricas de superfície, positivas e negativas, que atraem ânions e cátions, respectivamente (MEURER et al., 2010). Diferentes mecanismos estão envolvidos na adsorção dos elementos, destacando-se adsorção não específica, adsorção específica e a complexação com material orgânico.

As forças envolvidas no processo de adsorção podem ser fracas, caracterizadas por interações físicas, envolvendo força de *van der Waals* e mecanismos eletrostáticos, ou altamente estáveis (fiossorção), principalmente quando reações químicas de alta energia estão envolvidas (quimiossorção) (SPARKS, 1995).

A adsorção não específica consiste na interação eletrostática entre cátions da solução e a superfície negativamente carregada dos colóides do solo, com a formação de complexos chamados de esfera externa (*outer-sphere*), onde, a manutenção da esfera de hidratação do íon presente na solução permite a interposição de uma ou mais moléculas de água entre a superfície sólida e a espécie a ser adsorvida (SOARES et al., 2006). Esta interação descreve reações rápidas, reversíveis, estequiométricas e, em muitos casos, seletivas, onde um íon tem preferência sobre o outro íon na superfície carregada (MEURER et al., 2010).

No caso do íon não formar complexo com algum grupo funcional carregado da superfície e, em vez disso, somente neutralizá-la (de uma maneira “não localizada”), é dito que o íon está adsorvido na camada iônica difusa. Este mecanismo de adsorção envolve íons que estão totalmente dissociados dos grupos funcionais da superfície, encontrando-se, portanto, livres para se moverem nas proximidades da solução do solo (SPOSITO, 2008).

A adsorção específica consiste na formação do complexo de esfera interna (*inner-sphere*), que envolve a perda de pelo menos uma molécula de água da esfera de hidratação do íon, o que resulta em ligação direta do íon ao grupo funcional presente na superfície do composto (SPOSITO, 2008).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

5.5.2 Modelos de Isotermas de Adsorção

As reações de adsorção podem ser descritas por vários modelos. Dentre os mais utilizados estão os modelos empíricos, que descrevem de forma simplificada dados experimentais sem base teórica (GOLDBERG, 1995). Esses modelos baseiam-se em uma simples relação matemática, conhecida como isoterma de adsorção, que descreve a relação entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido (adsorbato) à fase sólida (adsorvente) e sua quantidade remanescente na solução (adsortivo) de equilíbrio (BRADL, 2004; SPOSITO, 2008).

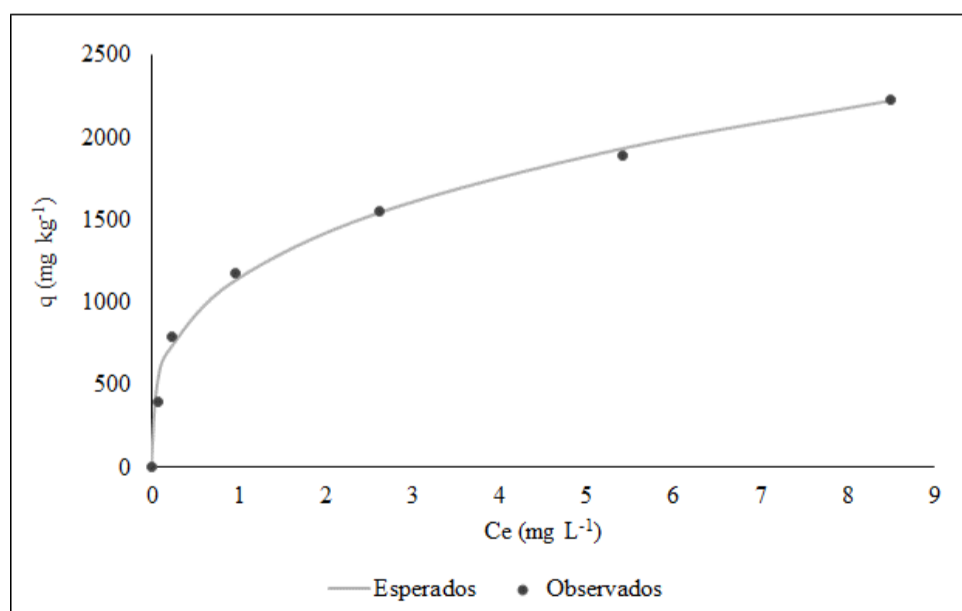
Segundo Melo et al. (2014), a obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente (m) é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (Ci) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, obtêm-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (Ce em gramas ou mols por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q, em massa ou mols de adsorbato, por unidade de massa de adsorvente).

$$q = \frac{(C_i - C_e) V}{m} \quad (1)$$

O equilíbrio nada mais é do que a igualdade da velocidade em que as moléculas ou íons são adsorvidos / dessorvidos na superfície do adsorvente (MELO et al. 2014).

Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q) versus a concentração no equilíbrio (Ce) podem ser obtidos a partir de dados experimentais (Figura 24).

Figura 24 - Exemplo de Isoterma de Adsorção



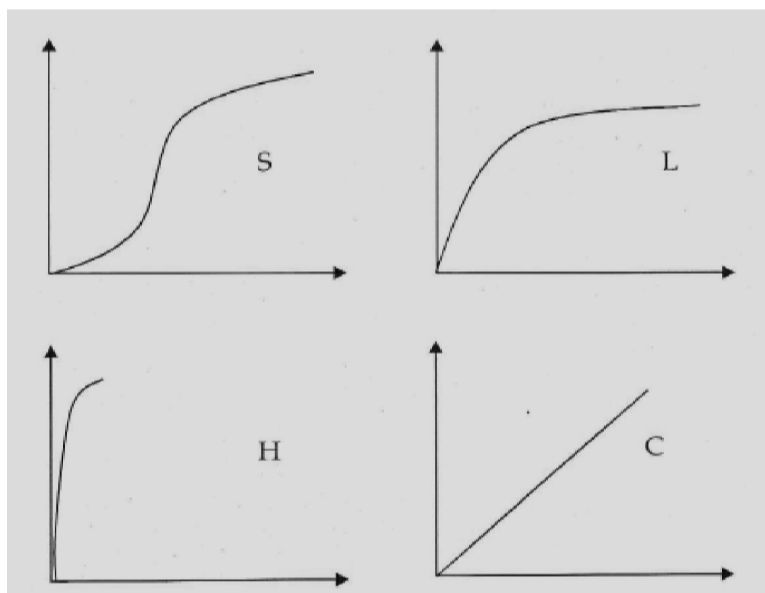
Fonte - Elaborado pelos autores

A análise das isotermas de adsorção é uma técnica útil para estudar a retenção de metais em solos, disponibilizando informações importantes sobre a capacidade de retenção e a força pela qual o adsorbato está preso ao solo.

Segundo SPOSITO (2008) experimentalmente a adsorção envolve uma sequência de três operações básicas: (a) reação do solo com uma solução de composição conhecida durante certo período de tempo (temperatura e pressão constante); (b) após o período de reação, separação do adsorvente da fase fluida; e (c) quantificação da substância química, no solo e/ou na solução sobrenadante.

O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o modelo matemático que o representa (TAGLIAFERRO et al., 2011). Os quatro tipos de isotermas mais observados são: tipo-S, tipo-L, tipo-H e tipo-C (ALLEONI et al., 2016; MEURER et al., 2010; SPOSITO, 2008), como ilustrado na Figura 25.

Figura 25 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte - Alleoni et al. (2016).

1. Isotherma Curva S (sigmoidal) - caracterizada por uma pequena inclinação inicial que aumenta com a concentração do adsorbato. Tal comportamento sugere que em baixas concentrações ocorre baixa afinidade do adsorbato pelo adsorvente.

2. Isotherma Curva L (Langmuir) - caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do adsorbato na solução. Resulta de uma afinidade relativamente elevada entre as partículas do solo e o adsorbato que, entretanto, decresce à medida que os sítios de adsorção são preenchidos. Nesse caso, atinge-se um platô, que caracteriza a adsorção máxima do íon ou da molécula na superfície do adsorvente.

3. Isotherma Curva H (high affinity) - corresponde a versão extrema da curva - L, caracterizada pela declividade muito acentuada no início da isoterma, denotando elevadíssima afinidade entre adsorvente e adsorbato. Essa situação ocorre devido à formação de complexos de esfera interna na superfície.

4. Isoterma Curva C (constant partition) - caracterizada por uma inclinação inicial que permanece inalterada com aumento da concentração do adsorbato até que a adsorção máxima seja atingida.

Na literatura são descritos diversos modelos ou equações que descrevem a adsorção de metais pesados no solo, a seguir serão apresentados alguns desses:

- ***Isoterma de Langmuir***

O modelo proposto por Langmuir, desenvolvido em 1916, foi inicialmente utilizado para descrever a adsorção de gases por superfícies sólidas (ERBIL, 2006). Por essa razão o seu uso em química dos solos e sedimentos é considerado um modelo empírico. Este modelo baseia-se nas seguintes pressuposições: (i) os íons são adsorvidos em camada única na superfície, e ocorre adsorção máxima assim que a superfície é preenchida; (ii) a adsorção ocorre em posições específicas e só existe uma molécula por posição ou sítio; (iii) todas as posições ou sítios são idênticos e a superfície é homogênea; (iv) a energia de adsorção é constante em toda superfície; (v) as espécies adsorvidas não interagem; (vi) o equilíbrio é atingido (ALLEONI et al., 2016).

A equação de Langmuir é expressa por:

$$q = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (2)$$

Onde: q = quantidade do íon adsorvido na fase sólida (mg g^{-1}); C_e = concentração do íon na solução de equilíbrio (mg L^{-1}); K_L = constante relacionada com a afinidade do adsorvente pelo adsorbato (L mg^{-1}); Q_{\max} = capacidade máxima de adsorção, estima o número de sítios reativos em uma monocamada (mg g^{-1}).

Os parâmetros Q_{\max} e K_L podem ser calculados através da conversão da Eq. 2 na forma linear. A equação linearizada de Langmuir é expressa na Eq. 3:

$$C_e / q = 1 / (K_L Q_{\max}) + (1 / Q_{\max}) C_e \quad (3)$$

A representação gráfica de C_e / q no eixo Y e C_e no eixo X é uma reta com declividade $(1/Q_{\max})$ e interseção $(1/(KQ_{\max}))$. Se os ajustes dos dados forem satisfatórios, a Isoterma de Langmuir pode ser usada para calcular os valores de adsorção máxima e da constante de afinidade (ALLEONI et al., 2016).

Segundo Ball (2005), a constante de Langmuir tem sido frequentemente utilizada como constante de equilíbrio em cálculos da variação de energia livre de Gibbs padrão

(ΔG°), na qual R é a constante universal dos gases perfeitos de valor $8,314 \text{ J. K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, T é a temperatura absoluta (K) e K é a constante de equilíbrio.

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K \quad (4)$$

O processo de adsorção é considerado espontâneo, quando ΔG° é negativo. Valores de ΔG° maiores que $20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ indicam adsorção química, enquanto valores inferiores correspondem à adsorção física (BALL, 2005).

• **Isoterma BET**

Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção baseando-se na teoria de Langmuir e introduzindo algumas hipóteses, as quais admitem a possibilidade de que uma camada tenha a capacidade de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. A equação isotérmica é conhecida pelas iniciais dos autores (BET). As hipóteses básicas deste modelo são (ERBIL, 2006; GREG; SING, 1982):

- ✓ Homogeneidade da superfície do sólido. O modelo não considera possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos;
- ✓ O número de camadas pode ser infinito;
- ✓ O número de sítios assim como o tamanho da superfície é constante para cada camada;
- ✓ Todos os sítios de uma mesma camada são energeticamente equivalentes e não existem interações laterais entre as moléculas adsorvidas;
- ✓ Cada molécula da primeira camada atua como um local potencial para a adsorção de uma molécula de segunda camada, a qual por sua vez atua como um local para uma molécula de terceira camada e assim por diante;
- ✓ Todas as camadas, exceto a primeira, são tratadas de modo equivalente. O modelo não prevê um mecanismo de declínio do potencial atrativo gerado na superfície.
- ✓ Em equilíbrio, as taxas de evaporação e condensação são as mesmas para cada camada individual.

A equação de BET é expressa por:

$$q = \frac{Q_{\max} K C_e}{(C_s - C_e) [1 + (K - 1) (C_e / S_w)]} \quad (5)$$

Onde: “q” e “ Q_{\max} ” têm o mesmo significado que a de Langmuir, “K” está relacionado com a saturação em todas as camadas, “ C_e ” é a concentração em equilíbrio e

“ S_w ” é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S”.

- ***Isoterma de Freundlich***

O modelo de isoterma de Freundlich admite que: (i) a adsorção ocorre em multicamadas; (ii) a superfície de adsorção é heterogênea e (iii) a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato (DELIYANNI et al., 2007; SOARES, 2004), contrastado assim, a equação de Langmuir. A equação de Freundlich é dada por:

$$q = K_f C_e^n \quad (6)$$

Onde: K_f e n são constantes empíricas, ou seja, ajustadas pelo modelo. A constante K_f está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido; e n é a constante que indica a intensidade de adsorção (ERBIL, 2006; SOARES et al., 2006).

Uma das limitações da Equação de Freundlich é que não prediz a capacidade máxima de adsorção do solo (MEURER et al, 2010).

- ***Isoterma Linear***

O *Modelo do Coeficiente de Distribuição* (K_d) é obtido quando as isotermas de adsorção apresentam comportamento linear. Para estimativas da liberação de contaminantes na solução do solo, baseia-se na equação de Freundlich, onde para $n = 1$, ou seja, quando há alta afinidade do solo pelo íon ou composto, uma isoterma tipo-C é obtida e a isoterma de Freundlich assume forma linear (SOARES et al., 2006):

$$K_d = q / C_e \quad (7)$$

Apesar de ser um pouco simplista, o índice K_d é introduzido em vários modelos químicos e permite estimativas da quantidade de metal dissolvida na solução do solo e previsão de sua mobilidade, assim como o potencial de perda por lixiviação e absorção pelas plantas (SOARES, 2004). Baixos valores de K_d indicam que a maior parte do íon presente no sistema permanece em solução e está disponível para ser transportado, para participar de outros processos químicos ou para ser absorvido pelas raízes das plantas. Por sua vez, altos valores de K_d refletem grande afinidade dos componentes sólidos do solo pelo elemento (SOARES et al., 2006).

- **Isoterma Generalizada Langmuir – Freundlich (GLF)**

O modelo Langmuir-Freundlich é um modelo que une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar de uma melhor forma os dados experimentais (SILVEIRA, 2006). A isotérmica de GLF permite variar a função de densidade para sistemas heterogêneos, utilizando um índice de heterogeneidade (JEPPU; CLEMENT, 2012). A equação GLF é expressa por:

$$q = \frac{Q_{\max} (K C_e)^{(1/n_g)}}{1 + (K C_e)^{(1/n_g)}} \quad (8)$$

Onde: n_g é o índice de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1 ($0 < n_g \leq 1$). O valor de n_g para um material homogêneo é igual a 1, e é menor do que 1 para materiais heterogêneos. Matematicamente, quando n_g é definido como 1 a isoterma GLF (Eq. (6)) reduz-se a expressão de Langmuir (Eq. (2)) (TURIEL et al., 2003).

- **Isoterma Toth**

Originalmente, o modelo de isoterma de Toth, é derivado do estudo de equilíbrio gás-sólido. Como o modelo da isoterma de Langmuir, este pode ser estendido para o caso de equilíbrio sólido-líquido (PEREIRA, 2012b). O modelo de Toth considera a superfície de adsorção heterogênea. O grau desta heterogeneidade é descrito pelo parâmetro de heterogeneidade, n_T . Este modelo é representado pela seguinte Equação:

$$q = \frac{Q_{\max} K C}{(1 + (K C)^{n_T})^{1/n_T}} \quad (9)$$

Nesta equação, Q_{\max} e K tem o mesmo significado que na isoterma de Langmuir e n_T é o parâmetro de heterogeneidade. Assim como, na isoterma GLF, este parâmetro varia 0 a 1, quando $n_T = 1$, indica uma superfície homogênea, tornando a isoterma de Toth idêntica a isoterma de Langmuir (CAVAZZANI et al., 2002). Os parâmetros K e n_T permitem o ajuste independente da inclinação inicial e da curvatura da isoterma (GRITTI et al., 2003).

- **Isoterma Polanyi**

A teoria de Polanyi foi originalmente desenvolvida para estudo da adsorção de gases em carvão ativado e ficou conhecida como a Teoria da contribuição do volume dos microporos

(DUBININ, 1966). Segundo Xia e Ball (1999), a teoria de adsorção de Polanyi pode ser resumida da seguinte forma:

Para uma dada molécula de adsorbato, em qualquer ponto na vizinhança de uma superfície adsorvente, existe um potencial de adsorção (ϵ) que depende da proximidade da superfície e da natureza do adsorbato.

Os locais com o mesmo valor de ϵ formam superfícies equipotenciais que, juntamente com a superfície sólida, incluem um volume $V(\epsilon)$.

Em termos de volumes adsorvidos de sorbatos, gráficos de $V(\epsilon)$ versus ϵ , formarão uma “característica” curva de adsorção que, para uma interação de um adsorbato não específico, será determinada pela estrutura do adsorvente.

Para a adsorção de solutos parcialmente miscíveis com soluções aquosas, o potencial de adsorção efetiva (ϵ , cal/mol) pode ser definida como:

$$\epsilon = RT \ln (S_w / C_e) \quad (10)$$

Onde: S_w e C_e são a solubilidade e a concentração de equilíbrio do soluto a uma temperatura T (K), respectivamente, e R é a constante dos gases perfeitos.

Quando aplicada para interações sólido-líquido pode ser expressa como:

$$q = Q_{\max} 10^{-A[\log(S_w / C_e)]_B} \quad (11)$$

onde, A e B são parâmetros de ajuste do modelo.

- **Isotermas de Redlich-Peterson**

A equação empírica de Redlich-Peterson pode ser aplicada a processos adsorptivos em amplas faixas de concentração. Em relação a esta variável, o modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos (MELO et al., 2014). Este modelo é representado pela seguinte Equação:

$$q = \frac{K_{RP} C_e}{(1 + a_{RP} C_e^\beta)} \quad (12)$$

Onde: K_{RP} e a_{RP} são constantes de Redlich-Peterson; β é o expoente do modelo de Redlich-Peterson; C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}).

Este modelo é comumente utilizado para prever os equilíbrios envolvidos na bioadsorção de metais pesados, ele reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1 (FOO; HAMEED, 2010).

5.5.3 Cinética de Adsorção

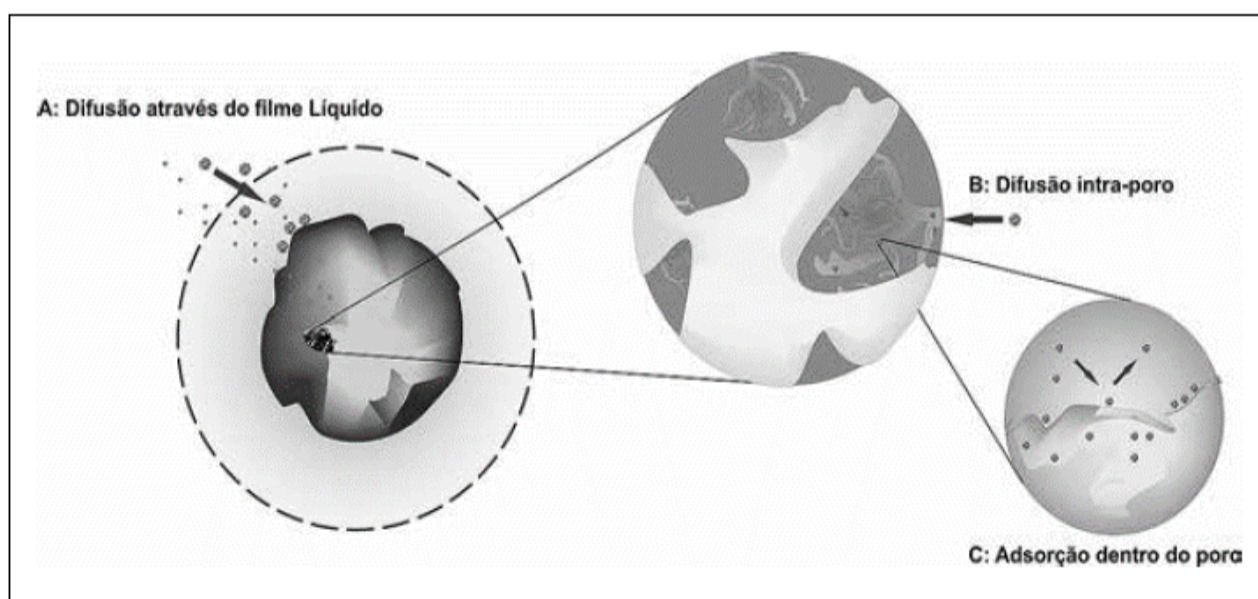
O processo de adsorção pode ser descrito tanto pelo seu estado de equilíbrio, através das isotermas de adsorção, quanto pela cinética de adsorção.

Segundo Vidal et al. (2014b), a cinética de adsorção pode ser descrita como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos na fase líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (Figura 26).

A adsorção de solutos por adsorventes porosos envolve três etapas principais (NOROOZI; SORIAL, 2013):

1. transferência de massa da fase líquida para a superfície porosa do adsorvente;
2. difusão dentro da partícula porosa e;
3. adsorção ao longo da superfície interna dos poros do adsorvente.

Figura 26 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte - Vidal et al. (2014b).

Neste contexto, diferentes modelos cinéticos propostos para a adsorção química têm sido estudados e comparados. Na tabela 3 são apresentadas as equações referentes aos principais modelos cinéticos utilizados em estudos de adsorção.

Tabela 3 - Modelos cinéticos de adsorção.

Modelo	Equação	Parâmetros	Proposto por
Pseudo primeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)$	K - Constante da taxa de adsorção ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) q_e e q_t - quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo (mg g^{-1})	Lagergren em 1898
Pseudo segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = K(q_e - q_t)^2$		Ho e Mckay em 1999
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t)$	q_t - quantidade adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}); α - taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$); β - constante de dessorção (mg g^{-1}); t - tempo (min).	Roginsky e Zeldovich em 1934
Difusão Intrapartícula	$q_t = K_{id}t^{1/2} + C_i$	q_t - quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}); t - tempo em min; K_{id} - coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-0.5}$); C_i - constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).	Weber e Morris em 1963

Fonte - Adaptado de Vidal et al. (2014b).

Na literatura, os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem têm sido amplamente utilizados na modelagem de processos de adsorção. Entretanto, se for considerado que o adsorvato é provavelmente transportado da solução para a fase sólida através de difusão, os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem não se ajustam e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula deve ser empregado (JUANG et al., 2002).

Vale ressaltar que um modelo muitas vezes não fornece todas as informações necessárias para elucidar o mecanismo. Entretanto, os parâmetros cinéticos calculados podem ser de grande importância no que se refere ao tempo e quantidade de material consumido nos experimentos.

5.6 CONCLUSÃO

As SH apresentam papel fundamental na melhoria das características químicas, físicas e biológicas dos solos agrícolas, principalmente dos tropicais. Incrementam as cargas negativas do solo, aumentando da CTC, participam da ciclagem de nutrientes, aumentam a resistência às mudanças de pH, funcionando como um tampão, atuam como agente cimentante de agregados, favorecendo a aeração e a retenção de água, e também fonte de nutrientes para organismos, estimulando a atividade microbiana no solo.

As SH também exercem grande função ambiental, pois a grande presença dos grupos funcionais de superfície na sua composição possibilitam a ocorrência de diferentes reações como: adsorção superficial, complexação, oclusão e troca de íons, que permitem a associação a contaminantes, como os metais pesados, reduzindo sua biodisponibilidade e, conseqüentemente, sua toxicidade no ambiente, o que representa uma alternativa eficiente, sustentável e de baixo custo para remediação de solos contaminados, que são cada vez mais comuns na superfície.

CAPÍTULO 6: INFLUÊNCIA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NO CRESCIMENTO E DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS E NA SUPRESSÃO DE DOENÇAS

Autores: Tadeu Augusto van Tol de Castro; Carlos Antônio dos Santos; Farley Alexandre da Fonseca Breda; Hellen Fernanda Oliveira da Silva; Margarida Goréte Ferreira do Carmo; Andrés Calderín García.

6.1 INTRODUÇÃO

As substâncias húmicas (SH) contribuem para o crescimento e o desenvolvimento de diferentes espécies vegetais. Existem relatos de efeitos positivos das SH sobre o desenvolvimento de várias espécies vegetais importantes para a produção de alimentos, fibras e energia (GUO et al., 2019). O efeito positivo da aplicação de SH na promoção do crescimento de plantas e na redução da intensidade de algumas doenças de natureza biótica têm levado a um crescente interesse sobre o tema e ao aumento das pesquisas visando o seu uso na agricultura (AGUIAR et al., 2013a; BONANOMI et al., 2018). Nesta década, foram intensificados os estudos sobre as SH incluindo a busca de técnicas capazes de controlar a sua atividade e a elucidação de sua complexidade estrutural (CANELLAS et al., 2012; MORA et al., 2012).

As SH se comportam como bioefetores rizosféricos, estimulando algumas atividades bioquímicas e fisiológicas das plantas (SPACCINI et al., 2018), além de desempenharem importante papel sobre as características químicas, físicas e biológicas do solo, resultando em uma ação indireta sobre o desenvolvimento e desempenho das culturas (KHALED; FAWY, 2011).

A extensa quantidade de trabalhos e estudos envolvendo SH revelam um indiscutível interesse sobre os seus efeitos positivos nos atributos dos solos e no desenvolvimento das plantas (CANELLAS; SANTOS, 2005; GARCÍA et al, 2019; KHALED; FAWY, 2011). Mas, embora a sua bioatividade nas plantas seja inquestionável, não há um consenso sobre o seu modo de ação (GARCÍA et al, 2018). A atividade biológica das SH está diretamente associada à sua origem, tamanho molecular, composição, estrutura e concentração. Dessa forma, a relação entre a bioatividade e as características das SH precisa ser mais elucidada, a fim de viabilizar o desenvolvimento de tecnologias que direcionem sua aplicação na agricultura e no manejo e conservação dos ecossistemas naturais (AMERI; TEHRANIFAR, 2013).

6.2 BIOATIVIDADE DAS SH: EFEITOS NO CRESCIMENTO E DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS

6.2.1 Melhoria no Desenvolvimento de Plantas por Efeito Indireto das SH

Estímulos indiretos das SH no crescimento e desenvolvimento das plantas estão associados aos seus efeitos nas características químicas, físicas e biológicas do solo. Esses efeitos são semelhantes aos efeitos da matéria orgânica propriamente dita, que vão desde alterações na coloração do solo à melhoria de sua capacidade de troca catiônica (CTC).

Em relação aos atributos físicos do solo, as SH exercem influência direta sobre o matiz e o croma, tornando a coloração mais escura, o que auxilia na retenção de calor e favorece a germinação de sementes e a atividade microbiana. As SH também atuam como agente cimentante, formando complexos organominerais com argilas, o que aumenta a estabilidade dos agregados e favorece a aeração e manutenção da estrutura do solo. Ainda, como as SH possuem elevada capacidade de retenção de umidade, auxiliam na proteção do solo contra a erosão e beneficiam as plantas pelo aumento da disponibilidade e liberação gradual da água (DAL FERRO et al., 2012; DJAJADI et al., 2012; SANTOS, 2014).

Outra função importante das SH está relacionada à sua capacidade de se associar com materiais minerais e com sais solúveis formando estruturas insolúveis com consequente redução de perdas de nutrientes por lixiviação. As SH também apresentam função tamponante em amplos intervalos de pH, ajudando a manter o equilíbrio da solução do solo. À medida em que ocorre a degradação das SH, íons e moléculas são, gradativamente, liberados e disponibilizados para as plantas, suprindo-as em nutrientes, favorecendo o seu crescimento e promovendo a contínua ciclagem de nutrientes. As SH são capazes de aumentar a disponibilidade de fósforo para as plantas, devido a capacidade que possuem em reduzir a fixação deste elemento no solo, além de serem responsáveis pelo incremento da capacidade de troca catiônica e aniônica, protegendo e disponibilizando diferentes íons para as plantas, além de reduzirem o ponto de carga zero (PCZ) do solo. Os compostos húmicos também exercem função de complexação de metais tóxicos e de nutrientes presentes no solo, resultando na indisponibilização de íons tóxicos e no aumento da mobilidade de alguns íons, fatores que favorecem a nutrição vegetal (BALDOTTO et al., 2008; BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; SANTOS, 2014).

Os atributos biológicos do solo também são modificados com a adição de SH, uma vez que estas favorecem o crescimento, a estrutura e a atividade microbiana do solo (SANTOS, 2014). Uma possível associação entre enzimas extracelulares com SH solo poderiam levar ao aumento do tempo de permanência e da atividade destas enzimas no solo (ZIMMERMAN; AHN, 2011). Em trabalho desenvolvido por Santos et al. (2012), os autores observaram aumento da biomassa microbiana em áreas de agricultura orgânica, coincidindo com a maior quantidade de

SH. O estímulo à atividade microbiana do solo pela adição de SH pode ser caracterizado como um efeito “priming” no solo, com predominância inicial de microrganismos r-estrategistas, que apresentam crescimento acelerado e utilizam as formas mais assimiláveis de carbono. À medida em que a fonte de carbono vai sendo substituída por formas mais recalcitrantes, a comunidade microbiana vai sendo substituída por microrganismos k-estrategistas, que apresentam crescimento mais lento (SANTOS, 2014).

Em síntese, as SH desencadeiam diferentes efeitos nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, que por sua vez resultam em diferentes estímulos bioquímicos e fisiológicos nas plantas. A melhoria no desenvolvimento das plantas pelos efeitos das SH no solo, ou da matéria orgânica propriamente dita, não depende apenas da quantidade de composto que está sendo aportada, mas também de sua qualidade.

6.2.2 Ação das SH no Sistema Radicular de Plantas

A raiz é o órgão das plantas responsável pela absorção de água e de nutrientes, pela regulação de alguns hormônios vegetais e pela exsudação de ácidos orgânicos e síntese de aminoácidos. As raízes são, ainda, responsáveis pela sustentação das plantas, pela interação com a rizosfera e pela detecção e resposta a sinais ambientais (MENG et al., 2019; TAVARES et al., 2020).

Segundo Vaughan e Malcolm (1985), as modificações mais evidentes em espécies vegetais por ação das SH estão associadas ao crescimento e desenvolvimento de raízes. De fato, os efeitos mais observados e relatados na literatura pela ação das SH no sistema radicular de plantas envolvem a emissão de raízes laterais e de pêlos radiculares, o alongamento das raízes, o aumento do diâmetro, da área e do volume radicular. Estudos realizados por diversos autores demonstraram a expressão desses efeitos no desenvolvimento radicular com estímulos diferenciados de acordo com a fonte, concentração e característica físico-químicas da SH adicionada (BALDOTTO et al., 2012; DOBBSS et al., 2007; CANELLAS et al., 2011; GARCÍA et al., 2016a; GARCÍA et al., 2019b; TAVARES, 2014; TAVARES; 2020; TREVISAN et al., 2009).

A fonte de onde foram extraídas e a concentração das SH são fatores que afetam diretamente o tipo e a intensidade dos estímulos ao alongamento e emissão de raízes em plantas de milho (*Zea mays*) (ZANDONADI et al., 2007) e de *Arabidopsis* (DOBBSS et al., 2010). Canellas et al. (2002) também observaram aumento na emissão, no alongamento, na área e nos sítios mitóticos de raízes em plantas de milho com a aplicação de ácidos húmicos em diferentes concentrações. Observaram, porém, efeito prejudicial sobre estas variáveis quando foram aplicadas altas concentrações desses ácidos. García et al. (2016) relataram efeitos sobre o comprimento, emissão, diâmetro, área e volume radiculares de plantas de arroz (*Oryza sativa* L.) tratadas com diferentes concentrações de ácido húmico e substância húmica íntegra extraídos de vermicomposto. García et al. (2016b) e Tavares (2014) também observaram que baixas

concentrações (40 e 60 mg L⁻¹) de ácidos húmicos extraídos de vermicomposto estimularam em maior intensidade o desenvolvimento de raízes de arroz.

O aumento da área radicular por efeito das SH está diretamente associado ao incremento do comprimento e número de raízes em plantas de milho e café tratadas com SH extraída de lodo da estação de tratamento (FAÇANHA et al., 2002). Schmidit et al. (2007) relataram estímulos ao desenvolvimento radicular de *Arabidopsis* devido ao efeito das SH, expresso pelo aumento da densidade e do comprimento dos pêlos radiculares e da multiplicação de células do córtex e da epiderme. A aplicação de diferentes doses de ácido húmico em plantas de arroz em estágio inicial de desenvolvimento, durante um período de 144 horas, resultou em modificações diferenciadas do sistema radicular, mostrando estímulos mais estáveis em períodos mais longos de interação das SH com as raízes da planta (TAVARES et al., 2020). Ojwang e Cook (2013) sugerem que a interação SH-raízes é capaz de alterar a homogeneidade da membrana radicular, podendo torná-la permeável a fragmentos húmicos de menor tamanho. Autores como Aguiar et al. (2013), Canellas et al. (2012), García et al. (2016a, 2016b, 2018, 2019b), Traversa et al. (2014) e Vaccaro et al. (2009), identificaram correlação entre as estruturas e propriedades encontradas no composto húmico com o tipo e intensidade do estímulo desencadeado no sistema radicular das respectivas plantas estudadas.

Todas as alterações na morfologia, fisiologia e genética molecular de raízes submetidas ao contato com SH resultam em melhorias na eficiência de absorção de água e de nutrientes, e em favorecimento à interação planta-microrganismo, devido ao aumento dos pontos de ligação e colonização das raízes (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014). O mecanismo pelo qual as SH interagem com o sistema radicular das plantas constitui um dos pontos mais desconhecidos dentro desta área de estudo. No entanto, de acordo com Dobbs et al. (2007), está claro que, de maneira geral, o estímulo sobre o crescimento e desenvolvimento radicular ocorre pela aplicação de baixas ou intermediárias doses de SH, podendo ser observado até mesmo um efeito inibitório em elevadas concentrações.

6.2.3 Estímulo na Absorção de Nutrientes pela Ação das SH

Por mais que os mecanismos responsáveis pelo estímulo à absorção de nutrientes pelas plantas tratadas com SH ainda não estejam totalmente definidos, são evidentes os efeitos benéficos dos compostos húmicos na nutrição vegetal. Dentre os efeitos positivos das SH sobre a nutrição mineral das plantas está a capacidade de impulsionar a atividade da enzima H⁺-ATPase da membrana plasmática radicular e a de estimular a absorção de alguns macro e micronutrientes (CANELLAS et al., 2015; JINDO et al., 2016b; TAVARES et al., 2019; ZANIN et al., 2018). O efeito da SH no estímulo à absorção de íons deve-se tanto a efeitos diretos no metabolismo vegetal como também a alterações nas propriedades do solo.

Segundo Nardi et al. (2009), os efeitos das SH na absorção de nutrientes são, possivelmente, mediados por estímulos na síntese e atividade de enzimas presentes na membrana. Diversos autores observaram aumento na extrusão de H^+ em raízes tratadas com SH, associado a melhorias no estado nutricional das plantas, demonstrando o envolvimento da enzima H^+ -ATPase no aumento da absorção de nutrientes por plantas tratadas com composto húmicos (FAÇANHA et al., 2002; JINDO et al., 2012; TAVARES, 2016; ZANDONADI et al., 2007).

Segundo Quaggiotti et al (2004), a aplicação de substâncias húmicas estimula a absorção de nitrato (NO_3^-) por raízes de milho, possivelmente devido à regulação da síntese de RNAm da principal enzima H^+ -ATPase de milho, a *Mha2*. Jannin et al. (2012) também verificaram estímulos na absorção e assimilação de NO_3^- em *Brassica napus* L., concomitantemente à expressão de genes que codificam transportadores de NO_3^- . Tavares et al. (2019) demonstraram que a aplicação de AH de vermicomposto em plantas de arroz exerceu influência na nutrição vegetal por meio de estímulos no influxo de nitrogênio nas formas de $N-NO_3^-$ e de $N-NH_4^+$.

Há relatos do aumento da disponibilidade de fósforo (P) no solo e, conseqüentemente, dos níveis desse nutriente nas folhas e raízes de plantas, devido à ação de SH (URRUTIA et al., 2013). Em estudo em que houve aplicação de AH em plantas de tomate (*Solanum lycopersicum* L.), ocorreu a expressão de genes que codificam para transportadores de P, além do aumento da biomassa de raízes e dos teores de P foliar (JINDO et al., 2016b). Alguns estudos de expressão gênica têm mostrado que SH aplicadas em plantas de canola (*Brassica napus* L.) regulam componentes do metabolismo do enxofre (S) por meio da regulação dos genes *BnSultr1.1* e *BnSultr1.2*, referentes aos sistemas de transporte desse íon, contribuindo para o aumento dos teores de S em raízes e folhas (JANNIN et al., 2012). Também foi verificado aumento na disponibilidade de ferro (Fe) no solo, devido à formação de complexos solúveis, por efeito de compostos húmicos (VARANINI; PINTON, 2006). Aguirre et al. (2009) observaram que plantas de pepino (*Cucumis sativus* L.) tratadas com SH apresentaram aumento na expressão e atividade da enzima Fe^{+3} - quelato redutase e do transportador de Fe de alta afinidade (*CsIRT1*).

6.2.4 Outras Alterações Bioquímicas e Fisiológicas em Plantas pela Ação de SH

Além dos efeitos das SH no sistema radicular de plantas, pode-se destacar também efeitos positivos na parte aérea. Os ácidos húmicos exercem influência em níveis distintos de organização em diversas etapas relacionadas à fisiologia das plantas, como expressão de genes, metabolismo primário e secundário, crescimento e desenvolvimento, produção de flores, frutos e sementes, e acúmulo de biomassa (JANNIN et al., 2012; TREVISAN, 2011).

Segundo Nannipieri et al. (1993), os efeitos diretos do composto húmico no metabolismo vegetal são resultados: da influência positiva sobre o transporte de íons, facilitando

a absorção de nutrientes; do aumento da respiração e da velocidade das reações enzimáticas no ciclo de Krebs, aumentando a produção de ATP; do aumento do conteúdo de clorofilas; do aumento da síntese de ácidos nucleicos; do efeito seletivo sobre a síntese proteica; e do estímulo ou inibição da atividade de diversas enzimas.

A aplicação de SH em diferentes espécies de plantas também exerce influência na regulação dos conteúdos de N-NH_4^+ e N-NO_3^- , por meio de modificações na atividade das enzimas nitrato redutase e glutamina sintetase (ZANNIN et al., 2018; 2019). As substâncias húmicas e suas frações resultam em melhoria na eficiência fotossintética, estimulando a biossíntese de clorofilas e carotenoides (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; JANNIN et al., 2012; MORA et al., 2010), além de atuarem no metabolismo do carbono por alterações nas taxas de glicose, frutose e amido (CANELLAS et al., 2013) e por mudanças na atividade da enzima invertase (PIZZEGHELLO et al., 2001). A aplicação de AH em plantas de trigo (*Triticum* spp.) resultou em incremento no conteúdo de lipídeos nos tilacoides e nas membranas fotossintéticas (KULIKOVA et al., 2016).

Na literatura são encontrados diversos relatos que evidenciam o aumento no teor de clorofilas *a* e *b* pela aplicação de diferentes tipos de ácidos húmicos em plantas de diversas espécies de interesse econômico, como o abacaxi, gramíneas de clima frio, chicória e alfafa (BALDOTTO et al., 2009; GHOLAMI et al., 2019; KAMYABA et al., 2016; SOFI et al., 2018). Baldotto et al. (2009) relatam que a síntese ou degradação de carotenoides em plantas tratadas com SH não segue um padrão de estímulo, havendo aumento, redução e estabilidade em seu teor, de acordo com a fonte e dose de composto húmico aplicada.

Estudos de expressão gênica, realizados mediante *microarray*, têm mostrado que AH aplicados em *Brassica napus* regulam componentes do metabolismo de C, N e S por meio de estímulo na expressão dos genes *BnNRT2.1*, *BnSultr1.1* e *BnSultr1.2* (JANNIN et al., 2012), enquanto outros estudos revelam que AH podem regular a atividade de enzimas responsivas ao metabolismo da glicose e dos ácidos tricarbóxicos (NARDI et al., 2007). A aplicação de SH em plantas de milho levou à redução nos teores de glicose e frutose nas folhas e ao aumento da concentração de amido (CANELLAS et al., 2013). Pizzeghello et al. (2001) observaram aumento na atividade da enzima invertase pela aplicação de SH em *Fagus sylvatica* L., favorecendo a formação de hexose a partir da hidrólise de sacarose, dando origem a um substrato disponível para células em desenvolvimento.

Mora et al. (2010) trataram plantas de pepino com AH, via radicular, e verificaram alterações na distribuição de nitrato entre parte aérea e raiz. Os autores concluíram que o aumento da concentração de nitrato na parte aérea está associado ao aumento na concentração de citocininas e poliaminas, resultando em estímulos no crescimento.

De acordo com Olaetxea et al. (2018), as SH estimulam o crescimento vegetal por afetar o balanço hormonal das plantas e ativar promotores de genes responsivos às auxinas (TREVISAN et al., 2010). Pizzeghello et al. (2013) observaram que a aplicação de SH extraídas

de leonardita resultou em atividade citocinínica em plantas de rabanete (*Raphanus sativus* L.), enquanto Mora et al. (2014) observaram estímulos à síntese de etileno e de ácido abscísico em plantas de pepino tratadas com SH. As SH também influenciam na atividade das enzimas peroxidase e superoxidodismutase do sistema antioxidativo, regulando os níveis de espécies reativas de oxigênio (EROs) e os efeitos na peroxidação de lipídeos (GARCÍA et al., 2014b).

6.2.5 Ação das SH na Proteção Antiestresse

O estresse vegetal pode ser definido como uma condição ambiental que impossibilita a planta de atingir seu máximo potencial genético (TAIZ et al., 2017). O estresse corresponde a causa primária de decréscimo na taxa de crescimento e produtividade das plantas (LAWLOR; CORNIC, 2002), podendo ser classificado como estresses abióticos (fatores edafoclimáticos) e estresses bióticos (insetos fitoparasitas e microrganismos fitopatogênicos). Diversos estudos têm demonstrado os efeitos positivos, diretos e indiretos, da aplicação de substâncias húmicas em plantas cultivadas sob condições adversas.

O processo de salinização de um solo está ligado à qualidade da água usada na irrigação, à existência e nível de drenagem natural e/ou artificial do solo, à profundidade do lençol freático e à concentração original de sais no perfil do solo (VIEIRA, 2014). Os efeitos imediatos da salinidade sobre os vegetais são a seca fisiológica, proveniente do decréscimo do componente osmótico do potencial hídrico do solo; o desequilíbrio nutricional, devido ao aumento da concentração de íons, inibindo a absorção de outros nutrientes; e o efeito tóxico de certos íons em elevadas concentrações, como o cloro, sódio e boro (ERTHAL et al., 2010; SILVA et al., 2013). As SH podem melhorar os efeitos negativos do estresse salino em plantas, estimulando o desenvolvimento de raízes, modificando a captação de minerais e reduzindo o tamanho da membrana plasmática. Esse efeito foi observado em plantas de quiabo (*Abelmoschus esculentus* L.) cuja aplicação de AH interferiu positivamente nos parâmetros de produção das plantas cultivadas em condições salinas (PARKSOY et al., 2010).

Asik et al. (2009) relatam melhorias na absorção de nutrientes em plantas de trigo (*Triticum durum* cv. Salihli) submetidas a estresse salino com a aplicação de SH, via raiz e folhas, incluindo aumento na absorção de macro e micronutrientes. A aplicação de SH em solos salinos ($EC = 12,86 \text{ dS m}^{-1}$) melhorou as respostas de defesa antiestresse do algodão (*Gossypium barbadense* L.), resultando em melhor desenvolvimento das plantas devido a efeitos indiretos (alterações favoráveis nas propriedades químicas do solo) e a efeitos diretos (estímulo na absorção de nutrientes, regulação osmótica nas plantas e ação sobre o crescimento) (RADY et al., 2016). Estímulos positivos à produção de prolina, absorção de nutrientes, estabilidade da membrana e crescimento de plantas de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) cultivadas em condições de elevada salinidade em resposta à aplicação de SH também é relatado (AYDIN et al., 2012).

Outra fonte de estresse para as plantas é a contaminação do solo por metais pesados, sendo este também um sério problema que afeta o meio ambiente e intensificado ao longo dos anos devido ao crescimento industrial (SILVA et al., 2014b). Os sintomas de toxidez por metais pesados em plantas são resultados de alterações nos processos metabólicos, sendo responsáveis por perda de eficiência fotossintética e redução do crescimento (ADRIANO et al., 1971; PARMAR et al., 2013). As SH podem melhorar as propriedades de solos contaminados com metais pesados devido às suas características físico-químicas, que permitem a formação de compostos complexos com íons metálicos. Segundo Schnitizer (1978), maiores quantidades de grupamentos funcionais oxigenados em SH são responsáveis pelo aumento da interação com metais pesados. Devem ser ressaltados três aspectos da interação SH-metal pesado: a diversidade de sítios de ligação presentes no composto húmico, a variabilidade estereoquímica das reações e a presença de interações eletrostáticas (KOOPAL et al., 2001).

Os sistemas endógenos de defesa das plantas à fitotoxidez por metais pesados podem ser reforçados pela aplicação de SH. Para lidar com os efeitos negativos dos metais pesados nas plantas, diversos antioxidantes enzimáticos e não-enzimáticos são mobilizados para atuarem na eliminação das espécies reativas de oxigênio (CANELLAS et al., 2015). Sergiev et al. (2013) constataram que após aplicação de SH em triticales (*Triticosecale Wittmack*) cultivado em solo contaminado com metais pesados, a atividade de enzimas envolvidas na eliminação oxidativa foi reduzida em comparação às plantas tratadas apenas com metal pesado, indicando que o composto húmico atuou sobre mecanismos regulatórios de proteção.

De acordo com Vellini et al. (2008), a disponibilidade de água é o fator ambiental que mais limita a sustentabilidade dos sistemas agrícolas, afetando cerca de 64% de toda região cultivável do planeta (CRAMER et al., 2011). Segundo TAIZ et al. (2017), o déficit hídrico pode ocasionar transtornos fisiológicos e bioquímicos nas plantas em nível primário (diminuição do potencial hídrico e desidratação celular) e secundário (redução da expansão celular e foliar, diminuição das atividades celulares e metabólicas, fechamento estomático, inibição fotossintética, abscisão foliar, alteração na partição de carbono, cavitação, desestabilização de membranas e proteínas, produção de EROs, citotoxicidade iônica e morte celular). Os ácidos húmicos e fúlvicos têm demonstrado capacidade de reduzir os efeitos negativos resultantes da baixa disponibilidade de água em diferentes espécies de plantas. A aplicação de SH em plantas submetidas a essas condições exerce influência no sistema de defesa oxidativo, no crescimento vegetal, nos teores de pigmentos fotossintéticos e nos teores de prolina (AGUIAR et al., 2016; GARCÍA et al., 2012; GARCÍA et al., 2014b).

A aplicação de diferentes doses de AH no sistema radicular de plantas de arroz sob déficit hídrico, demonstrou efeitos de proteção antiestresse, comprovado pelas alterações na atividade das peroxidases (POX) e pelos baixos níveis de peróxido de hidrogênio e de malondialdeído, quando comparadas às plantas sob estresse hídrico e sem aplicação de AH (GARCÍA, 2013). Aguiar et al. (2016) realizaram trabalho em que foi aplicado SH em plantas

de cana-de-açúcar cultivadas sob déficit hídrico e observaram aumento da atividade das enzimas superóxido dismutase, catalases e peroxidases no metabolismo oxidativo.

Os efeitos de proteção das substâncias húmicas contra o estresse hídrico ocorrem por meio da regulação das enzimas do sistema oxidativo, responsáveis por balancear os níveis endógenos de EROs em folhas e raízes. As SH evitam que ocorra um acúmulo de espécies reativas de oxigênio ao ponto de desencadear peroxidação e desnaturação dos tecidos vegetais. As alterações nos níveis de EROs durante o estágio inicial de resposta ao estresse levam à fosforilação e desfosforilação de fatores de transcrição diferentes, podendo atuar como fator de sinalização para aclimatação frente ao estresse (GARCÍA et al., 2012; GARCÍA et al., 2014b; TAIZ et al., 2017).

As substâncias húmicas também podem proteger as plantas de fitopatógenos. Em estudo realizado por El-Ghamry, Kamar & Ghoneem (2009), os autores observaram redução dos danos causados pelo *Botrytis fabae* e *Uromyces viciae-fabae*, causadores da mancha-chocolate e da ferrugem, em feijoeiro (*Phaseolus vulgaris* L.) pela aplicação de SH.

6.2.6 Modos de Ação das SH

Existem muitos estudos mostrando os estímulos positivos das SH no metabolismo, crescimento e desenvolvimento de plantas, no entanto ainda não houve total consenso na padronização dos modos de ação pelo qual essas substâncias exercem seus efeitos.

Diversos autores propõem que o início de ação das SH esteja relacionado à dissociação da supraestrutura húmica e subsequente disponibilização das frações bioativas e de fragmentos húmicos que mimetizam os hormônios vegetais, havendo interação destas moléculas com as raízes, resultando na regulação das vias de sinalização hormonal (DOBBS et al., 2010; MUSCOLO et al., 2013; RUSSEL et al., 2006).

A concepção do arranjo supraestrutural das SH indica que compostos capazes de regular e estimular o crescimento vegetal estejam unidos à estrutura húmica (ROSA, 2001). Puglisi et. al (2008) observaram aumento na exsudação de ácido orgânico em plantas de milho submetidas à aplicação de substâncias húmicas. A liberação de prótons e ácidos orgânicos na rizosfera resultam em alteração de pH neste meio, possibilitando a dissociação da supraestrutura húmica e subsequente disponibilização das frações bioativas, de outra forma indisponíveis (RUSSELL et al., 2006). Estudos apontam, quanto à atuação celular e molecular das SH, para um estímulo na atividade e síntese de enzimas H⁺-ATPases da membrana plasmática, em um efeito semelhante ao auxínico (FAÇANHA et al., 2002; JINDO et al., 2012).

A extrusão de prótons pelas H⁺-ATPases membranares está envolvida diretamente em dois mecanismos essenciais para o desenvolvimento das plantas: a energização de sistemas secundários de transportes de íons, essencial para absorção de nutrientes; e o aumento da plasticidade da parede celular, fator fundamental para o crescimento vegetal (RAYLE;

CLELAND, 1992). O segundo mecanismo está relacionado com a teoria do crescimento ácido por efeito auxínico, uma vez que o bombeamento de prótons pelas H⁺-ATPases resulta na acidificação e afrouxamento da parede celular por atividade enzimática, favorecendo a expansão celular e o crescimento da planta (FAÇANHA et al., 2002).

Por outro lado, estudos demonstraram que a aplicação de SH resulta em um tipo de “estresse brando” na planta, havendo aglomeração e deposição de fragmentos húmicos na superfície das raízes, sendo este nível de estresse capaz de melhorar as funções metabólicas por meio de regulações no metabolismo oxidativo e de resposta antiestresse (ASLI; NEUMANN, 2010; GARCÍA, et al., 2012; GARCÍA et al., 2014b). Petrov et al. (2015) afirmam que alguns níveis de estresse podem resultar em melhorias no metabolismo da planta, sendo esta condição denominada como “eustresse”.

Asli e Neumann (2010) classificam o tipo de estresse ocasionado pelas SH em espécies vegetais como um “estresse coloidal”, uma vez que a deposição da suspensão coloidal (SH) na superfície das raízes resulta em alterações metabólicas na planta. García et al. (2012, 2014b) observaram que a aplicação de ácido húmico extraído de vermicomposto em plantas de arroz resultou em um estresse coloidal, afirmando que esse fenômeno possivelmente foi responsável pela regulação dos níveis de EROs, por meio da atividade de enzimas associadas ao metabolismo oxidativo das plantas e pelo aumento do desenvolvimento radicular.

Os modos de ação das SH na sinalização, seja hormonal ou pela regulação dos níveis de EROS, podem resultar em estímulos positivos no crescimento, desenvolvimento e no metabolismo de defesa das plantas (BERBARA; GARCÍA, 2014). Segundo García et al. (2018), as características estruturais das SH podem explicar suas interações iniciais e seus efeitos no metabolismo vegetal.

6.2.7 Relação Estrutura – Propriedade – Bioatividade de SH em Plantas

As propriedades que as substâncias húmicas apresentam são dependentes de suas estruturas e possuem influência direta na atividade biológica que exercem em plantas (BERBARA; GARCÍA, 2014). As principais características estruturais da supraestrutura húmica se encontram caracterizadas, no entanto, são necessários mais relatos sobre a relação existente entre as estruturas das SH e sua bioatividade (GARCÍA et al., 2019b).

Canellas et al. (2010) afirmam que a bioatividade das SH exercida sobre o sistema radicular está relacionada com a mobilidade e diversidade estrutural dessas substâncias. Alguns autores mostraram que o balanço estrutural entre os componentes polares e apolares presentes nas SH define propriedades como labilidade e recalcitrância, e são os parâmetros que mais influenciam a atividade biológica destes compostos em plantas (GARCÍA et al., 2016a; 2019b).

Em trabalho realizado por García et al. (2016a, 2016b) em plantas de arroz, os autores observaram, entre outros fatores, que as estruturas de AH contendo predomínio de cadeias

alifáticas não funcionalizadas, carbonilas e carboxilas, estão correlacionadas com o número e alongamento de raízes de menor diâmetro, enquanto estruturas aromáticas e cadeias alifáticas funcionalizadas associaram-se ao alongamento de raízes de maior diâmetro. Esses autores também observaram, de maneira geral, estímulo à emissão de novas raízes pelas SH em que predominavam compostos alifáticos e oxigenados, e estímulo ao alongamento radicular pelo caráter mais aromático dessas substâncias.

García et al. (2012, 2014b) mostraram que estruturas alifáticas e funcionalizadas com oxigênio em ácidos húmicos parecem ser responsáveis pelos efeitos protetores em plantas de arroz sob baixa disponibilidade de água. A melhoria na germinação de sementes de algumas espécies foi observada pela aplicação de substâncias húmicas com maior teor de fenólicos, hidroxilas e oxigênio (TRAVERSA et al., 2014).

Em estudo com plantas de cenoura (*Daucus carota* L.), Muscolo et al. (2007) observaram que a fração húmica de baixo peso molecular, com maior presença de carboxilas e de menor aromaticidade, apresentou interação com as membranas celulares. A aplicação de frações húmicas de menor tamanho molecular e com alta flexibilidade estrutural em plantas de milho aumentou a atividade de enzimas que atuam na glicólise (NARDI et al., 2007). Vaccaro et al. (2009) relataram que plantas de milho (*Zea mays* L.) tiveram o crescimento e atividade de enzimas do metabolismo do nitrogênio estimulados por fragmentos húmicos mais hidrofílicos e menos complexos.

Outro estudo de relação estrutura-função realizado com SH em plantas de milho (*Zea mays*) mostrou, mediante análise quimiométrica, que a presença de estruturas O-alkyl e methoxyl/N alkyl, em conjunto com a propriedade de hidrofobicidade, são determinantes para promover a emissão de raízes laterais (CANELLAS et al., 2012). A utilização de quimiometria e espectroscopia para estudar a relação entre estrutura e bioatividade mostraram uma correlação positiva entre a presença de grupamentos metoxi, cadeias aromáticas substituídas e carboxilas, com o crescimento de plantas de milho (AGUIAR et al., 2013). Scaglia et al. (2016) relataram que a atividade “auxínica” das SH em plantas de alface (*Lactuca sativa* L.) pode ser uma consequência da presença de aminoácidos e ácidos carboxílicos em sua composição.

A utilização de técnicas de caracterização físico-química referente a moléculas de maior tamanho vêm sendo cada vez mais implementadas em trabalhos envolvendo substâncias húmicas ao longo dos últimos anos, objetivando estabelecer a estrutura e composição geral da molécula, assim como justificar as diversas propriedades que apresentam. A compreensão das características estruturais, responsáveis por determinada atividade biológica das SH, é essencial para uma melhor explicação dos mecanismos pelos quais essas substâncias exercem seus efeitos.

6.3 EFEITO DAS SH NA SUPRESSÃO DE DOENÇAS

Em fitopatologia, solos supressivos são frequentemente referidos como uma condição desejável para o controle de doenças causadas por patógenos habitantes de solo. A percepção

de que o desenvolvimento de algumas doenças era inibido em alguns tipos de solos remonta ao início do século XX, mas, maior interesse pelo assunto passou a existir a partir da década de 70. Uma boa definição para solos supressivos foi apresentada por Cook e Baker em 1983. Segundo estes, entende-se como solos supressivos a doenças de plantas aqueles solos nos quais o patógeno não se estabelece ou não persiste, ou o patógeno se estabelece mas não causa danos às plantas, ou ainda, causa danos às plantas mas a doença é, progressivamente, reduzida ao longo do tempo apesar da persistência do patógeno no ambiente. Essa característica de supressividade está diretamente relacionada à atividade biótica, especialmente pelos mecanismos de antibiose, competição, parasitismo e predação, que por sua vez são diretamente afetadas pelos atributos químicos e físicos do solo, incluindo pH, matéria orgânica e teor de argila. Dessa forma, entende-se que, embora as características abióticas do solo possam contribuir para a sua supressividade, o efeito direto e indireto decorre da atividade microbiana e dos compostos e metabólitos por estes produzidos, e que a intensidade do efeito supressivo depende de variáveis como condições físicas do solo, nível de fertilidade, diversidade e densidade de microrganismos e do manejo (SULLIVAN, 2001). Ainda, a supressividade pode ser uma característica natural do solo, que pode perdurar ou não em função do manejo e da intensidade dos cultivos, ou ser induzida por meio de uma série de práticas que visam promover ou restabelecer os complexos componentes físico, químicos e biológicos responsáveis pela supressão de doenças em diferentes culturas.

Dentre os fatores passíveis de manejo para promover a supressividade dos solos a fitopatógenos está o manejo da matéria orgânica e/ou adição de compostos orgânicos (BONANOMI et al., 2018; DIXON; TILSTON, 2010; NOBLE; COVENTRY, 2005; REIS, 2016) visando alterar as condições de ambiente tornando-as mais favoráveis ao desenvolvimento da planta hospedeira e menos favoráveis ao patógeno e aos eventos relacionados às diferentes fases ou processos da relação patógeno-hospedeiro (HADAR; POPADOPOULOU, 2012). Uma das estratégias mais estudadas e mais eficientes para se induzir a supressividade está a adição de compostos orgânicos específicos ou com características que favoreçam o desenvolvimento da supressividade ou a promoção do controle biológico natural.

A supressão de doenças pela adição de compostos orgânicos resulta de um conjunto complexo e dinâmico de reações e mecanismos (BONANOMI et al., 2018; MEHTA et al., 2014) e, essencialmente, da atividade microbiana e dos metabólitos por estes produzidos (MEGHVANSI; VARMA, 2015). Logicamente que todo este processo está diretamente inter-relacionado a fatores químicos e físicos do solo e às características do composto adicionado, tais como composição química, teor e forma dos nutrientes, processo de compostagem e grau de decomposição, e pH (BONANOMI et al., 2018; MEGHVANSI; VARMA, 2015; NOBLE; COVENTRY, 2005; TERMORSHUIZEN et al., 2006). A presença nos compostos de algumas moléculas orgânicas específicas, como SH, fenólicas ou bioativas, também vão afetar a eficiência dos composto em induzir o caráter supressivo, seja por favorecer o desenvolvimento da planta, por melhorar o seu status nutricional e/ou por desencadear a indução de resistência sistêmica,

seja por inibir o(s) patógeno(s) pela sua toxicidade (CHANNEY; MARTIN, 2015; GUO et al., 2019; MEHTA et al., 2014).

As SH, misturas heterogêneas e complexas de ácidos húmicos, fúlvicos e huminas, principalmente (STEVENSON, 1994), podem contribuir para a supressão de doenças, ou redução das perdas por estas causadas, tanto pela sua ação bioestimulante, por favorecer o crescimento radicular e da parte aérea das plantas hospedeiras, como pela sua toxicidade e inibição do(s) patógeno(s) (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; GUO et al., 2019; OLAETXEA et al., 2018; TRAVERSA et al., 2010). Compostos ricos em SH, como os obtidos por processos termofílicos (BERNAL et al., 2009), os vermicompostos e os chás ou extratos de compostos (PATHMA; SAKTHIVEL, 2012; XU et al., 2012), tem sido comumente associados a supressão de doenças (BONANOMI et al., 2018; GUO et al., 2019; MEGHVANSI; VARMA, 2015).

Estudos recentes têm permitido identificar como um dos efeitos bioestimulantes das SH alterações estruturais e fisiológicas em raízes e em brotações, decorrentes de alterações relacionadas à absorção, assimilação e distribuição de nutrientes, bem como mudanças no metabolismo das plantas relacionadas à tolerância a estresses que modulam coletivamente o crescimento das plantas (CANELLAS et al., 2015). O aumento do crescimento radicular estimulado pelos AH, como observado por Baldotto et al. (2011) em *Arabidopsis thaliana* (família Brassicaceae), pode também ter um efeito compensatório à perda de raízes devido à infecção de patógenos radiculares.

Estudos específicos sobre a ação de SH na supressão de fitopatógenos ainda são incipientes comparados a outros efeitos destas substâncias. O uso de SH pode resultar em respostas variáveis em função do fitopatógeno-alvo, da dose utilizada, da origem e das características estruturais e funcionais do composto (CAO et al., 2014; LOFFREDO et al., 2007; LOFFREDO et al., 2008; LOFFREDO; SENESI, 2009; MOLISZEWSKA; PISAREK, 1996). Loffredo et al. (2007) verificaram ação inibitória consistente sobre o crescimento micelial de *Fusarium oxysporum* f. sp. *melonis* pelas SH, e respostas variáveis, redução ou estímulo ao crescimento de *F. oxysporum* f. sp. *lycopersici* em função do tipo e concentração das SH. Aparentemente, a eficiência da ação inibitória também pode estar relacionada a algumas propriedades químicas e funcionais das SH, como o conteúdo do grupo COOH e a composição elementar (LOFFREDO et al., 2007). A origem, as características estruturais e as propriedades funcionais das SH, especialmente a acidez total, grupo COOH, conteúdo e composição elementar também pode afetar os seus efeitos fungitóxicos/fungistáticos, como observado por LOFFREDO et al. (2008) em estudos com *Sclerotinia sclerotiorum*. Ainda, nesse mesmo estudo, os autores observaram redução do crescimento micelial *S. sclerotiorum*, mas estímulo ao crescimento de *Trichoderma viride* e *T. harzianum*, duas espécies fúngicas conhecidas em pesquisas e utilizadas em produtos de controle biológico de doenças.

Loffredo e Senesi (2009) avaliaram a fração húmica extraída de diferentes substratos orgânicos e verificaram inibição significativa do crescimento de *Pythium ultimum* e *F. oxysporum*

f. sp. *callistephi*. As doses utilizadas e a origem das SH resultaram em respostas variáveis. Ainda, diferentemente do observado por Loffredo et al. (2007; 2008), não foram observadas correlações significativas entre a inibição dos dois fitopatógenos e as propriedades químicas e funcionais das SH (LOFFREDO; SENESI, 2009). Existem também relatos da ação inibitória de AH sobre fungos fitopatogênicos, como a redução da germinação dos conídios de *Alternaria alternata* por ácidos húmicos, fúlvicos, ou à combinação dos dois (MOLISZEWSKA; PISAREK, 1996).

A origem das SH pode afetar a sua capacidade de supressão de fitopatógenos (CAO et al., 2014; LOFFREDO; SENESI, 2009). O crescimento micelial e germinação dos zoósporos de *Phytophthora capsici* foram inibidos pela adição de SH isoladas de dejetos de suínos e de bovinos leiteiros digeridos anaerobicamente, mas com maior eficiência no primeiro caso devido ao tipo de estrutura das SH (CAO et al., 2014).

Estudos demonstram que os AH também podem desempenhar um papel importante no sistema de defesa antioxidante das plantas, atuando como um sinalizador para indução à expressão de moléculas e enzimas antioxidantes e para a redução da formação de espécies reativas de oxigênio nas células vegetais (KARASYOVA et al., 2007). Nesse contexto, a utilização de AH afetou o estabelecimento de *Meloidogyne incognita* em raízes de videira e aumentou o conteúdo de compostos antioxidantes e atividades específicas das enzimas antioxidantes (KESBA EL-BELTAGI, 2012).

Pascual et al. (2002) observaram que tanto características bióticas quanto abióticas de composto orgânico à base de resíduos sólidos urbanos estiveram relacionadas à supressão de *P. ultimum*. A aplicação do composto, ou das SH extraídas do composto, reduziram o estabelecimento *P. ultimum* em plantas de ervilha, sendo as SH o principal atributo abiótico responsável pela supressão do patógeno (PASCUAL et al., 2002).

Resultados negativos ou pouco consistentes com o uso de SH também são citados na literatura. Young et al. (1991) apontam não haver correlação direta entre AH contidos no solo e a incidência da hérnia das crucíferas (*Plasmodiophora brassicae*) em solos supressivos e condutivos à doença. No entanto, evidenciaram a influência de compostos fenólicos, como o ácido gentísico, que foi identificado em maior concentração nos solos supressivos à doença. A adição posterior de ácido gentísico ao solo supressivo controlou a doença (YOUNG et al., 1991).

O aumento da concentração de SH nos compostos orgânicos está relacionado ao seu grau de decomposição (BERNAL et al., 2009). Sabe-se que o efeito supressivo dos compostos também pode variar em função do grau de decomposição dos resíduos orgânicos e, no geral, esse feito é aumentado durante a decomposição (BONANOMI et al., 2010; BONANOMI et al., 2018). Nessas condições, a disponibilidade de fontes de carbono facilmente degradáveis diminui progressivamente, e aumenta-se a formação de compostos mais estabilizados como as SH (BONANOMI et al., 2010; VIBHA, 2010). No solo, essas características dificultam a sobrevivência de algumas espécies fitopatogênicas como o *Pythium* spp. por exemplo,

cujo nível de supressão aumenta consistentemente com uso de resíduos orgânicos mais decompostos (BONANOMI et al., 2010; BONANOMI et al., 2018).

Manici et al. (2004) recomendam o aumento do teor de matéria orgânica com uso de materiais contendo altos níveis de SH visando a redução dos danos causados por *Pythium* e patógenos com atividade saprofítica (MANICI et al., 2004). Apesar disso, a matéria orgânica excessivamente estabilizada, é citada como incapaz de suportar a atividade de agentes de biocontrole o que pode prejudicar ou limitar o efeito supressivo a fitopatógenos, efeito este que pode ser observado em solos altamente mineralizados (WORKNEH et al., 1993).

As SH, assim como melação, algas solúveis e outros materiais orgânicos, também podem ser utilizadas como aditivos em chá de composto e formulações orgânicas visando o aumento da supressão de fitopatógenos (WANG et al., 2019). Scheuerell e Mahaffee (2004), por exemplo, relatam que o chá de composto aerado na qual foi adicionado ácidos húmicos e algas suprimiu consistentemente o *damping-off* causado por *P. ultimum* em pepino (SCHEUERELL; MAHAFFEE, 2004).

O uso de formulações comerciais contendo SH tem sido testados nos últimos anos visando aferir o efeito nutricional sobre o crescimento das plantas, a supressão de doenças e redução de estresses (PORTO, 2016; PRADO et al., 2016). No entanto, ainda não há no Brasil uma legislação específica para os produtos com apelo estimulante, como as SH. Estes materiais têm sido comercializados como componentes de fertilizantes organominerais ou biofertilizantes, conforme recomendado pela Instrução Normativa (IN) nº 25 de julho de 2009 do Ministério da Agricultura (MAPA, 2009). Porto (2016), por exemplo, observou que o uso de fertilizante organomineral comercial contendo ácidos húmicos e fúlvicos diminuiu a incidência da mancha marrom de alternaria (*A. alternata*) em folhas jovens de tangerina Ponkan. Esse produto também aumentou o potencial de controle dos produtos biológicos à base de *Trichoderma* spp. e *Bacillus subtilis*, quando utilizados de forma integrada (PORTO, 2016).

6.4 CONCLUSÕES

As SH apresentam diversos efeitos positivos sobre o desenvolvimento das plantas, seja pelos seus efeitos no metabolismo vegetal, pelas melhorias nas propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, ou pela supressão de doenças. O uso dessas substâncias em plantas cultivadas sob condições adversas é uma alternativa eficiente, havendo comprovações de melhorias no sistema de defesa das plantas.

Mesmo que não exista consenso entre os pesquisadores quanto ao modo de ação das SH, a relação entre as propriedades resultantes do balanço estrutural dos compostos húmicos e sua atividade biológica apresenta alto potencial para explicar os estímulos desencadeados nas plantas.

Vários aspectos relacionados às SH ainda são desconhecidos, o que dificulta a sua aplicação em grande escala na agricultura. Mais estudos precisam ser feitos, especialmente quanto às suas características estruturais, propriedades físico-químicas e sobre como estas características e propriedades podem afetar os estímulos no desenvolvimento vegetal.

Embora se reconheça que as SH estejam diretas ou indiretamente relacionadas à inibição de doenças em solos supressivos, existem poucos estudos relacionados à ação específica das SH na supressão de fitopatógenos ou no controle de doenças. Este é um campo vasto e que envolve diferentes atores e mecanismos e, por isso mesmo, instigante, e que precisa ser investigado para que seja desvendado e para que se possa desenvolver tecnologias sustentáveis no manejo de doenças causadas por patógenos habitantes do solo.

CAPÍTULO 7: *BIOCHAR* NA COMPOSTAGEM: ALTERAÇÕES NAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS FORMADAS

Autores: Danielle França de Oliveira; Fabiana Soares dos Santos; Andrés Calderín García.

7.1 INTRODUÇÃO

Diante da situação ambiental e social que o mundo tem vivido, devido ao aumento populacional e o consumo de recursos naturais expressivo, a necessidade de estratégias e tecnológicas que otimizem a produção agrícola torna-se evidente. Em decorrência disso, há um aumento da reciclagem de resíduos agrícolas, visando a redução do consumo dos recursos naturais, melhora da reciclagem de nutrientes, aumento dos níveis de matéria orgânica nos solos e, conseqüentemente, um solo com características químicas, físicas e biológicas melhoradas (WESTERMAN; BICUDO, 2005).

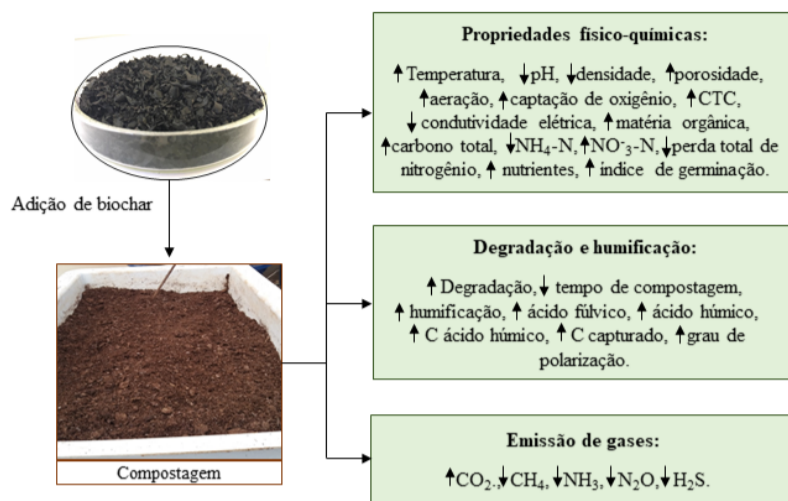
Dentre as estratégias para a reciclagem dos resíduos, a compostagem, como já vista nos capítulos anteriores, é amplamente aceita, pois possibilita a obtenção de um material mais estabilizado, através das transformações da matéria orgânica, principalmente na formação de substância húmicas (DIAS et al., 2010; SENESI; PLAZA, 2007)

Outra estratégia para o reaproveitamento de resíduos agrícolas é a produção de *biochar*. O *biochar*, também conhecido como biocarvão, consiste na decomposição térmica de material orgânico, em condição anóxica ou com baixa concentração de oxigênio, que origina um resíduo carbonáceo e incombusto, denominado *char*, também conhecido como carbono pirogênico (AMONETTE; JOSEPH, 2009; PRESTON; SCHMIDT, 2006).

Recentemente o interesse pelo uso do biochar aumentou, principalmente em relação aos benefícios gerados na fertilidade do solo e crescimento das culturas, retenção de água no solo, redução da poluição do solo e seus benefícios na compostagem, sendo que antes, o interesse era mais direcionado para a mitigação das mudanças climáticas e sequestro de carbono (EL-NAGGAR et al., 2019; JOSEPH et al., 2010; MANNA et al., 2017; NOVOTNY et al., 2015; WANG; WANG, 2019; WU et al., 2017c).

Estudos da incorporação de *biochar* no processo da compostagem demonstram que essa relação produz benefícios na formação de substâncias húmicas durante o processo, no grau de estabilidade do composto, na redução de volatilização de amônia, dentre outros (Figura 27) (DIAS et al., 2010; GUO et al., 2020; JINDO et al., 2016a; LEE et al., 2020; WANG et al., 2014; YU et a., 2019).

Figura 27 – Esquema das alterações ocorridas na compostagem com adição de *biochar*.



Fonte - Elaborado pelos autores

Nesse sentido, o presente capítulo tem como finalidade apresentar as principais formas de produção de biochar, suas características, e fazer um levantamento dos benefícios que a adição de biocarvão promove na compostagem, no que diz respeito à formação de substâncias húmicas.

7.2 PRINCIPAIS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE BIOCHAR

Biochar, ou também biocarvão, é um produto rico em C derivado da decomposição térmica de uma biomassa. A produção do *biochar* permite a reutilização de materiais que não tenham mais valor econômico e seriam depositados em aterros ou até mesmo de forma inadequada no meio ambiente, como resíduos vegetais e lodo de esgoto. O *biochar* se difere do carvão vegetal pela sua finalidade, por exemplo, na melhoria da fertilidade do solo, recuperação de solos contaminados, armazenamento de C e otimização do processo de compostagem (AMONETTE; JOSEPH, 2009; NOVOTNY et al., 2015; UZOMA et al., 2011; XIAO et al., 2017).

A temperatura da decomposição térmica normalmente varia entre 300 e 1000 °C, em ambiente com baixa concentração de oxigênio, processo denominado pirólise (AMONETTE; JOSEPH, 2009). A pirólise é o processo convencional na produção do biochar, entretanto, existem outros meios que utilizam pressão e também temperatura, que são capazes de promover a transformação da biomassa, como a torrefação, gaseificação e conversão hidrotérmica. Esses processos se diferem pela ausência ou presença de água livre, concentração disponível de O₂, taxa de aquecimento, tempo de residência da matéria prima, presença de gases no ambiente (N₂ ou vapor por exemplo), além das temperaturas e pressões utilizadas (CHAN; XU, 2009; NOVOTNY et al., 2015).

7.2.1 Hidrotérmico

O processo hidrotérmico, que consiste no tratamento térmico (geralmente em temperaturas de 100 °C a 350 °C), sob alta pressão, podendo utilizar a biomassa ainda úmida, gera o produto conhecido como hidrochar (XUE et al., 2012). Nesse processo, como a água é submetida a alta pressão, ela apresenta um comportamento diferente, o elétron compartilhado entre o hidrogênio e o oxigênio tende a circular de maneira mais uniforme, com isso, o oxigênio fica menos eletronegativo. Isso faz com que a molécula passe de um estado polar para não polar. Conforme a temperatura aumenta, a dissociação da água também aumenta drasticamente, favorecendo a hidrólise (ZHANG, 2010). Essa técnica, como pode ser empregada na biomassa úmida, como adubos e algas, evita grande gasto de energia na secagem dos materiais. Outros benefícios são listados por Xue et al. (2012) como maior rendimento, não gera subprodutos químicos perigosos e nem resíduos.

7.2.2 Torrefação

A torrefação também é um tratamento térmico da biomassa a temperaturas de 200 °C a 300 °C, geralmente realizado em atmosfera inerte, por exemplo de gás nitrogênio N₂ (BENAVENTE; FULLANA, 2015; CHEN et al., 2016; NOVOTNY et al., 2015). A degradação térmica não é tão intensa como na pirólise, e consiste na redução da umidade, remoção de compostos orgânicos de baixo peso e despolimerização de cadeias longas de polissacarídeos. Pode ser utilizada como um tratamento preliminar de outros processos, visto que melhora as condições de transporte e armazenamento, pois reduz volume e umidade (NOVOTNY et al., 2015).

7.2.3 Pirólise

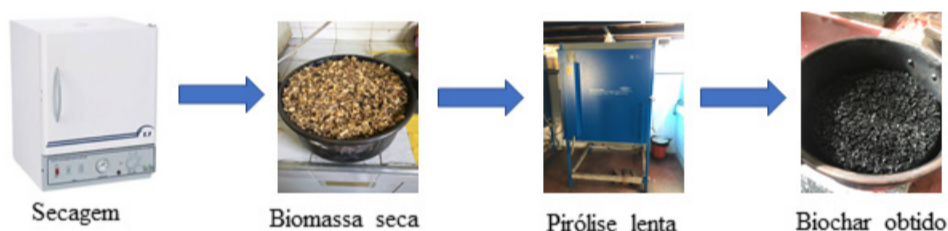
A pirólise é o processo de decomposição térmica da matéria orgânica sob ausência de O₂. Pode ser dividida em três tipos: pirólise lenta, pirólise rápida e flash (instantânea). A pirólise instantânea consiste num tratamento muito rápido, com baixa taxa de permanência da biomassa (questão de segundos), alta temperatura e rápida transformação (SCOTT; PISKORZ, 1982). A temperatura do processo pode variar de 400 a 950 ° C. Quando a biomassa é atingida pela alta temperatura, começa a ocorrer a despolimerização rápida e ocasionar rachaduras. Para que o processo seja mais eficiente, é necessário que a matéria-prima esteja em tamanhos pequenos de partículas, para facilitar a carbonização rápida (CANABARRO et al., 2013).

A pirólise rápida é realizada com tempo relativamente curto (segundos e minutos), a temperaturas elevadas, geralmente acima de 500 °C. Para ter um bom resultado a biomassa necessita de um tratamento prévio, como estar moída (< 2mm) e seca (< 10% de umidade)

(NOVOTNY et al., 2015). A pirólise rápida geralmente é mais utilizada para a produção de bio-óleo, visto que o rendimento de sólidos gerados pelo processo é somente na faixa de 10 a 15 % (CANABARRO et al., 2013; NOVOTNY et al., 2015).

A pirólise lenta é o modo mais usual de carbonização em todo o mundo, principalmente na produção de carvão vegetal. Este método implica na aplicação de temperatura relativamente baixa (300 °C a 600 °C) com alto tempo de permanência, podendo chegar a horas ou dias. É a mais utilizada visto que apresenta rendimento de sólidos na faixa de 20 a 40 %, entretanto isso irá variar de acordo com a biomassa e temperatura utilizadas. Oliveira et al. (2019) obtiveram rendimento de aproximadamente 65 % para *biochar* de lodo de esgoto à 500 °C. Já para biomassas de resíduos vegetais, na mesma temperatura, o rendimento foi em torno de 30 % e 29 %, para maravalha de eucalipto e cavaco de eucalipto, respectivamente. Para uma boa decomposição térmica é necessário que a biomassa esteja totalmente seca. O processo de pirólise geralmente é realizado em um reator ou recipiente de metal e inserido em um forno com saída de gases, conforme esquema da Figura 2. Nesse sentido, para a obtenção de *biochar* com taxas consideráveis de rendimento e características propícias para a sua aplicação em solos a pirólise lenta é a técnica mais aconselhável.

Figura 28 – Esquema de produção de *biochar* através de pirólise lenta.



Fonte - Elaborado pelos autores.

O rendimento e as características específicas de cada *biochar* estão condicionados a alguns fatores como a temperatura de pirólise e a biomassa utilizada, que serão abordados no próximo tópico.

7.3 FATORES QUE INFLUENCIAM AS CARACTERÍSTICAS DOS BIOCHARS

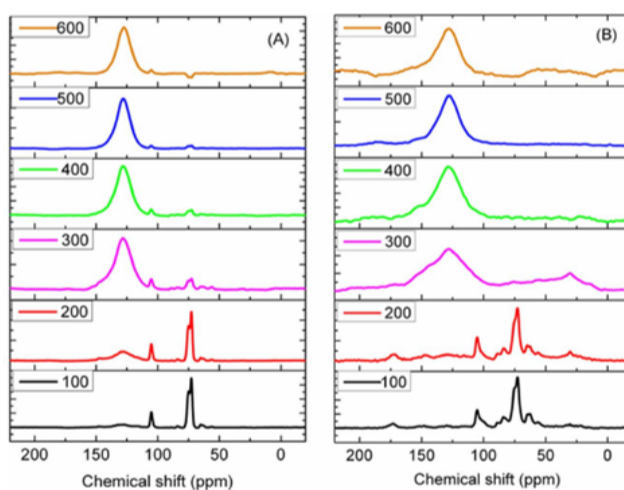
7.3.1 Temperatura de pirólise

Dentre os parâmetros que influenciam nas características dos *biochars*, a temperatura de pirólise ou carbonização é a principal, visto que durante a transformação térmica ocorrem fases diferentes. A primeira fase é referente à desidratação, princípio da degradação lignocelulósica e ação térmica sobre o oxigênio, formando radicais livres. Essa fase ocorre entre 120 e 300 °C. Ao passar os 300 °C, dá-se início a liberação de alcatrão menos reativo que os radicais livres, que podem ser liberados ou ocorrer reação entre eles. A terceira fase consiste no momento em que a

temperatura atinge entre 500 °C e 600 °C. Nesse estágio da pirólise a produtividade é afetada, entretanto, forma-se um material mais reativo, visto que os radicais livres podem penetrar nos poros do *biochar*. Na última fase, acima dos 600 °C, há a liberação de nitrogênio (N), oxigênio (O), em contraste, há maior concentração de carbono (C) (AMONETH; JOSEPH, 2009).

A temperatura de carbonização influencia diretamente na estrutura do *biochar* produzido. Em geral, baixa temperatura e tempo de permanência levam a formação de um material mantendo alto conteúdo de grupos hidroxil e carboxil, uma vez que a degradação incompleta e a drenagem insuficiente do alcatrão preserva parte da estrutura de carboidratos e fenóis. Essas características são desejáveis quando a principal função pretendida do biocarvão é melhorar a capacidade de troca catiônica (CTC) do solo (NOVOTNY et al., 2015). A estrutura do *biochar* é alterada na medida que a temperatura aumenta, aproximando-se à do grafite, onde há uma redução dos grupos funcionais e aumento de cadeias aromáticas, conferindo uma maior resistência à degradação e alta estabilidade química (MAIA et al., 2011). Um estudo realizado por Li et al. (2013), caracterizou *biochars* obtidos da palha de arroz (A) e farelo de arroz (B) nas temperaturas de 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C e 600°C (Figura 29). A análise em ressonância magnética nuclear de carbono 13 (¹³C-RMN) mostrou que nas temperaturas mais amenas (100 e 200 °C) houve o predomínio de carbonos alifáticos O-alkil (HCOH), caracterizado pelo pico na região de 73 ppm. Com o aumento da temperatura, essas estruturas foram gradualmente sendo eliminadas, dando lugar a estruturas aromáticas (128 ppm) predominantemente.

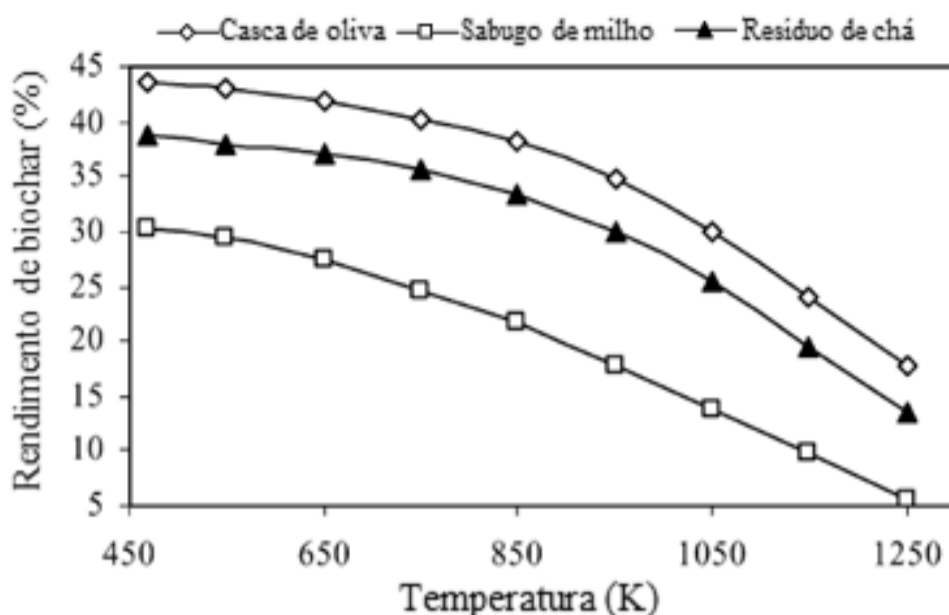
Figura 29 - Ressonância magnética nuclear (RMN) de *biochars* em diversas temperaturas.



Fonte – Li et al. (2013).

Além da estrutura, a temperatura de pirólise afeta as propriedades do produto final, como pH, teor de material volátil e recalcitrância. Além disso, a produtividade é diretamente afetada devido à perda de massa, visto que em temperaturas elevadas há redução no material volátil, o que infere no aumento da proporção de C presente em sua estrutura (BROWNSORT, 2009; ZHAO et al., 2013). Ao comparar a influência da temperatura de pirólise em três biomassas distintas, casca de oliva, sabugo de milho e resíduo de chá, em pirólise lenta entre 950 e 1250 K, Demirbas (2004) evidenciou menor rendimento com o aumento da temperatura para todas as biomassas estudadas (Figura 30).

Figura 30 – Influência da temperatura no rendimento de *biochars*.



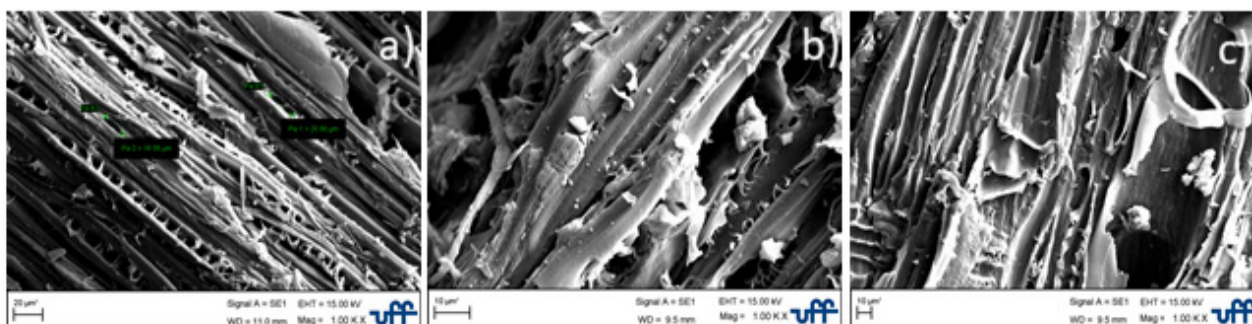
Fonte – Demirbas (2004).

De acordo com Chen et al. (2014), o *biochar* a partir de lodo de esgoto, produzidos a 500, 600, 700, 800 e 900°C apresentaram aumento do pH, do teor de cinzas e perda de produtividade. Os autores relataram que o C é perdido parcialmente como material volátil, entretanto, outra parte permanece como fixo. Além disso, houve redução de N, H e O, que são perdidos como grupos funcionais nos materiais voláteis.

Outro aspecto que sofre grande influência da temperatura é a característica física do *biochar*. Em temperaturas mais baixas o *biochar* ainda carrega maior similaridade da biomassa, entretanto, conforme aumenta a temperatura começam a ocorrer deformações em sua superfície, como alargamento de poros e fissuras.

Na Figura 31 essas alterações estão ilustradas de forma clara através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na temperatura de 300°C é possível evidenciar ainda características da maravalha de eucalipto, como estômatos, hifas fúngicas e vasos preservados. Essas características são importantes, pois servem como habitat para microrganismos. Com aumento da temperatura para 400 e 500°C essas características são reduzidas, além da perda da rugosidade da superfície, ocorrência de fissuras e poros.

Figura 31 – Micrografias de *biochar* de maravalha de eucalipto obtidos em variadas temperaturas de pirólise. a) 300 °C; b) 400 °C; c) 500 °C.



Fonte - Elaborado pelos autores.

7.3.2 Biomassa

A produção do *biochar* pode ocorrer através da transformação de uma variedade de biomassas, sendo os resíduos agrícolas mais frequentemente utilizados, devido ao baixo custo e ao grande valor ambiental agregado. As características da biomassa vegetal escolhida afetam as propriedades do *biochar* produzido. Além disso, a proporção de lignina, celulose e hemicelulose afeta nas transformações que ocorrem durante a pirólise, à medida que a temperatura é elevada. Conforme a biomassa vegetal é carbonizada, a lignina e a celulose são transformadas em material sólido com alto teor de carbono (carvão vegetal) (BROWNSORT, 2009)

De acordo com Kwapinski et al. (2010), a estabilização do C que permanece no *biochar* após a pirólise é determinada pela proporção das moléculas de lignina, celulose e hemicelulose presentes na biomassa. Além disso, essa proporção também infere na evolução da liberação de C volátil no bio-óleo e no gás.

Yang et al. (2007) averiguaram, através de análise termogravimétrica acompanhada de espectroscopia FTIR, a degradação e as principais moléculas liberadas dos componentes da biomassa. Notaram que com o evoluir da temperatura, há a degradação de compostos diferentes. Na faixa de 220 a 315 °C houve a degradação da hemicelulose, na qual ocorreu elevada emissão de dióxido de carbono (CO_2), visto que possuem em sua estrutura grupos carboxilas (COOH). Com o aumento da temperatura a 400 °C ocorreu a quebra de estrutura dos grupos carbonilas e carboxilas (C=O e COOH), também foi evidenciada a liberação de monóxido de carbono (CO). Outras degradações ocorrem no decorrer da pirólise, na extensa faixa dos 150 e 900 °C, é o caso da quebra dos anéis aromáticos, das metoxilas ($-\text{OCH}_3$) e queima da lignina, que culmina na alta liberação de metano e gás hidrogênio (CH_4 e H_2).

Muitas matérias-primas utilizadas para a produção do *biochar* apresentam elevadas concentrações de minerais, transportando essa característica para o produto final, visto que eles se concentram na medida que C e N são liberados. Uma parte dos minerais está incorporada às camadas de cadeias aromáticas e a outra parte encontra-se na estrutura carbonácea. A volatilização nesses nutrientes através da degradação térmica ocorre de maneiras diferentes, uma vez que K e Cl são liberados em temperaturas baixas, todavia, elementos como Zn, Ca, Mg, Mn, Si, P e S, ligados aos compostos orgânicos e inorgânicos, apresentam maior estabilidade, sendo necessárias temperaturas elevadas para os degradarem (AMONETTE; JOSEPH, 2009).

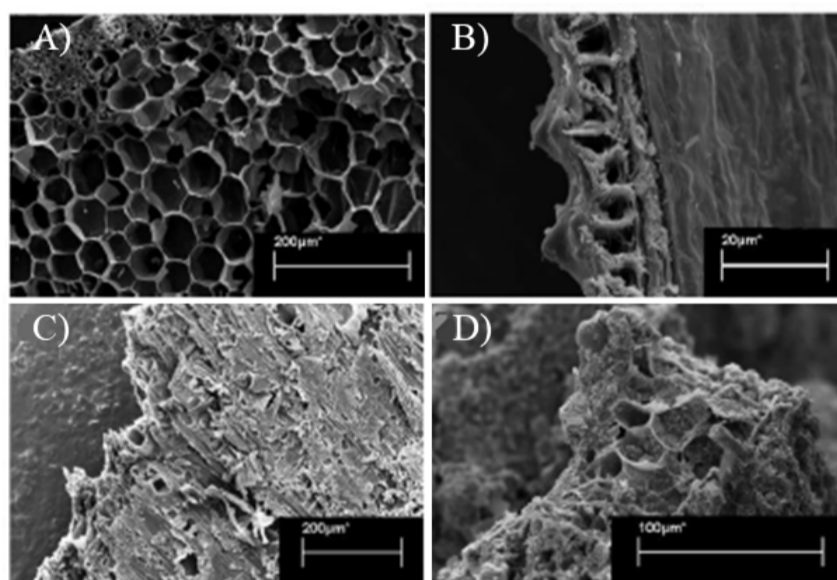
De acordo com Zhao et al. (2013), as propriedades que são mais influenciadas pela matéria prima são: conteúdo de C, C fixo, CTC, concentração de minerais e teor de cinzas. Adicionalmente, Singh et al. (2010) verificaram que as diferentes fontes de biomassa estudadas, esterco, resíduos animais e madeira, influenciaram significativamente

na condutividade elétrica do *biochar*, apresentando destaque aos materiais provenientes de animais. Ainda relataram que o teor de nutrientes, também nos dejetos de animais, foi maior do que no material vegetal, entretanto, houve maior conteúdo de C neste último.

Outras informações importantes foram reportadas por Kloss et al. (2012), que evidenciaram maiores teores de cinza e de nutrientes e menores estabilidades térmicas e áreas superficiais em *biochar* advindo de palha vegetal, quando comparado à utilização de material lenhoso como matéria-prima.

O *biochar* preserva as características de seu precursor, ou seja, da biomassa utilizada, portanto, cada biomassa possui particularidades que podem servir melhor para determinada aplicação. Na Figura 32 (CONZ et al., 2015), através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), fica evidente a preservação das características de cada precursor utilizado na produção de *biochar*. Diferenças significativas são notadas entre os *biochars*, principalmente entre os obtidos através de resíduos vegetais do obtido de esterco de galinha. Os *biochars* de vegetais apresentam-se mais homogêneos, podendo notar as estruturas de fibras, vasos, estômatos e até hifas de fungos micorrízicos. Em contraste, o *biochar* de esterco de galinha é mais heterogêneo, apresentando estrutura amorfa, o que pode ser atribuído a significativa perda de estrutura e propriedades termoplásticas durante a degradação térmica, o que gera uma maior quantidade de cinzas (CONZ et al., 2015; DOWNIE; CROSKY; MUNRUE, 2009).

Figura 32 – Micrografias de *biochars* obtidas através de diferentes biomassas. A) Palha de cana-de-açúcar; B) Palha de arroz; C) Serragem de madeira; D) Esterco de galinha.

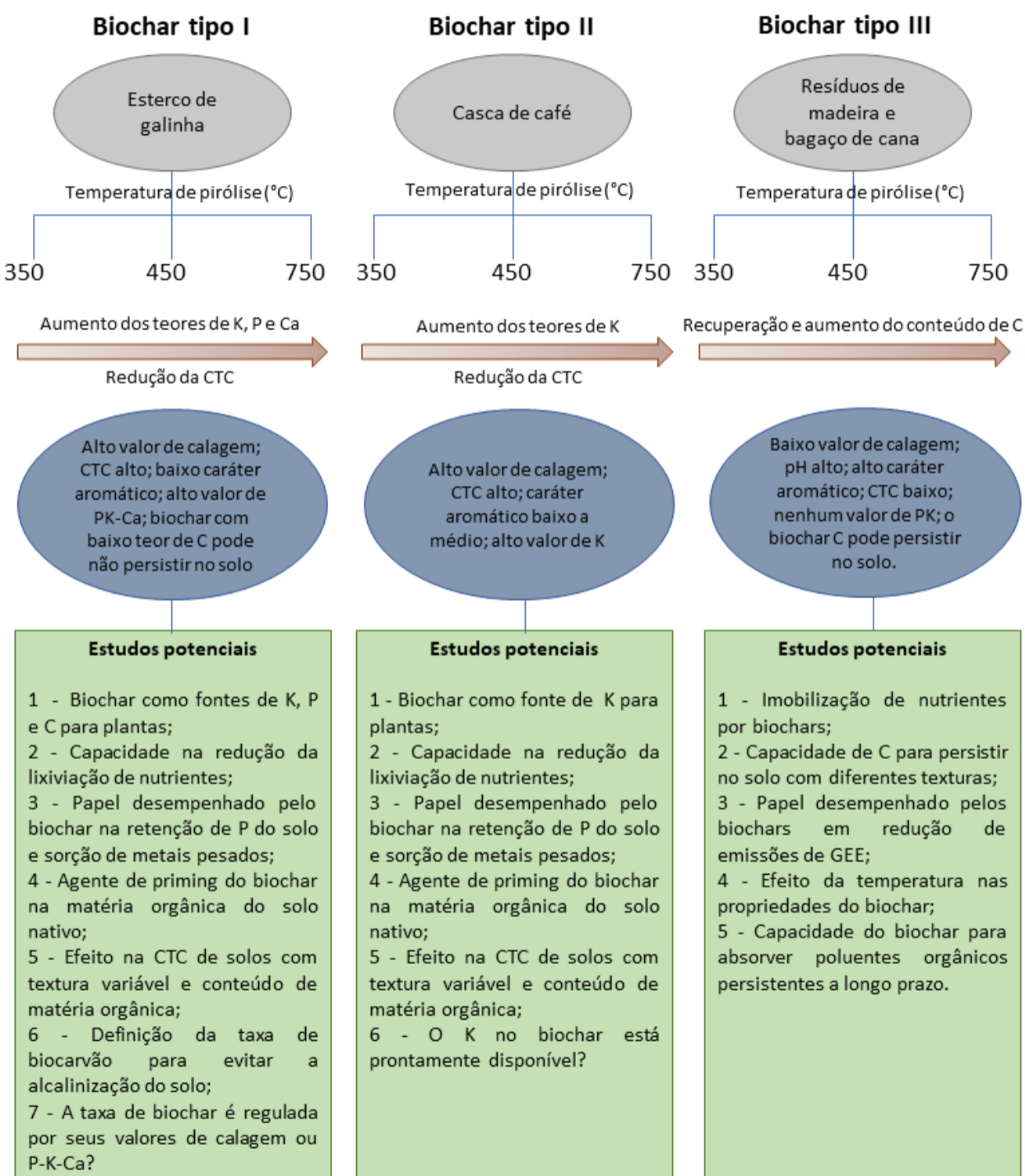


Fonte - Conz et al. (2015).

Domingues et al. (2017) fizeram um estudo das características de diferentes *biochars*, serragem de eucalipto, casca de pinheiro, bagaço de cana, casca de café e esterco de galinha, produzidos nas 350, 450 e 750 °C. A partir das características obtidas, os *biochars* foram divididos em três tipos: Tipo I – Esterco de galinha; Tipo II – casca de café e Tipo III – resíduos de madeira (serragem de eucalipto e casca de pinheiro) e bagaço de cana, como demonstrado na Figura 33.

Os autores listaram as principais características encontradas e suas particularidades, fazendo um link com as principais funções agronômicas que cada tipo exerce. Verificaram, neste caso, o fator que teve maior influência nas propriedades foi a biomassa, sendo a temperatura não muito influente. Concluíram que *biochars* dos tipos I e II podem reduzir de forma significativa a quantidade necessária de aplicação de calcário para a correção da acidez dos solos, aumentar o pH, diminuir os teores de Fe e Mn, melhorar a CTC e os teores de nutrientes.

Figura 33 - Biochars gerados a partir de três tipos de biomassas e suas particularidades.



Fonte - Domingues et al. (2017)

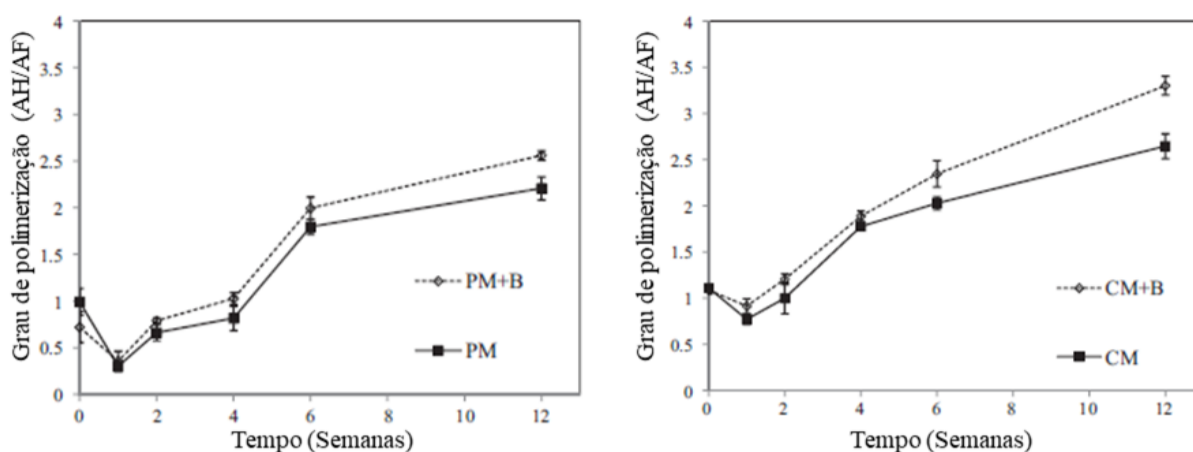
7.4 EFEITOS DA ADIÇÃO DE BIOCHAR NA FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM

Estudos recentes têm demonstrado que a aplicação de *biochar* no processo de compostagem resulta em efeitos benéficos como melhoria na aeração, redução da volatilização de amônia, redução da lixiviação de N, redução de contaminantes, melhora no produto final (DIAS et al., 2010; GODLEWSKA et al., 2017; STEINER et al., 2010; WANG et al., 2013). Além disso, o *biochar* também influencia na formação das substâncias húmicas durante o processo de compostagem, entretanto é um assunto ainda pouco abordado e de extrema importância, visto que consiste na fração mais estável de matéria orgânica e atua em diversos papéis no solo, principalmente na fertilidade (SPACCINI et al., 2002).

Estudos recentes mostraram que a incorporação do *biochar* na compostagem ocasiona melhora no processo de humificação (DIAS et al., 2010; ZHANG et al., 2014). O grau de humificação é um aspecto importante a ser observado durante a compostagem, pois a partir dele é possível verificar o progresso da biodegradação, ou seja, saber o quanto o material está maduro. Essa maturação pode ser relacionada com o grau de polimerização, que irá fornecer as características dos compostos húmicos presentes (SILVA et al., 2009).

Na Figura 34, pode-se observar os resultados encontrados por Jindo et al. (2016a), que avaliou o progresso da humificação, através do grau de polimerização, de dois compostos, esterco de ave (PM) e esterco de vaca (CM) e cada um relacionado com a aplicação de *biochar* de madeira *Quercus serrata*, a 550 °C. No processo de compostagem sem a aplicação do *biochar* (PM e CM) ocorre um aumento do grau de polimerização, onde no estágio inicial são evidentes estruturas de ácidos fúlvicos (AF) em maior quantidade, proporcionando maior labilidade ao material. Com o passar do tempo os AF são incorporados na formação de ácidos húmicos (AH), elevando a quantidade deste no composto e, conseqüentemente, aumentando o grau de polimerização, o que indica maior humificação do composto (LI et al., 2017; SOUZA et al., 2019). Entretanto, o fato importante neste estudo é que com a aplicação do *biochar* esse comportamento ocorre numa escala maior, que pode ser atribuído às características físicas, químicas e estruturais do biochar, que proporcionam maior sorção das substâncias húmicas em sua superfície, ocasionando a formação mais rápida de estruturas aromáticas (WANG et al., 2014).

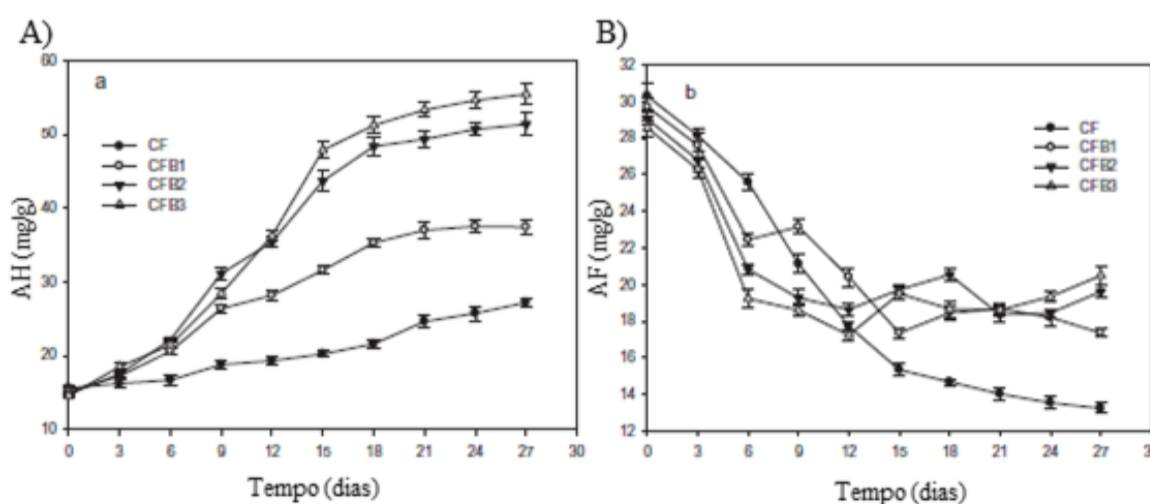
Figura 34 - Grau de polimerização em dois processos de compostagem com e sem adição de *biochar*.



Fonte – Jindo et al. (2016a).

Os AHs possuem estruturas mais complexas e estáveis, deste modo, a maior quantidade dessas substâncias, em relação aos AFs, indicam uma maior estabilidade do composto (SOUZA et al., 2019; YU et al., 2019). Yu et al. (2019) estudaram as transformações ocorridas nas substâncias húmicas durante o processo de co-compostagem de esterco de vaca, substratos de cogumelos e palha de trigo, com adição de *biochar* de casca de arroz em quatro doses, 0%(CF), 5% (CFB1), 10% (CFB2) e 15% (CFB3). Na Figura 35A nota-se facilmente que houve um aumento expressivo da quantidade de AH com o passar do tempo de processo de compostagem, principalmente na fase termofílica. Além disso, o processo que teve a adição de 15% de *biochar* apresentou maior aumento de AH, novamente mostrando que as propriedades químicas e físicas do *biochar* favorecem o processo de humificação, além de inserir estruturas mais recalcitrantes ao composto, gerando um produto mais estável.

Figura 35 - Produção de substâncias húmicas em compostagem com adição de *biochar*. A) ácido húmico; B) ácido fúlvico.

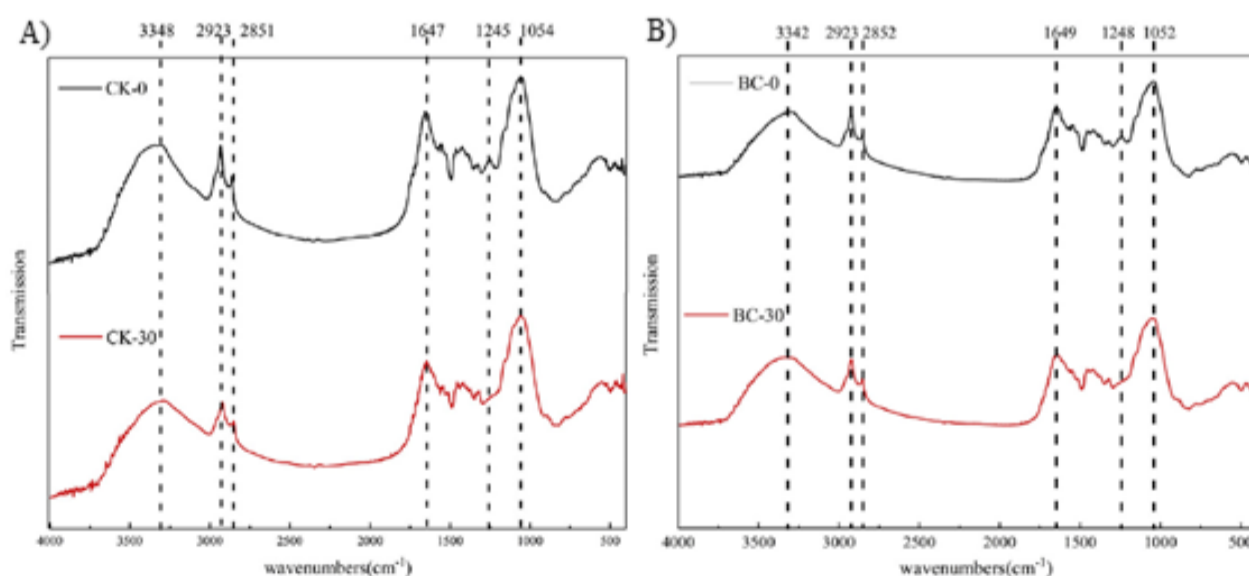


Fonte – Yu et al. (2019).

A evolução estrutural dos grupos funcionais mais lábeis para mais recalcitrantes pode ser verificada através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A Figura 36A mostra a alteração estrutural durante a co-compostagem de esterco suíno e palha de milho (CK) e a Figura 36B com aditivo de biochar de bambu (LI et al., 2020), em 0 e 30 dias. No estágio inicial da compostagem nota-se uma banda nítida na faixa de 2923 e 2851 cm^{-1} , que corresponde à presença de grupos alifáticos. No tempo de 30 dias essas bandas sofreram uma suavização, mostrando que houve a biodegradação de alongamentos simétricos C-H e grupos C-H_2 , o que indica a redução de grupos alifáticos. Ao analisar os espectros obtidos na compostagem com adição de biochar, é possível verificar que essas bandas de grupos alifáticos possuem menos intensidade já no tempo 0. Portanto, a utilização de biochar no processo de compostagem acelera a degradação de grupos alifáticos, ou seja, grupos mais simples e mais lábeis, como os AF.

Dados semelhantes foram encontrados por Wang et al. (2014) mostrando que durante o processo da compostagem as estruturas alifáticas e carboidratos que estavam em alta proporção na fase inicial foram reduzidas até a fase de maturação, sendo elas degradadas por microrganismos. Outro fator semelhante foi o aumento da intensidade das ligações aromáticas $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, quinonas e $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, em maior escala na presença do *biochar*. Essa tendência mostra que o grau de humificação foi acelerado com o *biochar*, proporcionando composto com maior quantidade de AH e mais estável.

Figura 36 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de compostos obtidos com e sem adição de *biochar*. A) co-compostagem de esterco suíno e palha de milho em 0 e 30 dias; B) co-compostagem de esterco suíno e palha de milho com adição de *biochar* em 0 e 30 dias.



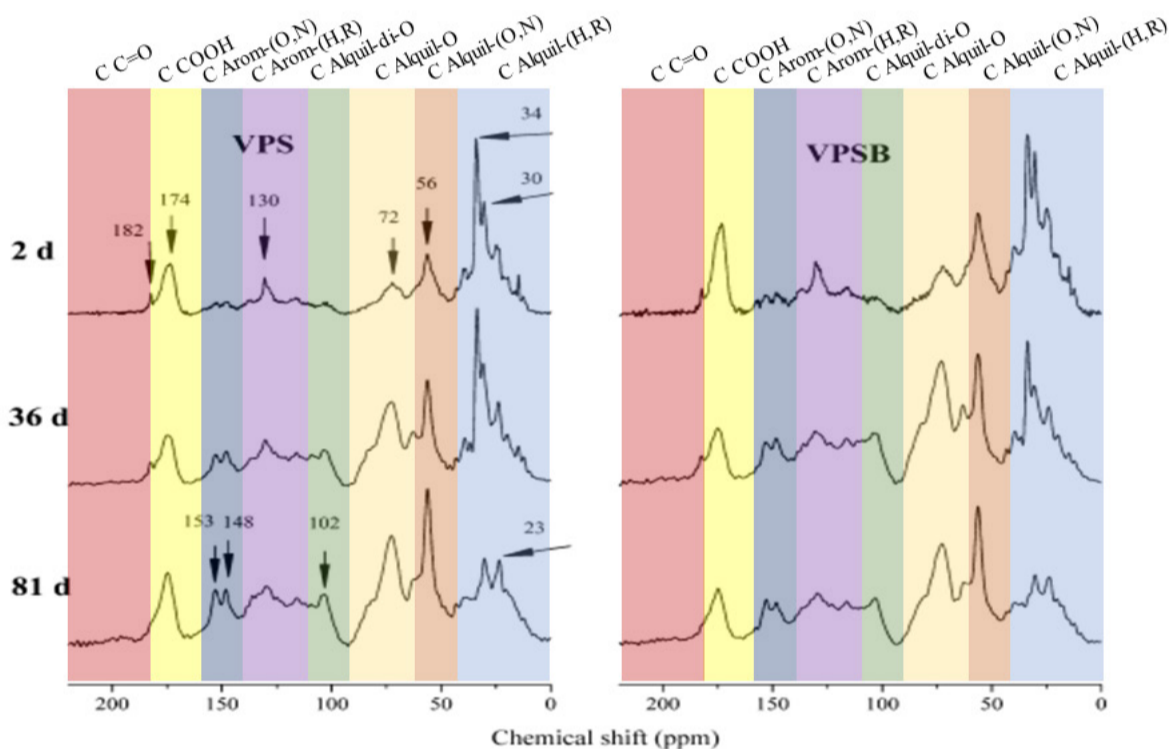
Fonte – LI et al. (2020)

A mudança estrutural das substâncias húmicas, especificamente AH, também pode ser vista através de Ressonância magnética nuclear (^{13}C – RMN). A Figura 37 mostra que na fase inicial da compostagem houve um predomínio de picos região $\text{C}_{\text{alquil}}^{-(\text{H},\text{R})}$ (30 e 34 ppm),

tanto no composto puro quanto no que havia adição de *biochar*. Esses picos, juntamente com o presente na região de ~ 130 ppm ($C_{\text{Arom}}^{-(\text{H,R})}$), evidencia a presença de um domínio hidrofóbico (GARCÍA et al., 201), o qual é mais evidente no tratamento com *biochar*.

Na fase termofílica houve um aumento significativo dos picos na região de 56 e 72 ppm, ($C_{\text{Alquil}}^{-\text{O}}$) e na fase de maturação nota-se aumento nos picos 148 e 153 ppm, que representam estruturas $C_{\text{Arom}}^{-(\text{O,N})}$. O C aromático não substituído ($C_{\text{Arom}}^{-(\text{H,R})}$) desde a fase inicial mostra-se mais evidente no processo com o tratamento de *biochar*, sofrendo uma pequena queda no decorrer da compostagem. Isso mostra que ao inserir *biochar*, estruturas mais aromáticas e de difícil degradação também estão sendo inseridas, reduzindo a mineralização e aumentando a possibilidade da formação dos compostos húmicos.

Figura 37 – Espectros de ressonância magnética (RMN) de ácidos húmicos nos dias 2, 36 e 81 de compostagem para esterco de porco suplementado com biochar (VPSB) e controle (VPS).



Fonte - Wang et al. (2014)

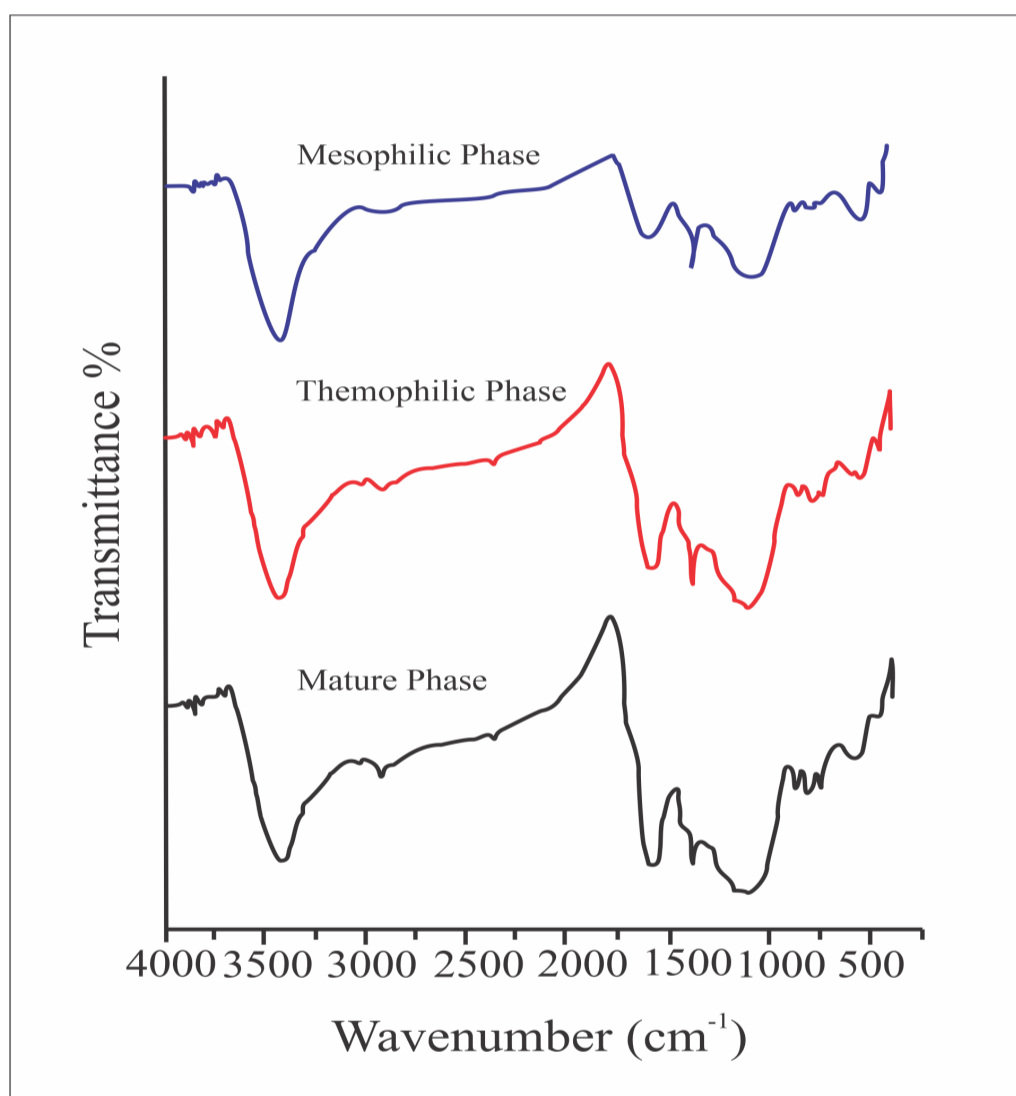
Um aspecto interessante a ser verificado é a transformação que ocorre no *biochar* que é inserido na compostagem, visto que suas características químicas e físicas são essenciais na otimização do processo de decomposição da matéria orgânica.

Outro fato importante é que o *biochar* não é um material inerte, deste modo, também sofre também alterações no decorrer do processo. Na Figura 38 (WANG et al., 2014) a quantificação estrutural por FTIR foi realizada no *biochar* em cada fase da compostagem. No estágio inicial, fase mesofílica, é possível verificar as propriedades que mostram a alta recalcitrância dos *biochars*, evidenciadas pelas bandas intensas de ~ 3342 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} e 1069 cm^{-1} , que são típicas de alongamento O-H, alongamento do anel aromático C=C e alongamentos alifáticos de éter e álcool (C-O) (JINDO et al., 2014; WANG et al., 2014). No

decorrer da compostagem há um aumento de temperatura e, como visto no tópico 7.3.1 deste capítulo, a temperatura é um dos fatores mais influentes nas características do *biochar*.

Quando o processo passa pela fase termofílica e de maturação, os grupos aromáticos foram reduzidos, enquanto deformações alifáticas C-H₃ e ligações carboxílicas COOH e COO⁻ aumentaram (~1377 cm⁻¹ e 1700 cm⁻¹ respectivamente). Essa alteração sugere uma interação do *biochar* com o composto, o que leva a uma maior oxidação da superfície do *biochar*, ocasionando o aumento dos grupos carboxílicos e maior funcionalização.

Figura 38 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do *biochar* nas diferentes fases de compostagem.



Fonte - Wang et al. (2014).

Essa mudança também foi evidenciada por Prost et al. (2012), que concluiu que ao adicionar *biochar* na compostagem, houve uma maior funcionalização da superfície do *biochar* na medida que o processo foi ocorrendo. Essa funcionalização de certo modo pode estar sendo ocasionada pela oxidação da superfície ou por absorção de material húmico.

Adicionalmente, Kramer et al. (2004) explicam que as estruturas carboxilas e condensadas dos AH podem surgir de uma forte influência da acidez da superfície do *biochar*, mostrando que a despolimerização oxidativa do *biochar* pode cooperar para a formação de substâncias húmicas no composto.

7.5 CONCLUSÕES

Dentre as diversas técnicas de produção de *biochar* a pirólise lenta é a mais comumente utilizada e a que apresenta maior rendimento, sendo que a biomassa e a temperatura de pirólise são os principais fatores que influenciam as características dos *biochar*.

O *biochar* em temperaturas mais baixas, até 600 °C, carrega as características do material precursor e apresenta estrutura alifática e funcionalizada. Em temperatura elevada, há transformação estrutural expressiva, levando à predominância de compostos aromáticos, redução da funcionalização e maior recalcitrância.

A adição de *biochar* na compostagem tem apresentado resultados satisfatórios, otimizando o processo de humificação e estabilização. Geralmente, quando o *biochar* é aplicado, a formação de substâncias húmicas, principalmente ácido húmico, é acelerada, aumentando o grau de polimerização, humificação e a estabilização do composto.

Além disso, o *biochar* não é um produto inerte, ele também sofre alterações químicas e estruturais quando adicionado ao processo de compostagem, tendendo a aumentar a presença de grupos carboxílicos e, conseqüentemente, maior funcionalização.

REFERÊNCIAS

ADRIANO, D. C.; PAULSEN, G. M.; MURPHY, L. S. Phosphorus-iron and phosphorus-zinc relationship in corn (*Zea mays* L.) seedlings as affected by mineral nutrition. **Agronomy Journal**, Wisconsin, v. 63, p. 36-39, jan. 1971.

ÅGREN, G. I.; YVONEN, R.; BERGLUND, S. L.; HOBBIIE, S. E. Estimating the critical N:C from litter decomposition data and its relation to soil organic matter stoichiometry. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 67, p. 312-318, dec. 2013.

AGUIAR, N. O.; NOVOTNY, E. H.; OLIVEIRA, A. L.; RUMJANEK, V. M.; OLIVARES, F. L.; CANELLAS, L. P. Prediction of humic acids bioactivity using spectroscopy and multivariate analysis. **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 129, p. 95–102, jun. 2013.

AGUIAR, N. O.; MEDICI, L. O.; OLIVARES, F. L.; DOBBS, L. B.; TORRES-NETTO, A.; SILVA, S. F.; NOVOTNY, E. H.; CANELLAS, L. P. Metabolic profile and antioxidant responses during drought stress recovery in sugarcane treated with humic acids and endophytic diazotrophic bacteria. **Annals of Applied Biology**, Warwickshire, v. 168, p. 203-213, mar. 2016.

AGUIRRE, E.; LEMÉNAGER, D.; BACAICOA, E.; FUENTES, M.; BAIGORRI, R.; ZAMARREÑO, A.M.; GARCÍA-MINA, J.M. The root application of a purified leonardite humic acid modifies the transcriptional regulation of the main physiological root responses to Fe deficiency in Fe-sufficient cucumber plants. **Plant Physiology**. Netherlands, v. 47, p. 215–223, mar. 2009.

ALBRECHT, R.; JOFFRE, R.; PETIT, J. L.; TERROM, G.; PÉRISSOL, C. Calibration of chemical and biological changes in cocomposting of biowastes using near-infrared spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 43, p. 804–811, feb. 2009.

AL-FAIYZ, Y. S. S. CPMAS ¹³C NMR characterization of humic acids from composted agricultural Saudi waste. **Arabian Journal of Chemistry**, Riyadh, v. 10, p. S839–S853, feb. 2017.

ALLEONI, L. R. F.; MELO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do Solo**. Parte II – Aplicações. 1. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 69-129.

ALTIERI, R.; ESPOSITO, A.; NAIR, T. Novel static composting method for bioremediation of olive mill waste. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Oxford, v. 65, p. 786–789, sept. 2011.

ALVAREZ, M. A. B.; GAGNÉ, S.; ANTOUN, H. Effect of compost on rhizosphere microflora of the tomato and on the incidence of plant growth-promoting rhizobacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, United States, v. 61, n. 1, p. 194-199, jan. 1995.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.) **Química e Mineralogia do Solo**: Parte II – Aplicações. 1. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 249-312.

AMERI, A.; TEHRANIFAR, A. Effect of humic acid on nutrient uptake and physiological characteristic *Fragaria ananassa* var: camarosa. **Journal of Biological Environmental Science**, Bangladesh, v. 6, p. 77-79, july. 2013.

AMIR, S.; HAFIDI, M.; LEMEE, L.; MERLINA, G.; GUIRESSE, M.; PINELLI, E.; REVEL, J.-C.; BAILLY, J.-R.; AMBLES, A. Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis–gas chromatography–mass spectrometry. **Process Biochemistry**, Oxford, v. 41, p. 410–422, feb. 2006.

AMIR, S.; JOURAIPHY, A.; MEDDICH, A.; EL GHAROUS, M.; WINTERTON, P.; HAFIDI, M. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 177, p. 524–529, may 2010.

AMONETTE, J. E.; JOSEPH, S. Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: LEHMANN, J., JOSEPH, S. (Orgs). **Biochar for Environmental Management**. London: Earthscan Publications Ltd, 2009. p. 35-52.

ANDRADE, F. V.; MENDONÇA, E. S; SILVA, I. R.; MATEUS, R. F. Dry-matter production and phosphorus accumulation by maize plants in response to the addition of

- organic acids in Oxisols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, United States, v. 38, p. 2733–2745, nov. 2007.
- ANJOS, L. H.; PEREIRA, M. G.; FONTANA, A. Matéria orgânica e pedogênese. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Eds.) **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2. ed. Porto Alegre, RS: Metrópole, 2008. p. 65-86.
- ANTELO, J.; ARCE, F.; AVENA, M. F. IOL, S.; LÓPEZ, R.; MACÍAS, F. Adsorption of soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate. **Geoderma**, Amsterdam, v. 138, p. 12-19, feb. 2007.
- ANTUNES, L. F. S.; SCORIZA, R. N.; FRANÇA, E. M.; SILVA, D. G.; CORREIA, M. E. F.; LEAL, M. A. A.; ROUWS, J. R. C. Desempenho agronômico da alface crespa a partir de mudas produzidas com gongocomposto. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, Viçosa, v.8, n.3, p. 57-65, dez. 2018.
- ASIK, B.; TURAN, M.; ÇELIK, H.; KATKAT, A. Effects of Humic Substances on Plant Growth and Mineral Nutrients Uptake of Wheat (*Triticum durum* cv. Salihli) Under Conditions of Salinity. **Asian Journal of Crop Science**, Pakistan, v. 1, n. 2, p. 87-95, jan. 2009.
- ASLI, S.; NEUMANN, P.M. Rhizosphere humic acid interacts with root cell walls to reduce hydraulic conductivity and plant development. **Plant Soil**, Netherlands, v.336, p. 313-322, nov. 2010.
- AWASTHI, M. K.; PANDEY, A. K.; KHAN, J.; BUNDELA, P. S.; WONG, J. W. C.; SELVAM, A. Evaluation of thermophilic fungal consortium for organic municipal solid waste composting. **Bioresource Technology**, New York, v. 168, p. 214–221, sept. 2014.
- AYDIN, A.; KANT, C.; TURAN, M. Humic acid application alleviate salinity stress of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) plants decreasing membrane leakage. **African Journal of Agricultural Research**, Nigeria, v. 7, p. 1073-1086, fev. 2012.
- BADDI, G. A.; CEGARRA, J.; MERLINA, G.; REVEL, J. C.; HAFIDI, M. Qualitative and quantitative evolution of polyphenolic compounds during composting of an olive-mill waste-wheat straw mixture. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, p. 1119–1123, jun. 2009.

- BAES, A. U., BLOOM, P. R. Fulvic acid ultraviolet–visible spectra: influence of solvent and pH. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 54, p. 1248–1254, sept. 1990.
- BALDOCK J. A.; SKJEMSTAD, J. O. Role of the Soil Matrix and Minerals in Protecting Natural Organic Materials Against Biological Attack. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 697-710, jul. 2000.
- BALDOTTO, L. E. B.; BALDOTTO, M. A.; GIRO, V. B.; CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; BRESSAN-SMITH, R. Desempenho do abacaxizeiro ‘Vitória’ em resposta à aplicação de ácidos húmicos durante a aclimação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa-MG, v. 33, p. 979-990, jul./ago. 2009.
- BALDOTTO, L. E. B.; BALDOTTO, M. A.; SOARES, R. R.; MARTINEZ, H. E. P.; VENEGAS, V. H. A. Adventitious rooting in cuttings of croton and hibiscus in response to indolbutyric acid and humic acid. **Revista Ceres**, Viçosa-MG, v. 59, n. 4, p. 476-483, july/ago. 2012.
- BALDOTTO, M. A.; MUNIZ, R. C.; BALDOTTO, L. E. B.; DOBBSS, L. B. Root growth of *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. treated with humic acids isolated from typical soils of Rio de Janeiro state, Brazil. **Revista Ceres**, Viçosa-MG, v. 58, n. 4, p. 504-511, july/aug. 2011.
- BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Revista Ceres**, Viçosa-MG, v. 61, p. 856-881, nov./dez. 2014.
- BALDOTTO, M.A.; CANELLAS L.P.; CANELA M.C.; REZENDE C.E.; VELLOSO, A.C.X. Propriedades redox e grupos funcionais de ácidos húmicos isolados de solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa-MG, v. 3, p. 1043-1052, maio/jun. 2008.
- BALL, D. W. **Físico Química**. v 1. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- BARJE, F.; EL FELS, L.; EL HAJJOUJI, H.; AMIR, S.; WINTERTON, P.; HAFIDI, M. Molecular behaviour of humic acid-like substances during co-composting of olive mill waste and the organic part of municipal solid waste. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Oxford, v. 74, p. 17–23, oct. 2012.
- BARTON, D. H. R.; SCHNITZER, M. A new experimental approach to the humic acid problem. **Nature**, London, v. 198, p. 217-218, apr. 1963.

BEAUCLAIR, E. G. F.; OTAVIANO, J. A.; MALFATO, C. A. **Condicionador orgânico de solo no incremento da produtividade da cana-de-açúcar**. Ribeirão Preto, SP: Idea News, 2007.

BENAVENTE, V.; FULLANA, A. Torrefaction of olive mill waste. **Biomass and bioenergy**, Oxford, v. 73, p. 186-194, feb. 2015.

BENI, A. A.; ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, Netherlands, v. 17, p. 1-43, 100503, feb. 2020.

BENVINDO-DA-LUZ, A; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**, 5.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

BERBARA, R. L. L.; GARCÍA, A. C. Humic Substances and Plant Defense Metabolism. In: Ahmad, P.; Wani, M.R. (Orgs.). **Physiological Mechanisms and Adaptation Strategies in Plants Under Changing Environment**: Volume 1. New York: springer Science, 2014. p. 297-319.

BERNAL, M. P.; ALBURQUERQUE, J. A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresource Technology**, New York, v. 100, n. 22, p. 5444–5453, nov. 2009.

BHATIA, A.; MADAN, S.; SAHOO, J.; ALI, M.; PATHANIA, R.; KAZMI, A. A. Diversity of bacterial isolates during full scale rotary drum composting. **Waste Management**, Oxford, v. 33, p. 1595–1601, jul. 2013.

BISHOP, P. L.; GODFREY, C. Nitrogen transformation during sewage composting. **Biocycle**, Emmaus, v. 24, p. 34–39, aug. 1983.

BLOOM, P. R.; LEENHER, J. A. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances, In: HAYES, M. H. B. et al. (Orgs.). **Humic substances II**: In search of structure. New York: John Wiley, 1989. p. 409-446.

BONANOMI, G.; ANTIGNANI, V.; CAPODILUPO, M.; SCALA, F. Identifying the characteristics of organic soil amendments that suppress soilborne plant diseases. **Soil Biology and Biochemistry**, United Kingdom, v. 42, p. 136–144, feb. 2010.

BONANOMI, G.; LORITO, M.; VINALE, F.; WOO, S. L. Organic amendments, beneficial microbes, and soil microbiota: toward a unified framework for disease suppression. **Annual Review of Phytopathology**, United States, v. 56, p. 1-20, aug. 2018.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, United States, v. 277, n.1, p. 1–18, oct. 2004.

BRAGUGLIA, C. M.; GALLIPOLI, A.; GIANICO, A.; PAGLIACCIA, P. Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review. **Bioresource Technology**, New York, v. 248, p. 37-56, jan. 2018.

BRAIDA, J. A.; BAYER, C.; ALBUQUERQUE, J. A.; REICHERT, J. M. Matéria orgânica e seu efeito na física do solo. In: FILHO, O. K.; MAFRA, A. L.; GATIBONI, L. C. (Orgs.). *Tópicos em Ciência do Solo*. v. 7. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2011. p. 221-278.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 481, de 03 de outubro de 2017. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, Seção 1, 2017.

BRO, R. PARAFAC: tutorial and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Amsterdam, v. 38, p. 149–171, oct. 1997.

BRO, R. Review on multiway analysis in chemistry – 2000–2005. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, London, v. 36, p. 279–293, jan. 2006.

BROWNSORT, Peter Alexander. **Biomass pyrolysis process: performances parameters and their influence on biochar sistem benefits**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Curso de Pós Graduação em Ciência, Universidade de Edinburgh, Edinburgh, 2009.

BUDZIAK, Cristiane Regina. **Grupos ácidos e capacidade de oxidação de ácidos húmicos como método de avaliação de processos de compostagem**. 2002. (Mestrado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2002. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/29559>. Acesso em: 01 jul. 2020.

BUTLER, T.A., SIKORA, L.J., STEINHILBER, P.M., DOUGLASS, L.W. Compost age and sample storage effects on maturity indicators of biosolids compost. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 30, p. 2141-2148, nov. 2001.

- CÁCERES, R.; MALIŃSKA, K.; MARFÀ, O. Nitrification within composting: A review. **Waste Management**, Oxford, v. 72, p. 119–137, feb. 2018.
- CAI, L.; GAO, D.; CHEN, T. B.; LIU, H. T.; ZHENG, G. D.; YANG, Q. W. Moisture variation associated with water input and evaporation during sewage sludge bio-drying. **Bioresource Technology**, New York, v. 117, p. 13–19, aug. 2012.
- CAMPITELLI, P.; CEPPI, S. Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids. **Geoderma**, Amsterdam, v. 144, p. 325–333, mar. 2008.
- CANABARRO, N.; SOARES, J. F.; ANCHIETA, C. G.; KELLING, C. S.; MAZUTTI, M. A. Thermochemical processes for biofuels production from biomass. **Sustainable Chemical Processes**, New York, v. 1, p. 1-10, nov. 2013.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MORAES, A.; RUMJANEK, V. M. Adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Ciência Rural**, Santa Maria, RS, v. 29, n.1, p. 21-26, mar. 1999.
- CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; OKOROKOVA-FAÇANHA, A. L.; FAÇANHA, A. R. Humic acids isolated from earthworm compost enhance root elongation, lateral root emergence, and plasma membrane H^{+} -ATPase activity in maize roots. **Plant Physiology**, Netherlands, v. 4, p. 1951-1957, dec. 2002.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes: CCTA, UENF, 2005. 309 p.
- CANELLAS, L. P.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A. Modelos estruturais de substâncias húmicas. In: CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. (Orgs.) **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes, RJ: CCTA, UENF, 2005. p. 34-53.
- CANELLAS, L. P.; ZANDONADI, D. B.; MÉDICI, L. O.; PERES, L. E. P.; OLIVARES, F. L.; FAÇANHA, A. R. Bioatividade de substâncias húmicas: ação sobre desenvolvimento e metabolismo das plantas. In: CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. (Eds.). **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes, RJ: CCTA, UENF, 2005. p. 224-243.

CANELLAS, L. P.; MENDONÇA, E. S.; DOBBSS, L. B.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Orgs.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais & subtropicais**. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 45-63.

CANELLAS, L. P.; PICCOLO, A.; DOBBSS, L. B.; SPACCINI, R.; OLIVARES, F. I.; ZANDONADI, D. B.; FAÇANHA, A. R. Chemical composition and bioactivity properties of size-fractions separated from a vermicompost humic acid. **Chemosphere**, Oxford, v. 78, p. 457–466, jan. 2010.

CANELLAS, L. P.; DANTAS, D. J.; AGUIAR, N. O.; PERES, L. E. P.; ZSOGON, A.; OLIVARES, F. L.; DOBBSS, L. B.; FAÇANHA, A. R.; NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Probing the hormonal activity of fractionated molecular humic components in tomato auxin mutants. **Annals of Applied Biology**, Warwickshire, v. 159, p. 202-211, sept. 2011.

CANELLAS, L. P.; DOBBSS, L. B.; OLIVEIRA, A. L.; CHAGAS, J. G.; AGUIAR, N. O.; RUMJANEK, V. M.; NOVOTNY, E. H.; OLIVARES, F. L.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Chemical properties of humic matter as related to induction of plant lateral roots. **European Journal of Soil Science**, United Kingdom, p. 1-10, apr. 2012.

CANELLAS, L. P.; MARTÍNEZ-BALMORI, D.; MÉDICI, L.O.; AGUIAR, N.O.; CAMPOSTRINI, E.; ROSA, R.C. C.; FAÇANHA, A. R.; OLIVARES, F.L. A combination of humic substances and *Herbaspirillum seropedicae* inoculation enhances the growth of maize (*Zea mays* L.). **Plant and Soil**, Netherlands, v. 366, p. 119-132, may. 2013.

CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; AGUIAR, N. O.; JONES, D. L.; NEBBIOSO, A.; MAZZEI, P.; PICCOLO, A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 196, p. 15–27, nov. 2015.

CAO, Y.; CHANG, Z.; WANG, J.; MA, Y.; YANG, H.; FU, G. Potential use of anaerobically digested manure slurry to suppress *Phytophthora* root rot of chilli pepper. **Scientia Horticulturae**, Netherlands, v. 168, p. 124-131, mar. 2014.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, J. **Advanced organic chemistry – structure and mechanisms**. New York: Plenum Press, 1990.

- CARON, V. C.; GRAÇAS, J. P.; CASTRO, P. R. C. **Condicionadores do solo: ácidos húmicos e fúlvicos**. Piracicaba: ESALQ - Divisão de Biblioteca, 2015.
- CAVAZZINI, A.; FELINGER, A.; KACZMARSKI, K.; SZABELSKI, P.; GUIOCHON, G.; Study of the adsorption equilibria of the enantiomers of 1-phenyl-1-propanol on cellulose tribenzoate using microbore column. **Journal of Chromatography A**, Netherlands, v. 953, n. 1-2, p. 55-66, apr. 2002.
- CCQC (California Compost Quality Council). Compost Maturity Index, Technical Report, 2001.
- CECCANTI, B.; ALCANIZ-BALDELLOU, J. M.; GISPERT-NEGRELL, M.; GASSIOT-MATAS, M. Characterization of organic matter from two different soils by pyrolysis-gas chromatography and isoelectric focusing. **Soil Science**, Philadelphia, v. 142, p. 83–90, aug. 1986.
- CECIERJ, 2020. **Química zero: Os primeiros passos no mundo da química**. Disponível em: https://extensao.cecierj.edu.br/material_didatico/qui03/html/aula1_04.htm. Acesso em: 06 jul. 2020.
- CELI, M.; SCHNITZER, M.; NÉGRE, M. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. **Soil Science**, Baltimore, v. 162, n.3, p. 189-197, mar. 1997.
- CELIK, I., GUNAL, H., BUDAK, M., AKPINAR, C. Effects of long-term organic and mineral fertilizers on bulk density and penetration resistance in semi-arid Mediterranean soil conditions. **Geoderma**, Amsterdam, v. 160, n. 2, p. 236–243, dec. 2010.
- CERDA, A.; ARTOLA, A.; FONT, X.; BARRENA, R.; GEA, T.; SÁNCHEZ, A. Composting of food wastes: Status and challenges. **Bioresource Technology**, New York, v. 248A, p. 57-67, jan. 2017.
- CERETTA, Carlos Alberto. **Fracionamento de N orgânico, substâncias húmicas e caracterização de ácidos húmicos de solo em sistemas de cultura sob plantio direto**. 1995. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

CERETTA, C. A.; BAYER, C.; DICK, D. P.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L. A. Métodos espectroscópico. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Orgs.) **Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2.ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 201-227.

CESTONARO, T.; ABREU, P. G.; ABREU, V. M. N.; COLDEBELLA, A.; TOMAZELLI, I. L.; HASSEMER, M. J. Desempenho de diferentes substratos na decomposição de carcaça de frango de corte. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.14, n.12, p. 1318-1322, set. 2010.

CHALLINOR, J. M. A pyrolysis-derivatisation-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 16, p. 323–333, nov. 1989.

CHAN, K. Y.; XU, Z. H. Biochar: Nutrient Properties and Their Enhancement. In: LEHMANN, J., JOSEPH, S. (Orgs). **Biochar for Environmental Management**. London: Earthscan Publications Ltd, 2009. p. 67-81.

CHAN, M.; SELVAM, A.; WONG, J. W. C. Reducing nitrogen loss and salinity during 'struvite' food waste composting by zeolite amendment. **Bioresource Technology**, New York, v. 200, p. 838-844, jan. 2016.

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

CHEN, Y. Nuclear Magnetic Resonance, Infra-Red and Pyrolysis: Application of Spectroscopic Methodologies to Maturity Determination of Composts. **Compost Science & Utilization**, London, v. 11, p. 152-168, jul. 2003.

CHEN, T.; ZHANG, Y.; WANG, H.; LU, W.; ZHOU, Z.; ZHANG, Y.; REN, L. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, New York, v. 164, p. 47-54, jul. 2014.

CHEN, W.; ZHUANG, Y.; LIU, S.; JUANG, T.; TSAI, C. Product characteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres. **Bioresource Technology**, New York, v. 199, p. 367-374, jan. 2016.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, São Paulo, v.31, n.3, fev. 2008.

CHIN, T. -P.; AIKEN, G.; O'LOUGHLIN, E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 28, p. 1853–1858, oct. 1994.

CICKOVÁ, H.; NEWTON, G. L.; LACY, L. C.; KOZÁNEK, M. The use of fly larvae for organic waste treatment. **Waste Management**, Oxford, v. 35, p. 68-80, jan. 2015.

CLAUS, H. Laccases: Structure, Reactions, Distribution. **Micron**, Oxford, v. 35, p. 93-96, jan. 2004.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 481, de 03 de outubro de 2017. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder executivo, Brasília, DF, 4 de outubro de 2017. Disponível em <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=728>>. Acesso em: 20 jul. 2020

CONCEIÇÃO, P. C.; AMADO, T. J. C.; MIELNICZUK, J.; SPAGNOLLO, E. Qualidade do solo em sistemas de manejo avaliada pela dinâmica da matéria orgânica e atributos relacionados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 29, n. 5, p. 777-788, set/out. 2005.

CONICELLI, Bianca Pirilo **Biossorção de chumbo e mercúrio pelas linhagens selvagem e recombinante de *C. metallidurans* em meio aquoso**. 2017. (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Curso de Pós-graduação em Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-15052017-160603/publico/2017ConicelliBiossorcao.pdf>. Acesso em: 20 jun. 2020.

CONTE, P.; AGRETTO, A.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 135, p. 515-522, jun. 2005.

CONZ, R. F.; ABBRUZZINI, T. F.; CERRI, C. E. P. Caracterização morfológica de *biochars* produzidos a partir de diferentes biomassas e temperaturas de pirólise. In: Congresso Brasileiro de Ciência do solo. 35., 2015. Natal. **Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Ciência do Solo...**, 2015. p. 1-5.

- COOK, R. J.; BAKER K. F. The Nature and Practice of Biological Control of Plant Pathogens. **American Phytopathological Society**, St. Paul, Minnesota p. 539, dec. 1983.
- COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Florida: CRC Press, 1999.
- CRAMER, G. R.; URANO, K.; DELROT, S.; PEZZOTTI, M.; SHINOZAKI, K. Effects of abiotic stress on plants: a systems biology perspective. **Plant Biology**, United States, v. 11, n. 1, p. 1-14, nov. 2011.
- CRINI, G.; LICHTFOUSE; E. **Green adsorbents for pollutant removal**. Suíça: Springer, 2018.
- CUNHA-QUEDA, A. C.; RIBEIRO, H. M.; RAMOS, A.; CABRAL, F. Study of biochemical and microbiological parameters during composting of pine and eucalyptus bark. **Bioresource Technology**, New York, v. 98, p. 3213-3220, dec. 2007.
- CURI, N.; LARACH, J. O. I.; KÄMPF, N.; MONIZ, A. C.; FONTES, L. E. P. **Vocabulário em ciência do solo**. Campinas, SP: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993.
- DAI PRÁ, Marcos Antonio. **Desenvolvimento de um sistema de compostagem para o tratamento de dejetos de suínos**. 2006. (Mestrado em Zootecnia) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2006. Disponível em: http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=129448. Acesso em: 01 jul. 2020.
- DAL FERRO, N.; BERTI, A.; FRANCIOSO, O.; FERRARI, E.; MATTHEWS, G. P.; MORARI, F. Investigating the effects of wettability and pore size distribution on aggregate stability: The role of soil organic matter and the humic fraction. **European Journal of Soil Science**, United Kingdom, v. 63, p. 152-164, apr. 2012.
- DAS, K.; KEENER, H. M. Moisture effect on compaction and permeability in composts. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, v. 123, p. 275–281, mar. 1997.
- DE BERTOLDI, M.; VALLINI, G.; PERA, A. The biology of composting: a review. **Waste Management & Research**, Vienna, v. 1, p. 157–176, jun. 1983.
- DELIYANNI, E. A.; PELEKA, E. N.; LAZARIDIS, N. K. Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite. **Separation and Purification Technology**, United States, v. 52, n. 3, p. 478–486, jan. 2007.

DEMIRBAS, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, Amsterdam, v. 74, p. 243-248, nov. 2004.

DENIZ, F., KARABULUT, A. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: studies on phycoremediation system modeling and design. **Ecological Engineering**, Netherlands, v. 106, p. 101–108, sep. 2017.

DEMIRBAS A. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, United Kingdom, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, nov. 2009.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Netherlands, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, oct. 2008.

DHANARANI, S., VISWANATHAN, E., PIRUTHIVIRAJ, P., ARIVALAGAN, P., KALIANNAN, T. Comparative study on the biosorption of aluminum by free and immobilized cells of bacillus safensis KTSMBNL 26 isolated from explosive contaminated soil. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taiwan, v. 69, p. 61–67, dec. 2016.

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**, New York, v. 101, p. 1239-1246, feb. 2010.

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da Matéria Orgânica do Solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e mineralogia do Solo**. Parte II – Aplicações. 1. ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 1-67.

DIGNAC, M. F.; HOUOT, S.; FRANCOU, C.; DERENNE, S. Pyrolytic study of compost and waste organic matter. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 36, p. 1054-1071, jul. 2005.

DIGNAC, M. F.; HOUOT, S.; DERENNE, S. How the polarity of the separation column may influence the characterization of compost organic matter by pyrolysis-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 75, p. 128–139, mar. 2006.

DIXON, G. R.; TILSTON E. L. Soil-borne pathogens and their interactions with the soil environment. In: DIXON, G. R.; TILSTON, E. L. **Soil Microbiology and Sustainable Crop Production**. Netherlands: Springer. p. 197–271, sept. 2010.

DJAJADI; ABBOTT, L. K.; CHRISTOPH HINZ. Synergistic impacts of clay and organic matter on structural and biological properties of a sandy soil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 183–184, p. 19-24, aug. 2012.

DOBBSS, L.; MEDICI, L.; PERES, L.; PINO-NUNES, L.; RUMJANEK, V.; FAÇANHA, A.; CANELLAS, L. Changes in root development of *Arabidopsis* promoted by organic matter from oxisols. **Annals of Applied Biology**, Warwickshire, v. 151, p. 199-211, july. 2007.

DOBBSS, L.B.; CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F.L.; AGUIAR, N.O.; PERS, L.E.P.; AZEVEDO, M.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; FAÇANHA, A.R. 2010. Bioactivity of chemically transformed humic matter from vermicompost on plant root growth. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, United States, v. 58, p. 3681-3688, feb. 2010.

DOMEIZEL, M.; KHALIL, A.; PRUDENT, P. UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost. **Bioresource Technology**, New York, v. 94, p. 177–184, sept. 2004.

DOMINGUES ,R. R.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, C. A.; DE MELO, I. C. N. A.; MELO, L. C. A.; MAGRIOTIS, Z. M.; SÂNCHEZ-MONEDERO, M. A. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **Plos one**, San Francisco, v. 12, n. 5, p. 1-19, may, 2017.

DOWNIE, A.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biochar. In: LEHMANN, J., JOSEPH, S. (Orgs). **Biochar for Environmental Management**. London: Earthscan Publications Ltd, 2009. p. 13-33.

DUBININ, M.M. Porous structure and adsorption properties of active carbon. In: WALKER JR, P. L. (Ed.) **Chemistry and Physics of Carbon**. v. 2. New York: Marcel Dekker, 1966. p. 51-120.

EGGEN, T., VETHE, O. Stability indices for different composts. **Compost Science & Utilization**, London, v. 9, p. 19–26, jul. 2001.

EL-GHAMRY, A. M.; KAMAR, M. A. E.; GHONEEM, K. M. Amino and humic acids promote growth, yield and disease resistance of Faba bean cultivated in clayey soil. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, Australian, v. 3, p. 731-739, jan. 2009.

EL-NAGGAR, A.; LEE, S. S.; RINKLEBE, J.; FAROOQ, M.; SONG, H.; SARMAH, A. K.; ZIMMERMAN, A. R.; AHMAD, M.; SHAHEEN, S. M.; OK, Y. Biochar application to low fertility soils: A review of current status, and future prospects. **Geoderma**, Amsterdam, v. 337, p. 536–554, mar. 2019.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3. ed. Rio de Janeiro, RJ: Centro Nacional de Pesquisa em Solos, 2013.

EPSTEIN, E. **The science of composting**. Lancaster: Technomic Publishing, 1997.

ERBIL, H. Y. **Surface chemistry of solid and liquid interfaces**. Oxford, Malden, MA: Blackwell Pub., 2006.

ERNANI, P. R. **Química e disponibilidade de nutrientes**. Lages, SC: O Autor, 2008.

ERTEL, J. R.; HEDGES, J. I. The lignin component of humic substances: distribution among soil and sedimentary humic, fulvic, and base-insoluble fractions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 48, p. 2065–2074, oct. 1984.

ERTHAL, V. J. T.; FERREIRA, P. A.; PEREIRA, O. G.; MATOS, A. T. Características fisiológicas, nutricionais e rendimento de forrageiras fertigadas com água residuária de bovinocultura. **Revista brasileira engenharia agrícola ambiental**, Campina Grande, v. 14, n. 5, p. 458-466, mai. 2010.

FAÇANHA, A. R.; FAÇANHA, A. L. O.; OLIVARES, F. L.; GURIDI, F.; SANTOS G. A.; VELLOSO, A. C. X.; RUMJANEK, V. M.; BRASIL, F.; SCHRIPSEMA, J.; BRAZ-FILHO, R.; OLIVEIRA, M. A.; CANELLAS, L. P. Bioatividade de ácidos húmicos: efeitos sobre o desenvolvimento radicular e sobre a bomba de prótons da membrana plasmática. **Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37, n. 9, p. 1301-1310, set. 2002.

FALCO, Guilherme Borghi. **Estudo da aplicação da casca de banana como bioissorvente em tratamento de efluentes residuais**. 2014. (Monografia) - Curso de Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. Lorena, 2014. Disponível em: <http://sistemas.eel.usp.br/bibliotecas/monografias/2014/MEQ14053.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2020.

FERMI, E. **Thermodynamics**. New York: Dover Publications, 1956.

- FERNANDES, F. A. N.; PIZZO, S. M.; MORAES JR., D. **Termodinâmica Química**. 1ª edição. Fortaleza: UFC, 2006.
- FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L.; MILORI, D. M.B.P.; SIMÕES, M. L.; MARTINETO, L. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. **Bioresource Technology**, New York, v. 101, p. 1927–1934, mar. 2010.
- FLAIG, W. Introductory review on humic substances aspects of research on their genesis, their physical and chemical properties, and their effect on organisms. In: POVOLEDO, D.; GOLTEMAN, H.L. (Orgs.) **Humic substances: their structure and function in the biosphere proceedings of an international meeting**. Wageningen: Centre for Agricultural Publishing and Documentation, 1975. p. 19-42.
- FLAIG, W. Generation of model chemical precursors. In: FRIMMEL, F.H.; CHRISTMAN, F. (Orgs.) **Humic substances and their role in the environment**. New York: Wiley, 1988. p. 75-92.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, Switzerland, v. 156, n.1, p. 2-10, jan. 2010.
- FUENTES, M.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; GARCÍA-MINA, J. M. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 37, p. 1949–1959, dec. 2006.
- FUKUSHIMA, M.; YAMAMOTO, M.; KOMAI, T.; YAMAMOTO, K. Studies of structural alterations of humic acids from conifer bark residue during composting by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide (TMAH-py-GC/MS). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 86, p. 200-206, sept. 2009.
- FÜLEKY, G.; BENEDEK, S. Composting to recycle biowaste. In: LICHTFOUSE, E. (Orgs.), **Sociology, Organic Farming, Climate Change and Soil Science**. Netherlands: Springer, 2010. p. 319-346.
- FURTADO E SILVA, J. A. M.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GARCÍA, A. C.; PANDOLFO, C. M.; VEIGA, M. Mitigation of Heavy Metal Contamination in Soil via Successive Pig Slurry Application. **Soil and Sediment Contamination**, London, v. 28, p. 1-16, dec. 2017.

GAJALAKSHMI, S.; ABBASI, S. A. Solid waste management by composting: state of the art. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, London, v. 38, p. 311–400, jul. 2008.

GAO, M.; LIANG, F.; YU, A.; LI, B.; YANG, L. Evaluation of stability and maturity during forced-aeration composting of chicken manure and sawdust at different C/N ratios. **Chemosphere**, Oxford, v. 78, p. 614–619, jan. 2010a.

GAO, M. C.; LI, B.; YU, A.; LIANG, F. Y.; YANG, L. J.; SUN, Y. X. The effect of aeration rate on forced-aeration composting of chicken manure and sawdust. **Bioresource Technology**, New York, v. 101, p. 1899-1903, mar. 2010b.

GAMBLE, D. S.; SCHNITZER, M. Trace metals and metal and organic interactions in Natural waters. In: SINGER, P. C. (Orgs.) **Trace Metals and Metal organic interactions in natural waters**. Michigan: Ann Arbor Science, 1973. p. 265-302.

GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T.; COSTA, F.; CECCANTI, B.; MASCIANDARO, G.; CALCINAI, M. Evaluation of the organic matter composition of raw and composted municipal wastes. **Soil Science and Plant Nutrition**, London, v. 39, p. 99–108, jan. 1993.

GARCÍA, A. C.; SANTOS, L. A.; IZQUIERDO, F. G.; SPERANDIO, M. V. L.; CASTRO, R. N.; BERBARA, R. L. L. Vermicompost humic acids as an ecological pathway to protect rice plant against oxidative stress. **Journal of Ecological Engineering**, Poland, v. 47, p. 203 -208, oct. 2012.

GARCÍA, Andrés Calderín. **Frações sólidas humidificadas de vermicomposto: seus efeitos em plantas e capacidade de retenção de metais pesados**. 2013. (Doutorado em Ciência do Solo) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013. Disponível em: [http://www.ia.ufrrj.br/cpacs/arquivos/teses_dissert/373_\(DO-2013\)_Andres_Calderin_Garcia.pdf](http://www.ia.ufrrj.br/cpacs/arquivos/teses_dissert/373_(DO-2013)_Andres_Calderin_Garcia.pdf). Acesso em: 10 jun. 2020.

GARCÍA, A. C.; IZQUIERDO, F. G.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; CASTRO, R. N.; SANTOS, L. A.; SOUZA, L. G. A.; BERBARA, R. L. L. Humified insoluble solid for efficient decontamination of nickel and lead in industrial effluents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, United Kingdom, v. 1, p. 916-924, dec. 2013.

GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H.; BALMORI, D. M.; ALMEIDA, V. S.; GARCÍA, A. C.; IZQUIERDO, F. G.; BERBARA, R. L. L. Effects of Humic Materials on Plant Metabolism and Agricultural Productivity. In: AHMAD, P. (Orgs.) **Emerging Technologies and Management of Crop Stress Tolerance**, v. 1. New York: Elsevier, 2014a. p. 449-466.

GARCÍA, A. C.; SANTOS, L. A.; IZQUIERDO, F. G.; RUMJANEK, V. M.; CASTRO, R. N.; SANTOS, F. S.; SOUZA, L. G. A.; BERBARA, R. L. L. Potentialities of vermicompost humic acids to alleviate water stress in rice plants (*Oryza sativa* L.). **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 136, p. 48-54, jan. 2014b.

GARCÍA, A. C.; SOUZA, L. G. A.; PEREIRA, M. G.; CASTRO, R. N.; GARCÍA-MINA, J. M.; ZONTA, E.; LISBOA, F. J. G.; BERBARA, R. L. L. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants.. **Scientific Reports**, United Kingdom, n. 6, 20798, feb. 2016a.

GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H.; BALMORI, D. M.; ALMEIDA, V. S.; CANELLAS, L. P.; GARCÍA-MINA, J. M.; BERBARA, R. L. L. Structure-function relationship of vermicompost humic fractions for use in agriculture. **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v. 18, p. 1365-1375, aug. 2016b.

GARCÍA, A. C.; GARCÍA-MINA, J. M.; TAVARES, O. C. H.; SANTOS, L. A.; BERBARA, R. L. L. Substâncias húmicas e seus efeitos sobre a nutrição de plantas. In: FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. (Orgs.) **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2018. p. 227-277.

GARCÍA, A. C.; CASTRO, T. A. V. T.; BERBARA, R. L. L.; TAVARES, O. C. H.; ELIAS, S. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; PEREIRA, M. G.; ZONTA E. Revisão Sobre a Relação Estrutura-Função das Substâncias Húmicas e a sua Regulação do Metabolismo Oxidativo em Plantas. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 11, n. 3, p. 754-770, may, 201.

GARCÍA, A. C.; CASTRO, T. A. V. T.; SANTOS, L. A.; TAVARES, O. C. H.; CASTRO, R. N.; BERBARA, R. L. L.; GARCÍA-MINA, J. M. Structure–Property–Function Relationship of Humic Substances in Modulating the Root Growth of Plants: A Review. **Journal of Environmental Quality**, United States. v. 48, p. 1622–1632, nov. 2019b.

GERASIMOWICZ, W. V.; BYLER, D. M.; SUSI, H. Resolution-enhanced FT-IR spectra of soil constituents: Humic Acid. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 4, p. 504-507, apr. 1986.

GHOLAMI, H.; GHANI, A.; FARD, F.; HAZRATI, H. Changes in photosynthetic pigments and uptake of some soil elements by chicory supplied with organic fertilizers. **Acta Ecologica Sinica**, China, v. 39, n. 3, p. 250-256, sept. 2019.

GODLEWSKA, P.; SCHMIDT, H. P.; OK, Y. S.; OLESZCZUK, P. Biochar for composting improvement and contaminants reduction. A review. **Bioresource Technology**, New York, v. 246, p. 193-202, dec. 2017.

GOLDBERG, S. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. In: LOEPPERT, R. H.; SCHWAB, A. P.; GOLDBERG, S. (Eds.) **Chemical Equilibrium and Reaction Models**. Publication 42. Madison, WI: Soil Science Society of America Special Publication, 1995. p. 75-93.

GÓMEZ, R. B., LIMA, F. V., FERRER, A. S. The use of respiration indices in the composting process: a review. **Waste Management & Research**, London, v. 24, n. 1, p. 37-47, feb. 2006.

GONÇALVES JR., A. C. STREY, L.; LINDINO, C. A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E. P. Aplicabilidade da casca de pinus (*Pinus elliottii*) para adsorção de metais pesados tóxicos de soluções aquosas. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, PR, v. 34, n. 1, p. 79-87, jan./mar. 2012.

GONZÁLEZ-VILA, F. J.; ALMENDROS, G.; MADRID, F. Molecular alterations of organic fractions from urban waste in the course of composting and their further transformation in amended soil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 236, p. 215-229, sept. 1999.

GONZÁLEZ-VILA, F. J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A.; AKDI, K.; GÓMIS, M. D.; PÉREZ-BARRERA, F.; VERDEJO, T. Assessing the efficiency of urban waste biocomposting by analytical pyrolysis (Py-GC/MS). **Bioresource Technology**, New York, v. 100, p. 1304-1309, feb. 2009.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: Academic Press Inc., 1982.

GRITTI, F., GOTMAR, G., STANLEY, B. J., GUIOCHON, G. Determination of single component isotherms and affinity energy distribution by chromatography. **Journal of Chromatography A**, Netherlands, v. 998, n. 2, p. 185-203, feb. 2003.

GUO, R.; LI, G.; JIANG, T.; SCHUCHARDT, F.; CHEN, T.; ZHAO, Y.; SHEN, Y. Effect of aeration rate, C/N ratio and moisture content on the stability and maturity of compost. **Bioresource Technology**, New York, v. 112, p. 171-178, mar. 2012.

GUO, X.; HUANG, J.; LU, Y.; SHAN, G.; LI, Q. The influence of flue gas desulphurization gypsum additive on characteristics and evolution of humic substance during cocomposting of dairy manure and sugarcane pressmud. **Bioresource Technology**, New York, v. 219, p. 169–174, nov. 2016.

GUO, X.; LIU, H.; WU, S. Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 662, p. 501–510, apr. 2019.

GUO, X.; LIU, H.; ZHANG, J. Z. The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: A review. **Waste Management**, Oxford, v. 102, p. 884–899, feb. 2020.

HACHICHA, R.; REKIK, O.; HACHICHA, S.; FERCHICHI, M.; WOODWARD, S.; MONCEF, N.; CEGARRA, J.; MECHICHI, T. Co-composting of spent coffee ground with olive mill wastewater sludge and poultry manure and effect of *Trametes versicolor* inoculation on the compost maturity. **Chemosphere**, Oxford, v. 88, p. 677–682, jul. 2012.

HADAR, Y.; PAPADOPOULOU, K. K. Suppressive Composts: Microbial Ecology Links Between Abiotic Environments and Healthy Plants. **Annual Review of Phytopathology**, United States, v. 50, n. 1, p. 133–153, sept. 2012.

HATCHER, P. G.; DRIA, K. J.; KIM, S.; FRAZIER, S. W. Modern analytical studies of humic substances. **Soil Science**, Philadelphia, v. 166, p. 770-794, nov. 2001.

HAUG, R. T. **Compost Engineering Principles e Practice**. Michigan, USA: Ann Arbor Science, 1980.

HAYES, M. H. B.; STACEY, M. S.; WIFT, R. S. Degradation of humic acid in a sodium sulphide solution. **Fuel**, Oxford, v. 51, p. 211–213, jul. 1972.

HE, X. S.; XI, B. D.; LI, X.; PAN, H. W.; AN, D.; BAI, S. G.; LI, D.; CUI, D. Y. Fluorescence excitation–emission matrix spectra coupled with parallel factor and regional integration analysis to characterize organic matter humification. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, p. 2208–2215, nov. 2013.

HELLEUR, R. J.; HAYES, E. R.; JAMIESON, W. D.; CRAIGIE, J. S. Analysis of polysaccharide pyrolysate of red algae by capillary gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 8, p. 333–347, apr. 1985.

HENDERSON, R. K.; BAKER, A.; MURPHY, K. R.; HAMBLY, A.; STUETZ, R. M.; KHAN, S. J. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. **Water Research**, Oxford, v. 43, p. 863-881, jan. 2009.

HERRMANN, R. F.; SHANN, J. R. Enzyme activities as indicators of municipal solid waste compost maturity. **Compost Science & Utilization**, London, v. 1, p. 54–63, dec. 1993.

HLIHOR, R. M.; FIGUEIREDO, H.; TAVARES, T.; GAVRILESCU, M. Biosorption potential of dead and living *Arthrobacter viscosus* biomass in the removal of Cr(VI): batch and column studies. **Process Safety and Environmental Protection**, United Kingdom, v. 108, p. 44–56, may. 2017.

HSU, J.-H.; LO, S.-L. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 104, p. 189-196, feb. 1999.

HUE, N. V., LIU, J. Predicting compost stability. **Compost Science & Utilization**, London, v. 3, p. 8–15, Spring 1995.

HUET, J.; DRUILHE, C.; TRÉMIER, A.; BENOIST, J. C.; DEBENEST, G. The impact of compaction, moisture content, particle size and type of bulking agent on initial physical properties of sludge-bulking agent mixtures before composting. **Bioresource Technology**, New York, v. 114, p. 428–436, jun. 2012.

IANNOTTI, D. A.; PANG, T.; TOTH, B. L.; ELWELL, D. L.; KEENER, H. M.; HOITINK, H. A. J. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. **Compost Science & Utilization**, London, v. 1, p. 52–65, Summer 1993.

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

INBAR, Y., CHEN, Y., HADAR, Y. Solid state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 1695-1701, nov. 1989.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. Compendium of chemical terminology. In: MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. (Orgs.) **Gold Book**. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.

IQBAL, M. K.; NADEEM, A.; SHERAZI, F.; KHAN, R. A. Optimization of process parameters for kitchen waste composting by response surface methodology. **International Journal of Environmental Science and Technology**, Tehran, v. 12, n. 5, p. 1759-1768, may. 2015.

IRVING, H.; WILLIAMS, R. P. J. Order of stability of metal complexes. **Nature**, United Kingdom, v. 162, p. 746–747, nov. 1948.

JAHNEL, M. C.; MELLONI, R.; CARDOSO, E. J. B. N. Maturidade do composto de lixo. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 56, p. 301-304, 1999.

JANNIN, L.; ARKOUN, M.; OURRY, A.; LAÎNÉ, P.; GOUX, D.; GARNICA, M.; FUENTES, M.; FRANCISCO, S. S.; BAIGORRI, R.; CRUZ, F.; HOUDUSSE, F.; GARCIA-MINA, J. M.; YVIN, J. C.; ETIENNE, P. Microarray analysis of humic acid effects on *Brassica napus* growth: Involvement of N, C and S metabolisms. **Plant and Soil**, Netherlands, v. 359, p. 297-319, mar. 2012.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, Netherlands, v. 129–130, p. 46–53, mar. 2012.

JINDO, K.; MARTIM, A.S.; NAVARRO, E.C.; PÉREZ-ALFOCEA, F.; HERNANDEZ, T.; GARCIA, C.; AGUIAR, N.O.; CANELLAS, L.P. Root growth promotion by humic acids from composted and non-composted urban organic wastes. **Plant Soil**, Netherlands, v. 353, p. 209-220, apr. 2012.

JINDO, K.; MATSUMOTO, K.; SAWADA, Y.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; SONOKI, T. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, Gottingen, v. 11, p. 6613-6621, dec. 2014

JINDO, K.; SONOKI, T.; MATSUMOTO, K.; CANELLAS, L.; ROIG, A.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A. Influence of biochar addition on the humic substances of composting manures. **Waste Management**, Oxford, v. 49, p. 545-552, mar. 2016a.

JINDO, K.; SOARES, T.S.; PERES, L.E.P.; AZEVEDO, I.G.; AGUIAR, N.O.; MAZZEI, P.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; OLIVARES, F.L.; CANELLAS, L.P. Phosphorus speciation and high-affinity transporters are influenced by humic substances. **Jornal of Plant Nutrition and Soil Science**, Germany, v.179, p. 206-214, apr. 2016b.

JOSEPH, S. D.; CAMPS-ARBERTAIN, M.; LIN, Y.; MUNROE, P.; CHIA, C. H.; HOOK, J.; ZWIETEN, L. van; KIMBER, S.; COWIE, A.; SINGH, B. P; LEHMANN, J.; FOIDL, N.; EMERNIK, R. J.; AMONETTE, J. E. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 48, p. 501-515, nov. 2010.

JUANG, R-S; WU, F-C; TSENG, R-L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Netherlands, v. 201, n. 1-3, p. 191-199, mar. 2002.

JURADO, M.; LÓPEZ, M. J.; SUÁREZ-ESTRELLA, F.; VARGAS-GARCÍA, M. C.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. A.; MORENO, J. Exploiting composting biodiversity: study of the persistent and biotechnologically relevant microorganisms from lignocellulose-based composting. **Bioresource Technology**, New York, v. 162, p. 283–293, jun. 2014.

JURADO, M. M.; SUÁREZ-ESTRELLA, F.; LÓPEZ, M. J.; VARGAS-GARCÍA, M. C.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. A.; MORENO, J. Enhanced turnover of organic matter fractions by microbial stimulation during lignocellulosic waste composting. **Bioresource Technology**, New York, v. 186, p. 15–24, jun. 2015.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soil and Plants**. Boca Ranton, Florida: CRC Press, 1985.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances – A reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 47, p. 219–238, nov. 1999.

KAMYABA, A.; SAFFARI, V.R.; FARAHMAND, H. Effects of foliar application of humic acid on photosynthetic pigments, visual quality and height of three cool-season turfgrass species. **Acta Horticulturae**, China, v. 1131, p. 41-46. mar. 2016.

KARASYOVA, T.A.; KLOSE, E.O.; MENZEL, R.; STEINBERG, C.E. Natural organic matter differently modulates growth of two closely related coccal green algal species. **Environmental Science and Pollution Research International**, Portugal, v. 14, n. 2, p. 88-93, apr. 2007.

KELLY-VARGAS, K.; CERRO-LOPEZ, M.; REYNA-TELLEZ, S.; BANDALA, E. R.; SÁNCHEZ-SALAS, J. L. Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. **Physics and Chemistry of The Earth**, Parts A/B/C, United Kingdom, v.37–39, p. 26–29, dec. 2012.

KESBA, H. H.; EL-BELTAGI; H. S. Biochemical changes in grape rootstocks resulted from humic acid treatments in relation to nematode infection. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, Índia, v. 2, n. 4, p. 287-293, apr. 2012.

KHALED, H.; FAWY, H.A. Effect of different levels of humic acids on the nutrient content, plant growth, and soil properties under conditions of salinity. **Soil & Water Research**, Czech Republic, v. 6, p. 21-29, jan. 2011.

KHAN, K. S.; MACK, R.; CASTILLO, X.; KAISER, M.; JOERGENSEN, R. G. Microbial biomass, fungal and bacterial residues, and their relationships to the soil organic matter C/N/P/S ratios. **Geoderma**, Amsterdam, v. 271, p. 115 – 123, jun. 2016.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres Ltda, 1985.

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**. Piracicaba, 2004.

KLEINUBING, S. J.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; GUIBAL, E.; SILVA, M. G. C. D. Characterization and evaluation of copper and nickel biosorption on acidic algae *Sargassum filipendula*. **Materials Research**, São Carlos, SP, v. 13, n.4, p. 541-550, out/dec. 2010.

KLOSS, S.; ZEHETNER, F.; DELLANTONIO, A.; HAMID, R; OTTNER, F.; LIEDTKE, V.; SCHWAN-NINGER, M.; GERZABEK, M. H.; SOJA, G. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 41, p. 990-1000, feb. 2012.

KO, H. J.; KIM, K. Y.; KIM, H. T.; KIM, C. N.; UMEDA, M. Evaluation of maturity parameters and heavy metal contents in composts made from animal manure. **Waste Management**, Oxford, v. 28, p. 813–820, 2008.

KONONOVA, M. M. **Soil organic matter**. Oxford: Pergamon Press, 1961.

KONONOVA, M. M. **Soil Organic Matter**. Oxford: Pergamon Press, 1966.

KOOPAL, L.K.; VAN RIEMSDIJK, H. W.; KINNIBURGH, D.G. Humic matter and contaminants. General aspects and modeling metal ion binding. **Pure and Applied Chemistry**, Berlin, v. 73, n. 12, p. 2005–2016, apr. 2001.

KORSHIN, G. V.; LI, C. W.; BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. **Water Research**, Oxford, v. 31, p. 1787–1795, jul. 1997.

KRAMER, R. W.; KUJAWINSKI, E. B.; HATCHER, P. G. Identification of Black Carbon Derived Structures in a Volcanic Ash Soil Humic Acid by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 38, p. 3387-3395, may, 2004.

KULIKOVA, N. A.; ABROSKIN, D. P.; BADUN, G. A.; CHERNYSHEVA, M. G.; KOROBKOV, V. I.; BEER, A. S.; TSVETKOVA, E. A.; SENIK, S. V.; KLEIN, O. I.; PERMINOVA, I. V. Label Distribution in Tissues of Wheat Seedlings Cultivated with Tritium-Labeled Leonardite Humic Acid. **Scientific Reports**, United Kingdom, v. 6, p. 28869, July 2016.

KULIKOWSKA, D. Kinetics of organic matter removal and humification progress during sewage sludge composting. **Waste Management**, Oxford, v. 49, p. 196–203, mar. 2016.

KUMADA, K. **Chemistry of Soil Organic Matter**. Tokyo: Elsevier, 1987.

KUMAR, M.; OU, Y. L.; LIN, J. G. Co-composting of green waste and food waste at low C/N ratio. **Waste Management**, Oxford, v. 30, p. 602–609, apr. 2010.

KWAPINSKI, W.; BYRNE, C. M. P.; KRYACHKO, E.; WOLFRAM, P. P.; ADLEY, C.; LEAHY, J. J.; NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B. Biochar from biomass and waste. **Waste and biomass valorization**, Dordrecht, v. 1, p. 177-189, jun. 2010.

LAVARDA, Fábio Luciano. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. 2010. (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação “stricto sensu” em Engenharia Química. Toledo, PR, 2010. Disponível em: [http://portalpos.unioeste.br/media/File/fabio\(1\).pdf](http://portalpos.unioeste.br/media/File/fabio(1).pdf). Acesso em: 29 mai. 2020.

LAWLOR, D. W.; CORNIC, G. Photosynthetic carbon assimilation and associated metabolism in relation to water deficits in higher plants. **Plant, Cell & Environment**, United Kingdom, v. 25, n. 2, p. 275-294, mar. 2002.

LAZCANO, C.; GÓMEZ-BRANDÓN, M.; DOMÍNGUEZ, J. Comparison of the effectiveness of composting and vermicomposting for the biological stabilization of cattle manure. **Chemosphere**, Oxford, v. 72, p. 1013-1019, jul. 2008.

LEAL, M. A. de A.; GUERRA, J. G. M.; PEIXOTO, R. T. G.; ALMEIDA, D. L de A. Utilização de compostos orgânicos como substratos na produção de mudas de hortaliças. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 25, p. 392-395, set. 2007.

LEAL, M. A. A.; GUERRA, J. M.; ESPINDOLA, J. A. A.; ARAÚJO, E. S. Compostagem de misturas de capim-elefante e torta de mamona com diferentes relações C:N. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 17, n. 11, p. 1195-1200, nov. 2013.

LEE, Y-C.; CHANG, S-P. The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora* filamentous macroalgae. **Bioresource Technology**, Netherlands, v. 102, p. 5297–5304, may 2011.

LEE, M.; HAN, S.; LEE, Y. K.; IKE, I. A.; OK, Y. S.; HUR, J.. Enhancing copper binding property of compost-derived humic substances by biochar amendment: Further insight from two-dimensional correlation spectroscopy. **Journal of Hazardous Materials**: Amsterdam, v. 390, p 121-128, may. 2020.

LEENHEER, J. A. Systematic Approaches to Comprehensive Analyses of Natural Organic Matter. **Annals of Environmental Science**, Boston, v. 3, p. 1-130, apr. 2009.

LEHMANN, J.; KLEBE R, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, United Kingdom, v. 528, p. 60–68, nov. 2015.

LI, H.; ZHANG, T.; TSANG, D. C. W.; LI, G.. Effects of external additives: Biochar, bentonite, phosphate, on co-composting for swine manure and corn straw. **Chemosphere**, Oxford, v. 248, p. 1-10, jun. 2020.

LI, X.; SHEN, Q.; ZHANG, D.; MEI, X.; RAN, W.; XU, Y.; YU, G. Functional Groups Determine Biochar Properties (pH and EC) as Studied by Two-Dimensional ¹³C NMR Correlation Spectroscopy. **Plos One**, San Francisco, v. 8, n. 6, p. 1-7, jun. 2013.

LI, S.; LI, D.; LI, J.; LI, G.; ZHANG, B. Evaluation of humic substances during co-composting of sewage sludge and corn stalk under different aeration rates. **Bioresource Technology**, New York, v. 245, p. 1299–1302, dec. 2017.

LIM, S. L.; LEE, L. H.; WU, T. Y. Sustainability of using composting and vermicomposting technologies for organic solid waste biotransformation: recent overview, greenhouse gases emissions and economic analysis. **Journal of Cleaner Production**, Oxford, v. 111, p. 262–278, jan. 2016.

LOFFREDO, E.; BERLOCO, M.; CASULLI, F.; SENESI, N. In vitro assessment of the inhibition of humic substances on the growth of two strains of *Fusarium oxysporum*. **Biology and Fertility of Soils**, Netherlands, v. 43, n. 6, p. 759-769, jul. 2007.

LOFFREDO, E.; BERLOCO, M.; SENESI, N. The role of humic fractions from soil and compost in controlling the growth in vitro of phytopathogenic and antagonistic soil-borne fungi. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, United States, v. 69, n. 3, p. 350-357, jan. 2008.

LOFFREDO, E.; SENESI, N. In vitro and in vivo assessment of the potential of compost and its humic acid fraction to protect ornamental plants from soil-borne pathogenic fungi. **Scientia Horticulturae**, Netherlands, v. 122, n. 3, p. 432-439, oct. 2009.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. A.; SUÁREZ-ESTRELLA, F.; VARGAS-GARCÍA, M. C.; LÓPEZ, M. J.; JURADO, M. M.; MORENO, J. Dynamics of bacterial microbiota during lignocellulosic waste composting: studies upon its structure, functionality and biodiversity. **Bioresource Technology**, New York, v. 175, p. 406–416, jan. 2015.

LU, K.; CHAI, K.; LIANG, Q.; XU, Z.; LI, G.; JI, H. Biosorption and selective separation of acetophenone and 1-phenylethanol with polysaccharide-based polymers. **International Journal of Chemical Engineering**, Egypt, v. 317, p. 862–872, jun. 2017.

LV, B.; XING, M.; ZHAO, C.; YANG, J.; XIANG, L. Towards understanding the stabilization process in vermicomposting using PARAFAC analysis of fluorescence spectra. **Chemosphere**, Oxford, v. 117, p. 216–222, dec. 2014.

MA, X.; CUI, W.; YANG, L.; YANG, Y.; CHEN, H.; WANG, K. Efficient biosorption of lead (II) and cadmium (II) ions from aqueous solutions by functionalized cell with intracellular CaCO_3 mineral scaffolds. **Bioresource Technology**, Netherlands, v. 185, p. 70–78, jun. 2015.

MACCARTHY, P.; CLAPP, C. E.; MALCOM, R. L.; BLOOM, P. R. An Introduction to Soil Humic Substances. In: MACCARTHY, P. et al. (Orgs.). **Humic substances in soil and crop science: Selected Readings**. Madison: ASA/SSSA, 1990. p. 1-12.

MAEDA, K.; HANAJIMA, D.; MORIOKA, R.; OSADA, T. Characterization and spatial distribution of bacterial communities within passively aerated cattle manure composting piles. **Bioresource Technology**, New York, v. 101, p. 9631–9637, dec. 2010.

MAGUIRRE, M.; SLAVECK, J.; VIMPANY, I.; HIGGINSON, F. R.; PICKERING, W. F. Influence of pH on copper and zinc uptake by soil clays. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 19, p. 217-229, 1981.

MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. H. Advances in biochar research in Brazil. **Dynamic soil, Dynamic plant**, Middlesex, v. 5, p. 53-58, sep. 2011.

MAIA, C. M. B. F.; FUKAMACHI, C. R. B.; PICCOLO, S.; MANGRICH, A. S. EPR and DRIFT spectroscopic characterization of humic fractions during composting of sawdust and paper mill sludge. **Brazilian Journal of Forestry Research**, Colombo, v. 32, p. 117-122, jun. 2012.

MAILLARD, L. C. A synthesis of humic matter by effect of amine acids on sugar reducing agents. **Annales de Chimie**, Paris, v. 5, p. 258-316, 1916.

MANICI, L. M.; CAPUTO, F.; BABINI, V. Effect of green manure on *Pythium* spp. population and microbial communities in intensive cropping systems. **Plant and Soil**, Netherlands, v. 263, n. 1, p. 133-142, jun. 2004.

MANNA, S.; SINGH, N.; PURAKAYASTHA, T.J.; BERNIS, A. E. Effect of deashing on physico-chemical properties of wheat and rice straw biochars and potential sorption of pyrazosulfuron-ethyl. **Arabian Journal of Chemistry**, Riyadh, v. 13, p. 1247–1258, jan. 2020.

MANU, M. K.; KUMAR, R.; GARG, A. Performance assessment of improved composting system for food waste with varying aeration and use of microbial inoculum. **Bioresource Technology**, New York, v. 234, p. 167–177, jun. 2017.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento. Instrução Normativa nº 27, de 05 de junho de 2006. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder executivo, Brasília, DF, 09 de junho de 2006. Disponível em: < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2020.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 25, de 23 de julho de 2009. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder executivo, Brasília, DF, 23 de julho de 2009. Disponível em < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-25-de-23-7-2009-fertilizantes-organicos.pdf/view>>. Acesso em: 20 jul. 2020.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento. Instrução Normativa nº 7, de 12 de abril de 2016. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder executivo, Brasília, DF, 2 de maio de 2016. Disponível em < http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/21513067/do1-2016-05-02-instrucao-normativa-n-7-de-12-de-abril-de-2016--21512974>. Acesso em: 20 jul. 2020.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento. Instrução Normativa nº 61, de 08 de julho de 2020. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder executivo, Brasília, DF, 17 de julho de 2020. Disponível em < <http://www.in.gov.br/web/dou/-/instrucao-normativa-n-61-de-8-de-julho-de-2020-266802148>>. Acesso em: 20 jul. 2020.

MAQBOOL, M.; REHMAN, N. Resource Management through Rapid Compositing Technique: A Review. **Research Journal of Agricultural Sciences**, Timisoara, v. 6, p. 709–715, jan. 2015.

MARTIN, C. C. G. Enhancing soil suppressiveness using compost and compost tea. In: MEGHVANSI, M. K.; VARMA, A. (Eds.). **Organic Amendments and Soil Suppressiveness in Plant Disease Management**. Netherlands: Springer, 2015. p. 25-49.

MARTINS, J. D. L.; ALVES, M. S. Substâncias húmicas da matéria orgânica e adsorção de fósforo em solos tropicais. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.4, n. especial, p. 232-245, 2015.

MASOUMI, F.; KHADIVINIA, E.; ALIDOUST, L.; MANSOURINEJAD, Z.; SHAHRYARI, S.; SAFAEI, M.; MOUSAVI, A.; SALMANIAN, A.-H.; ZAHIRI, H.S.; VALI, H. Nickel and lead biosorption by *Curtobacterium* sp. FM01, an indigenous bacterium isolated from farmland soils of northeast Iran. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, United Kingdom, v. 4, n. 1, p. 950–957, mar. 2016.

McBRIDE, M. B. Transition metal bonding in humic acid: An ESR study. **Soil Science**, Baltimore, v. 126, p. 200-209, oct. 1978.

- McKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Florida: CRC Press, 1996.
- MEHTA, C. M.; PALNI, U.; FRANKE-WHITTLE, I. H.; SHARMA, A. K. Compost: its role, mechanism and impact on reducing soil-borne plant diseases. **Waste management**, United Kingdom, v. 34, n. 3, p. 607-622, mar. 2014.
- MELO, D. de Q.; LIMA, A. C. A. de; BARROS, A. L. de; VIDAL, C. B.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. do. Equilíbrio de adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. (Eds.) **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 23-50.
- MENG, F.; YUAN, G.; WEI, J.; BI, D.; SIK OK, Y.; WANG, H. Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 181, p. 461-467, aug. 2017.
- MENG, F.; XIANG, D.; ZHU, J.; LI, Y.; MAO, C. Molecular mechanisms of root development in rice. **Rice**, United Kingdom, v. 12, p. 1-10, jan. 2019.
- MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. (Ed.) **Fundamentos de química do solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2010. p. 108-148.
- MIKKI, V.; SENESI, N.; HÄMRINEN, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. **Chemosphere**, Oxford, v.34, p. 1639-1651, dec. 1997.
- MILLER, F. C. Composting as a process based on the control of ecologically selective factors. In: METTING JR., F. B. (Orgs.) **Soil Microbial Ecology, Applications in Agricultural and Environmental Management**. New York: CRC Press, 1992. p. 515-544.
- MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Philadelphia, v. 167, p. 739-749, nov. 2002.
- MOLISZEWSKA, E.; PISAREK, I. Influence of humic substances on the growth of two phytopathogenic soil fungi. **Environment International**, United Kingdom, v. 22, n. 5, p. 579-584, apr.1996.

MORA, V.; BACAICOA, E.; BAIGORRI, R.; ZAMARRENO, A.M.; GARCÍA-MINA, J.M.N.O. NO and IAA Key Regulators in the Shoot Growth Promoting Action of Humic Acid in *Cucumis sativus* L. **Journal of Plant Growth Regulation**, Germany, v. 33, p. 430–439, june, 2014.

MORA, V.; BACAICOA, E.; ZAMARREÑO, AM.; AGUIRRE, E.; GARNICA, M.; FUENTES, M.; GARCÍA-MINA, JM. Action of humic acid on promotion of cucumber shoot growth involves nitrate-related changes associated with the root-to-shoot distribution of cytokinins, polyamines and mineral nutrients. **Journal of Plant Physiology**, Netherlands, v. 167, p. 633-642, feb. 2010.

MORA, V.; BAIGORRI, R.; BACAICOA, E.; ZAMARREÑO, AM.; GARCÍA-MINA, JM. The humic acid-induced changes in the root concentration of nitric oxide, IAA and ethylene do not explain the changes in root architecture caused by humic acid in cucumber. **Environmental and Experimental Botany**, Netherlands, v.76, p. 24-32, feb. 2012.

MORAL, R.; PAREDES, C.; BUSTAMANTE, M. A.; MARHUENDA-EGEA, F.; BERNAL, M. P. Utilisation of manure composts by high-value crops: Safety and environmental challenges. **Bioresource Technology**, New York, v. 100, 5454-5460, nov. 2009.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Bioquímica do Solo**. Lavras: Editora UFLA, 2006.

MUDHOO A., GARG V. K., WANG, S. Removal of heavy metals by biosorption. **Environmental Chemistry Letters**, Germany, v. 10, n.2, p. 109–117, jun. 2012.

MUSCOLO, A.; SIDARI, M.; FRANCIOSO, O.; TUGNOLI, V.; NARDI, S. The auxin-like activity of humic substances is related to membrane interactions in carrot cell cultures. **Journal of Chemical Ecology**, United States, v. 33, n° 1, p. 115-129, 2007.

MUSCOLO, A.; SIDARI, M.; NARDI, S. Humic substance: Relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings. **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 129, p. 57-63, june, 2013.

NANNIPIERI, P.; GREGO, S.; DELL'AGNOLA, G.; NARDI, S. Própria biochimiche e fisiologiche della sostanza organica. In: NANNIPIERI, P. (Ed.). **Ciclo della sostanza organica nel suolo: aspetti agronomici, chimici, ecologici, ecologici & selvicolturali**. Itália. Bologna: Patron, 1993. p. 67-78.

NARDI, S.; CARLETTI, P.; PIZZEGHELLO, D.; MUSCOLO, A. Biological activities of humic substances. In: SENESI, N.; XING, B.; HUANG, P.M. (Eds) **Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems**. New Jersey: Wiley, 2009. p. 305–339.

NARDI, S.; MUSCOLO, A.; VACCARO, S.; BAIANO, S.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Relationship between molecular characteristics of soil humic fractions and glycolytic pathway and krebs cycle in maize seedlings. **Soil Biology and Biochemistry**, United Kingdom, v. 39, p. 3138–3146, aug. 2007.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Advances in humeomics: enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid. **Analytica Chimica Acta**, Netherlands, v. 720, p. 77-90, mar. 2012.

NEKLYUDOV, A. D.; FEDOTOV, G. N.; IVANKIN, A. N. Intensification of composting processes by aerobic microorganisms: A review. **Applied Biochemistry and Microbiology**, New York, v. 44, n. 1, p. 6-18, jan. 2008.

NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J.M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 56, p. 135-140, jan. 1992.

NOBLE, R.; COVENTRY, E. Suppression of soil-borne plant diseases with composts: A review. **Biocontrol Science and Technology**, United Kingdom, v. 15, n. 1, p. 3-20 feb. 2005.

NOROOZI, B.; SORIAL, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: a review. **Journal of Environmental Sciences**, Netherlands, v. 25, n. 3, p. 419-429, mar. 2013.

NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. F.; CARVALHO, M. T. M.; MADARI, B. E. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use – A critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 39, p. 321-344, apr. 2015.

OJWANG, L.M.; COOK, R.L. Environmental conditions that influence the ability of humic acids to induce permeability in model biomembranes. **Environment Science & Technology**, v. 47, p. 8280-8287, june. 2013.

OLAETXEA, M.; HITTA, D.; CALDERÍN, A. G.; FUENTES, M.; BAIGORRI, R.; MORA, V.; GARNICA, M.; URRUTIA, O.; ERRO, J.; ZAMARRENO, A. M.; BERBARA, R. L. L.; GARCIA-MINA, J. M. Hypothetical framework integrating the main mechanisms involved in the promoting action of rhizospheric humic substances on plant root-and shoot-growth. **Applied Soil Ecology**, Netherlands, v. 123, p. 521-537, feb. 2018.

OLIVEIRA, D. F.; SILVA, L. S.; SANTOS JUNIOR, A. J.; ANDRADE, A. M.; ZONTA, E.; GARCÍA, A. C. Caracterização química de biochars produzidos a partir de diferentes biomassas. In: Simpósio ABC, 4., 2019. Seropédica. **Anais...**, 2019, p. 1-6.

ONWOSI, C. O.; IGBOKWE, V. C.; ODIMBA, J. N.; EKE, I. E.; NWANKWOALA, M. O.; IROH, I. N.; EZEUGU, N. I. Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects. **Journal of Environmental Management**, United States, v. 190, p. 140–157, apr. 2017.

ORRICO, A. C. A.; CENTURION, S. R.; FARIAS, R. M.; ORRICO JUNIOR, M. A. P.; GARCIA, R. G. Effect of different substrates on composting of poultry litter. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v.41, n.7, p. 1764-1768, jul. 2012.

ORRICO JUNIOR, M. A. P.; ORRICO, A. C. A.; LUCAS JUNIOR, J.; SAMPAIO, A. A. M.; FERNANDES, A. R. M.; OLIVEIRA, E. A. Compostagem dos dejetos da bovinocultura de corte: influência do período, do genótipo e da dieta. **Revista Brasileira de Zootecnia**, Viçosa, v.41, n.5, p. 1301-1307, jul. 2012.

OSTROWSKA, A.; POREBSKA, G. Assessment of the C/N ratio as an indicator of the decomposability of organic matter in forest soils. **Ecological Indicators**, Amsterdam, v. 49, p. 104 – 109, feb. 2015.

OUAQOUDI, F. Z. E.; FELS, L. E.; LEMÉE, L.; AMBLÈS, A. HAFIDI, M. Evaluation of lignocelullose compost stability and maturity using spectroscopic (FTIR) and thermal (TGA/TDA) analysis. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 75, p. 217–222, feb. 2015.

PAIVA, E. C. R.; MATOS, A. T.; AZEVEDO, M. A.; BARROS, R. T. P.; COSTA, T. D. R. Avaliação da compostagem de carcaças de frango pelos métodos da composteira e de leiras estáticas aeradas. **Engenharia Agrícola**, Jaboticabal, v.32, n.5, p. 961-970, set. 2012.

PAKSOY, M.; TÜRKMEN, Ö.; DURSUN, A. Effects of potassium and humic acid on emergence, growth and nutrient contents of okra (*Abelmoschus esculentus* L.) seedling under

- saline soil conditions. **African Journal of Biotechnology**, Nigeria, v. 9, n. 33, p. 5343-5346, aug. 2010.
- PARMAR, P.; KUMARI, N.; SHARMA, V. Structural and functional alterations in photosynthetic apparatus of plants under cadmium stress. **Botanical Studies**, New York, v. 54, p. 45-51, oct. 2013.
- PASCUAL, J. A.; GARCIA, C.; HERNANDEZ, T.; LERMA, S.; LYNCH, J. M. Effectiveness of municipal waste compost and its humic fraction in suppressing *Pythium ultimum*. **Microbial Ecology**, Germany, v. 44, n. 1, p. 59-68, july, 2002.
- PATHMA, J.; SAKTHIVEL, N. Microbial diversity of vermicompost bacteria that exhibit useful agricultural traits and waste management potential. **Springer Plus**, Germany, v. 1, n. 1, p. 26, oct. 2012.
- PÉDROT, M.; DIA, A.; DAVRANCHE, M. Dynamic structure of humic substances: Rare earth elements as a fingerprint. **Journal of Colloid and Interface Science**, San Diego, v. 345, p. 206–213, may 2010.
- PEREIRA, Bruno Laécio da Silva. Índice S como indicador de qualidade física em classe de solo. 2012. (Mestrado em Agronomia/ Solos e Nutrição de Plantas) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2012a. Disponível em: http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/8945/1/2012_dis_blsperreira.pdf. Acesso em: 19 mai. 2020.
- PEREIRA, Rúbner Gonçalves. **Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite**. 2012. (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, BA, 2012b. Disponível em: <http://www2.uesb.br/ppg/ppgecal/wp-content/uploads/2017/04/RUBNER-GON%C3%87ALVES.pdf>. Acesso em: 21 mai. 2020.
- PEREIRA, C. M. S.; ANTUNES, L. F. de; SOARES, M. da S.; AQUINO, A. M. de; LEAL, M. A. de A. Eficiência das larvas de besouro coprófago na compostagem do esterco de coelho. **Cultura Agrônômica**, Ilha Solteira, v.28, n.3, p. 354-366, oct. 2019.
- PEREIRA NETO, J. T. Tratamento, reciclagem e impacto ambiental de dejetos agrícolas. In: **Conferência sobre Agricultura e Meio Ambiente**. Viçosa: Anais... UFV-NEPEMA, 1994. p. 61-74.

- PEREIRA NETO, J. T. **Manual de Compostagem**. Belo Horizonte: UNICEF, 1996. p. 56.
- PÉREZ, N. G.; SAVICH, V. A energia e as substâncias húmicas. In: CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. (Orgs.) **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, RJ: CCTA, UENF, 2005. p. 81-125.
- PETROV, V.; HILLE, J.; MUELLER-ROEBER, B.; GECHEV, T. S. ROS-mediated abiotic stress-induced programmed cell death in plants. **Frontiers in Plant Science**, Switzerland, v. 6, p. 1-16, feb. 2015.
- PEURAVUORI, J., PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 337, p. 133–149, jan. 1997.
- PICCOLO, A. **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, Philadelphia, v. 166, p. 810-832, nov. 2001.
- PICCOLO, A. The Supramolecular Structure of Humic Substances: A Novel Understanding of Humus Chemistry and Implications in Soil Science. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 75, p. 57-134, jan. 2002.
- PINO, Gabriela Alejandra Huaman. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Universidade Pontifícia do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=7596@1>. Acesso em: 29 jun. 2020.
- PIRES, Ana Christina Duarte. **Interação dos metais Zn^{+2} e Pb^{+2} com os constituintes orgânicos e minerais de solos de Curitiba, PR**. 2004. (Mestrado em Ciência do Solo) – Curso de Pós-graduação em Agronomia, Ciência do Solo, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2004. Disponível em: http://www.pgcisolo.agrarias.ufpr.br/dissertacao/2004_08_30_pires.pdf. Acesso em: 01 jul. 2020.
- PIZZEGHELLO, D.; FRANCIOSO, O; ERTANI, A.; MUSCOLO, A.; NARDI, S. Isopentenyladenosine and cytokinin-like activity of different humic substances. **Journal of Geochemical Exploration**, Netherlands, v. 129, p. 70-75, jun. 2013.

PIZZEGHELLO, D.; NICOLINI, G.; NARDI, S. Hormone-like activity of humic substances in *Fagus sylvatica* forests. **New Phytologist**, United Kingdom, v. 151, p. 647–657, set. 2001.

PLANCK, M. **Thermodynamik**. Berlim: De Gruyter, 1911.

PODSTAWCZYK, D.; WITEK-KROWIAK, A.; DAWIEC, A.; BHATNAGAR, A. Biosorption of copper (II) ions by flax meal: empirical modeling and process optimization by response surface methodology (RSM) and artificial neural network (ANN) simulation. **Ecological Engineering**, Netherlands, v. 83, p. 364–379, oct. 2015.

PORTO, Bianca Luzardo. **Avaliação do potencial de controle biológico da mancha marrom de alternaria com *Trichoderma* spp., *Bacillus subtilis* e fertilizante organomineral**. 2016. (Mestrado em Biotecnologia) - Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/2690/Dissertacao%20Bianca%20Luzardo%20Porto.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 jun. 2020.

POULSEN, T.G. Aerobic composting. In: **Solid Waste Management**. Aalborg: Aalborg University, 2003. p. 67-69.

POUWELS, A. D.; TOM, A.; EIJKEL, G. B.; BOON, J. J. Characterisation of beech wood and its holocellulose and xylan fractions by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 11, p. 417–436, oct. 1987.

PRADO, M. R.; WEBER, O. L. D. S.; MORAES, M. F., DOS SANTOS; C. L., TUNES, M. S. Liquid organomineral fertilizer containing humic substances on soybean grown under water stress. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Paraíba, v. 20, n. 5, p. 408-414, apr. 2016.

PRESTON, C. M.; SCHMIDT, M. W. I. Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. **Biogeosciences**, Gottingen, v. 3, p. 397-420, sep. 2006

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; DA SILVA, T. O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, São Cristóvão, v. 7, n. 5, maio 2011.

PROST, K.; BORCHARD, N.; SIEMENS, J.; KAUTZ, T.; SEQUARIS, J.; MOLLER, A.; AMELUNG, W. Biochar Affected by Composting with Farmyard Manure. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 42, p. 164-172, feb. 2013.

PROVENZANO, M. R.; MALERBA, A. D.; PEZZOLLA, D.; GIGLIOTTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. **Waste Management**, Oxford, v. 34, p. 653–660, mar. 2014.

PUGLISI, E.; FRAGOULIS, G.; DEL RE, A. A.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; GIGLIOTTI, G.; SAID-PULLICINO, D.; TREVISAN, M. Carbon deposition in soil rhizosphere following amendments with compost and its soluble fractions, as evaluated by combined soil-plant rhizobox and reporter gene systems. **Chemosphere**, United Kingdom, v. 73, p. 1292-1299, nov. 2008.

PUTRANTO, A.; CHEN, X. D. A new model to predict diffusive self-heating during composting incorporating the reaction engineering approach (REA) framework. **Bioresource Technology**, New York, v. 232, p. 211–221, may 2017.

QUAGGIOTTI, S.; RUPERTI, B.; PIZZEGHELLO, D.; FRANCIOSO, O.; TUGNOLI, V.; NARDI, S. Effect of low molecular size humic substances on nitrate uptake and expression of genes involved in nitrate transport in maize (*Zea mays* L.). **Journal of Experimental Botany**, United Kingdom, v. 55, P. 803–813, apr. 2004.

RADY, M. M.; EL-MAGEED, T.; ABDURRAHMAN, H; Mahdi, A. Humic acid application improves field performance of cotton (*Gossypium barbadense* L.) under saline conditions. **Journal of Animal and Plant Sciences**, Pakistan, v. 26, p. 487-493, apr. 2016.

RAMALHO JUNIOR, F.; FERRARO, N. G.; SOARES, P. A. T. **Fundamentos da Física: Termologia, Óptica e Ondas**. Volume 2. São Paulo: Moderna, 2003.

RAMTEKE, L.P.; GOGATE, P.R. Treatment of water containing heavy metals using a novel approach of immobilized modified sludge biomass based adsorbents. **Separation and Purification Technology**, United States, v. 163, p. 215–227, may 2016.

RAUT, M. P.; WILLIAM, S. M. P. P.; BHATTACHARYYA, J. K.; CHAKRABARTI, T.; DEVOTTA, S. Microbial dynamics and enzyme activities during rapid composting of municipal solid waste e a compost maturity analysis perspective. **Bioresource Technology**, New York, v. 99, p. 6512-6519, sept. 2008.

RAYLE, D. L.; CLELAND, R. E. The Acid Growth Theory of auxin induced cell elongation is alive and well. **Plant Physiology**, United States, v. 99, p. 1271-1274, aug. 1992.

REIS, M. Os compostos no controlo de doenças das plantas. **Revista de Ciências Agrárias**, Portugal, v. 39, n. 1, p. 25-35, mar. 2016.

REZAEI, H. Biosorption of chromium by using *Spirulina sp.* **Arabian Journal of Chemistry**, Saudi Arabia, v. 9, n. 6, p. 846–853, nov. 2016.

RICE, J. Humim. **Soil Science**, Philadelphia, v. 166, p. 848-857, nov. 2001.

RIGANE, H.; CHTOUROU, M.; MAHMOUD, I. B.; MEDHIOUB, K.; AMMAR, E. Polyphenolic compounds progress during olive mill wastewater sludge and poultry manure co-composting, and humic substances building (Southeastern Tunisia). **Waste Management & Research**, Vienna, v. 33, p. 73–80, jan. 2015.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. São Paulo: Editora Unesp, 2003.

ROCHA, J. C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

RODRIGUES, A. C. D.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; SANTOS, F. S.; SANTOS, A. M.; PEREIRA, A. C. C.; LIMA, E. S. A. Biosorption of toxic metals by water lettuce (*Pistia stratiotes*) biomass. **Water Air and Soil Pollution**, Netherlands, v. 228, p. 1-11, mar. 2017.

ROLETTTO, E.; BARBERIS, R.; CONSIGLIO, M.; JODICE, R. Chemical parameters for evaluating compost maturity. **Biocycle**, Emmaus, v. 26, p. 46–48, mar. 1985.

ROSA, André Henrique. **Substâncias húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações**. 2001. (Doutorado em Química Analítica) - Curso de Pós Graduação do Instituto de Química de Araraquara - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/105759/rosa_ah_dr_araiq.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 01 jul. 2020.

ROSA, A. H.; SIMÕES, M. L.; OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P. Multimethod study of the degree of humification of humic substances

extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, Amsterdam, v.127, p. 1-10, jul. 2005.

RUSSELL, L.; STOKES, A. R.; MACDONALD, H.; MUSCOLO, A.; NARDI, S. Stomatal responses to humic substances and auxin are sensitive to inhibitors of phospholipase A2. **Plant and Soil**, Netherlands, v. 283, p. 175-185, may. 2006.

SAIZ-JIMENEZ, C. The chemical structure of humic substances. Recent advances. In: PICCOLO, A (Orgs.) **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Amsterdam: Elsevier, 1996. p. 1-44.

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

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; CEGARRA, J.; GARCÍA, D.; ROIG, A. Chemical and structural evolution of humic acids during organic waste composting. **Biodegradation**, New York, v. 13, p. 361–371, dec. 2002.

SÁNCHEZ, Ó. J.; OSPINA, D. A.; MONTROYA, S. Compost supplementation with nutrients and microorganisms in composting process. **Waste Management**, Oxford, v. 69, p. 136–153, nov. 2017.

SANTOS, Cristiane Alcantara. **Substância húmica e seu efeito em atributos químicos e biológicos do solo e na produção vegetal**. 2014. (Doutorado em Ciências- Solos e Nutrição de Plantas) – Curso de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2014. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-05052014-164113/publico/Cristiane_Alcantara_dos_Santos_versao_revisada.pdf. Acesso em: 02 jul. 2020.

SAVY, D.; MAZZEL, P.; NEBBIOSO, A.; DROSOS, M.; NUZZO, A.; COZZOLINO, V.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular Properties and Functions of Humic Substances and Humic-Like Substances (HULIS) from Biomass and Their Transformation Products. In: VAZ JR, S. (Orgs.), **Analytical Techniques and Methods for Biomass**. Cham: Springer, 2016. p. 85-114.

SCAGLIA, B.; NUNES, R.R.; REZENDE, MOO; TAMBONE, F.; ADANI, F. Investigating organic molecules responsible of auxin-like activity of humic acid fraction

extracted from vermicompost. **Science of the Total Environment**, Netherlands, v. 562, p. 289-295, apr. 2016.

SCHEUERELL, S. J.; MAHAFFEE, W. F. Compost tea as a container medium drench for suppressing seedling damping-off caused by *Pythium ultimum*. **Phytopathology**, United States, v. 94, n. 11, 1156–1163, jun. 2004.

SCHMIDT, W.; SANTI, S.; PINTON, R.; VARANINI, Z. Water-extractable humic substances alter root development and epidermal cell pattern in *Arabidopsis*. **Plant Soil**, Netherlands, v. 300, p. 259–267, jan. 2007.

SCHNITZER, M. Humic Substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (Orgs.). **Soil Organic Matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. p. 1-64.

SCHNITZER, M. Soil organic matter – The next 75 years. **Soil Science**, Baltimore, v.151, p. 41-58, jan. 1991.

SCHNITZER, M.; HANSEN, E. H. Organi-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. **Soil Science**, Baltimore, v. 109, p. 333-340, jun. 1970.

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

SCHULTEN, H. R. New approaches to the molecular structure and properties of soil organic matter: humic-, xenobiotic-, biological-, and miceral bonds. In: VIOLANTE, A.; HUANG, P. M.; BOLLAG, J. M.; GIANFREDA, M. (Orgs.) **Developments in soil science**. Amsterdam: Elsevier Science B. V; 2002. p. 351-381.

SCORIZA, R. N.; BIANCHI, M. de O.; CORREIA, M. E. F.; LEAL, M. A. de A. Effect of castor cake and elephant grass composting on edaphic fauna. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.46, n.10, p. 1750-1755, oct. 2016.

SCOTT, A.I. **Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products**. New York: Pergamon Press, 1964.

SCOTT, D. S.; PISKORZ, J. The flash pyrolysis of aspen-poplar wood. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Hoboken, v. 60, n. 5, p. 666-674, oct. 1982.

SEDIYAMA, M. A. N.; GARCIA, N. C. P.; VIDIGAL, S. M.; MATOS, A.T. Nutrientes em compostos orgânicos de resíduos vegetais e dejetos de suínos. **Scientia Agricola**, Piracicaba, SP, v. 57, n.1, p. 185-189, jan./mar. 2000.

SENESI, N. Composted materials as organic fertilisers. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 81, p. 521–542, jun. 1989.

SENESI, N.; LOFFREDO, E. Soil humic substances. In: STEINBÜCHEL, A. (Org.) **Biopolymers**. Hoboken: Wiley, 2005.

SENESI, N.; MIANO, T.; PROVENZANO, M.R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Philadelphia, v. 152, p. 259–271, oct. 1991a.

SENESI, N.; MIANO, T. M.; PROVENZANO, M.R. Fluorescence spectroscopy as a means for distinguishing fulvic and humic acids from aquatic, dissolved and sedimentary, and terrestrial sources. In: ALLARD, B.; BORÉN, H.; GRIMVALL, A. (Orgs.) **Humic Substances in the Aquatic and Terrestrial Environment: Lecture Notes in Earth Sciences**. Berlin, Heidelberg: Springer, 1991b. p. 63-73.

SENESI, N.; PLAZA, C. Role of Humification Processes in Recycling Organic Wastes of Various Nature and Sources as Soil Amendments. **Clean**, Weinheim, v. 35, n. 1, p. 26- 41, feb, 2007.

SERGIEV, I.; TODOROVA, D.; MOSKOVA, I.; GEORGIEVA, N.; NIKOLOVA, A.; SIMOVA, S.; POLIZOEV, D.; ALEXIEVA, V. Protective effect of humic acids against heavy metal stress in triticale. **Comptes rendus de l'Académie des sciences**, France, v. 66, n. 1, p. 53-60, out. 2013.

SERUDO, R.L.; ROCHA, J. C.; SILVA, H. C.; PATERLINI, W.C.; ROSA, A.H. Reduction of mercury (Hg) by tropical soil humic substances from Carvoeiro Region (battered by black water) - Rio Negro - AM/Brasil. In: XII INTERNATIONAL MEETING OF INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY, 2004, São Pedro - SP. **Humic substances and soil and water environment: proceedings**. São Paulo: Editora Embrapa, 2004. p. 703-706.

SHARMA, V.; CANDITELLI, M.; FORTUNA, F.; CORNACCHIA, G. Processing of urban and agro-industrial residues by aerobic composting. **Energy Conversion and Management**,

Oxford, v. 38, p. 453–478, mar. 1997.

SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S. Matéria Orgânica do Solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Orgs.) **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007. p. 275-374.

SILVA, F. A. M.; GUERRERO LOPEZ, F.; VILLASBOAS, R. L.; SILVA, R. B. Transformação da matéria orgânica em substâncias húmicas durante a compostagem de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Agroecologia**, Rio de Janeiro, v. 4, n. 1, p. 59-66, jul. 2009.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O, CERETTA, C. A. Composição da Fase Sólida Orgânica. In: MEURER, E. J. (Ed.) **Fundamentos de Química do Solo**. 4. ed. Porto Alegre: Evangraf, 2010. p. 59-83.

SILVA, F. L. B.; LACERDA, C. F. de; NEVES, A. L. R.; SOUSA, G. G. de; SOUSA, C. H. C. de; FEERIRA, F. J. Irrigation with saline water plus bovine biofertilizer in the gas exchanges and productivity of cowpea. **Irriga**, Botucatu, v. 18, n. 2, p. 304-317, apr./jun. 2013.

SILVA, M. E. F.; DE LEMOS, L. T.; NUNES, O. C.; CUNHA-QUEDA, A. C. Influence of the composition of the initial mixtures on the chemical composition, physicochemical properties and humic-like substances content of composts. **Waste Management**, Oxford, v. 34, p. 21–27, jan. 2014a.

SILVA, M. L. S.; VITTI, G. C.; TREVIZAM, A. R. Heavy metal toxicity in rice and soybean plants cultivated in contaminated soil. **Revista Ceres**, Viçosa-MG, v. 61, n. 2, p. 248-254, abr. 2014b.

SILVEIRA, Valdelice Rodrigues. **Estudo do desempenho de resinas poliméricas para remoção de H₂S do gás natural**. 2006. (Mestrado em Química) – Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2006. Disponível em : <https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/17774/1/ValdeliceRS.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2020.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

SINGH, B.; SINGH, B. P.; COWIE, A. L. Characterization and evaluation of biochars for their applications as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 48, p. 516-525, oct. 2010.

SOARES, Marcio Roberto. **Coeficiente de distribuição (K_d) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. (Doutorado em Agronomia, Solos e Nutrição de Plantas) – Programa de Pós-graduação Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP, 2004. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-31052005-170719/publico/marcio.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2020.

SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C.; ALLEONI, L. R. F. Modelos descritivos da adsorção de íons em solos. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 2, p. 46-50, mai/ago. 2006.

SOFI, A.; EBRAHIMI, M.; SHIRMOHAMMADI, E. Effect of Humic Acid on Germination, Growth, and Photosynthetic Pigments of *Medicago sativa* L. under Salt Stress. **Ecopersia**, Tehran, v. 6, p. 21–30, mar. 2018.

SOM, M. P.; LEMÉE, L.; AMBLÈS, A. Stability and maturity of a green waste and biowaste compost assessed on the basis of a molecular study using spectroscopy, thermal analysis, thermodesorption and thermochemolysis. **Bioresource Technology**, New York, v. 100, p. 4404-4416, oct. 2009.

SOUZA, C. C. B.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; LIMA, E. S. A.; LIMA, J. O.; CARMO, M. G. F.; GARCÍA, A. C. Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals solubility during composting. **Journal of Environmental Management**, United States, v. 247, p. 291–298, oct. 2019.

SOUZA, Eliângela Paulino Bento de Souza. **Entropias generalizadas: Vínculos termodinâmicos da terceira lei**. 2016. (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do. Natal, 2016.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; CONTE, P.; HABERHAUER, G.; GERZABEK, M. H. Increased soil organic carbon sequestration through hydrophobic protection by humic substances. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 34, p. 1839-1851, dec. 2002.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular Characterization of Compost at Increasing Stages of Maturity. 1. Chemical Fractionation and Infrared Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v. 55, p. 2293-2302, feb. 2007.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular characterization of compost at increasing stages of maturity. 2. Thermochemolysis-GC-MS and ^{13}C -CPMASNMR spectroscopy. **Journal of**

Agricultural and Food Chemistry, Washington, v. 55, p. 2303-2311, feb. 2007b.

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

SPACCINI, R.; COZZOLINO, V.; DI MEO, V.; SAVY, D.; DROSOS, M.; PICCOLO, A. Bioactivity of humic substances and water extracts from compost made by ligno-cellulose wastes from biorefinery. **Science of The Total Environment**, Netherlands, v. 646, p. 792-800, jul. 2018.

SPARKS, D. L. **Environmental Soil Chemistry**. London: Academic Press, 1995.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008.

STEINER, C.; DAS, K. C.; MELEAR, N.; LAKLY, D. Reducing nitrogen loss during poultry litter composting using biochar. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 39, p. 1236-1242, jul. 2010.

STEVENSON, F. J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. **Soil Science**, Baltimore, v. 123, p. 10-17, jan. 1977.

STEVENSON, F. J. Stability Constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} Complexes with Humic Acids. **Soil Science Society of America Journal**, United States, v. 40, p. 665-672, sep/oct. 1976.

STEVENSON, F. J. **Humic Chemistry: Genesis, Composition Reactions**. New York: John Wiley and Sons, 1982.

STEVENSON, F. J. **Cycles of carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry genesis, composition, reaction**. 2 ed. New York: Wiley-Interscience publication, 1994. 495p.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbents for sequestering heavy metal from aqueous solutions- A review. **Bioresource**

Technology, Netherlands, v. 99, n. 14, p. 6017-6027, sep. 2008.

SULLIVAN, P. Sustainable management of soil-borne plant diseases. Montana. **ATTRA**. Rural Business Cooperative Service, <https://www.attra.org>. jan. 2001.

SWIFT, R. S. Sequestration of Carbon by Soil. **Soil Science**, Philadelphia, v. 166, p. 858-871, nov. 2001.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 101-105, jan. 2011.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MØLLER, I. M.; MURPHY, A. **Fisiologia e Desenvolvimento Vegetal**. 6. ed.. Porto Alegre-RS: Artmed. 2017.

TAN, K. H. **Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies**. Boca Raton: CRC Press, 2014.

TAVARES, O. C. H.; SANTOS, L. A.; ARAÚJO, O. J. L.; BUCHER, C. P. C.; GARCÍA, A. C.; ARRUDA, L. N.; SOUZA, S. R.; FERNANDES, M. S. Humic acid as a biotechnological alternative to increase N-NO₃⁻ or N-NH₄⁺ uptake in rice plants. Netherlands. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, Netherlands, v. 20, p. 101-226, jun. 2019.

TAVARES, O.; SANTOS, L.; FERREIRA, L.; SPERANDIO, M.; DA ROCHA, J.; GARCÍA, A.; DOBBSS, L.; BERBARA, R.; DE SOUZA, S.; FERNANDES, M. Humic acid differentially improves nitrate kinetics under low- and high-affinity systems and alters the expression of plasma membrane H⁺-ATPases and nitrate transporters in rice. **Annals of Applied Biology**, United States, v. 170, p. 89-103, nov. 2016.

TAVARES, O.C.H.; SANTOS, L. A; FILHO, D. F.; FERREIRA, L. M.; GARCÍA, A. C.; CASTRO, T.A.V.T.; ZONTA, E.; PEREIRA, M. G.; FERNANDES, M. S. Response surface modeling of humic acid stimulation of the rice (*Oryza sativa* L.) root system. **Archives of Agronomy and Soil Science**, United Kingdom, may. 2020 (no prelo).

TAVARES, Orlando Carlos Huertas. **Efeito dos ácidos húmicos sobre as H⁺-ATPASE, transportadores de N-NO₃⁻ e N-NH₄⁺, e sobre o crescimento em arroz**. 2014. (Doutorado em Fitotecnia) – Curso de Fitotecnia - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2014.

TERMORSHUIZEN, A. J.; VAN RIJN, E.; VAN DER GAAG, D. J.; ALABOUVETTE, C.; CHEN, Y.; LAGERLOF, J. MALANDRAKIS A. A.; PAPLOMATAS, E. J., RAMERT, B.; RYCKEBOER, J.; STEINBERG, C.; ZMORA-NAHUM, S. Suppressiveness of 18 composts against 7 pathosystems: variability in pathogen response. **Soil Biology & Biochemistry**, Netherlands, v. 38, p. 2461–2477, apr. 2006.

TIAN, W.; LI, L.; LIU, F.; ZHANG, Z.; YU, G.; SHEN, Q.; SHEN, B. Assessment of the maturity and biological parameters of compost produced from dairy manure and rice chaff by excitation–emission matrix fluorescence spectroscopy. **Bioresource Technology**, New York, v. 110, p. 330–337, apr. 2012.

TRAVERSA, A.; LOFFREDO, E.; GATTULLO, C. E.; PALAZZO, A. J.; BASHORE, T. L.; SENESI, N. Comparative evaluation of compost humic acids and their effects on the germination of switchgrass (*Panicum virgatum* L.). **Journal Soils Sediments**, Germany, v. 14, p. 432–440, feb. 2014.

TRAVERSA, A.; LOFFREDO, E.; GATTULLO, C. E.; SENESI, N. Water-extractable organic matter of different composts: A comparative study of properties and allelochemical effects on horticultural plants. **Geoderma**, Amstertan, v. 156, p. 287-292, jan. 2010.

TREVISAN, S.; BOTTON, A.; VACCARO, S.; VEZZARO, A.; QUAGGIOTTI, S.; NARDI, S. Humic substances affect *Arabidopsis* physiology by altering the expression of genes involved in primary metabolism, growth and development. **Environmental and Experimental Botany**, Netherlands, v. 74, p. 45-55, dez. 2011.

TREVISAN, S.; PIZZEGHELLO, D.; RUPERTI, B.; FRANCIOSO, O.; SASSI, A.; PALME, K.; QUAGGIOTTI, S.; NARDI, S. Humic substances induce lateral root formation and expression of the early auxin-responsive IAA19 gene and DR5 synthetic element in *Arabidopsis*. **Journal of Plant Biology**, United States, v. 12, p. 604-614, june, 2010.

TUOMELA, M.; VIKMAN, M.; HATAKKA, A.; ITÁVAARA, M. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. **Bioresource Technology**, New York, v. 72, n. 2, p. 169-183, apr. 2000.

TURIEL, E.; PEREZ-CONDEA, C.; MARTIN-ESTEBAN, A. Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazin imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. **The Analyst**, United Kingdom, v. 128, p. 137–141, feb. 2003.

URRUTIA, O.; GUARDADO, I.; ERRO, J.; MANDADO, M; GARCÍA-MINA, J.M. Theoretical chemical characterization of phosphate-metal–humic complexes and relationships with their effects on both phosphorus soil fixation and phosphorus availability for plants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, United States, v. 93, p. 293-303, jan. 2013.

UZOMA, K. C.; INOUE, M.; ANDRY, H.; FUJIMAKI, H.; ZAHOOR, A.; NISHIRARA, E. Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition. **Soil Use and Management**, Malden, v. 27, p. 205–212, apr. 2011.

VACCARO, S.; MUSCOLO, A.; PIZZEGHELLO, D.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; NARDI, S. Effect of a compost and its water-soluble fractions on key enzymes of nitrogen metabolism in maize seedlings. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 57, p. 11267–11276, nov. 2009.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F. L. P.; LEITE, S. G. F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.* **Process Biochemistry**, United Kingdom, v.36, n.8-9, p. 869-873, mar. 2001.

VALENTE, B. S.; XAVIER, E. G.; MORSELLI, T.; JAHNKE, D. S. Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos. **Archivos de Zootecnia**, Córdoba, v. 58, n. 1, p. 59-85, abr. 2009.

VAUGHAN, D.; MALCOLM, R.E.; Influence of humic substances on growth and physiological processes in plants. In: VAUGHAN, D.; MALCOLM, R.E. (Eds). **Soil organic matter and biological activity**, Springer, 1985. p. 37-75.

VELLINI, A. L. T. T.; PAULA, N. F.; ALVES, P. L. C. A.; PAVANI, L. C.; BONINE, C. A. V.; SCARPINATI, E. A.; PAULA, R. C. Respostas fisiológicas de diferentes clones de eucalipto sob diferentes regimes de irrigação. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 32, n. 4, p. 651-663, jul./ago. 2008.

VIBHA, M. Effect of fungal metabolites and amendments on mycelial growth of *Rhizoctonia solani*. **Journal of Plant Protection Research**, Poland, v. 50, n. 1, p. 93-97, jan. 2010.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A. DE; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C.; NASCIMENTO, R. F. DO. Cinética de Adsorção. In: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C (Eds.) **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014b. p. 51-72.

VIDAL, C. B.; LIMA, A. C. A. DE; RAULINO, G. S. C.; MELO, D. DE Q.; NASCIMENTO, R. F. DO. Princípios básicos. In: NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C (Eds.) **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014a. p. 13-22.

VIEIRA, R. H.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? **International Microbiology**, Spain, v. 3, p. 17-24, apr. 2000.

VIEIRA, Ianne. Gonçalves Silva. **Cultivo do tomateiro cereja irrigado com águas salinizadas e adubação nitrogenada**. 2014. (Dissertação em Horticultura Tropical) - Programa de Pós-Graduação em Horticultura Tropical. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2014. Disponível em: <http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/bitstream/handle/riufcg/652/IANNE%20GON%20ALVES%20SILVA%20VIEIRA%20-%20DISSERTA%20PPGHT%202014.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 03 jun. 2020.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y-S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, Netherlands, v.26, p. 266–291, may 2008.

VILLAR, I.; ALVES, D.; GARRIDO, J.; MATO, S. Evolution of microbial dynamics during the maturation phase of the composting of different types of waste. **Waste Management**, Oxford, v. 54, p. 83-92, aug. 2016.

VOLESKY, B. Biosorption and biosorbents. In: VOLESKY, B. (Ed.) **Biosorption of Heavy Metals**. Florida: CRC press, 1990. p. 140-171.

WAKSMAN, S. A. Contribution to our knowledge of the chemical nature and origin of humus: I. on the synthesis of the “Humus Nucleus”. **Soil Science**, Philadelphia, v. 34, p. 43-70, jul. 1932.

WANG, C.; LU, H.; DONG, D.; DENG, H.; STRONG, P. J.; WANG, H.; WU, W. Insight into the effects of biochar on manure composting: evidence supporting the relationship between N₂O emission and denitrifying community. **Environmental Science & Technology**: Washington, v. 47, n. 13, p. 7341-7349, jun. 2013.

WANG, C.; TU, Q.; DONG, D.; STRONG, P. J.; WANG, H.; SUN, B.; WU, W. Spectroscopic evidence for biochar amendment promoting humic acid synthesis and intensifying humification during composting. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 280, p. 409–416, sept. 2014.

WANG, K.; HE, C.; YOU, S.; LIU, W.; WANG, W.; ZHANG, R.; QI, H.; REN, N. Transformation of organic matters in animal wastes during composting. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 300, p. 745–753, dec. 2015.

WANG, X.; CUI, H.; SHI, J.; ZHAO, X.; ZHAO, Y.; WEI, Z. Relationship between bacterial diversity and environmental parameters during composting of different raw materials. **Bioresource Technology**, New York, v. 198, p. 395–402, dec. 2015b.

WANG, S.; ZENG, Y. Ammonia emission mitigation in food waste composting: A review. **Bioresource Technology**, New York, v. 248A, p. 13-19, jan. 2017.

WANG, H.; DING, J.; LIU, S.; BAI, X.; XUE, L. Different carbonic supplements induced changes of microflora in two types of compost teas and biocontrol efficiency against *Pythium aphanidermatum*. **Biocontrol Science and Technology**, United Kingdom, v. 29, n. 10, p. 924-939, may. 2019.

WASE, D. A. J.; FORSTER, C. **Biosorbents for metal ions**. 1. ed. London: Taylor & Francis, 1997.

WATANABE, S. H.; TORMENA, C. A.; ARAÚJO, M. A.; VIDIGAL FILHO, P. S.; PINTRO, J. C.; COSTA, A. C. S. C.; MUNIZ, A. S. Propriedades físicas de um Latossolo Vermelho Distrófico influenciadas por sistemas de preparo do solo utilizados para implantação da cultura da mandioca. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 24, n. 5, p. 1255-1264, abr. 2002.

WEI, Z.; ZHAO, X.; ZHU, C.; XI, B.; ZHAO, Y.; YU, X. Assessment of humification degree of dissolved organic matter from different composts using fluorescence spectroscopy technology. **Chemosphere**, Oxford, v. 95, p. 261–267, jan. 2014.

WEI, Y.; Zhao, Y.; Xi, B.; WEI, Z.; LI, X.; CAO, Z. Changes in phosphorus fractions during organic wastes composting from different sources. **Bioresource Technology**, New York, v. 189, p. 349-356, Aug. 2015.

WEI, Z.; WANG, X.; ZHAO, X.; XI, B.; WEI, Y.; ZHANG, X.; ZHAO, Y. Fluorescence characteristics of molecular weight fractions of dissolved organic matter derived from composts. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Oxford, v. 113, p. 187-194, sept. 2016.

WERSHAW, R. L.; AIKEN, G. R. Molecular size and weight measurements of humic substances. In: AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M.; WERSHA, R. L.; MACCARTHY,

P. (Orgs.) **Humic Substances in Soil, Sediment, and Water**. New York: Wiley, 1985. p. 477-492.

WERSHAW, R. L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic chemicals in soil-water and sediment-water systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, Amsterdam, v. 1, p. 29–45, feb. 1986.

WERSHAW, R. L. Model for humus in soils and sediments. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 27, p. 814–816, may 1993.

WESTERMAN, P.W.; BICUDO, J.R. Management considerations for organic waste use in agriculture. **Bioresource Technology**, New York, v. 96, p. 215–221, jan. 2005.

WICHUK, K. M.; TEWARI, J. P.; MCCARTNEY, D. Plant Pathogen Eradication During Composting: A Literature Review. **Compost Science & Utilization**, London, v. 19, n. 4, p. 244-266, jul. 2011.

WICHUK, K. M.; MCCARTNEY, D. A review of the effectiveness of current time–temperature regulations on pathogen inactivation during composting. **Journal of Environmental Engineering and Science**, Ottawa, v. 6, n. 5, p. 573-586, aug. 2007.

WINARSO, S.; PANDUTAMA, M. H.; PURWANTO, L. D. Effectivity of humic substance extracted from palm oil compost as liquid fertilizer and heavy metal bioremediation. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, Netherlands, v. 9, p. 146 –157, mar. 2016.

WINTER, A. **Química Orgânica I para Leigos**. Rio de Janeiro: Alta books Editora, 2011. p. 376.

WORKNEH, F.; VAN BRUGGEN, A. H. C.; DRINKWATER, L. E.; SHERMAN, C. Variables associated with a reduction in corky root and Phytophthora root rot of tomatoes in organic compared to conventional farms. **Phytopathology**, United States, v. 83, p. 581–589, feb. 1993.

WU, H.; ZHOU, Z.; ZHANG, Y.; CHEN, T.; WANG, H.; LU, W. Fluorescence-based rapid assessment of the biological stability of landfilled municipal solid waste. **Bioresource Technology**, New York, v. 110, p. 174–183, apr. 2012.

WU, J.; ZHAO, Y.; ZHAO, W.; YANG, T.; ZHANG, X.; XIE, X.; CUI, H.; WEI, Z. Effect of precursors combined with bacteria communities on the formation of humic

substances during different materials composting. **Bioresource Technology**, New York, v. 226, p. 191–199, feb. 2017a.

WU, J.; ZHAO, Y.; QI, H.; ZHAO, X.; YANG, T.; DU, Y.; ZHANG, H. Identifying the key factors that affect the formation of humic substance during different materials composting. **Bioresource Technology**, New York, v. 244, p. 1193–1196, nov. 2017b.

WU, H.; LAI, C.; ZENG, G.; LIANG, J.; CHEN, J.; XU, J.; DAI, J.; LI, X.; LIU, J.; CHEN, M.; LU, L.; HU, L.; WAN, J. The interactions of composting and biochar and their implications for soil amendment and pollution remediation: a review. **Critical reviews in biotechnology**, Philadelphia, v. 37, n. 6, p. 754-764, sep. 2017c.

XIA, G.; BALL, W. P. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sediment. **Environmental Science & Technology**, United States, v. 33, p. 262-269, dec. 1999.

XIAO, R.; AWASTHI, M. K.; LI, R.; PARK, J.; PENSKY, S. M.; WANG, Q.; WANG, J. J.; ZHANG, Z. Recent developments in biochar utilization as an additive in organic solid waste composting: A review. **Bioresource Technology**, New York, v. 246, p. 203-213, jul. 2017.

XU, D.; LIU, D.; TANG, Z.; YU, G.; YUAN, J.; SHEN, Q.; HUANG, Q. Structure of chemical components in different compost extracts characterized by chromatogram and spectroscopy analysis and its influence on plant growth promotion. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, Germany, v. 14, n. 4, p. 325-333, oct. 2012.

XUE, Y.; GAO, B.; YAO, Y.; INYANG, M.; ZHANG, M.; ZIMMERMAN, A. R.; RO, K. S. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 200–202, p. 673–680, aug. 2012.

YAGI, R., FERREIRA, M. E., CRUZ, M. C. P., BARBOSA, J. C. Soil organic matter as a function of nitrogen fertilization in crop succession. **Scientia Agricola**, Piracicaba, SP, v. 62, p. 374–380, jul/ago. 2005.

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

YANG, F.; LI, G. X.; YANG, Q. Y.; LUO, W. H. Effect of bulking agents on maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. **Chemosphere**, Oxford, v. 93, p. 1393–1399, oct. 2013.

YOUNG, C. C.; CHENG, K. T.; WALLER, G. R. Phenolic compounds in conducive and suppressive soils on clubroot disease of crucifers. **Soil Biology and Biochemistry**, United Kingdom, v. 23, p. 1183–1189, apr. 1991.

YU, G.-H.; LUO, Y.-H.; WU, M. -J.; TANG, Z.; LIU, D. -Y; YANG, X. -M.; SHEN, Q. -R. PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission spectra for rapid assessment of compost maturity. **Bioresource Technology**, New York, v. 101, p. 8244–8251, nov. 2010.

YU, G.-H.; WU, M. -J.; LUO, Y.-H.; YANG, X. -M.; RAN, W.; SHEN, Q. -R. Fluorescence excitation–emission spectroscopy with regional integration analysis for assessment of compost maturity. **Waste Management**, Oxford, v. 31, p. 1729–1736, aug. 2011.

YU, H., PANG, J., AI, T., LIU, L. Biosorption of Cu^{2+} Co^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by modified corn silk: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Taiwan, v. 62, p. 21–30, may 2016.

YU, H.; XI, B.; KHAN, R.; SHEN, G. The changes in carbon, nitrogen components and humic substances during organic-inorganic aerobic co-composting. **Bioresource Technology**, New York, v. 271, p. 228–235, sep. 2019.

ZANDONADI, D.B.; CANELLAS, L.P.; FAÇANHA, A.R. Indolacetic and humic acids induce lateral root development through a concerted plasmalemma and tonoplast H^+ pumps activation. **Planta**, Netherlands, v. 6, p. 1583-1595, july, 2007.

ZANG, X.; VANHEEMST, J. D. H.; DRIA, K. J.; HATCHER, P. G. Encapsulation of protein in humic acid from Histosols as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 679–695, jul. 2000.

ZANIN LAURA, TOMASINICOLA, CESCO STEFANO, VARANINI ZENO, PINTON ROBERTO. Humic Substances Contribute to Plant Iron Nutrition Acting as Chelators and Biostimulants. **Frontiers in Plant Science**, Switzerland, v. 10, p. 675, may. 2019.

ZANIN, L.; TOMASI, N.; ZAMBONI, A; SEGA, D.; VARANINI, Z; PINTON, R. Water-extractable humic substances speed up transcriptional response of maize roots to nitrate. **Environmental and Experimental Botany**, Netherlands, v. 147, p. 167-178, mar. 2018.

ZAPATA, R. D. El compostaje y los índices para evaluar su estabilidad. In: MARÍN, M.; ARCILA, P. J. (Orgs.), **Materia Orgánica, Biología del Suelo y Productividad Agrícola**. Armenia: Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, 2009. p. 33–42.

ZARONI, M. J.; SANTOS, H. G. Formação do Solo Tropical. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. Agência Embrapa de Informação Tecnológica. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/solos_tropicais/arvore/CONT000gn362j9v02wx5ok0liq1mqy0jc9b7.html>. Acesso em: 10 jul. 2020.

ZHANG, Y. Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil. In: BLASCHEK, H. P.; EZEJI, T. C.; SCHEFFRAN, J. (Orgs.) **Biofuels from Agricultural Wastes and By products**. Blackwell Publishing, 2010. p. 201-232.

ZHANG, J.; LÜ, F.; SHAO, L.; He, P. The use of biochar-amended composting to improve the humification and degradation of sewage sludge. **Bioresource Technology**, New York, v. 168, p. 252-258, sep. 2014.

ZHANG, L.; SUN, X. Changes in physical, chemical, and microbiological properties during the two-stage co-composting of green waste with spent mushroom compost and biochar. **Bioresource Technology**, New York, v. 171, p. 274-284, nov. 2014.

ZHANG, Y.; YUE, D.; MA, H. Darkening mechanism and kinetics of humification process in catechol-Maillard system. **Chemosphere**, Oxford, v. 130, p. 40–45, jul. 2015.

ZHAO, L.; CAO, X.; MASEK, O.; ZIMMERMAN, A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 256, p. 1-9, jul. 2013.

ZHAO, Y.; ZHAO, Y.; ZHANG, Z.; WEI, Y.; WANG, H.; LU, Q.; LI, Y.; WEI, Z. Effect of thermo-tolerant actinomycetes inoculation on cellulose degradation and the formation of humic substances during composting. **Waste Management**, Oxford, v. 68, p. 64–73, oct. 2017a.

ZHAO, X.; HE, X.; XI, B.; GAO, R.; TAN, W.; ZHANG, H.; HUANG, C.; LI, D.; LI, M. Response of humic-reducing microorganisms to the redox properties of humic substance during composting. **Waste Management**, Oxford, v. 70, p. 37–44, dec. 2017b.

ZHOU, K.; LI, X.; LI, J.; LIU, M.; DANG, S.; WANG, D.; XIN, X. A clinical randomized controlled trial of music therapy and progressive muscle relaxation training in female breast

cancer patients after radical mastectomy: Results on depression, anxiety and length of hospital stay. **European Journal of Oncology Nursing**, United States, v. 19, n. 1, p. 54–59, feb. 2015a.

ZHOU, K.; YANG, Z.; LIU, Y.; KONG, X. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent: *Cyclosorus interruptus*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, United Kingdom, v. 3, n. 3, p. 2219–2228, sep. 2015b.

ZIECHMANN, W. **Humic substances**. Mannheim: George August Universität Göttingen, Bibliographischer Institut, Wissenschaftsverlag, 1994.

ZIMMERMAN A.R.; AHN MY. Organo-Mineral–Enzyme Interaction and Soil Enzyme Activity. In: SHUKLA, G.; VARMA, A. (Eds.) **Soil Enzymology**. Berlin: Soil Biology, Springer, 2010. p. 271-292.

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, Oxford, v. 38, n. 1, p. 45-50, jan. 1999.

ZUCCONI, F.; PERA, A.; FORTE, M.; DE BERTOLDI, M. Evaluating toxicity of immature compost. **Biocycle**, Emmaus, v. 22, p. 54–57, 1981.

ZUCCONI, F., MONACO, A., FORTE, M., DE BERTOLDI, M. Phytotoxins during the stabilization of organic matter. In: GASSER, J. K. R. (Orgs.) **Composting of Agricultural and Other Wastes**. Barking: Elsevier Applied Science Publishers, 1985. p. 73–85.

ZUCCONI, F.; DE BERTOLDI, M. Compost specifications for the production and characterization of compost from municipal solid waste. In: DE BERTOLDI, M.; FERRANTI, M. P.; L'HERMITE, P.; ZUCCONI, F. (Orgs.) **Compost: Production, Quality and Use**. Barking: Elsevier, 1987. p. 30–50.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Variações das principais características que normalmente são observadas durante o processo de compostagem.....	13
Figura 2 - Representação do modelo estrutural macromolecular, micelar e supramolecular das substâncias húmicas.....	48
Figura 3 - Diferenças entre as variações de entalpia levando à liberação ou absorção de energia durante a reação química.....	51
Figura 4 - Diferenças entre as variações de entropia e espontaneidade da reação química.....	52
Figura 5 - Alterações da entropia nos diferentes estados da matéria.....	53
Figura 6 - Esquema da formação das substâncias húmicas durante a compostagem.....	55
Figura 7 - Processo de transformação de resíduos orgânicos em insumos agrícolas.....	58
.....	58
Figura 8 - Diferenciações entre as frações húmicas.....	60
Figura 9 - Processo de formação das SH durante processo da compostagem.....	61
Figura 10 - Sequência de formação das frações húmicas pela Teoria Ligno-proteica.....	62
Figura 11 - Sequência de formação das frações húmicas pela teoria dos polifenóis.....	63
Figura 12 - Dinâmica microbiana durante a compostagem.....	64
Figura 13 - Atividade das bactérias, actinomicetos e fungos nas diferentes fases da compostagem.....	65
Figura 14 - Grupos de compostos degradados com a evolução do processo e compostagem, baseado no trabalho de Moreira e Siqueira (2006).....	67
Figura 15 - Troca iônica entre a substância húmica e cátions metálicos bivalentes (A) e monovalentes (B)...	80
Figura 16 - Ilustração da interação da adsorção superficial de íons metálicos em uma molécula húmica..	81
Figura 17 - Imagens de microscopia eletrônica de material húmico insolúvel (A), e do mesmo material após adsorção de Zn (B) e de Pb (C).....	81
Figura 18 - Ilustração dos complexos de esfera externa e interna entre íons metálicos e substâncias húmicas (SH).....	82
Figura 19 - Tipos de ligantes em complexos entre íons metálicos e substâncias húmicas.....	83
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alface d'água (A, C) e do mesmo material após adsorção de Zn (B) e Cd (D).....	85
Figura 21 - Análise de componentes principais (PCA) onde os pontos correspondem aos tempos de compostagem da cama de frango e os vetores correspondem às estruturas de carbono da cama de frango obtida por RMN- ¹³ C e os metais pesados hidrossolúveis e complexados com a matéria orgânica.....	86
Figura 22 - Fases do processo de bioadsorção até o equilíbrio.....	89
Figura 23 - Etapas de um processo completo de bioadsorção.....	89

Figura 24 - Exemplo de Isoterma de Adsorção..... 92

Figura 25 - Tipos de isotermas de adsorção..... 93

Figura 26 - Etapas da cinética de adsorção 99

Figura 27 – Esquema das alterações ocorridas na compostagem com adição de biochar..... 119

Figura 28 – Esquema de produção de biochar através de pirólise lenta..... 121

Figura 29 - Ressonância magnética nuclear (RMN) de biochars em diversas temperaturas. 122

Figura 30 – Influência da temperatura no rendimento de biochars..... 123

Figura 31 – Micrografias de biochar de maravalha de eucalipto obtidos em variadas temperaturas de pirólise. a) 300 °C; b) 400 °C; c) 500 °C. 123

Figura 32 – Micrografias de biochars obtidas através de diferentes biomassas. A) Palha de cana-de-açúcar; B) Palha de arroz; C) Serragem de madeira; D) Esterco de galinha. 125

Figura 33 - Biochars gerados a partir de três tipos de biomassas e suas particularidades..... 126

Figura 34 - Grau de polimerização em dois processos de compostagem com e sem adição de biochar..... 128

Figura 35 - Produção de substâncias húmicas em compostagem com adição de biochar. A) ácido húmico; B) ácido fúlvico. 128

Figura 36 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de compostos obtidos com e sem adição de biochar. A) co-compostagem de esterco suíno e palha de milho em 0 e 30 dias; B) co-compostagem de esterco suíno e palha de milho com adição de biochar em 0 e 30 dias. 129

Figura 37 – Espectros de ressonância magnética (RMN) de ácidos húmicos nos dias 2, 36 e 81 de compostagem para esterco de porco suplementado com biochar (VPSB) e controle (VPS). 130

Figura 38 - Espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do biochar nas diferentes fases de compostagem. 131

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades das substâncias húmicas e seus efeitos no solo.....	78
Tabela 2 - Comparação entre Biossorção e Bioacumulação.	87
Tabela 3 - Modelos cinéticos de adsorção.	100



Este livro é publicado pela Edur / UFRRJ
Publicado em 2022
Fonte: Garamond Premier Pro, 15 pt - Regular

