

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 12/06/2021.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

Leila Soares da Silva

**Interação de Metais com Substâncias Húmicas de Terra Preta de Índio da
Amazônia e do Tipo Húmicas de Carvão Hidrotérmico**

São José do Rio Preto

2019

Leila Soares da Silva

**Interação de Metais com Substâncias Húmicas de Terra Preta de Índio da
Amazônia e do Tipo Húmicas de Carvão Hidrotérmico**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Orientador: Prof. Dr. Altair Benedito Moreira

Coorientador(a): Prof^ª. Dr^ª. Mácia Cristina Bisinoti

São José do Rio Preto
2019

S586i

Silva, Leila Soares da

Interação de metais com substâncias húmicas de Terra Preta de Índio da Amazônia e do tipo húmicas de carvão hidrotérmico / Leila Soares da Silva. - São José do Rio Preto, 2019

62 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto

Orientador: Altair Benedito Moreira

Coorientadora: Márcia Cristina Bisinoti

1. Tecnologia química. 2. Indústria açucareira Subprodutos. 3. Bagaço de cana. 4. Vinhaça. 5. Carbonização. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Leila Soares da Silva

**Interação de Metais com Substâncias Húmicas de Terra Preta de Índio da
Amazônia e do Tipo Húmicas de Carvão Hidrotérmico**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto
Orientador

Prof. Dr. Marinônio Lopes Cornélio
UNESP – Câmpus de São José do Rio Preto

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
UFC – Câmpus de Fortaleza

São José do Rio Preto
12 de Junho de 2019

Dedico aos meus pais pelo apoio, incentivo e compreensão ao longo dessa jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre me dar coragem, força e saúde.

Aos meus pais, Maria do Livramento da Silva e Marcone Soares da Silva, meus irmãos Leise, Lilian e Darley, pelo apoio incondicional, por sempre estarem presentes em minha vida acreditando em mim e me incentivando na conclusão de cada etapa.

Ao meu professor orientador Dr. Altair Benedito Moreira e a minha co-orientadora Márcia Cristina Bisinoti pela oportunidade de trabalhar sob suas orientações juntamente com seu grupo de laboratório, conquistando assim mais um passo importante na minha carreira profissional e pelo incentivo na carreira acadêmica.

Ao professor Dr. Odair Pastor Ferreira da Universidade Federal do Ceará (UFC) que abriu as portas para que eu pudesse trilhar o caminho da pós-graduação, me incentivando e motivando sempre. Obrigada pela amizade, pela dedicação, pelas conversas e por todos os conselhos ao longo desse período.

Ao Laboratório de Química e Ciências Ambientais (LECA) – Ibilce UNESP, por ter cedido espaço e material para a condução dos experimentos e análises, ao laboratório de Sucroquímica e Química Analítica (LSQA) e ao professor Maurício Boscolo e também ao professor Marinônio Cornélio pela ajuda nas análises e tratamento dos dados.

Ao CERMNU – Interdipartimentale di Ricerca sulla Risonanza Magnetica Nucleare pela análise de RMN e à Amanda Tadini pela ajuda e tratamento dos dados pelo PARAFAC.

Aos meus amigos e companheiros do LECA, Laís Fregolente, Isabela Carreira, Lucas Bento, Ariane Maziero, Márcio Laranja e João Vitor, pela amizade vivida de forma intensa, pela divisão dos conhecimentos adquiridos, pelo carinho compartilhado, pela mão sempre estendida nos dias difíceis, por abrirem as portas de suas vidas para me abrigar e por me acolherem de forma tão carinhosa e paciente. Vocês foram essenciais nessa trajetória e levarei todos guardados no coração para sempre. Também aos amigos Vinícius Sarracini, Erick Cancelli, Isabelle Lima, Stefani Toschi e Carlos Piovezan pela ajuda sempre bem vinda, pelas boas risadas e pela camaradagem.

Ao meu companheiro Rodrigo Soares pela paciência ao longo desse percurso e por nunca ter me deixado desistir.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 1769401.

Por fim, obrigada a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para que esse sonho pudesse ser vivido e realizado.

RESUMO

As substâncias húmicas (SH) são compostos resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais, que estão organizadas como estruturas supramoleculares. Elas são amplamente distribuídas em solos, águas naturais e sedimentos. As Terras Pretas de Índio (TPI) da Amazônia são solos tipicamente conhecidos por possuírem alta fertilidade, o que tem sido atribuído ao elevado teor de matéria orgânica humificada, recalcitrante e à riqueza de nutrientes. Estudos têm demonstrado que a carbonização hidrotérmica (CHT) de biomassa produz um material rico em carbono recalcitrante, denominado carvão hidrotérmico (CH). O processo emprega temperaturas brandas de no máximo 300°C, biomassa úmida e pressões autogeradas. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a interação das substâncias do tipo húmica (STH) extraídas do CH em comparação com as SH dos solos TPI (SH TPI), visando avaliar o potencial agrônomo do material que está sendo produzido. Neste trabalho a CHT foi conduzida utilizando os subprodutos do setor sucroenergético: bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça. A CHT foi realizada à 232°C empregando uma mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça com adição de porcentagens de ácido sulfúrico de 1 e 4% (v/v) ao meio reacional. As SH foram extraídas da TPI seguindo o modelo aplicado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), empregando-se o mesmo modelo para extração da STH do CH. A SH TPI e as STH foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas na região do infravermelho e do ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear e por fluorescência molecular. Os espectros de infravermelho mostraram que há bandas de grupos funcionais similares presentes nas SH TPI, e nas STH 1 e 4%, sendo que bandas de grupamentos alifáticos são mais visíveis na STH 4%. A fluorescência molecular mostrou a presença de grupos fluoróforos complexos do tipo húmico derivados de lignina para as SH TPI e STH porém, houve um leve deslocamento das STH 1 e 4% em relação à SH TPI para uma região com grupamentos menos conjugados, corroborando com os resultados de infravermelho. Os espectros de ¹³C RMN mostraram apenas três picos para STH 4% devido à maiores alterações estruturais relacionadas com a porcentagem de H₂SO₄ utilizado na preparação do CH 4%. A capacidade complexante entre as SH, bem como das STH com os íons metálicos Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II) foi realizada utilizando as técnicas de supressão de fluorescência molecular e infravermelho, nas quais os dados obtidos foram tratados pela Análise de Fatores Paralelos e Análise de Correlação Bidimensional, respectivamente. Constantes de estabilidade condicional (K_c) variaram de 4,5 a 6,0 e a concentração de sítios ligantes (Lig) das SH e STH foi maior nos ensaios com o metal Co(II). Os principais grupos funcionais identificados como sendo responsáveis pela interação das SH e STH com os metais foram O-H de grupos hidroxilados, C=C de aromáticos, COO⁻ de ácidos carboxílicos e C-O de polissacarídeos.

Palavras-chave: capacidade complexante, Terra Preta de Índio da Amazônia, substâncias húmicas, carvão hidrotérmico.

ABSTRACT

Humic Substances (HS) are composed of the chemical and biological degradation of plants and animals, which are organized as supramolecular structures. They are widely distributed in soils, natural waters and sediments. The Amazonian Dark Earth (TPI) are soils known by the by high fertility, which have been conditioned to the high , recalcitrant and humified organic matter content, as well as the richness of nutrients. Studies have shown that hydrothermal carbonization (HTC) of biomass produces a rich recalcitrant carbon material, named hydrochar (HC). This process is carried out mild temperatures of up to 300 °C, humid biomass and self-generated pressures. Therefore, this study aimed to evaluate the interactions of Humic-like Substances (HLS) extracted from HC and to compare them with the HS extracted from TPI soils (HS TPI), in order to assess the agronomic potential of the HC. For this, the CHT was conducted using the by-products of the sugar-energy sector: sugarcane bagasse and vinasse. The CHT was carried out at 232 ° C using a mixture of sugarcane bagasse and vinasse with additions of 1 and 4% (v / v) sulfuric acid to the reaction medium.HS were extracted from TPI following the model applied by the International Society of Humic Substances (IHSS), as well as for extracting of HLS from HC.HS TPI and HLS were characterized by spectroscopic techniques in the infrared and ultraviolet-visible region, ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) and molecular fluorescence. Infrared spectra showed that there are bands of similar functional groups present in HS TPI, and in HLS 1 and 4%, in which bands of aliphatic groups are more visible in HLS 4%. Molecular fluorescence showed the presence of lignin-derived complex humic fluorophore groups for HS and HLS. However, there was a slight shift for the region relative to the less conjugated groups of HLS 1 and 4% compared to HS TPI, corroborating with infrared results.¹³C NMR spectra showed only three peaks at 4% HLS, which is due to the major structural changes occurring due to the higher percentage of H₂SO₄ used in the preparation of 4% HC. The determination of the complexing capacity of HS and HLS with metal ions Cu(II), Al(III), Fe(III) and Co(II) was performed using fluorescence quenching and infrared techniques, in which the data obtained were treated by the Analysis of Parallel Factors and Analysis of Two-Dimensional Correlation, respectively.. Conditional stability constants (K_c) varied from 4.5 to 6.0 and the concentration of binding sites (Lig) of HS and HLS was higher in the Co (II) assays. The main functional groups identified as being responsible for the interaction of HS and HLS with the metals were O-H of hydroxyl groups, C=C of aromatics, COO of carboxylic acids and C-O of polysaccharides.

Keywords: complexation capacity, Amazonian Dark Earth, humic substances, hydrochar.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de fracionamento da matéria orgânica presente no solo	17
Figura 2 – Esquema geral para obtenção de espectros de correlação 2D baseados em uma perturbação externa.	21
Figura 3 – Local de coleta das amostras superficiais de solos TPI	23
Figura 4 - Representação do processo de obtenção do carvão hidrotérmico	24
Figura 5 – Espectroscopia na região do infravermelho obtidos com transformada de Fourier das SH TPI, STH 1% e STH 4% respectivamente.	29
Figura 6 – Espectros de fluorescência na modalidade MEE para as SH TPI e para as STH	32
Figura 7 – Espectros na modalidade sincronizada (300 – 550 nm, $\Delta\lambda = 18$ nm) de (a) SH – TPI (b) STH 1% (c) STH 4%	33
Figura 8 – Espectros de ^{13}C RMN para as amostras de SH TPI, STH1% e STH 4% respectivamente	35
Figura 9 – Representação dos componentes obtidos pelo PARAFAC: A e B presentes nos extratos de SH TPI e C e D presentes nos extratos de STH 1 e 4%.	37
Figura 10 – Mapa síncrono da análise bidimensional para SH TPI – Cu (II)	41
Figura 11 - Mapa assíncrono da análise bidimensional para SH TPI – Cu(II)	41
Figura 12 - Mapa síncrono da análise bidimensional para STH 1% - Cu(II)	42
Figura 13 - Mapa assíncrono da análise bidimensional para STH 1% - Cu(II)	42
Figura 14 - Mapa síncrono da análise bidimensional para STH 4% - Cu(II)	43
Figura 15 - Mapa assíncrono da análise bidimensional para STH 4% - Cu(II)	43
Figura 16 - Análise de Correlação Bidimensional para SH TPI, STH 1% e STH 4% com os metais Al(III), Fe(III) e Co(II).	53
Figura 17 - Curvas de titulação dos experimentos de complexação das a)SH TPI, b) STH 1% e c) STH 4% com os metais Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II).	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – : Número de onda correspondente às principais bandas do espectro de infravermelho atribuídas às SH	19
Tabela 2 – Carbonização hidrotérmica utilizando H ₂ SO ₄ como aditivo em duas porcentagens	24
Tabela 3 – Valores em porcentagem dos elementos carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) e razões molares de H/C e O/C	28
Tabela 4 – Valores das absorvâncias em 465 e 665 nm e valores da razão E4/E6 para SH TPI STH 1% e STH 4%.	31
Tabela 5 - Áreas relativas integradas (%) ao longo do desvio químico (ppm) dos principais picos dos espectros de ¹³ C RMN das substâncias tipo húmicas STH 1%, STH 4% e SH TPI	36
Tabela 6 - : Valores de Kc e Lig para a ligação de Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II) à componentes das SH TPI e STH 1% e 4%, calculados pelo modelo de Ryan e Weber.	38
Tabela 7 - Ordem sequencial das afinidades de ligação dos grupos funcionais encontrados nas SH TPI e STH 1% e 4% com os metais Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II)	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ageitec	Agência Embrapa de Informação Tecnológica
CH	Carvão Hidrotérmico
CHT	Carbonização Hidrotérmica
COT	Carbono Orgânico Total
EEM	Matriz Excitação – Emissão
IHSS	Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas
MOS	Matéria Orgânica do Solo
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
SH	Substâncias Húmicas
STH	Substâncias do Tipo Húmica
TPI	Solos Terra Preta De Índio Da Amazônia
UNICA	União da Indústria de Cana de Açúcar

SUMÁRIO

1	Introdução	12
2	Revisão Bibliográfica	14
	2.1 Produção de Açúcar e Álcool no Brasil e a Utilização dos seus Resíduos na Carbonização Hidrotérmica	14
	2.2 Solos Terra Preta de Índio da Amazônia	15
	2.3 Substâncias Húmicas	16
	2.4 Caracterização das Substâncias Húmicas	18
	2.5 Estudo da Interação das SH com Íons Metálicos por Supressão de Fluorescência: Análise de Fatores Paralelos e Espectroscopia de Correlação Bidimensional	20
	2.5.1 Análise de Fatores de Paralelos	20
	2.5.2 Espectroscopia de Correlação Bidimensional (2D)	21
3	Objetivo Geral	23
4	Parte Experimental	23
	4.1 Coletas dos solos TPI	23
	4.1 Produção do Carvão Hidrotérmico	23
	4.2 Extração das SH do solo TPI e da STH do Carvão Hidrotérmico	24
	4.3 Quantificação de Carbono Orgânico Total (COT)	25
	4.4 Caracterização das SH e STH	25
	4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho	25
	4.4.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta – Visível	25
	4.4.4 Espectroscopia de Fluorescência Molecular	25
	4.4.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	26
	4.5 Determinação da Capacidade Complexante das SH e das STH com os Metais Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II)	26
5	Resultados e Discussão	28
	5.1 Caracterização das SH TPI e das STH	28
	5.1.1 Análise Elementar(CHNS)	28
	5.1.2 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho	28
	5.1.3 Caracterização por Espectroscopia na Região do Ultravioleta – Visível	30

5.1.4	Caracterização por Fluorescência Molecular.....	31
5.1.5	Ressonância Magnética Nuclear	34
5.2	Estudo da Interação das SH TPI e da STH com os Metais Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II)	36
5.2.1	Análise de Fatores Paralelos (CP/PARAFAC).....	36
5.2.2	Análise de Correlação Bidimensional Generalizada.....	40
6	Conclusão	46
	REFERÊNCIAS.....	47
	APÊNDICE A – Análise de Correlação Bidimensional	53
	APÊNDICE B – Curvas de Titulação dos Experimentos de Complexação	57

1 Introdução

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo gerando quantidades elevadas de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar. A vinhaça, que é utilizada na fertirrigação, é um líquido escuro, rico em matéria orgânica, baixo pH e que contém grandes quantidades de ânions e cátions como nitrato, fósforo, potássio, magnésio, entre outros (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007). Já o bagaço da cana é o subproduto do processo de moagem, utilizado na cogeração de energia, sendo basicamente constituído por celulose, hemicelulose e lignina (FERRARESE, 2011; LYRA; ROLIM; SILVA, 2003; ROCHA et al., 2012; SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007). Mesmo com destinações já estabelecidas para esses resíduos, alguns problemas têm sido relatados principalmente em relação à aplicação da vinhaça na fertirrigação, como possibilidade de salinização do solo quando aplicada em excesso e proliferação da mosca do estábulo, que tem causado grandes prejuízos aos pecuaristas (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007; ODA; ARANTES, 2009). No entanto, destaca-se que ainda há um excedente dessas biomassas que requerem outros empregos, sendo importante desenvolver novas tecnologias que agreguem valor a esses resíduos e, principalmente, que sejam ambientalmente amigáveis.

Neste contexto, a carbonização hidrotérmica (CHT) é um processo exotérmico que converte termicamente uma variedade de matérias-primas de biomassa úmida em um material com alto teor de carbono, podendo ocorrer por várias horas, utilizando temperaturas que variam de 180° a 300°C, onde as pressões são autogeradas, reduzindo o conteúdo de oxigênio e hidrogênio da biomassa de alimentação principalmente por desidratação e descarboxilação (FUNKE; ZIEGLER, 2010; KAMBO; DUTTA, 2015; NIZAMUDDIN et al., 2017).

A CHT da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça origina um material rico em carbono e nutrientes, onde a alteração de temperatura, tempo de reação, tipo de reagentes (ácidos, básicos e sais) e concentração são fatores que influenciam a composição e estrutura do carvão hidrotérmico (CH) obtido. Devido a grande quantidade de estruturas aromáticas estáveis e funcionalizadas como grupos carboxilas e hidroxilas, além de elevada quantidade de macro e micronutrientes naturalmente presentes e incorporados com a adição de reagentes, o CH tem despertado o interesse do seu uso na agricultura como fertilizante ou condicionante de solo (MELO et al., 2017; SILVA et al., 2017). As características morfológicas, estruturais e químicas do material sugerem que o mesmo possa ter similaridade com o material húmico natural provenientes dos solos, como os das Terras Pretas de Índio da Amazônia, que são solos conhecidos pela alta fertilidade, retenção de água e disponibilização de nutrientes (MADARI et al., 2009).

As Terras Pretas de Índio (TPI) são solos de origem antropogênica e de grande importância por possuírem alta fertilidade, o que tem sido atribuído ao elevado teor de matéria orgânica recalcitrante e a elevada quantidade de nutrientes, principalmente cálcio, magnésio e fósforo (MADARI et al., 2009; MOREIRA, 2007). Muitos estudos na literatura têm tentado mimetizar a TPI por meio da adição de *biochar* no solo produzido a partir de uma variedade de biomassas (ATKINSON; FITZGERALD; HIPPS, 2010; NOVOTNY et al., 2009).

A matéria orgânica do solo é formada por inúmeros compostos orgânicos com diversas funções no biosistema do solo sendo dividida em dois grandes grupos: substâncias não humificadas, as quais são formadas por compostos orgânicos com características físicas e químicas definidas, como aminoácidos, proteínas, carboidratos, ácidos graxos, entre outros, e substâncias humificadas ou húmicas as quais representam, aproximadamente, 80% do C total do solo, exercendo assim uma maior influência na característica de fertilidade (STEVENSON, 1994).

Na literatura, muitos estudos têm demonstrado a importância agronômica da matéria orgânica do solo, em especial as chamadas substâncias húmicas (SH), na reatividade, na interação com espécies orgânicas e inorgânicas, além de ser a principal responsável por regular a retenção de água no solo (KARAVANOVA, 2013). Estudos de capacidade complexante entre SH e íons metálicos permitem o entendimento da disponibilidade desses no solo. Essa importante função das SH, principalmente em relação à disponibilidade de espécies inorgânicas, depende da estabilidade dos complexos formados entre SH e metal (SH-M), as quais também são dependentes do pH, força iônica, concentração de SH e condições redox (LI; JOHNSON, 2016; STERN et al., 2014).

Para a utilização do CH como um condicionante de solo, faz-se necessário compreender algumas propriedades físico-químicas deste material para sua aplicação. Neste contexto, estudos que avaliem a capacidade complexante entre as frações orgânicas do material com os íons metálicos são necessários. Portanto, neste trabalho foi caracterizada e estudada a interação da fração orgânica extraída do carvão hidrotérmico, aqui denominada de substâncias do tipo húmica (STH), de forma comparativa à SH extraída da TPI (SH TPI), um solo de grande importância agronômica.

6 Conclusão

De acordo com os resultados obtidos na caracterização da STH 1% e STH 4%, é possível inferir que tais substâncias possuem algumas características encontradas em materiais que naturalmente passaram pelo processo de humificação. Quando comparadas às SH TPI, as STH apresentou-se como um material complexo, porém com grupamentos que se assemelham aos presentes na SH TPI, como mostrado na Espectroscopia de infravermelho.

A caracterização por fluorescência molecular na modalidade MEE possibilitou identificar grupos fluorescentes presentes nas frações, sendo que na SH TPI, tais grupos estão deslocados para a região do vermelho, ou seja, uma região de menor energia. Na modalidade sincronizada pode ser observado que ambas STH possuem características das biomassas empregadas no processo de carbonização hidrotérmica, o que também é evidenciado pelo RMN, onde é possível inferir que devido ao modo de preparação do carvão hidrotérmico, a STH 1% apresentou estruturas menos degradadas, o que influenciou na capacidade complexante desse material.

Nos estudos de interação entre SH TPI, STH1% e STH 4% com os metais Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II), empregando o tratamento matemático de análise de fatores paralelos, foi possível encontrar dois componentes principais responsáveis pela fluorescência de cada substância bem como encontrar valores referentes a K_c , onde esses valores variaram de 4,5 a 6,0, e à concentração de sítios ligantes, a qual foi maior para o componente 2 de todas as substâncias com Co(II) e a menor foi para os componentes da STH 4% com o metal Al(III).

A análise bidimensional permitiu averiguar a ordem sequencial em que os grupos funcionais presentes nas SH e STH interagiram com os metais estudados. Dessa forma, foram encontrados os principais grupos responsáveis pelo processo de interação, sendo estes: O-H de grupos hidroxilados, C=C de aromáticos, COO⁻ de ácidos carboxílicos e C-O de polissacarídeos.

De maneira geral, tanto a STH 1% como a STH 4% apresentaram uma satisfatória capacidade de complexação com os metais empregados nesse estudo, no entanto, a STH 1% apresentou maior interação devido ao número de sítios ligantes disponíveis para a complexação, sendo o carvão hidrotérmico preparado com 1% de H₂SO₄, portanto, o material mais indicado para utilização como um condicionante de solo.

REFERÊNCIAS

- ATKINSON, C. J.; FITZGERALD, J. D.; HIPPS, N. A. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review. **Plant and Soil**, v. 337, n. 1, p. 1–18, 2010.
- BAFFA, D. C. F.; FREITAS, R. G.; BRASIL, R. P. C. O Uso Da Vinhaça Na Cultura Da Cana-De-Açúcar. **Núcleos**, p. 31–46, 2009.
- BEESELEY, L. et al. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 12, p. 3269–3282, 2011.
- BERGE, N. D. et al. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.
- BHARALI, A. et al. Integrated nutrient management in wheat grown in a northeast India soil: Impacts on soil organic carbon fractions in relation to grain yield. **Soil and Tillage Research**, v. 168, p. 81–91, 2017.
- BUSCH, D. et al. Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 97, p. 59–66, 2013.
- CANELLAS, L. P.; FAÇANHA, A. R. Chemical nature of soil humified fractions and their bioactivity. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 3, p. 233–240, 2004.
- CHEN, J. et al. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 50, n. 5, p. 639–647, 2003.
- CHEN, W. et al. FTIR and synchronous fluorescence heterospectral two-dimensional correlation analyses on the binding characteristics of copper onto dissolved organic matter. **Environmental Science and Technology**, v. 49, p. 2052–2058, 2015.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, n. 2, p. 352, 1977.
- DE MARCO, A. et al. Decomposition of black locust and black pine leaf litter in two coeval forest stands on Mount Vesuvius and dynamics of organic components assessed through proximate analysis and NMR spectroscopy. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 51, p. 1–15, 2012.
- DICK, D.; SANTOS, J.; FERRANTI, E. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils. **Revista brasileira de ciência do solo**, v. 27, n. 3, p. 29–39, 2003.
- DOBBSS, L. B. et al. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS ISOLADOS DA CAMADA SUPERFICIAL DE LATOSSOLOS BRASILEIROS. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 33, n. 1, p. 51–63, 2009.

DOS SANTOS, A. et al. Interaction between humic substances and metallic ions: A selectivity study of humic substances and their possible therapeutic application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 824–830, 2007.

ESTEVEZ, J. C. G.; OLIVEIRA, C. J. S. Metal ion complexation properties of fulvic acids extracted from composted sewage sludge as compared to a soil fulvic acid. **Water Research**, v. 36, p. 3404–3409, 2002.

FALCÃO, N.; MOREIRA, A.; COMENFORD, N. B. A Fertilidade dos Solos de Terra Preta de Índio da Amazônia Central. In: **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua Caracterização e Uso deste Conhecimento na Criação de Novas Áreas**. Manaus, Brasil: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 189–200.

FERRARESE, R. F. M. S. **Caracterização do Aporte de Poluentes Oriundos da Atividade Sucralcooleira Para a Atmosfera , Água , Solo e Sedimento**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2011.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 4, n. 2, p. 160–177, 2010.

GLASER, B.; BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 82, p. 39–51, 2012.

GUO, X. JING et al. Characterizing the fluorescent properties and copper complexation of dissolved organic matter in saline-alkali soils using fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, p. 1473–1482, 2015.

HUANG, M. et al. Application potential of biochar in environment: Insight from degradation of biochar-derived DOM and complexation of DOM with heavy metals. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 220–228, 2018a.

HUANG, M. et al. Investigating binding characteristics of cadmium and copper to DOM derived from compost and rice straw using EEM-PARAFAC combined with two-dimensional FTIR correlation analyses. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 539–548, 2018b.

JAMIESON, T.; SAGER, E.; GUÉGUEN, C. Characterization of biochar-derived dissolved organic matter using UV – visible absorption and excitation – emission fluorescence spectroscopies. **Chemosphere**, v. 103, p. 197–204, 2014.

JIN, J. et al. Isolation and characterization of biochar-derived organic matter fractions and their phenanthrene sorption. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 745–753, 2018.

JOSEPH R. LAKOWICZ. **Principles of fluorescence spectroscopy**. Third ed. New York: Springer, 2006.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015.

KARAVANOVA, E. I. Dissolved organic matter: Fractional composition and sorbability by the soil solid phase (Review of literature). **Eurasian Soil Science**, v. 46, n. 8, p. 833–844, 2013.
KÖGEL-KNABNER, I. 13C and 15N spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, v. 80, p. 243–270, 1997.

LI, W.; JOHNSON, C. E. Relationships among pH, aluminum solubility and aluminum complexation with organic matter in acid forest soils of the Northeastern United States. **Geoderma**, v. 271, p. 234–242, 2016.

LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A DA. Topossequência de solos fertigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 3, p. 525–532, 2003.

MADARI, B. E. et al. Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): Suas Características e Papel na Sustentabilidade da Fertilidade do Solo. In: **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus, Brasil: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 172–188.

MELO, C. A. et al. **Processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana e produto obtido**. Brasil, 2016.
MELO, C. A. et al. Transforming Sugarcane Bagasse and Vinasse Wastes into Hydrochar in the Presence of Phosphoric Acid: An Evaluation of Nutrient Contents and Structural Properties. **Waste and Biomass Valorization**, v. 8, n. 4, p. 1139–1151, 2017.

MOREIRA, A. Fertilidade, matéria orgânica e substâncias húmicas em solos antropogênicos da Amazônia ocidental. **Bragantia**, v. 66, n. 2, p. 307–315, 2007.

NIZAMUDDIN, S. et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, n. December 2016, p. 1289–1299, 2017.

NODA, I. Generalized two-dimensional correlation method applicable to infrared, Raman, and other types of spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 47, p. 1329–1336, 1993.

NODA, I.; OZAKI, Y. **Two-Dimensional Correlation Spectroscopy - Applications in Vibrational and Optical Spectroscopy**. West Sussex, England: John Wiley & Sons, Inc, 2004.

NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1003–1010, 2009.

ODA, F. H.; ARANTES, C. A. Surto Populacional Da Mosca Dos Estábulos *Stomoxys calcitrans*, Linnaeus, 1758 (Diptera: Muscidae) No Município De Planalto, SP. **Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar**. Paraná, Brasil, 2009.

OSMAN, K. T. **Soil Principles, Properties and Management**. Chittagong, Bangladesh: Springer, 2013.

PACCHIANO, R. A. et al. Isolation and Spectral Characterization of Plant-Cuticle Polyesters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 78–83, 1993.

PANTANO, G. Interações Entre As Substâncias Húmicas De Sedimento E Metais Potencialmente Tóxicos : Um Estudo Na Bacia Hidrográfica Do Turvo / Grande. Dissertação de Mestrado, 2012.

PANTANO, G. et al. Seasonal variability of a conditional stability constant and the characterization of sedimentary humic substances from typical agricultural and urban areas. **Journal of Soils and Sediments**, v. 14, n. 2, p. 385–393, 2014.

PAVIA, D. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 2. ed. São Paulo, 2015.

PÉREZ, M. G. et al. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, n. 3–4, p. 181–190, 2004.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: Synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, n. 18, p. 4552–4562, 2002.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. D. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v. 7, n. 5, p. 1–13, 2011.

PRUKSAKIT, W.; PATUMSAWAD, S. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Sugarcane Stranded: Effect of Operation Condition to Hydrochar Production. **Energy Procedia**, v. 100, p. 223–226, 2016.

ROCHA, G. J. M. et al. Mass balance of pilot-scale pretreatment of sugarcane bagasse by steam explosion followed by alkaline delignification. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 447–452, 2012.

ROCHA, J. C. et al. Aquatic humus from an unpolluted Brazilian dark-brown stream: general characterization and size fractionation of bound heavy metals. **Journal of environmental monitoring : JEM**, v. 2, n. 1, p. 39–44, 2000.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: Interação com espécies metálicas**. [s.l.] Unesp, 2003.

ROSA, A. H. **Substâncias Húmicas: Extração, Caracterização, Novas Perspectivas e Aplicações**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2001.

RYAN, D. K.; WEBER, J. H. Fluorescence Quenching Titration for Determination of Complexing Capacities and Stability Constants of Fulvic Acid. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 6, p. 986–990, 1982.

SANCHES, S. M.; DE CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Ecletica Quimica**, v. 32, n. 1, p. 49–56, 2007.

SANCHEZ-MONEDERO, M. A. et al. Role of biochar as an additive in organic waste composting. **Bioresource Technology**, v. 247, n. July 2017, p. 1155–1164, 2018.

SANTANA, G. S. et al. Substâncias húmicas e suas interações com Fe e Al em latossolo subtropical sob diferentes sistemas de manejo de pastagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 2, p. 461–472, 2011.

SANTOS, C. H. et al. Structure of humic substances from some regions of the Amazon assessed coupling 3D fluorescence spectroscopy and CP/PARAFAC. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 6, p. 1136–1142, 2015.

SENESI, N.; MIANO, T.; PROVENZANO, M. Fluorescence spectroscopy as a means of distinguishing fulvic and humic acids from dissolved and sedimentary aquatic sources and terrestrial sources in: **Humic Substance the Aquatic and Terrestrial Environment**, p. 63–73, 1991.

SILVA, C. C. et al. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213–221, 2017.

SILVA, M. A S. DA; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108–114, 2007.

SILVA, J. C. G. . et al. Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO₂/2+. **Talanta**, v. 45, n. 6, p. 1155–1165, 1998.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. 2005.

SINDHU, R. et al. Bioconversion of sugarcane crop residue for value added products – An overview. **Renewable Energy**, v. 98, p. 203–215, 2016.

SKOOG, D. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 6 ed. 2009.

SPACCINI, R. et al. Molecular properties of a fermented manure preparation used as field spray in biodynamic agriculture. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 9, p. 4214–4225, 2012.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular Characterization of Compost at Increasing Stages of Spectroscopy. **Journal of agricultural and food Chemistry**, v. 55, p. 2303–2311, 2007.

STEDMON, C. A.; MARKAGER, S.; BRO, R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 82, p. 239–254, 2003.

STEHLICKOVA, L. et al. Intensification of phenol biodegradation by humic substances. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 63, n. 7, p. 923–927, 2009.

STERN, J. C. et al. Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments: Metal loading and pH effects. **Chemical Geology**, v. 363, p. 241–249, 2014.

STEVENSON, F. . Humus chemistry. **Genesis, composition, reactions**, p. 443, 1994.

SWIFT, R. S. Organic Matter Characterization. In: **Methods of Soil Analysis. Part 3: Chemical Methods**, p. 1011–1069, 1996.

TADINI, A. M. et al. Characterization of typical aquatic humic substances in areas of sugarcane cultivation in Brazil using tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 201–208, 2015.

TADINI, A. M. **Gêneses De Espodossolos Amazônicos: Um Estudo Sobre a Estrutura E a Mobilidade Da Matéria Orgânica**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - USP, 2017.

TRAVERSA, A. et al. Chemical and spectroscopic characteristics of humic acids and dissolved organic matter along two Alfisol profiles. **Chemosphere**, v. 111, p. 184–194, 2014.

TROMPOWSKY, P. M. et al. Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, v. 36, n. 11, p. 1480–1489, 2005.

TRUBETSKOJ, O. A. et al. Comparison of amino-acid compositions and E4/E6 ratios of soil and water humic substances fractions obtained by polyacrylamide gel electrophoresis. **Environment International**, v. 20, n. 3, p. 387–390, 1994.

VALEUR, B. **Molecular Fluorescence**, 2002.

WHITBY, H.; VAN DEN BERG, C. M. G. Evidence for copper-binding humic substances in seawater. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 282–290, 2015.