RESSALVA

Atendendo solicitação da autora, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 17/02/2027.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS, LETRAS E CIÊNCIAS EXATAS

Campus de São José do Rio Preto

Kelly Aparecida Savenhago

Carvão hidrotérmico de lodo de esgoto como condicionante de solo: Caracterização e estudos de propriedades ligantes



SÃO JOSÉ DO RIO PRETO-SP
2025

Kelly Aparecida Savenhago

Carvão hidrotérmico de lodo de esgoto como condicionante de solo: Caracterização e estudos de propriedades ligantes

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", Campus de São José do Rio Preto.

Área de Concentração: Química Analítica Ambiental

Orientador(a): Prof. Dr. Altair Benedito Moreira

Coorientador(a): Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira

São José do Rio Preto-SP
2025

S266c

Savenhago, Kelly Aparecida

Carvão hidrotérmico de lodo de esgoto como condicionante de solo: caracterização e estudos de propriedades ligantes / Kelly Aparecida Savenhago. -- São José do Rio Preto, 2025

91 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

Coorientador: Odair Pastor Ferreira

1. Lodo de esgoto. 2. Substâncias tipo húmicas. 3. Carvão hidrotérmico. 4. Metais. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

A reutilização do lodo de esgoto, após a carbonização hidrotérmica (HTC), transforma-o em um material rico em carbono, que pode melhorar a qualidade e fertilidade do solo quando aplicado. Isso promove práticas agrícolas sustentáveis, reduz a dependência de fertilizantes químicos e diminui os impactos ambientais e pode favorecer o aumento da produtividade agrícola.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The reuse of sewage sludge, after hydrothermal carbonization (HTC), transforms it into a carbon-rich material, which can improve soil quality and fertility when applied. This promotes sustainable agricultural practices, reduces dependence on chemical fertilizers and reduces environmental impacts and can increase agricultural productivity.

Kelly Aparecida Savenhago

Carvão hidrotérmico de lodo de esgoto como condicionante de solo: Caracterização e estudos de propriedades ligantes

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", Campus de São José do Rio Preto.

Área de Concentração: Química Analítica Ambiental

Data da defesa: 17/02/2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
(Orientador)
UNESP – Ibilce - Campus de São José do Rio Preto-SP

Prof(a). Dra. Luciana Camargo de Oliveira
UFSCar- Sorocaba-SP

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
UFAL- Maceió - AL

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus queridos familiares, principalmente a minha mãe Cássia e ao meu pai Luciano, que sempre foram minha fonte de apoio, força e incentivo. Cada conquista é um reflexo do seu carinho e da força que vocês me proporcionaram. Pois vocês sempre acreditaram em mim e me encorajaram a seguir meus sonhos.

Dedico também esta dissertação ao meu querido padrinho, Luís Henrique, cuja presença e influência marcaram profundamente a minha vida. Sua sabedoria, apoio incondicional e amor sempre foram uma fonte de inspiração e força para eu seguir em frente.

AGRADECIMENTO

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela Sua presença em minha vida, pelas oportunidades que me trouxeram até aqui e por me conceder sabedoria, dicernimento, esperança e força nos momentos em que mais precisei.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Altair Benedito Moreira dedico minha admiração. Agradeço pela confiança que depositou em mim e no meu trabalho, assim como pelos valiosos ensinamentos, incentivo, paciência e orientação ao longo desta jornada.

À Prof.ª Dr.ª Márcia Cristina Bisinoti, pela confiança, apoio, pelos ensinamentos e pela amizade.

Aos meus queridos e amados pais, Cássia e Luciano, expresso minha eterna gratidão e amor. Agradeço pelo apoio incondicional, pela confiança em meus sonhos e por estarem sempre ao meu lado, incentivando-me a seguir em frente. Sem vocês, este trabalho não seria possível.

Aos meus irmãos Thiago e Matheus pelo o apoio.

Aos meus avós maternos Maria de Lourdes e Alerindo, e aos meus avós paternos Nadir e Natal pelo incentivo.

Ao meu namorado, Silvio, agradeço profundamente pelo apoio constante e por estar ao meu lado em todos os momentos. Sua compreensão, amor e incentivo foram essenciais para que eu pudesse superar os desafios dessa jornada.

A minha tia Simone por todo o incentivo, apoio e por estar sempre ao meu lado, me motivando e me ajudando a seguir em frente nos meus estudos.

A minha grande amiga Dona Maria do Carmo pelo constante apoio, incentivo e por sempre acreditar em mim.

Aos meus amigos e visinhos Dona Zazi, Sr. José, Rosely e a minha amiga e cologa de quarto Marcela, por todo incentivo, força e apoio nessa caminhada.

Aos meus amigos do laboratório LECA: Vinicius Sarracini Santos pela colaboração no tratamento CP/PARAFAC e ensaios de complexação. A Isabela Carreira Constantino pelos ensinamentos e todo o auxilio na parte experimental. A Suelen Aparecida Mondek e Jaqueline Rodrigues Lopes por toda ajuda.

Aos Professores Dr. Maurício Boscolo, Dr. Mácio José Tiera e Dra. Paula Rahal pela disponibilidade do uso dos equipamentos essenciais para a realização deste trabalho. Aos meus amigos Neide, Gabriel, André, Camila e Ana Júlia.

Agradeço meu coorientador, Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira, por todo o ensinamento e apoio. Ao Professor Dr. Gustavo Metzker por todo o aprendizado e suporte.

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

À FAPESP, pelo apoio financeiro, concedido por meio do Processo nº 2021/12214-1, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

Por fim, gostaria de expressar minha gratidão a todos que, ao longo desses dois anos, fizeram parte da minha vida e contribuíram de alguma forma para que eu alcançasse este objetivo. Obrigada!

EPÍGRAFE

"...No caminho incerto, persiste com bravura,
Semeia a esperança, rega com ternura...
...Pois tua força interior jamais irá perecer.
Que a felicidade demore a chegar,
não te impeças de sonhar, de acreditar.
Não foges da luta, guerreiro decidido,
teu destino é vencer, em cada desafio.
Ergue a cabeça, segue adiante com fé,
despede a tristeza, que embora desapareça.
Um novo dia raiará, no horizonte a esperar,
a tua hora chegará, sem jamais tardar...
...a perseverança é a força mais querida..."

(DANTAS, Francisco, s. d.)

RESUMO

Atualmente são produzidas enormes quantidades de esgoto, sobretudo nos centros urbanos. Tal esgoto quando tratado nas estações de tratamento de efluentes (ETE) gera o lodo de esgoto, que consiste em um resíduo semi- sólido, pastoso, rico em matéria orgânica, macro e micronutrientes. Por ser um resíduo de difícil tratamento, normalmente é descartado em aterros sanitários. A demanda pelo processo de tratamento é devido à preocupação recorrente com às condições de saneamento básico para a população e o meio ambiente. A carbonização hidrotérmica (HTC) é um processo utilizado para fins de manejo sustentável de uma grande variedade de biomassas, no qual é gerado um produto sólido chamado de carvão hidrotérmico (CH) que consiste em produtos sólidos e carbonáceos e uma fração líquida denominada de água de processo (AP) rica em nutrientes e matéria orgânica. Deste modo, o objetivo desse projeto foi estudar as características físico-químicas de carvão hidrotérmico obtido a partir da carbonização hidrotérmica do lodo de esgoto doméstico coletado na ETE do município de São José do Rio Preto – SP e avaliar as propriedades ligantes de substâncias tipo húmicas (STH) extraídas do carvão hidrotérmico com o metal Cu(II) como modelo. Os parâmetros estudados na HTC de lodo de esgoto foram com aditivo ácido, com aditivo básico e sem aditivo. O lodo seco, os CH e as STH extraídas deste, foram caracterizados por Espectroscopia FTIR, Análises Elementar, Termogravimétrica e Ressonância Magnética Nuclear. As concentrações dos metais tóxicos Cd, Cr, Ni e Pb no lodo e nos CH foram menores do que os limites estabelecidos pela legislação vigente para o uso agrícola do lodo de esgoto (CONAMA, nº 375/2006). O estudo de propriedades ligantes das STH foi realizada por técnicas de Espectroscopia de Fluorescência Molecular e Estudos de interação entre as STH e íons Cu(II) por supressão de fluorescência. Os resultados de supressão foram analisados utilizando a ferramenta estatística multivariada PARAFAC e em seguida aplicados ao modelo de complexação proposto por Ryan e Weber. Todas as STH apresentaram propriedades complexantes e interagiram fortemente com os íons Cu(II), com altas constantes de estabilidade condicional (logKc), de 5,0 a 5,3, e elevada capacidade de complexação (CC), especialmente para a amostra de STH sem aditivo que apresentou uma CC mais alta (2,0 μmol Cu mg^{-1} TOC) comparada com as STH com ácido e base. Deste modo, todos os materiais sintetizados apresentam um possível potencial para atuarem como condicionantes de solo.

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de esgoto doméstico; Carbonização hidrotérmica; Substâncias tipo húmicas.

ABSTRACT

Large volumes of sewage are currently generated, particularly in urban centers. When treated at wastewater treatment plants (WWTPs), this sewage produces sewage sludge, a semi-solid, pasty residue enriched with organic matter as well as macro- and micronutrients. Due to the challenges associated with its treatment, this waste is often disposed of in landfills. The growing demand for effective treatment processes stems from ongoing concerns regarding basic sanitation conditions for both the population and the environment. Hydrothermal carbonization (HTC) is an innovative process utilized for the sustainable management of various biomasses. This process yields a solid product known as hydrochar (HC), which consists of carbon-rich solid materials, and a liquid fraction, referred to as process water (PW), which is nutrient- and organic matter-rich. This project aimed to investigate the physicochemical properties of hydrochar produced through the hydrothermal carbonization of domestic sewage sludge collected from the wastewater treatment plant in São José do Rio Preto, São Paulo (Brazil). Additionally, the study sought to evaluate the binding properties of humic like substances (HLS) extracted from the hydrochar using Cu(II) ions as a model. The parameters investigated included the HTC of sewage sludge treated with an acidic additive, a basic additive, and without any additive. The dry sludge, HC and HLS were characterized using FTIR spectroscopy, elemental analysis, thermogravimetry, and nuclear magnetic resonance (NMR). The concentrations of toxic metals such as Cd, Cr, Ni, and Pb in the sludge and HC were found to be below the limits established by current legislation for the agricultural use of sewage sludge (CONAMA Resolution Nº 375/2006). The binding properties of HTC were investigated using molecular fluorescence spectroscopy and interaction studies between HLS and Cu(II) ions through fluorescence quenching. The quenching data were analyzed using the multivariate statistical tool PARAFAC (Parallel Factor Analysis) and subsequently applied to the complexation model proposed by Ryan and Weber. Both HLS samples demonstrated complexing properties and exhibited strong interactions with Cu(II) ions, as evidenced by high conditional stability constants (logKc) ranging from 5.0 to 5.3, along with substantial complexing capacities (CC). Notably, the HLS sample without additive showed the highest CC, at 2.0 μmol Cu mg^{-1} TOC, compared to the HLS treated with acid or base. In this way, all synthesized materials have a possible potential to act as soil conditioners.

KEYWORDS: Domestic sewage sludge; Hydrothermal carbonization; Humic like substances.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma completo da Estação de Tratamento de Esgoto de São José do Rio Preto-SP 22

Figura 2: Estação de Tratamento de Esgoto de São José do Rio Preto- SP e o ponto de coleta do lodo de esgoto 22

Figura 3: Diagrama de Van Krevelen dos CH obtidos da carbonização hidrotérmica de lodo de esgoto e das STH obtidas dos carvões hidrotérmicos do lodo de esgoto 48

Figura 4: Espectroscopia na região do infravermelho obtidos com transformada de Fourier do lodo de esgoto, CH e das STH 50

Figura 5: Espectros de Fluorescência obtidos no modo Matriz Excitação- Emissão (MEE) para as amostras de STH com **(a)** KOH; **(b)** H_2SO_4 e **(c)** S/A 56

Figura 6: Componentes 1, 2 obtidos por CP/PARAFAC para interação de STH- KOH (a, b respectivamente) e componentes 1, 2 para interação de STH- H_2SO_4 (c, d respectivamente) e componentes 1, 2 para interação de STH-S/A (e, f respectivamente) com íons Cu(II) 57

Figura 7: Contribuição da IF relativa de cada componente em função da concentração do metal Cu(II). Componentes 1, 2 para interação de STH- H_2SO_4 (a, b respectivamente) e componentes 1 para interação de STH-KOH (c) e componente 1, para interação de STH-S/A (d) com íons Cu(II) 62

Figura 8: Espectro de CP-MAS ^{13}C RMN do lodo de esgoto (matéria prima) e dos carvões hidrotérmicos produzido do lodo de esgoto 76

Figura 9: Espectro de CP-MAS ^{13}C RMN das STH extraídas dos carvões hidrotérmicos produzido do lodo de esgoto 76

Figura 10: Curva termogravimétrica (TGA) do LODO, CH e das STH e suas repectivas derivada primeira (DTG) 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores determinados para concentrações totais dos metais nas amostras de lodo de esgoto e carvões hidrotérmico 45
Tabela 2: Composição elementar e razões atômicas dos carvões hidrotérmicos obtidos a partir de lodo de esgoto in natura com adição de hidróxido de potássio, com e sem adição de ácido sulfúrico e das STH 46
Tabela 3: Áreas relativas integradas (%) ao longo do desvio químico dos picos principais (ppm) dos espectros de CP-MAS ^{13}C RMN do lodo de esgoto, dos CH e das STH 52
Tabela 4: Parâmetros de ligação entre os componentes 1 e 2 das STH e o metal Cu(II) obtidos pelo modelo de complexação de Ryan e Weber 63
Tabela 5: Valores determinados para concentrações totais dos metais nas amostras de água de processo 74
Tabela 6: Valores determinados para concentrações totais dos metais na Amostra Certificada de Solo 74
Tabela 7: Valores determinados para concentrações totais dos metais nas amostras de lodo, carvão hidrotérmico e água de processo 75

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Decomposição do sinal de dados em um conjunto de termos trilineares e uma matriz residual 33
Equação 2: Equação não linear de Ryan e Weber 34
Equação 3: Cálculo do Índice de Hidrofobicidade 41
Equação 4: Cálculo do Índice de Aromaticidade 41
Equação 5: Cálculo da Razão Alquil 41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AP– Água de Processo;
AP–**H_2SO_4**– Água de Processo com Ácido Sulfúrico (aditivo ácido);
AP–**KOH**– Água de Processo com Hidróxido de Potássio (aditivo básico);
AP–**S/A**– Água de Processo sem aditivo;
CH– Carvão Hidrotérmico;
CH–**H_2SO_4**– Carvão Hidrotérmico com Ácido Sulfúrico (aditivo ácido);
CH–**KOH** – Carvão Hidrotérmico com Hidróxido de Potássio (aditivo básico);
CH–**S/A**– Carvão Hidrotérmico sem aditivo;
HTC– Hydrothermal Carbonization (Carbonização Hidrotérmica);
^{13}C CPMAS RMN– Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C;
COT – Carbono Orgânico Total;
COD– Carbono Orgânico Dissolvido;
CONAMA– Conselho Nacional do Meio Ambiente;
CP/PARAFAC– Candecomp/Parallel Factor Analysis (Análise dos Fatores Paralelos);
EEEB– Estação Elevatória de Efluentes Biológicos;
ETE– Estação de Tratamento de Esgoto;
FAAS– Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Atomização por Chama;
GF-AAS– Espectroscopia de Absorção Atômica por Forno de Grafite;
FTIR– Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;
IA– Índice de Aromaticidade;
IF– Intensidade de Fluorescência;
IHSS– International Humic Substances Society;
IH– Índice de Hidrofobicidade;
MEE– Matriz Emissão-Excitação;
MOD– Matéria Orgânica Dissolvida;
RA– Razão C-Alquil/O-Alquil;
SeMAE– Serviço Municipal Autônomo de Água e Esgoto;
SH– Substâncias Húmicas;
STH– Substâncias Tipo Húmicas;
STH-H_2SO_4– Substâncias Tipo Húmicas com Ácido Sulfúrico;
STH-KOH– Substâncias Tipo Húmicas com Hidróxido de Potássio;
STH-S/A– Substâncias Tipo Húmicas sem aditivo;
TGA– Análise Termogravimétrica;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

2. OBJETIVOS 19

2.1 OBJETIO GERAL 19

2.2 OBJETIOS ESPECÍFICOS 19

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 20

3.1 GERAÇÃO E DISPOSIÇÃO DE LODO DE ESGOTO 20

3.2 USO DE LODO DE ESGOTO COMO FERTILIZANTE 23

3.3 INTEGRAÇÃO DE MÉTODOS CONVENCIONAIS E CARBONIZAÇÃO HIDROTERMAL NO TRATAMENTO DE LODO DE ESGOTO 25

3.4 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS (SH) E SUBSTÂNCIAS TIPO-HÚMICAS (STH) 29

3.5 CARACTERIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS TIPO-HÚMICAS 31

3.6 INTERAÇÃO DE STH COM ÍONS METÁLICOS POR SUPRESSÃO DE FLUORESCÊNCIA E ANÁLISE DE FATORES PARALELOS 32

3.6.1 Supressão de Fluorescência 32

3.6.2 Análise dos Fatores Paralelos (PARAFAC) 33

3.6.3 Modelo de complexação proposto por Ryan e Weber 34

4. ARTIGO- SUBSTÂNCIAS TIPO HÚMICAS DE CARVÃO HIDROTÉRMICO DE LODO DE ESGOTO: ESTUDO DAS PROPRIEDADES LIGANTES COM METAL Cu(II) USANDO CP-PARAFAC 35

ANEXO A 74

5. CONCLUSÃO 79

REFERÊNCIAS 80

APÊNDICE 91

1. INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea produz grandes quantidades de esgoto, sobretudo nos centros urbanos. O lodo resultante do tratamento de efluentes domésticos constitui uma preocupação de grande magnitude tanto para a preservação ambiental quanto para a saúde humana. As Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) são responsáveis pelo tratamento do esgoto urbano e geram um elevado volume de lodo de esgoto, o qual é um resíduo de difícil tratamento por conta de suas características físicas, químicas e biológicas (CHANG, et al., 1987; PEGORINI, et al., 2003; BETTIOL, CAMARGO, 2006). Atualmente, na maior parte das ETEs a destinação desse lodo é em aterros sanitários (SANEPAR, 2023; ANÍCIO, BEGA, MALHEIROS, 2023; DA SILVA et al., 2024). Entretanto esta prática é bastante questionável devido ao elevado custo, bem como ao potencial agronômico que ele apresenta, considerando a elevada porcentagem de matéria orgânica presente e os nutrientes que poderiam retornar ao ciclo produtivo, sendo aproveitadosde maneira mais nobre (KORBOULEWSKY, DUPOUYET, BONIN, 2002; BETTIOL, CAMARGO, 2006). O grupo de nutrientes presentes no lodo tem justificado sua aplicação como fertilizantes agrícolas, considerando as propriedades agronômicas associadas a essas substâncias (ESCALA et al., 2012).

Deste modo, autoridades públicas e ambientais têm contestado os protocolos adotados pelas ETE e novas alternativas são fundamentais no contexto da economia circular para a reutilização do lodo de esgoto visando transformar resíduos em recurso (ALEISA, ALSULAILI, ALMUZAINI, 2021). Mediante ao cenário da sustentabilidade, o lodo de esgoto deveria deixar de ser tratado como resíduo e passar a ser considerado subproduto do tratamento das águas residuais com grande valor agrícola, pois estes são ricos em matéria orgânica e nutrientes, tais como potássio, nitrogênio, fósforo, cálcio, magnésio e compostos inorgânicos, como silicatos, aluminatos (ABREU et al., 2017). Sendo assim, se torna impreterível se explorar novas tecnologias e recursos que possam converter o lodo de esgoto em produtos úteis e com valor agregado, que poderiam ser aproveitados de maneira mais eficiente.

O aproveitamento deste lodo já vem sendo realizado em alguns países há bastante tempo, sendo sua principal fonte de reuso na agricultura. Esta prática de disposição final acarreta uma série de benefícios, tais como a extensão do tempo de vida útil dos aterros sanitários, a redução dos custos agrícolas com insumos químicos e orgânicos, bem como a reintegração de carbono orgânico e diversos nutrientes (NPK), resultando em efeitos positivos sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (GOMES, NASCIMENTO, BIONDI, 2007).

Porém, no Brasil as possibilidades da utilização deste subproduto são pouco exploradas e a destinação mais comum é o descarte em aterros sanitários. De acordo com o artigo 3º da Resolução CONAMA nº 375/2006, no qual determina critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em ETE e seus produtos derivados, estabelece que os lodos gerados em sistemas de tratamento de esgoto sejam submetidos a processos de redução de patógenos e da atratividade de vetores, para que possam ser aplicados na agricultura. Nesse contexto, a carbonização hidrotérmica (HTC), realizada em uma faixa de temperaturas de 180–280 °C, surge como uma solução eficiente para a desativação de patógenos, bactérias e vírus presentes no lodo de esgoto (CZERWINSKA, SLIZ, WILK, 2022; WILK et al., 2024).

Recentes estudos têm utilizado a HTC como pré-tratamento para o lodo de esgoto centrifugado com o objetivo de melhorar a recuperação deste recurso (MALHOTRA, GARG, 2023; CAVALI, CASTILHOS JUNIOR, LIBARDI JUNIOR, 2023). Ao contrário de outros processos termoquímicos, a HTC surge como um método promissor para o tratamento de lodo de esgoto *in natura*, especialmente por apresentar capacidade de processar materiais húmidos sem o processo de pré secagem (AHN, KIM, LEE, 2020; PECCHI et al., 2020). A HTC é um processo considerado econômicamente viável para converter lodo de esgoto em material carbonáceo (CHEN et al., 2020; WANG et al., 2018) com várias opções de aplicação, como combustíveis sólidos, adsorventes e fertilizantes (SINGH et al., 2020). O processo de HTC de diversos tipos de biomassas estudadas tem mostrado que as características morfológicas, estruturais e químicas deste material carbonáceo possa ter similaridade com o material húmico natural (DA SILVA et al., 2020).

Diversos estudos têm se dedicado à investigação das frações da matéria orgânica derivadas do carvão hidrotérmico. Tais estudos avaliam essas frações demoninadas de substâncias tipo húmica e sua interação com outras espécies a fim de compreender os impactos causados em longo prazo por esse material quando adicionado ao solo (HUANG et al., 2019; JIN et al., 2018). Essas substâncias são extraídas do carvão hidrotérmico em meio alcalino, seguindo os métodos da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), e apresentam características similares às substâncias húmicas (SH) de origem natural. As SH desempenham um papel crucial na interação com espécies orgânicas e inorgânicas, além de serem fundamentais na complexação de metais, contribuindo para a redução da toxicidade em organismos aquáticos e do solo. Além de ser a principal responsável por regular a retenção de água no solo (KARAVANOVA, 2013), podem

melhorar a capacidade de tamponamento do solo, umidade e favorecer o crescimento de plantas pelo fornecimento de nutrientes (BHARALI et al., 2017; STEHLICKOVA et al., 2009). Essas substâncias exercem efeitos semelhantes aos hormônios vegetais, potencializando a fertilidade biológica do solo e contribuindo para um ambiente mais favorável ao desenvolvimento das plantas (CANELLAS, OLIVARES, 2014; SAVY, et al., 2016). Neste contexto, a fração orgânica presente no CH pode ser valiosa para aplicações agrícolas, especialmente devido à presença dessas STH, que consistem na parte mais bioativa da materia orgânica e que estudos têm demontrado que elas apresentam propriedades semelhantes as susbstâncias húmicas naturais (NARDI, SCHIAVON, FRANCIOSO, 2021; BENTO et al., 2020; YANG et al., 2019). Contudo, é de suma importância compreender algumas propriedades físico-químicas deste material para sua aplicação. Deste modo, estudos que avaliem a capacidade complexante entre as frações orgânicas do material com os íons metálicos são necessários.

5. CONCLUSÃO

Em relação a caracterização do material a HTC aprimora as propriedades dos CH, destacando sua estabilidade e composição química favorável. A HTC do lodo de esgoto promoveu o aumento do teor de carbono e aromaticidade do material. Além disso, o processo de carbonização hidrotérmica estimulou a elevação da quantidade de grupos funcionais e aumentou a presença de grupos oxigenados.

Os CH contêm metais tóxicos Cd, Cr, Pb e Ni dentro dos limites permitidos pela legislação para uso agrícola (CONAMA 375/2006) e como fertilizantes orgânicos (IN MAPA 07/2016), exceto pelo Ni, cuja concentração ultrapassou o limite estabelecido. Para os metais Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Mn, Fe e Cd tenderam a permanecer no CH, enquanto Ca e Mg seguiram o mesmo padrão, com exceção do CH em meio ácido que apresentou um equilíbrio desses metais tanto no CH quanto na AP. Os metais K e Na mostraram concentrações elevadas na AP.

Através do estudo das propriedades ligantes das STH com Cu(II) pode-se conclui que essas têm forte capacidade de complexação, apresentando valores elevados de logKc (5,0 a 5,3), formando complexos altamente estáveis. Isso indica que são materiais semelhantes aos materiais húmicos naturais que possuem muitos sítios de ligação para interação como metal Cu(II). Portanto, o lodo de esgoto carbonizado pode atuar como um possível condicionante de solo, melhorando sua estrutura e retenção de nutrientes, contribuindo para a sustentabilidade agrícola, entretanto, estudos de aplicação no solo e avaliação do desenvolvimento de plantas ainda precisam ser realizados.

REFERÊNCIAS

ABREU, A. H. M. et al. Characterization of sewage sludge generated in Rio de Janeiro, Brazil, and perspectives for agricultural recycling. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, Volume 38, nº 4, suplemento 1, p. 2433-2448, Londrina- Brasil, 2017.

AHN, H.; KIM, D.; LEE, Y. Combustion characteristics of sewage sludge solid fuels produced by drying and hydrothermal carbonization in a fluidized bed. **Renew. Energy**, Volume 147, Part 1, p. 957–968, March 2020, DOI: 10.1016/j.renene.2019.09.057

ALEISA, E.; ALSULAILI, A.; ALMUZAINI, Y. Recirculating treated sewage sludge for agricultural use: Life cycle assessment for a circular economy. **Waste Management,** Volume 135, p.79-89, Nov. 2021.

ANDRADE, C. A.; MATTIAZZO, M. E. Nitratos e metais pesados no solo e nas árvores após aplicação de biossólido (lodo de esgoto) em plantações florestais de Eucalyptus grandis. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, Volume 58, p. 59-72, 2000.

ANÍCIO, A. de O.; BEGA, J. M. M.; MALHEIROS, T. F. Sewage sludge in Brazil – an overview from a sustainable point of view. **Conference Paper, IV Sustentare e VII WIPIS**, January 2023, DOI: 10.29327/sustentare_wipis_2022.584608

AZAZ, A. A. et al. Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 127, 109882, July 2020, DOI: 10.1016/j.rser.2020.109882

AZCONA, I. et al. Crescimento e desenvolvimento da pimenta são afetados por substâncias húmicas derivadas de lodo compostado. **J. Plant. Nutrição- Ciência do Solo**, Volume 174, p. 916 - 924, Outubro de 2011, DOI: 10.1002/jpln.201000264

BENTO, L. R. et al. Humic extracts of hydrochar and Amazonian Dark Earth: Molecular characteristics and effects on maize seed germination. **Science of the Total Environment**, Volume 708, 135000, March 2020, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135000

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. de. Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura. Jaguariúna- SP, **Embrapa Meio Ambiente**, p. 349, 1ª Edição, 2006.

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**, Volume 16, p. 81-89, 2017.

BOURIOUG, M. et al. Sewage sludge application in a plantation: Effects on trace metal transfer in soilplant-snail continuum. **Science of the Total Environment**, Califórnia, Volume 503, p. 309-314, 2015.

CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L. Respostas fisiológicas às substâncias húmicas como promotoras do crescimento vegetal. **Química e Biologia Tecnologia Agric**., 1, p. 1 - 11, March

2014, DOI: 10.1186/2196-5641-1-3

CAVALI, M.; CASTILHOS JUNIOR, A. B. de; LIBARDI, N. Avanços científicos sobre a carbonização hidrotérmica de lodos de esgoto. **32º Congresso da ABES**- Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Maio de 2023. Disponível em: https://cbesa.sigotech.online/storage/trabalhos/arquivos/completo/909_tema_ii.pdf. Acesso em: 20 de Junho de 2024.

CAVALI, M. et al. A review on hydrothermal carbonization of potential biomass wastes, characterization and environmental applications of hydrochar, and biorefinery perspectives of the process. **Science of The Total Environment**, Volume 857, Part 3, 159627, January 2023, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159627

CHANG, A. C. et al. Effects of long-term sludge application on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE. A.L.; LOGAN, T.G. & RYAN, J.A. **Land application of sludge**, Chelsea, Lewis Publishers, p.53-66, 1987.

CHEN, W. T. et al. A perspective on hydrothermal processing of sewage sludge. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, Volume 14, p. 63-73, April 2020, DOI: 10.1016/j.coesh.2020.02.008

CRISTINA, G. et al. Recuperação de ácidos húmicos de lodo de esgoto anaeróbio: extração, caracterização e encapsulamento em esferas de alginato. **Português Int. J. Biol. Macromol.**, Volume 164, p. 277 - 285, 2020, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.09

CZERWINSKA, K.; SLIZ, M.; WILK, M. Hydrothermal carbonization process: Fundamentals, main parameter characteristics and possible applications including an effective method of SARS-CoV-2 mitigation in sewage sludge. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 154, 111873, February 2022, DOI: 10.1016/j.rser.2021.111873

DA SILVA, J. B. et al. Recycling of municipal sewage sludge from Brazilian wastewater treatment plants for the manufacture of environmentally friendly ceramic bricks. **Case Studies in Construction Materials**, Volume 21, e03610, December 2024, DOI: 10.1016/j.cscm.2024.e03610

DA SILVA, L. et al. Humic extracts from hydrochar and Amazonian Anthrosol: Molecular features and metal binding properties using EEM-PARAFAC and 2D FTIR correlation analyses. **Chemosphere**, Volume 256, p. 1–12, 127110, October 2020, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.127110

DE MASTRO, F. et al. Influence of crop rotation, tillage and fertilization on chemical and spectroscopic characteristics of humic acids. **Plos One**, Volume 14, n. 6, p. 1–15, 2019.

DENG, Y. et al. Research on complexation ability, aromaticity, mobility and cytotoxicity ofhumic-like substances during degradation process by electrochemical oxidation. **Environmental Pollution**, Volume 251, p. 811-820, 2019.

DOS SANTOS, J. V. et al. Humic-like acids from hydrochars: Study of the metal complexation properties compared with humic acids from anthropogenic soils using PARAFAC and time-resolved fluorescence. **Science of the Total Environment**, Volume 722, 137815, June 2020, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137815

ESCALA, M. et al. Hydrothermal carbonization as an energy-efficient alternative to established drying technologies for sewage sludge: A feasibility study on a laboratory scale. **Energy and Fuels, Volume** 27(1), p. 454–460, November 2012, DOI: 10.1021/ef3015266

EKPO, U. et al. A comparison of product yields and inorganic content in process streams following thermal hydrolysis and hydrothermal processing of microalgae, manure and digestate. **Bioresource Technology**, Volume 200, p. 951-960, January 2016, DOI: 10.1016/j.biortech.2015.11.018

FERNÁNDEZ, J. M. et al. Effects of long-term soil amendment with sewage sludges on soil humic acid thermal and molecular properties. **Chemosphere**, Volume 73, Issue 11, p. 1838-1844, December 2008, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.001

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

GERNER, G. et al. Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge: New Improvements in Phosphatic Fertilizer Production and Process Water Treatment Using Freeze Concentration. **Energies**, Volume 16(20), 7027, October 2023, DOI: 10.3390/en16207027

GHIGO, G.; VIONE, D.; BERTO, S. Experimental and theoretical study of the fluorescence emission of ferulic acid: Possible insights into the fluorescence properties of humic substances. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Volume 228, 117587, March 2020, DOI: 10.1016/j.saa.2019.117587

GOMES, S. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Produtividade e composição mineral de plantas de milho em solo adubado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental,** Volume 11, nº 5, p. 459-465, October 2007, DOI: 10.1590/S1415-43662007000500002

GUO, X. J. 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**, Volume 15, nº 7, p. 1473–1482, March 2015, DOI: 10.1007/s11368-015-1113-7

GUSIATIN, Z. M.; KULIKOWSKA, D.; KLIK, B. Suitability of humic substances recovered from sewage sludge to remedy soils from a former As mining area – a novel approach. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 338, p. 160-166, September 2017, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.05.019

HE, C. et al. Evolução de produtos durante a conversão hidrotérmica de lodo de esgoto

desidratado em água subcrítica e quase crítica: efeitos das condições de reação e aditivo de óxido de cálcio. **Revista Internacional de Energia de Hidrogênio**, Volume 40, Edição 17, p. 5776-5787, Maio de 2015, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.03.006

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**, Volume 646, p. 220–228, January 2019, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.282

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**, Volume 344, p. 539–548, February 2018, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.10.022

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Sinopse do censo demográfico de São José do Rio Preto- SP em 2022. Disponível em: https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-jose-do-rio-preto/panorama. Acesso em 11 de Novembro de 2023.

INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA nº 7, de 12 de abril de 2016 pdf. 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/view. Acesso em 09 de Maio de 2024.

INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA nº 61, de 08 de julho de 2020 pdf. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-61-de-8-7-2020-organicos-e-biofertilizantes-dou-15-7-20.pdf. Acesso em 09 de Maio de 2024.

JAMIL, M.; QASIM, M.; UMAR, M. Utilização de lodo de esgoto em fertilizante orgânico na agricultura sustentável. **Revista de Ciências Aplicadas**, Volume 6, nº 3, p. 531-535, 2006, DOI:10.3923/jas.2006.531.535

JIN, J. et al. Isolation and characterization of biochar-derived organic matter fractions and their phenanthrene sorption. **Environmental Pollution**, Volume 236, p. 745–753, May 2018, DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.015

JINDO, K. et al. Root growth promotion by humic acids from composted and non-composted urban organic wastes. **Plant Soil**, Volume 353, p. 209-220, April 2012, DOI: 10.1007/s11104-011-1024-3

KARAVANOVA, E. I. Dissolved organic matter: Fractional composition and sorbability by the soil solid phase (Review of literature). **Eurasian Soil Science**, Volume 46, nº 8, p. 833-844, August 2013, DOI: 10.1134/S1064229313080048

KLIK, B.; GUSIATIN, Z. M.; KULIKOWSKA, D. Quality of heavy metal-contaminated soil before and after column flushing with washing agents derived from municipal sewage sludge. **Sci. Rep**. 11, 15773, August 2021, DOI: 10.1038/s41598-021-95441-5

KORBOULEWSKY, N.; DUPOUYET, S.; BONIN, G. Environmental risks of applying sewage sludge compost to vineyards: carbon, heavy metals, nitrogen, and phosphorus accumulation. **Journal of Environmental Quality**, Volume 31, nº 5, p. 1522–1527, October 2002, DOI: 10.2134/jeq2002.1522

KULIKOWSKA, D. et al. Substâncias húmicas do composto de lodo de esgoto como agente de lavagem removem efetivamente Cu e Cd do solo. **Quimosfera**, Volume 136, p. 42 – 49, Outubro de 2015, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.03

LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. **Book**, Third Edition, Publisher: Springer, January 2006, DOI:10.1007/978-0-387-46312-4

LANGONE, M.; BASSO, D. Process Waters from Hydrothermal Carbonization of Sludge: Characteristics and Possible Valorization Pathways. **Int. J. Environ. Res. Public Health**, Volume 17(18): 6618, September 2020, DOI: 10.3390/ijerph17186618

LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H. R.; HORTE, C. Differential thermal analysis, thermogravimetry and pyrolysis-field ionisation mass spectrometry of soil organic matter in particle-size fractions and bulk soil samples. **Thermochimica Acta**, Volume 194, p. 175-187, January 1992, DOI: 10.1016/0040-6031(92)80016-P

LI, X. et al. Preparation and application of Fe/biochar (Fe-BC) catalysts in wastewater treatment: A review. **Chemosphere**, Volume 274, 129766, July 2021, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.129766

LORENZO, J. I.; NIETO, O.; BEIRAS, R. Effect of humic acids on speciation and toxicity of copper to Paracentrotus lividus in seawater. **Aquatic Toxicology**, Volume 58(1-2), p. 27-41, July 2002, DOI: 10.1016/s0166-445x(01)00219-3

LU, Q.; HE, Z. L.; STOFFELLA, P. J. Land application of biosolids in the USA: a review. **Applied and Environmental Soil Science,** Cairo, Volume 2012(2), p. 1-11, August 2012, DOI: 10.1155/2012/201462

LUCIANI, X. et al. Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. **Marine Environmental Research**, Volume 65, Issue 2, p. 148–157, March 2008, DOI: 10.1016/j.marenvres.2007.09.004

MALHOTRA, M.; GARG, A. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Optimization of operating conditions using design of experiment approach and evaluation of resource recovery potential. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** Volume 11, Issue 2, 109507, April 2023, DOI: 10.1016/j.jece.2023.109507

MAKELA, M. et al. Previsão das propriedades de secagem do lodo com base no tratamento hidrotérmico em condições subcríticas. **Water Res.**, Volume 91, 2016, DOI: 10.1016/j.waters.2015.12.043

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**, Volume 8, Issue 4, p. 1139–1151, June 2017, DOI: 10.1007/s12649-016-9664-4

MELO, T. M. et al. Management of biosolids-derived hydrochar (Sewchar): Effect on plant germination, and farmers' acceptance. **Journal of Environmental Management**, Volume 237, p. 200-214, May 2019, DOI: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.042

MELO, T. M. et al. Plant and soil responses to hydrothermally converted sewage sludge (sewchar). **Chemosphere**, Volume 206, p. 338–348, September 2018, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.178

MALOOL, M. E.; MORAVEJI, M. K.; SHAYEGAN, J. Co-hydrothermal carbonization of digested sewage sludge and sugarcane bagasse: Integrated approach for waste management, optimized production, characterization and Pb (II) adsorption. **Alexandria Engineering Journal**, Volume 74, p. 79-105, July 2023, DOI: 10.1016/j.aej.2023.05.018

MICHALSKA, J. et al. Characterization of humic substances recovered from the sewage sludge and validity of their removal from this waste. **EFB Bioeconomy Journal**, Volume 2, 100026, November 2022, DOI: 10.1016/j.bioeco.2022.100026

MONDA, H. et al. Molecular characteristics of water-extractable organic matter from different composted biomasses and their effects on seed germination and early growth of maize. **Science of the Total Environment**, Volumes 590–591, p. 40–49, July 2017, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.026

MOTOJIMA, H. et al. Amelioration effect of humic acid extracted from solubilized excess sludge on saline-alkali soil. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, Volume 14, p. 169 - 180, September 2012, DOI: 10.1007/s10163-012-0056-y

MOUNIER, S. et al. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. **Biogeochemistry**, Volume 106, nº 1, p. 107–116, October 2011, DOI: 10.1007/s10533-010-9486-6

MOURA, B. R. et al. Oxidation of hydrochar produced from byproducts of the sugarcane industry for the production of humic-like substances: Characterization and interaction study with Cu (II). **Chemosphere**, Volume 324, 138260, May 2023, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.138260

MURPHY, K. R. et al. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques PARAFAC. **Anal. Methods**, Volume 5, 6557, 2013.

NASCIMENTO, C. W. A. et al. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, Volume 28, p. 385-392, 2004.

NASCIMENTO, R. E. N. do. Balanço e eficiência de uso de nutrientes na rotação feijão-

comum/soja/milho adubados com composto de lodo de esgoto no cerrado. Tesse de doutorado. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias-Jaboticabal-SP, 156 pg., 2024.

NARDI, S.; SCHIAVON, M.; FRANCIOSO, O. Estrutura química e atividade biológica das substâncias húmicas definem seu papel como promotores do crescimento das plantas. **Moléculas**, Volume 26(8), 2256, Abril de 2021, DOI: 10.3390/molecules26082256

NOGUEIRA, P. F. M. et al. The effects of Anabaena spiroides (Cyanophyceae) exopolysaccharide on copper toxicity to Simocephalus serrulatus (Cladocera, Daphnidae). **Freshwater Biology, Oxford**, Volume 50, nº 9, p. 1560-1567, 2005.

NOVOTNY, E. H. Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo. **Tese** (Doutorado em Ciências - Físico Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos- SP, 215 páginas, 2002.

OLIVEIRA, E. A. B. Avaliação de método alternativo para extração e fracionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos. **Dissertação** (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical). Instituto Agronômico de Campinas, Campinas-SP, 53 páginas, Junho de 2011.

ORAZIO, V. D'; TRAVERSA, A.; SENESI, N. Forest soil organic carbon dynamics as affected by plant species and their corresponding litters: a fluorescence spectroscopy approach. **Plant Soil**, Volume 374(1-2), p. 473–484, January 2013, DOI: 10.1007/s11104-013-1897-4

PAVIA, D. L. et al. Introduction to spectroscopy. Belmont, **CA: Brooks/Cole, Cengage Learning,** Tradução da 4a Edição Norte-Americana, 2009.

PANEQUE, M. et al. Hydrothermal Carbonization and Pyrolysis of Sewage Sludge: Effects on Lolium perenne Germination and Growth. **Agronomy**, Volume 9(7), 363, July 2019, DOI: 10.3390/agronomy9070363

PATHAK, A.; DASTIDAR, M. G.; SREEKRISHNAN, T. R. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. **Journal of Environmental Management**, Volume 90, Issue 8, p. 2343-2353, June 2009, DOI: 10.1016/j.jenvman.2008.11.005

PECCHI, M. et al. Kinetic analysis of hydrothermal carbonization using high- pressure differential scanning calorimetry applied to biomass. **Applied Energy, Volume** 265, 114810, May 2020, DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.114810

PEGORINI, E. S. et al. Qualidade do lodo de esgoto utilizado na reciclagem agrícola na região metropolitana de Curitiba – PR. In: 1º Simpósio Latino Americano de Biossólidos, São Paulo, Anais, p.11, 2003.

PÉREZ, M. G. et al. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, Volume 118, nº 3–4, p. 181–190, February 2004, DOI: 10.1016/S0016-7061(03)00192-7

PICCOLO, A. Characteristics of soil humic substances extracted with some organic and inorganic solvents and purified by the HCl-HF treatment. **Soil Science**, Volume 146(6), p. 418–426, December 1988.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, nº 11, p. 810–832, November 2001, DOI: 10.1097/00010694-200111000-00007

PLAZA, C.; D'ORAZIO, V.; SENESI, N. Copper (II) complexation of humic acids from the first generation of EUROSOILS by total luminescence spectroscopy. **Geoderma**, Volume 125, Issues 1–2, p. 177-186, March 2005, DOI: 10.1016/j.geoderma.2004.07.012

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**, Volume 7, nº 5, p. 1–13, Maio de 2011.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 375, de 29 de agosto de 2006. Disponível em: https://incaper.es.gov.br/Media/incaper/PDF/legislacao_biosolido/res_conama37506-1.pdf. Acesso em 15 de fevereiro de 2023.

ROSA, A. H. Substâncias Húmicas: Extração, Caracterização, Novas Perspectivas e Aplicações. Tese. Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Araraquara-SP, 112 páginas, 2001.

ROSE, M. T. et al. A Meta- Analysis and review of plant-growth response to humic substances: practical implications for agriculture. **Advances in Agronomy**, Volume 124, p. 37-89, January 2014, DOI: 10.1016/B978-0-12-800138-7.00002-4

ROSLAN, Z. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge into solid biofuel: influences of process conditions on the energetic properties of hydrochar. **Energies**, Volume 16(5), 2483; March 2023, DOI: 10.3390/en16052483

RULKENS, W. H.; BIEN, J. D. Recovery of energy from sludge - Comparison of the various options. **Water Science and Technology**, Volume 50, nº 9, p. 213–221, February 2004, DOI: 10.2166/wst.2004.0574

RYAN, D. K.; WEBER, J. H. Fluorescence Quenching Titration for Determination of Complexing Capacities and Stability Constants of Fulvic Acid. **Analytical Chemistry**, Volume 54, nº 6, p. 986–990, 1982.

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**, Volume 26, nº 6, p. 1136–1142, June 2015, DOI: https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150076

SANCHES, S. M.; DE CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Ecletica Quimica**, Volume 32, nº 1, p. 49– 56, Abril de 2007, DOI: 10.26850/1678-4618eqj.v32.1.2007.p49-56

SANEPAR. Sanepar publica edital de parceria para transformar lodo de esgoto em fertilizante. Disponível em: https://site.sanepar.com.br/noticias/sanepar-publica-edital-de-parceria-para-transformar-lodo-de-esgoto-em-fertilizante#:~:text=A%20maior%20parte%20deste%20volume,s%C3%A3o%20destinados%20para%20uso%20agr%C3%ADcola. Acesso em: 27 de fev. de 2025.

SANTOS, V. S. et al. Chelating properties of humic-like substances obtained from process water of hydrothermal carbonization. **Environmental Technology and Innovation**, Volume 23, 101688, August 2021, DOI: 10.1016/j.eti.2021.101688

SAVY, D. et al. Humic-like bioactivity on emergence and early growth of maize (Zea mays L.) of water-soluble lignins isolated from biomass for energy. **Plant Soil**, Volume 402, p. 221-233, January 2016, DOI: 10.1007/s11104-015-2780-2

SeMAE- Serviço Municipal Autônomo de Água e Esgoto. Relatórios de funcionamento da ETE. São José do Rio Preto-SP, Brasil, 2022.

SENA, J. D. Co-Carbonização Hidrotérmica de Lodos de Esgoto e Resíduos Lignocelulósico para Produção de Hidrochar. **Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica,** 2022. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental- Laboratório de Pesquisa em Resíduos Sólidos (LARESO). Disponível em: https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/238694. Acesso em: 15 de Junho de 2024.

SHAN, G. et al. Co-hydrothermal carbonization of agricultural waste and sewage sludge for product quality improvement: Fuel properties of hydrochar and fertilizer quality of aqueous phase. **Journal of Environmental Management**, Volume 326, Part A, 116781, January 2023, DOI: 10.1016/j.jenvman.2022.116781

SILVA, C. C. et al. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, Volume 237, p. 213–221, August 2017, DOI: 10.1016/j.biortech.2017.04.004

SIMONETE, M. A. et al. Efeito do lodo de esgoto em um Argissolo e no crescimento e nutrição de milho. **Pesq. Agropec. Bras**., Brasília, Volume 38, nº 10, p. 1187-1195, Outubro de 2003.

SINGH, S. et al. A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects. **Journal of Cleaner Production**, Volume 269, 122259, October 2020, DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122259

ŚLIZ, M. et al. Carbonização hidrotérmica da fração úmida de resíduos sólidos urbanos mistos: uma análise de combustível e estrutural de hidrochars. **Energies**, Volume 15(18), 6708, Setembro de 2022, DOI: 10.3390/en15186708

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO (SNIS), 2020.

STEDMON, C. A.; BRO, R. Characterizing Dissolved Organic Matter Fluorescence with

Parallel Factor Analysis: A Tutorial. **Limnology and Oceanography: Methods**, by the American Society of Limnology and Oceanography, Inc. Volume 6(11), p. 572-579, November 2008, DOI:10.4319/lom.2008.6.572

STEHLICKOVA, L. et al. Intensification of phenol biodegradation by humic substances. **International Biodeterioration and Biodegradation**, Volume 63, Issue 7, p. 923-927, October 2009, DOI: 10.1016/j.ibiod.2009.06.007

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**, 2º Edition, (p. 443), 512 pages, August 1994.

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**, Amsterdam: Elsevier Science Bv, Volume 518, p. 201-208, 2015.

TANG, J. et al. Insight into complexation of Cu (II) to hyperthermophilic compost-derived humic acids by EEM-PARAFAC combined with heterospectral two-dimensional correlation analyses. **Science of the Total Environment**, Volume 656, p. 29–38, March 2019, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.357

TITIRICI, M. M. et al. Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy and Environmental Science**, Volume 5, nº 5, p. 6796–6822, May 2012, DOI: 10.1039/C2EE21166A

TRAVERSA, A. et al. Chemical and spectroscopic characteristics of humic acids and dissolved organic matter along two Alfisol profiles. **Chemosphere**, Volume 111, p. 184–194, September 2014, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.063

VIANA, A. R. S. Produção de grão-de-bico adubado com fertilizantes organominerais de lodo de esgoto. Dissertação (Mestrado- Aréa de concentração em produção vegetal). Universidade Federal de Minas Gerais- Instituto de Ciências Agrárias, Montes Claros- MG, 76 páginas, 2022.

VIEIRA, G. E. G; ALEXANDRE, G. P. Tratamento, caracterização e obtenção de bio- óleo combustível a partir da pirólise termocatalítica de lodo de esgoto doméstico- uma revisão. **Revista Liberato**, Volume 15, nº 23, p. 51-64, Julho de 2014. Disponível em: https://revista.liberato.com.br/index.php/revista/article/view/261. Acesso em 14 de janeiro de 2024.

WANG, L.; CHANG, Y.; LI, A. Hydrothermal carbonization for energy-efficient processing of sewage sludge: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 108, p. 423-440, July 2019a, DOI: 10.1016/j.rser.2019.04.011

WANG, L.; CHANG, Y.; LIU, Q. Fate and distribution of nutrients and heavy metals during hydrothermal carbonization of sewage sludge with implication to land application. **Journal of Cleaner Production**, Volume 225, p. 972–983, July 2019b, DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.347

WANG, R. et. al. Chemical modification of straw hydrochar as additive to improve the

anaerobic digestion performance of sludge hydrothermal carbonization wastewater. **Fuel**, Volume 340, 127506, May 2023, DOI: 10.1016/j.fuel.2023.127506

WANG, T. et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 90, p. 223-247, July 2018, DOI: 10.1016/j.rser.2018.03.071

WILK, M. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge: Hydrochar properties and processing water treatment by distillation and wet oxidation. Science Direct, **Energy Reports**, Volume 9, Supplement 5, p. 39-58, July 2023, DOI: 10.1016/j.egyr.2023.03.092

WILK, M. et al. Improvements in dewaterability and fuel properties of hydrochars derived from hydrothermal co-carbonization of sewage sludge and organic waste. **Renewable Energy**, Volume 227, 120547, June 2024, DOI: 10.1016/j.renene.2024.120547

WILSON, G.; ALHAMDANI, S. Effects of chromium (VI) and humic substances on selected physiological responses of Azolla caroliniana. **American Fern Journal**, Washington, Volume 87, p. 17-27, 1997.

YANG, F. A hydrothermal process to turn waste biomass into artificial fulvic and humic acids for soil remediation. **Science of The Total Environment**, Volume 686, p. 1140-1151, October 2019, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.045

YANG, Y.; LI, H. Recovering humic substances from the dewatering effluent of thermally treated sludge and its performance as an organic fertilizer. **Front. Environ. Sci. Eng**., Volume10, p. 578–584, June 2016, DOI: 10.1007/s11783-015-0827-5

ZHANG, J.; LIN, Q., ZHAO, X. The Hydrochar Characters of Municipal Sewage Sludge Under Different Hydrothermal Temperatures and Durations. **Journal of Integrative Agriculture**, Volume 13, Issue 3, p. 471-482, March 2014, DOI: 10.1016/S2095-3119(13)60702-9