



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 ^{13}C RMN mostraram apenas três picos para STH 4% devido à maiores alterações estruturais relacionadas com a porcentagem de H_2SO_4 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 absorbâncias 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.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Produção de Açúcar e Alcool no Brasil e a Utilização dos seus Resíduos na Carbonização Hidrotérmica

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo o qual contribui com cerca de 25% da produção total mundial (SINDHU et al., 2016). Dados da safra de 2017/2018 apontam que o processamento de 641 milhões de toneladas de cana-de-açúcar produziu 38 milhões de toneladas de açúcar e 28 bilhões de litros de álcool (UNICA, 2018). Para cada tonelada de cana-de-açúcar processada, 280 Kg aproximadamente de bagaço de cana-de-açúcar é produzido e para cada litro de álcool são gerados de 12 a 18 litros de vinhaça (Ageitec, 2017).

O bagaço de cana-de-açúcar é composto principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Além de ser utilizado pelas usinas de açúcar como combustível para as caldeiras, outros processos e produtos usam o bagaço de cana como matéria prima. Isso inclui geração de eletricidade, produção de papel, bioetanol etc. (SINDHU et al., 2016). Além disso, estudos têm sido realizados mostrando que essas biomassas podem ser tratadas através da carbonização hidrotérmica, sendo convertidas em um produto sólido rico em carbono para possível uso no tratamento de fertilidade dos solos (MELO et al., 2017; PRUKSAKIT; PATUMSAWAD, 2016; SILVA et al., 2017).

A vinhaça é o principal resíduo das indústrias sucroenergéticas oriunda da destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado para a obtenção do álcool etílico. É um efluente líquido rico em matéria orgânica, potássio, nitrogênio, fósforo, cálcio e magnésio (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007). Devido a sua composição, a vinhaça é bastante utilizada no processo de fertirrigação, sendo um substituto economicamente viável quando comparada a fertilizantes químicos. Sua aplicação nos solos possui efeitos benéficos, como a disponibilidade de nutrientes, aumento da capacidade de retenção de água e da atividade dos microrganismos (BAFFA, D. C. F.; FREITAS, R. G.; BRASIL, 2009). No entanto, quando utilizada em grandes quantidades, a vinhaça pode elevar a concentração de sais no solo podendo causar a salinização dos mesmos, além de contaminar águas subterrâneas, rios e lagos através da lixiviação de seus componentes (SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007).

Uma alternativa para o uso dos resíduos bagaço de cana-de-açúcar e a vinhaça está na carbonização hidrotérmica (CHT), que consiste em transformar a biomassa úmida e/ou seca, em um material com elevado teor de carbono (BERGE et al., 2011). Bergiusz e Spencht foram os primeiros a introduzir o processo de CHT, onde uma mistura de material celulósico e água foi aquecida em um recipiente fechado a 250 – 310°C e, como resultado, foi obtido um sólido com uma menor relação O/C, sugerindo assim que a CHT foi um processo bem sucedido na

conversão de biomassa (NIZAMUDDIN et al., 2017). Ao material carbonáceo formado a partir da CHT, dá-se o nome de *hydrochar* (termo usado em inglês para diferenciar do *biochar* obtido por pirólise) ou carvão hidrotérmico. O uso do termo *hydrochar* é comumente encontrado na literatura para os materiais obtidos a partir da CHT de qualquer fonte de biomassa ou resíduos (KAMBO; DUTTA, 2015).

O grande diferencial da CHT em relação a outros processos de termo conversão é a possibilidade de usar biomassas e resíduos com alto teor de umidade ou ainda efluentes líquidos, o que abre o campo de aplicabilidade para uma diversidade maior de matérias-primas. A presença de grupos contendo oxigênio na superfície do *hydrochar* explica a sua afinidade pela água. Portanto, pode ser usado para aumentar a capacidade de retenção de água no solo. O processo de CHT requer conhecimento dos efeitos dos parâmetros de temperatura de reação, matéria-prima, tempo de reação, catalisador e pressão, pois estes influenciam no processo (KAMBO; DUTTA, 2015; NIZAMUDDIN et al., 2017).

A CHT da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça usando ácido fosfórico como aditivo e temperatura de 230 °C foi avaliada, cujo sólido obtido apresentou elevada quantidade de matéria orgânica e também de nutrientes como N, P, Ca e Mg (MELO et al., 2017; SILVA et al., 2017). Há algumas diferenças que podem variar de acordo com a biomassa utilizada e as propriedades requeridas ao material (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

As aplicações do carvão hidrotérmico produzido utilizando diferentes matérias-primas são bastante variadas. Dentro das aplicações agrícolas, o uso do carvão hidrotérmico seria comparado ao uso do *biochar* nos sistemas de plantio (BUSCH et al., 2013). A aplicação do *biochar* é bastante estudada e comprovadamente benéfica aos solos, melhorando a retenção de água, disponibilização de nutrientes, armazenamento de carbono, remediação e recuperação de áreas contaminadas (BEESLEY et al., 2011; SANCHEZ-MONEDERO et al., 2018).

2.2 Solos Terra Preta de Índio da Amazônia

Os solos Terra Preta de Índio da Amazônia (TPI) são conhecidos pela elevada fertilidade associada à matéria orgânica recalcitrante, coloração escura e pela presença de macro e micronutrientes. Acredita-se que esses solos foram formados por ação antrópica e que o descarte dos restos de produtos de origem animal e vegetal, além da queima desses resíduos pelas comunidades indígenas, produziram grande quantidade de matéria orgânica e presença de carvão de difícil degradação (FALCÃO; MOREIRA; COMENFORD, 2009; MADARI et al., 2009).

Comparado com solos não antrópicos, em geral, a TPI apresenta maiores teores de carbono orgânico, fósforo, cálcio e magnésio, maior pH e um menor teor de alumínio trocável. Essas propriedades são responsáveis pela qualidade deste solo em relação à sua fertilidade e potencial produtivo. A quantidade de matéria orgânica presente na TPI é um fator relevante que contribui para o aumento da fertilidade desses solos (GLASER; BIRK, 2012; NOVOTNY et al., 2009).

Matéria orgânica do solo (MOS) é o conteúdo total de matéria orgânica, vegetal e animal, constituída de uma variedade de materiais orgânicos com múltiplas funções no ecossistema solo (MADARI et al., 2009). As frações estáveis da MOS são denominadas substâncias húmicas (SH) (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011). As SH representam, aproximadamente, 70% do C total do solo. Dessa forma, exercem grande influência sobre as características físicas e químicas do solo, e conseqüentemente, tem grande influência sobre o atributo de fertilidade (STEVENSON, 1994).

As TPI são ricas em matéria orgânica humificada e é considerada como um reservatório de nutrientes no solo devido ao seu uso por um longo período de tempo sem a necessidade de aplicação de corretivos. Devido a matéria orgânica ser de difícil degradação, também há um favorecimento de acúmulo de carbono nesse tipo de solo, contribuindo assim para sua fertilidade bem como para a fixação de carbono no solo (MADARI et al., 2009).

2.3 Substâncias Húmicas

A matéria orgânica do solo (MOS) é constituída por cerca de 20% de estruturas de natureza definida, que são as substâncias não humificadas, como aminoácidos, proteínas, carboidratos e ácidos orgânicos, e cerca de 80% por estruturas de natureza indefinida, que são as substâncias humificadas, as quais são formadas por grupos de estrutura química complexa (STEVENSON, 1994; TADINI, 2017).

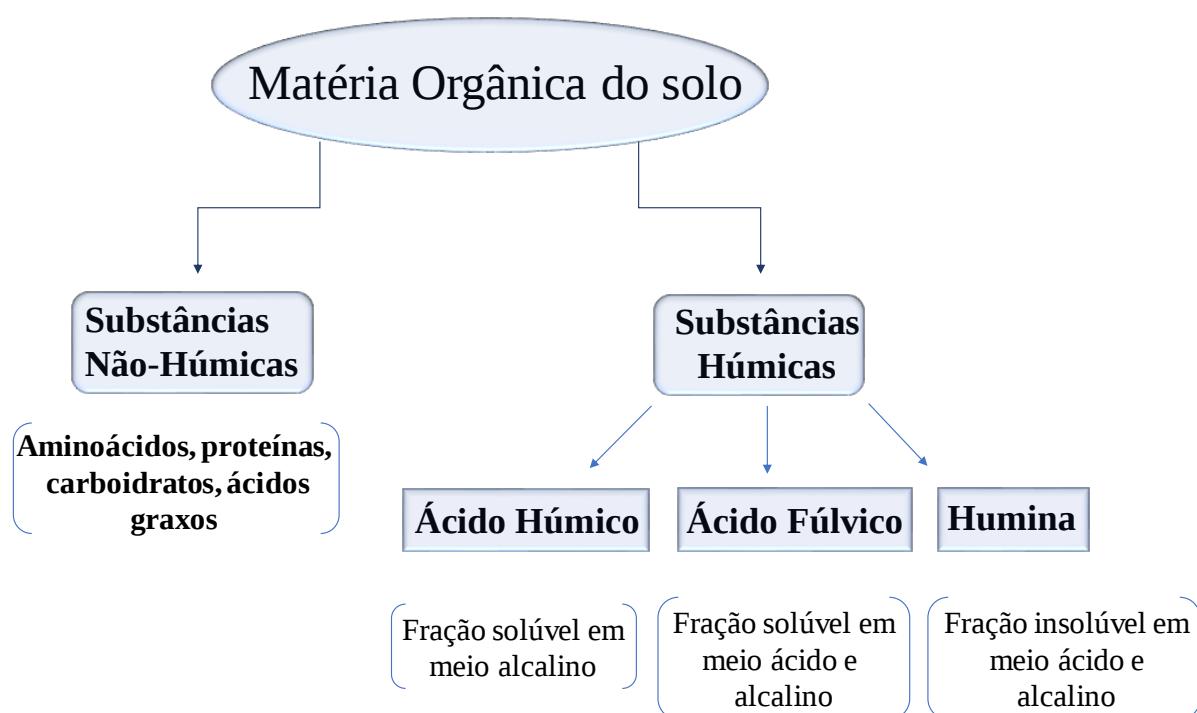
As substâncias húmicas (SH) são compostos poliméricos heterogêneos resultantes da decomposição de resíduos de animais e vegetais, podendo estar em decomposição ou já decompostos. São resultantes da agregação de compostos orgânicos como açúcares, celulose, hemiceluloses, ligninas, proteínas, ceras e lipídeos (OSMAN, 2013; PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011). As SH podem ser consideradas fonte de energia para os organismos benéficos do solo, como algas, fungos, bactérias e pequenos animais (WHITBY; VAN DEN BERG, 2015).

As SH possuem massa molar variável, coloração amarela, marrom a preta e solubilidade diferenciada em meios alcalino e ácido, podendo ser classificadas segundo sua solubilidade e

reatividade. Dessa forma, são divididas em três frações: humina, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos. A humina é a fração insolúvel tanto em meio ácido como em meio alcalino com composição variada e reduzida capacidade de reação. Os ácidos húmicos são solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido, possui coloração escura e é composto por macromoléculas de massa molecular relativamente alta. Os ácidos fúlvicos são frações alcalino-solúvel sendo a fração mais reativa devido a maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos que contém, possuindo uma menor massa molecular (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011; ROSA, 2001; STEVENSON, 1994).

A Figura 1 apresenta o esquema de divisão das substâncias húmicas segundo sua solubilidade.

Figura 1: Esquema de fracionamento da matéria orgânica presente no solo.



Fonte: Adaptado de Swift (1996)

Devido às propriedades físico-químicas das SH, estas são relativamente estáveis no solo e são responsáveis pela manutenção dos altos níveis de matéria orgânica deste. Isto é de grande importância, especialmente em ambientes tropicais em que os níveis de mineralização da matéria orgânica são altos (TROMPOWSKY et al., 2005).

As SH atuam na complexação de metais podendo reduzir a toxicidade aos organismos aquáticos e do solo, na retenção de água e estruturação do solo evitando erosão (ROCHA;

ROSA, 2003). Podem melhorar a capacidade de tamponamento do solo, umidade, aumento da CTC e da atividade microbiológica, o que favorece a fixação de nitrogênio proporcionando maior crescimento das plantas (BHARALI et al., 2017). Possuem uma grande quantidade de grupos funcionais em suas estruturas que sofrem interações e podem tanto disponibilizar nutrientes ao solo quanto adsorver compostos orgânicos, como os pesticidas (STEHLICKOVA et al., 2009).

Recentemente, alguns trabalhos vêm estudando as frações da matéria orgânica derivadas do *biochar*. Tais estudos avaliam essas frações do 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., 2018a; JIN et al., 2018). Para isso, a fração classificada como do tipo húmica é extraída seguindo o modelo aplicado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Nesse sentido, é importante a compreensão da aplicabilidade do CH como condicionante de solo avaliando-se o comportamento das STH frente a íons metálicos.

2.4 Caracterização das Substâncias Húmicas

A caracterização das SH pode ser feita utilizando diversas técnicas e procedimentos que permitem conhecimentos estruturais e identificação de grupos funcionais responsáveis pela capacidade de complexação desempenhada pelas SH. Porém, a total elucidação da estrutura das SH ainda é um desafio e estas variam para cada ambiente. As técnicas espectroscópicas mais empregadas são espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV), na região do infravermelho (IV), Fluorescência Molecular e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do carbono (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011).

A espectrofotometria de UV-Vis tem sido empregada para inferir o grau de aromaticidade presente nas SH ou em suas frações, bem como a fluorescência molecular que fornece algumas características que permitem compreender sobre a origem dessas substâncias (CANELLAS; FAÇANHA, 2004; PANTANO et al., 2014; ROCHA et al., 2000; SANCHES; DE CAMPOS; VIEIRA, 2007; TRUBETSKOJ et al., 1994). As relações entre as absorbâncias obtidas por UV-Vis em diferentes comprimentos de onda, como o quociente E_{465}/E_{665} (465/665 nm), fornecem informação sobre o grau de condensação molecular que as SH apresentam, sendo que o comprimento de onda em 465 nm permite inferir sobre grupos alifáticos e o comprimento de onda em 665 nm está relacionado a absorbância de grupos aromáticos e, o valor desta razão indica o grau de condensação das SH (STEVENSON, 1994).

A radiação UV-visível absorvida por uma molécula pode dispersar-se como calor e/ou radiação eletromagnética em um comprimento de onda maior que a radiação incidente. Esta radiação emitida é chamada de fluorescência e é uma característica das substâncias húmicas (SWIFT, 1996). Empregando-se a técnica de fluorescência molecular, na modalidade matriz emissão-excitação (MEE) é possível analisar regiões específicas de um espectro tridimensional podendo ser identificado mais de um sinal de fluorescência correspondentes a fluoróforos que emitem radiação em determinados comprimentos de onda (TRAVERSA et al., 2014). Espectros obtidos a partir da modalidade sincronizada oferece informação sobre cada componente fluorescente podendo ser identificado em uma faixa espectral específica (PEURAVUORI; KOIVIKKO; PIHLAJA, 2002).

A caracterização por Espectroscopia na região do infravermelho fornece informação estrutural de uma molécula. As absorções de cada tipo de ligação são, em geral, encontradas apenas em certas regiões do infravermelho (PAVIA et al., 2015). Dessa forma, a Espectroscopia de infravermelho tem sido utilizada para caracterizar as SH fornecendo informações estruturais e funcionais das moléculas que compõem a estrutura química das mesmas (SANCHES; DE CAMPOS; VIEIRA, 2007). A Tabela 1 mostra as principais bandas encontradas nos espectros das SH (PANTANO, 2012; STEVENSON, 1994).

Tabela 1: Número de onda correspondente às principais bandas do espectro de infravermelho atribuídas às SH

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições das bandas
3500 - 3300	Estiramento OH de álcoois e/ou fenóis e/ou ácidos carboxílicos
3200 - 3030	Estiramento C-H de alcenos e/ou aromáticos
2800 - 3000	Estiramento CH ₂ e CH ₃ de alifáticos
1710 - 1725	C=O em COOH (principalmente), de cetonas alifáticas, aldeídos e ésteres
1630 - 1650	C-O de íons carboxilatos aromáticos, C=C de alcenos e/ou aromáticos, C=O e deformação N-H de amidas aromáticas
1580 - 1620	Estiramento C=C de aromáticos e estiramento COO ⁻
1380 -1420	Deformação C-H alifáticos, deformação O-H fenólico
1380 - 1350	Estiramento COO ⁻ , deformação C-H alifáticos, estiramento C-OH em OH fenólico
1240	C-O de álcoois e fenóis
1030 e 1080	C-O de álcoois, fenóis, éteres, ésteres e ácidos carboxílicos
950 - 670	Deformação CH de anéis aromáticos

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do isótopo ^{13}C é uma técnica útil na análise estrutural de materiais complexos, pois oferece uma avaliação qualitativa dos diferentes tipos de carbono em uma matriz. Integrando-se os picos das regiões específicas dos espectros de carbono 13, pode-se obter informações sobre a possível estrutura molecular e origem das SH (PÉREZ et al., 2004; SPACCINI et al., 2012).

O espectro de RMN pode ser dividido em algumas regiões principais referentes a ressonância dos diferentes tipos de C, sendo a região 0-45 ppm referente C alifático, 45-60 ppm de C-metóxi, 60-110 ppm de O-Alquil, 110-145 ppm referente a C-aromático, 145-160 ppm de O-aromático e 160-190 ppm de C=O. Desse modo, é possível empregar o RMN de ^{13}C para investigar a funcionalidade das SH, de forma qualitativa (DE MARCO et al., 2012; SPACCINI; PICCOLO, 2007).

2.5 Estudo da Interação das SH com Íons Metálicos por Supressão de Fluorescência: Análise de Fatores Paralelos e Espectroscopia de Correlação Bidimensional

A fluorescência é um fenômeno de luminescência em que as moléculas, quando excitadas por radiação eletromagnética, absorvem energia e, ao retornarem ao estado fundamental, emitem radiações sob forma de energia luminosa, apresentando um tempo de vida curto, na ordem de 10^{-9} s (JOSEPH R. LAKOWICZ, 2006; VALEUR, 2002).

Em compostos orgânicos, o fenômeno da fluorescência ocorre de forma mais intensa quando grupos funcionais aromáticos estão presentes na estrutura (SKOOG, 2009). Dessa forma, as SH apresentam fluoróforos, que são componentes responsáveis pela emissão de fluorescência, e que emitem radiação em certo comprimento de onda característico. No entanto, essa intensidade de fluorescência pode ser diminuída quando íons metálicos paramagnéticos se ligam às SH (RYAN; WEBER, 1982; SILVA et al., 1998).

A supressão de fluorescência (ou quenching de fluorescência) das SH por íons metálicos é uma técnica sensível podendo fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre o efeito dessas substâncias no destino ambiental de íons metálicos (SILVA et al., 1998).

2.5.1 Análise de Fatores de Paralelos

A Análise de Fatores Paralelos (CP/PARAFAC) é uma análise que pode decompor o sinal complexo dos espectros de fluorescência em componentes simples (TADINI, 2017).

A técnica de fluorescência molecular na modalidade matrix excitação – emissão (MEE) é capaz de identificar sinais de fluorescência que podem ser atribuídos a diversos fluoróforos presentes na matéria orgânica (GUO et al., 2015). A introdução da análise de PARAFAC aos

espectros de MEE pode diminuir a interferência de fluoróforos sobrepostos entre vários compostos, determinar os parâmetros de ligação de íons metálicos com componentes individuais das SH e STH averiguando, assim, o efeito da adição dos metais sobre as mesmas (Huang et al., 2018a). Dessa forma, é possível avaliar os parâmetros de interação entre os metais e os componentes fluorescentes das SH e STH derivados do PARAFAC utilizando o modelo de complexação proposto por Ryan e Weber (1982).

Considerando que a supressão de fluorescência pode ser verificada com consecutivas adições de metal e sabendo-se que os fluoróforos presentes nas SH formam complexos estáveis com os metais (admitindo-se que a reação é 1:1 entre o íon metálico e o ligante), é possível interpretar os dados da diminuição da intensidade de fluorescência (IF) utilizando a equação não linear de Ryan e Weber (1982) demonstrada na Equação 1:

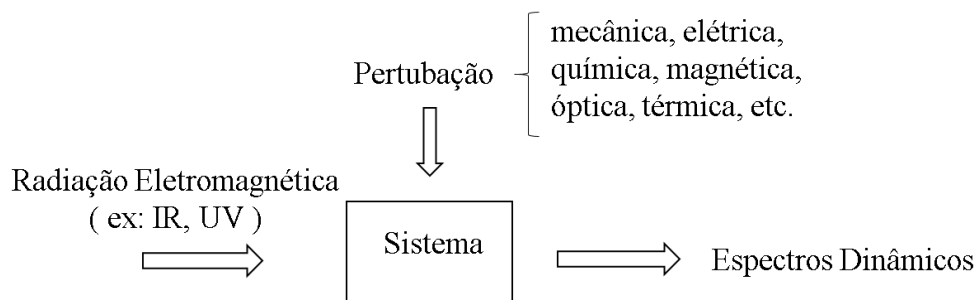
$$I = I_0 + (I_{ML} - I_0) \left(\frac{1}{2K_M C_L} \right) \left(1 + K_M C_L + K_M C_M - \sqrt{(1 + K_M C_L + K_M C_M)^2 - 4K_M^2 C_L C_M} \right) \quad (1)$$

Onde I_0 é a intensidade de fluorescência que as SH apresentam sem a adição do metal. I é a intensidade de fluorescência na concentração de metal C_M . I_{ML} é o valor limite abaixo do qual a intensidade de fluorescência não muda devido à adição de metal. K_M corresponde à constante de estabilidade condicional e C_L é a concentração total de ligante.

2.5.2 Espectroscopia de Correlação Bidimensional (2D)

Na espectroscopia de correlação 2D aqui discutida, uma perturbação externa é aplicada ao sistema durante o processo de medição espectroscópica, onde a descrição esquemática é mostrada na Figura 2.

Figura 2: Esquema geral para obtenção de espectros de correlação 2D baseados em uma perturbação externa.



Fonte: Adaptado de Noda; Ozaki (2004)

Uma perturbação externa estimula o sistema (amostra) conduzindo a uma variação espectral. Esta variação espectral fornece os espectros dinâmicos. Um conjunto de espectros dinâmicos é então transformado em um conjunto de espectros de correlação 2D por análise de correlação cruzada. A informação física trazida em um espectro dinâmico é ditada pela natureza específica do modo de perturbação (NODA; OZAKI, 2004).

A partir da análise 2D são gerados dois mapas de contorno: um representa o espectro síncrono e, o outro, o espectro assíncrono. O espectro síncrono é simétrico em relação a uma linha diagonal correspondente às coordenadas $\nu_1 = \nu_2$. Os picos localizados na diagonal são referidos como autopicos e a intensidade de um autopico é sempre positiva representando as mudanças simultâneas ou coincidentes de duas variações de intensidade espectral separadas, medidas em ν_1 e ν_2 quando uma perturbação externa t é aplicada ao sistema.

Picos que estão localizados fora da diagonal de um espectro 2D síncrono são chamados de picos cruzados e representam mudanças simultâneas de intensidades espectrais observadas em dois números de onda diferentes, ν_1 e ν_2 . Enquanto o sinal de um autopico é sempre positivo, o sinal de um pico cruzado pode ser positivo, quando as intensidades espectrais em ν_1 e ν_2 estiverem aumentando ou diminuindo juntas em função da perturbação externa t aplicada, ou negativo, quando uma das intensidades espectrais está aumentando enquanto a outra está diminuindo (NODA; OZAKI, 2004).

A intensidade de um espectro assíncrono representa mudanças sequenciais ou sucessivas, mas não coincidentes, de intensidades espectrais medidas em ν_1 e ν_2 . O espectro assíncrono não possui autopicos e é antisimétrico em relação à linha diagonal principal, consistindo exclusivamente de picos cruzados localizados fora da diagonal. O sinal de um pico cruzado assíncrono pode ser positivo, quando a mudança de intensidade em ν_1 ocorre predominantemente antes de ν_2 , ou negativo, quando a mudança de intensidade em ν_1 ocorre predominantemente após ν_2 . No entanto, essa regra de sinal é invertida se a intensidade de correlação síncrona na respectiva coordenada possuir sinal negativo. Esse ordenamento sequencial de eventos é dado pelas regras de Noda (1993).

Portanto, a combinação de MEE – PARAFAC e análise de correlação bidimensional – Infravermelho pode determinar a interação entre os metais e as SH em relação às capacidades de ligação, locais de ligação e ordem de ligação (HUANG et al., 2018a).

3 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo a caracterização das substâncias húmicas dos solos Terra Preta de Índio, bem como das substâncias tipo húmicas extraídas do carvão hidrotérmico. Além disso, estudar as interações dessas substâncias húmicas e tipo húmicas com os metais cobre (II), alumínio (III), ferro (III) e cobalto (II) empregando técnicas de supressão de fluorescência molecular e análise de correlação bidimensional de infravermelho, a fim de determinar a capacidade complexante e obter informações importantes sobre as interações entre as espécies estudadas.

4 Parte Experimental

4.1 Coletas dos solos TPI

As amostras superficiais (0-30 cm) de solo TPI foram coletadas na área da comunidade Santa Maria dos Caiaué (S 04°04'51.9" W 058°24'50.7"), localizada na área de conservação - Floresta Nacional do Pau Rosa, no município de Maués - AM (autorização de coleta SISBio nº 50042-2). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e colocadas em caixas térmicas até serem trazidas para o laboratório.

Figura 3: Local de coleta das amostras superficiais de solos TPI.



Fonte: Próprio autor

4.1 Produção do Carvão Hidrotérmico

O carvão hidrotérmico (CH) foi produzido por meio da carbonização hidrotérmica (CHT) em um reator de teflon revestido de aço inoxidável segundo a descrição de Melo et al. (2016). A mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça foi utilizada na proporção de 1:20 (m/v) juntamente com a adição do ácido sulfúrico (H_2SO_4) como aditivo, à temperatura de 232°C. O tempo de reação foi de 13 horas. Foram utilizadas duas porcentagens de ácido (1 e 4%) para fins de comparação entre as STH extraídas dos carvões hidrotérmicos. As condições

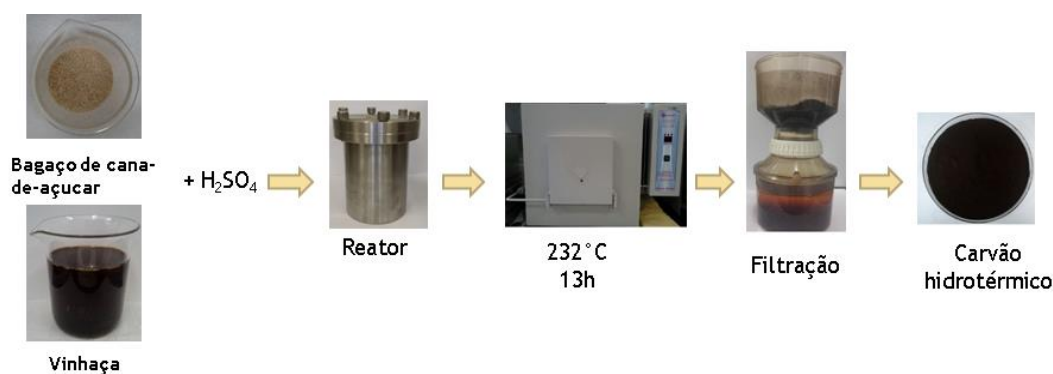
utilizadas para a produção do carvão hidrotérmico com a adição de H_2SO_4 estão descritas na Tabela 2.

Após o término da reação, o carvão hidrotérmico foi separado da fase aquosa por filtração a vácuo e seco em estufa a $50\text{ }^\circ\text{C}$, em seguida foi armazenado para extração do material tipo húmico.

Tabela 2: Carbonização hidrotérmica utilizando H_2SO_4 como aditivo em duas porcentagens

	Condição 1 (1% de H_2SO_4)	Condição 2 (4% de H_2SO_4)
Massa do bagaço de cana-de-açúcar (g)	19,8	19,2
Volume de Vinhaça (mL)	396	384
Volume de H_2SO_4 (mL)	4	16

Figura 4: Representação do processo de obtenção do carvão hidrotérmico.



Fonte: Próprio autor

4.2 Extração das SH do solo TPI e da STH do Carvão Hidrotérmico

A extração das substâncias húmicas (SH) foi realizada seguindo recomendações da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, IHSS (SWIFT, 1996). Como as SH compreendem uma combinação de espécies com variações em suas propriedades moleculares, geralmente, essas são divididas em 3 frações principais em função de sua solubilidade: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011; ROSA, 2001). Dessa forma, o método da IHSS, resumidamente, consiste na extração das SH com NaOH , precipitando assim humina, ficando os ácidos húmicos e fúlvicos no sobrenadante. Após a centrifugação, foi realizada a purificação dos extratos húmicos através de diálise e, em seguida, efetuou-se a liofilização.

A STH foi obtida do CH seguindo o protocolo do artigo de Jindo et al., 2016. A STH obtida de cada condição foi nomeada da seguinte forma: STH 1% para a substância do tipo húmica extraída do CH com 1% de H₂SO₄ e STH 4% para a substância do tipo húmica extraída do CH com 4% de H₂SO₄.

4.3 Quantificação de Carbono Orgânico Total (COT)

A quantificação de carbono orgânico total foi feita empregando-se um Analisador de Carbono Orgânico Total (Shimadzu, TOC-VCSN, Japão).

4.4 Caracterização das SH e STH

4.4.1 Análise Elementar

As determinações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram realizadas pelo Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos utilizando um analisador elementar Fisons modelo EA 1108 CHNS. As porcentagens de oxigênio foram obtidas por $O = 100 - (\%N + \%C + \%H + \%S + \%Cinzas)$ e as razões H/C e O/C foram calculadas.

4.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 4 cm⁻¹ e 30 varreduras, em um equipamento Spectrum Two, Perkin Elmer.

4.4.3 Espectroscopia na Região do Ultravioleta – Visível

As medidas de absorção de UV/Vis foram realizadas em um espectrofotômetro 2600, Shimadzu, Japão e espectros de varredura foram obtidos nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm das amostras (10 mg L⁻¹ de COT). As amostras foram dissolvidas em solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 0,05 mol L⁻¹ mantendo-se o pH = 8 (±0,05, T=25±0,1 °C). Na sequência, foram calculadas as razões E4/E6, onde E4 corresponde a absorbância obtida em 465 nm e E6 corresponde a absorbância obtida em 665 nm (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977; TRAVERSA et al., 2014).

4.4.4 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

Para a caracterização por Espectroscopia de Fluorescência Molecular, as amostras foram dissolvidas em NaHCO₃ 0,05 mg L⁻¹ obtendo-se uma solução de concentração 10 mg L⁻¹ de COT (pH = 8,0). Foram realizadas medidas no modo matrix excitação – emissão (MEE) empregando-se comprimentos de onda de 300 – 600 nm para emissão e 250 – 500 nm para

excitação, com abertura de fenda de 5 nm. Espectros de fluorescência sincronizada foram obtidos na região de 300 – 550 nm com um intervalo entre os comprimentos de onda de excitação e emissão de $\Delta\lambda = 18$ nm (Adaptado de SENESI; MIANO; PROVENZANO, 1991; TRAVERSA et al., 2014). As medidas foram realizadas empregando-se um Espectrofluorímetro modelo Lumina da marca Thermo Scientific.

4.4.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (^{13}C -CPMAS-NMR) foi realizada empregando-se um Bruker AV-300 MHz, equipado com uma sonda *Magic Angle Spin* (MAS) de 4,0 mm de largura. Os espectros de carbono foram obtidos a partir de uma frequência de rotação no rotor de 10 KHz, 1 s de tempo de reciclagem, 1 milissegundo de tempo de contato, 20 milissegundos de tempo de aquisição e 4000 mil varreduras. Os rotores cilíndricos de zircônio, com diâmetro de 4,0 mm, foram empacotados com cerca de 80 mg da amostra e fechados com uma tampa de Kel-F®.

4.5 Determinação da Capacidade Complexante das SH e das STH com os Metais Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II)

Para o estudo da capacidade complexante foram utilizadas soluções de SH TPI, STH 1% e STH 4%, contendo 10 mg L^{-1} de COT, as quais foram transferidas para recipientes de plástico. Em seguida, alíquotas das soluções estoque de metais foram adicionadas, separadamente, cujas concentrações utilizadas neste estudo foram: 0 (sem adição de metal); 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,75; 1,00; 2,50; 5,00; 7,50 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. As soluções foram mantidas sob agitação constante, por 24 horas a 200 rpm. O pH de todas as soluções foi mantido em $6,0 (\pm 0,1)$, sendo ajustados com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ quando necessário.

A interação entre as SH TPI e das STH com os íons metálicos foi avaliada por meio da supressão de fluorescência. Foram obtidos espectros na modalidade MEE no intervalo de varredura entre 250 – 600 nm para emissão e 220 – 520 nm para excitação, com abertura de fenda de 5 nm (HUANG et al., 2018b). Os espectros obtidos foram tratados usando método matemático de Análise de Fatores Paralelos (CP/PARAFAC) para identificação dos componentes fluoróforos e avaliação do efeito da adição dos metais sobre os mesmos.

As constantes de estabilidade de formação dos complexos entre a SH TPI e o metal (SH-M) bem como das STH com o metal (STH – M) foram calculadas pelo modelo de Ryan e

Weber. A concentração de sítios ligantes presentes nos componentes fluorescentes das SH TPI e STH foram calculadas para cada metal.

Após o experimento de complexação, todas as amostras foram liofilizadas para ser realizada análise no infravermelho. Os resultados obtidos foram tratados pela análise de correlação bidimensional, a fim de se avaliar os sítios de ligação das SH e STH que interagiram com os íons metálicos empregados nesse estudo (HUANG et al., 2018b).

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das SH TPI e das STH

5.1.1 Análise Elementar(CHNS)

Na tabela 3 os valores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), bem como as razões H/C e O/C são apresentados. O teor de carbono variou de 41,0 a 61,3 para SH TPI e STH 4% respectivamente. Dessa forma, é possível observar que com a adição de maior porcentagem de ácido (H_2SO_4) na CHT, houve um incremento de carbono e enxofre no carvão hidrotérmico, o que reflete nas STH extraídas desses materiais. No entanto, não foi possível detectar valores de S para a STH 1% bem como para a SH TPI.

A razão H/C, que geralmente é utilizada como índice de aromaticidade, não mostrou diferença significativa entre as SH TPI e as STH. Já a razão O/C, que permite estimar a abundância de oxigênio contido em grupos funcionais, apresentou valor relativamente maior para a SH TPI.

Tabela 3: Valores em porcentagem dos elementos de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) e razões molares H/C e O/C

	%C	%H	%N	%O	%S	H/C	O/C
SH TPI	41,0	3,3	3,3	49,8	ND	0,96	0,91
STH 1%	58,3	4,9	3,2	28,1	ND	1,01	0,36
STH 4%	61,3	5,1	1,7	28,6	1,4	0,99	0,35

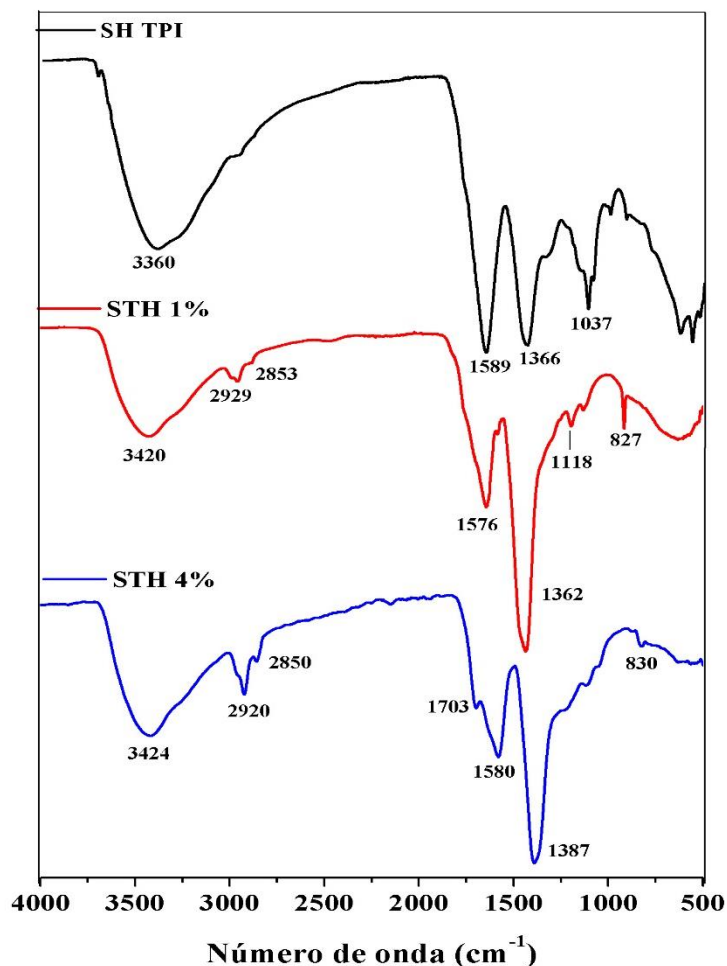
ND: Não Detectado

5.1.2 Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho

A caracterização por infravermelho é relativamente comum e têm sido usada na identificação de grupos funcionais presentes nas SH (DICK; SANTOS; FERRANTI, 2003; DOBBSS et al., 2009; PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011; STEVENSON, 1994). Na Figura 5 são exibidos os espectros das SH e das STH estudadas.

A identificação de bandas de absorção foi baseada em estudos publicados por Silverstein et al. (2005); Swift (1996), Pérez et al. (2004) e Pavia et al (2015). Analisando-se os espectros apresentados na Figura 5, é possível observar que ambas STH apresentaram grupos funcionais característicos encontrados nas amostras de SH TPI.

Figura 5: Espectroscopia na região do infravermelho obtidos com transformada de Fourier das SH TPI, STH 1% e STH 4% respectivamente.



Fonte: próprio autor

De modo geral, os espectros apresentaram uma banda de absorção, comum a todos, larga e intensa em torno de 3300 cm^{-1} a qual pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ de grupos hidroxilados como os fenólicos, carboxílicos e/ou álcoois. Bandas na região em torno de 2920 e 2850 cm^{-1} que está presente nas STH1% e 4% podem ser atribuídas ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ de grupamentos alifáticos. Essas mesmas bandas não foram observadas de forma definida nas SH TPI, pois podem estar sobrepostas ou pode ser um indicativo de baixa concentração de grupamentos alifáticos.

É possível observar uma banda na região de 1700 cm^{-1} presente na STH 4% que pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ de ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos. Bandas na região entre 1580 a 1650 cm^{-1} presentes em todos os espectros, podem ser atribuídas ao estiramento simétrico $\nu(\text{C-O})$ de íons carboxilatos aromáticos, estiramento $\nu(\text{C=C})$ de anéis

aromáticos e, ainda, deformação $\delta(\text{N-H})$ de amidas aromáticas. Também pode ser observado uma banda intensa em 1366 cm^{-1} no espectro da SH TPI, a qual pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{COO}^-)$ de ácidos carboxílicos desprotonado (carboxilato), à deformação $\delta(\text{C-H})$ de grupamentos alifáticos ou $\nu(\text{C-OH})$ em OH fenólico.

As bandas em 1362 e 1387 presentes nas STH1% e 4% respectivamente, podem ser atribuídas ao estiramento $\nu(\text{COO}^-)$, ao estiramento $\nu(\text{S=O})$ de sulfonas, sulfatos e sulfonamidas, principalmente devido a adição de ácido sulfúrico na preparação do material (carvão hidrotérmico) do qual foram extraídas as STH. Uma banda intensa na região de 1037 observada na SH TPI e uma banda menos intensa em 1118 cm^{-1} observada na STH 1%, podem ser atribuídas a estiramentos $\nu(\text{C-O})$ em polissacarídeos, mostrando assim a preservação dessas estruturas. E, por fim, as bandas em 827 na STH 1% e 830 na STH 4% podem estar relacionadas ao estiramento $\nu(\text{C-H})$ em aromáticos.

De maneira geral, o espectro de infravermelho da SH TPI apresentou bandas comuns observadas para amostras de SH extraídas de solos, água e sedimentos (DOBBSS et al., 2009; DOS SANTOS et al., 2007; SANTANA et al., 2011; TADINI et al., 2015), sendo possível verificar também, maiores domínios aromáticos nessa amostra em comparação com as STH. No entanto, essa técnica apenas permite inferir sobre os grupos funcionais presentes nas amostras por se tratar de uma técnica qualitativa (SWIFT, 1996). Foi possível observar a presença de alguns grupos funcionais similares nas SH TPI e STH 1% e 4%, porém os espectros se diferem bem, por se tratar de substâncias diferentes.

5.1.3 Caracterização por Espectroscopia na Região do Ultravioleta –Visível

A razão E4/E6 é utilizada para caracterização das SH e pode ser relacionada com o grau de condensação molecular que estas apresentam (SANCHES; DE CAMPOS; VIEIRA, 2007; STEVENSON, 1994; TRAVERSA et al., 2014). Uma baixa razão E4/E6 indica alto grau de estruturas condensadas, enquanto alto valor dessa razão indica uma baixa concentração de anéis condensados (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977).

Neste trabalho, esta caracterização foi realizada apenas para análise qualitativa das amostras, sendo os resultados referentes à aromaticidade discutidos de forma específica mais adiante, através da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do ^{13}C .

Os valores da razão E4/E6 encontrados para as SH e as STH são mostrados na Tabela 4:

Tabela 4: Valores das absorbâncias em 465 e 665 nm e valores da razão E4/E6 para SH TPI, STH 1% e STH 4%.

	ABSORBÂNCIAS		Razão E4/E6
	465 nm	665 nm	
SH TPI	0,063	0,014	4,5
STH 1%	0,042	0,008	5,2
STH 4%	0,045	0,011	4,1

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 3, verifica-se que a razão E4/E6 foi de 4,5 para as SH TPI, de 4,1 para a STH 4% e de 5,2 para a STH 1%. De acordo com SANCHES; DE CAMPOS; VIEIRA (2007), quando essa razão é menor ou igual a 5,0, esses valores indicam que as SH apresentam uma maior condensação estrutural, ou seja, possuem maior quantidade de estruturas aromáticas do que alifáticas e aumento do peso molecular.

O valor encontrado para SH TPI foram reportados na literatura para SH de outros solos (CANELLAS; FAÇANHA, 2004; TRUBETSKOJ et al., 1994). Assim sendo, é possível observar que os valores obtidos para STH 1% e a STH 4% revelaram baixa razão E4/E6 com valores próximos à SH TPI, também indicando maior presença de compostos com maior condensação estrutural, contribuindo assim com a ideia de que ambas STH podem apresentar características semelhantes ao material húmico natural.

5.1.4 Caracterização por Fluorescência Molecular

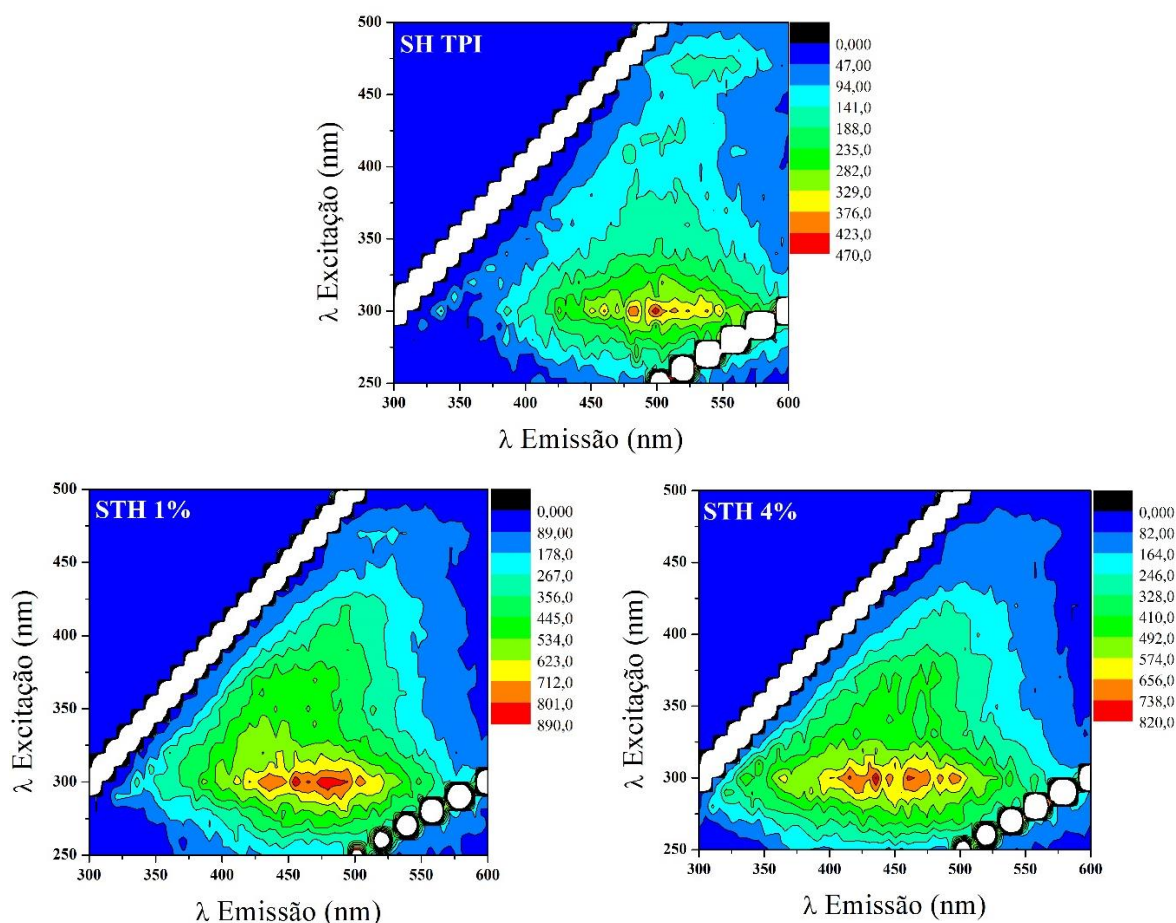
A caracterização das SH pode ser realizada por meio de Espectroscopia de fluorescência na modalidade matriz excitação - emissão (MEE), permitindo avaliar características de substâncias húmicas de várias origens, onde grupos fluorescentes presentes nas frações podem ser identificados (SANTOS et al., 2015). A Figura 6 mostra a fluorescência molecular na modalidade MEE.

Para a amostra de SH TPI foi encontrado pico máximo nos comprimentos de onda de (Ex/Em) 300/480-500 nm e um segundo pico menos intenso em (Ex/Em) 470/530-550 nm. Um resultado semelhante foi reportado por Santos e colaboradores (2015) no estudo de substâncias húmicas de solos de algumas regiões da Amazônia, em que observaram pico máximo no comprimento de onda de (Ex/Em) 310/500, sendo este atribuído a grupos de fluoróforos complexos do tipo húmico e um pico na região de (Ex/Em) 455/510 atribuído a ácido húmico derivado de lignina.

Os picos encontrados para STH 1% foram (Ex/Em) 300/455-474 nm e um segundo pico menos intenso em (Ex/Em) 470/ 510-530 nm, valores próximos aos encontrados para as SH

TPI. Para a STH 4% foi observado apenas um pico máximo na região de (Ex/Em) 300/435-460 nm. Quando comparados às SH TPI, observou-se um leve deslocamento nos comprimentos de onda de emissão para a região do azul, a qual pode ser associada como uma região de maior energia, ou seja, com grupamentos menos conjugados (CHEN et al., 2003).

Figura 6: Espectros de fluorescência na modalidade MEE para as SH TPI e para as STH



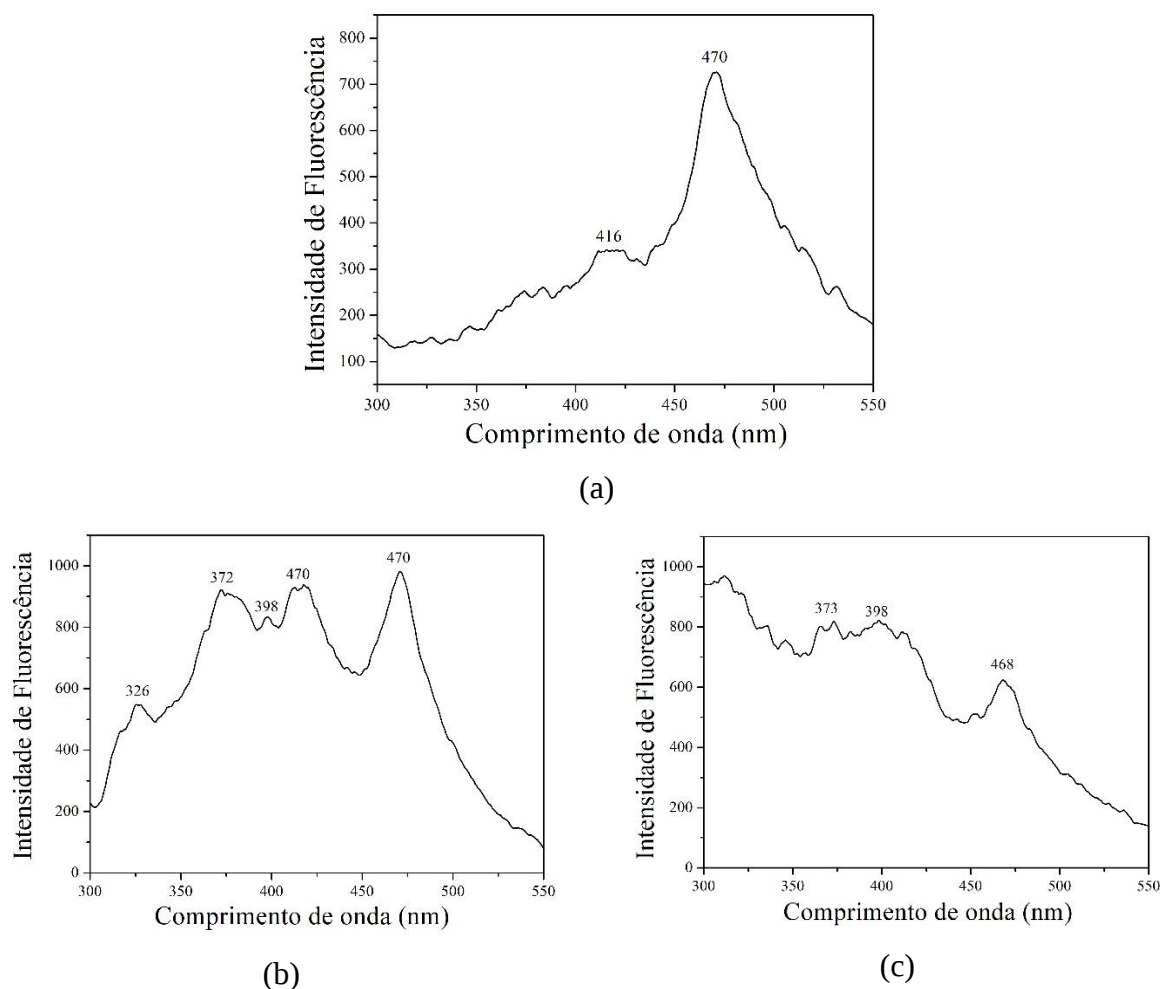
Fonte: próprio autor

Os espectros da caracterização por fluorescência molecular na modalidade sincronizada podem ser vistos na Figura 7.

O espectro da SH TPI exibiu um pico máximo de fluorescência $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 470/488$ nm e um ombro em $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 416/434$ nm. Um valor aproximado foi encontrado por Peuravuori et al. (2002), o qual descreve a primeira região como característica de compostos policíclicos aromáticos com sete anéis, referentes à lignina que é fluorescente nessa região, e a segunda região como sendo relacionada com compostos policíclicos aromáticos com cinco anéis fundidos.

Para a STH 1% pode ser observado dois picos bem próximo dos picos encontrados para a SH TPI em $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 470/490$ nm e $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 418/436$ nm. No entanto, há vários outros picos, o que mostra a complexidade do material produzido, como o da região de $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 326/344$ nm, podendo possivelmente ser relacionado com naftalenos e seus derivados, sendo essa região referente a compostos de SH naturais (PEURAVUORI; KOIVIKKO; PIHLAJA, 2002).

Figura 7: Espectros de fluorescência na modalidade sincronizada (300 – 550 nm, $\Delta\lambda = 18$ nm) de (a) SH TPI (b) STH 1% (c) STH 4%



Fonte: próprio autor

Para a STH 4% também há um pico na região de $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 368/486$ nm como encontrado para as substâncias anteriores, porém menor em intensidade, além de alguns ombros e possíveis picos em outras regiões não exatamente especificadas, como mostrado no espectro, o que provavelmente está relacionado com a concentração do H_2SO_4 utilizado na produção do CH, havendo assim uma maior degradação da biomassa, como também inferido pelo espectro de RMN.

5.1.5 Ressonância Magnética Nuclear

A Figura 8 apresenta os espectros de ^{13}C RMN das amostras de SH TPI e STH. Os espectros mostram o predomínio de diferentes tipos de C entre as STH1%, STH 4% e SH TPI.

De maneira geral, as SH TPI e STH 1% destacam-se pela presença de vários picos, indicando uma composição molecular complexa. Entretanto a STH 4% apresentou apenas três picos principais, o que pode estar relacionado ao preparo do CH 4% do qual a STH 4% foi extraída, em que às biomassas utilizadas, vinhaça e bagaço de cana-de açúcar, foi adicionado maior teor de H_2SO_4 . Quanto maior a quantidade de ácido presente no meio, mais efetiva é a carbonização havendo assim maior degradação da biomassa vegetal durante o processo de carbonização hidrotérmica (MELO et al., 2017; SILVA et al., 2017), como evidenciado pela diminuição da quantidade de picos na STH 4%.

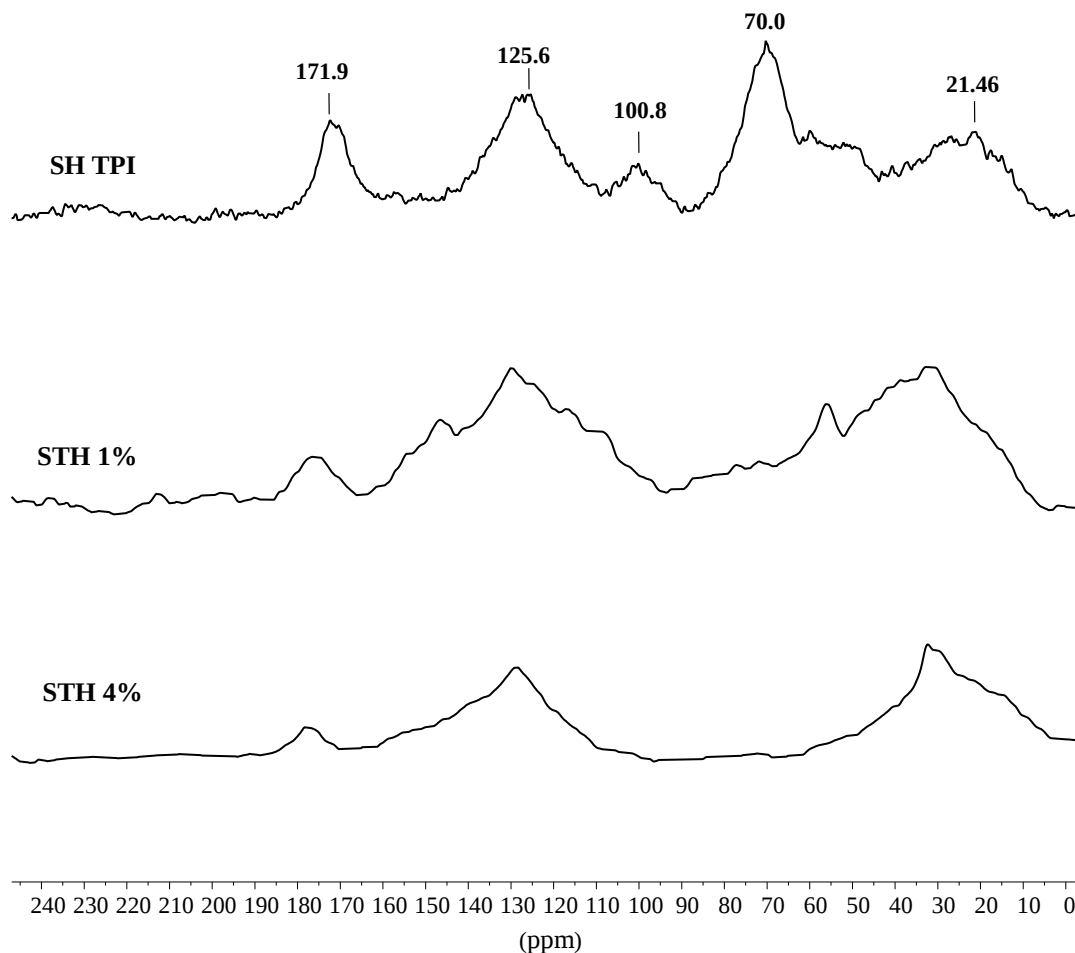
A STH 1% apresentou pico intenso na região de 110 – 145 ppm, atribuída ao C-aromático e dois picos na região de O-aromático (145-160 ppm). De acordo com a Tabela 5, essas regiões representam mais de 41,8% da área do espectro, enquanto para a STH 4% essa região correspondeu a 38, 9% da área do espectro. Já a SH TPI apresentou dois picos na região de 60 - 110 ppm, atribuída ao O- alquil, referentes a unidades monoméricas em oligo polissacarídeos de tecidos vegetais (KÖGEL-KNABNER, 1997), e um pico na região de C-aromático.

Os picos em 131 e 128 ppm na STH1% e 4%, respectivamente, e em 125 ppm na SH TPI são característicos de estruturas de lignina alterada, ou de estruturas derivadas de materiais como o carvão (KÖGEL-KNABNER, 1997). Além disso, são observados picos em 177, 182 e 173 ppm, para STH 1%, STH 4% e SH TPI, respectivamente. Tais picos podem ser atribuídos a estruturas contendo $\text{C}=\text{O}$, como carbonílicas, carboxílicas e/ou amidas. No entanto, o pico na STH 4% é bem definido, o que pode estar relacionado ao resultado visto no Infravermelho (Figura 5).

Na região de 0 a 45 ppm, referente ao C alifático, a STH 1% apresentou picos em 11 e 25 ppm, a STH 4% em 32 ppm e a SH TPI em 21 ppm, que pode ser relacionado ao C-alquil de substâncias lipídicas de folhas de plantas (PACCHIANO et al., 1993).

Além disso, o pico em 25 ppm é característico da presença de estruturas hemicelulósicas corroborando com a menor razão alquil (RA), um índice para avaliar a decomposição de substratos orgânicos, sendo este valor de 6,0 para STH 1% e 0,78 para SH TPI, mostrado na Tabela 5, indicando a preservação de estruturas polissacarídicas.

Figura 8: Espectros de ^{13}C RMN para as amostras de SH TPI, STH1% e STH 4% respectivamente



Fonte: Próprio autor

Dessa forma, é possível afirmar que ambas STH possuem características derivadas da biomassa empregada em sua composição, no entanto, observa-se que a STH 4% teve maiores alterações estruturais, como pode ser visto na Figura 8 e na distribuição das áreas relativas integradas, na Tabela 5, devido ao maior percentual de H_2SO_4 empregado na preparação do CH 4%.

Tabela 5: Áreas relativas integradas (%) ao longo do desvio químico (ppm) dos principais picos dos espectros de ^{13}C RMN das STH 1% , STH 4% e da SH TPI.

Amostra	Regiões Químicas (ppm)						Aromaticidade (%) [*]	RA ^{**}
	190-160	160-145	145-110	110-60	60-45	45-0		
STH 1%	14,2	17,6	24,1	5,8	3,1	34,4	41,8	6,0
STH 4%	7,1	10,9	28,0	2,5	5,4	46,0	38,9	18,3
SH TPI	14,22	6,23	19,24	26,22	8,41	20,58	26,8	0,78

^{*}Aromaticidade (%) = $\sum[(112 \text{ a } 163 \text{ ppm}) / (0 \text{ a } 190 \text{ ppm})] \times 100$

^{**}Razão Alquil (RA) = $(0 \text{ a } 45 \text{ ppm}) / (60 \text{ a } 110 \text{ ppm})$

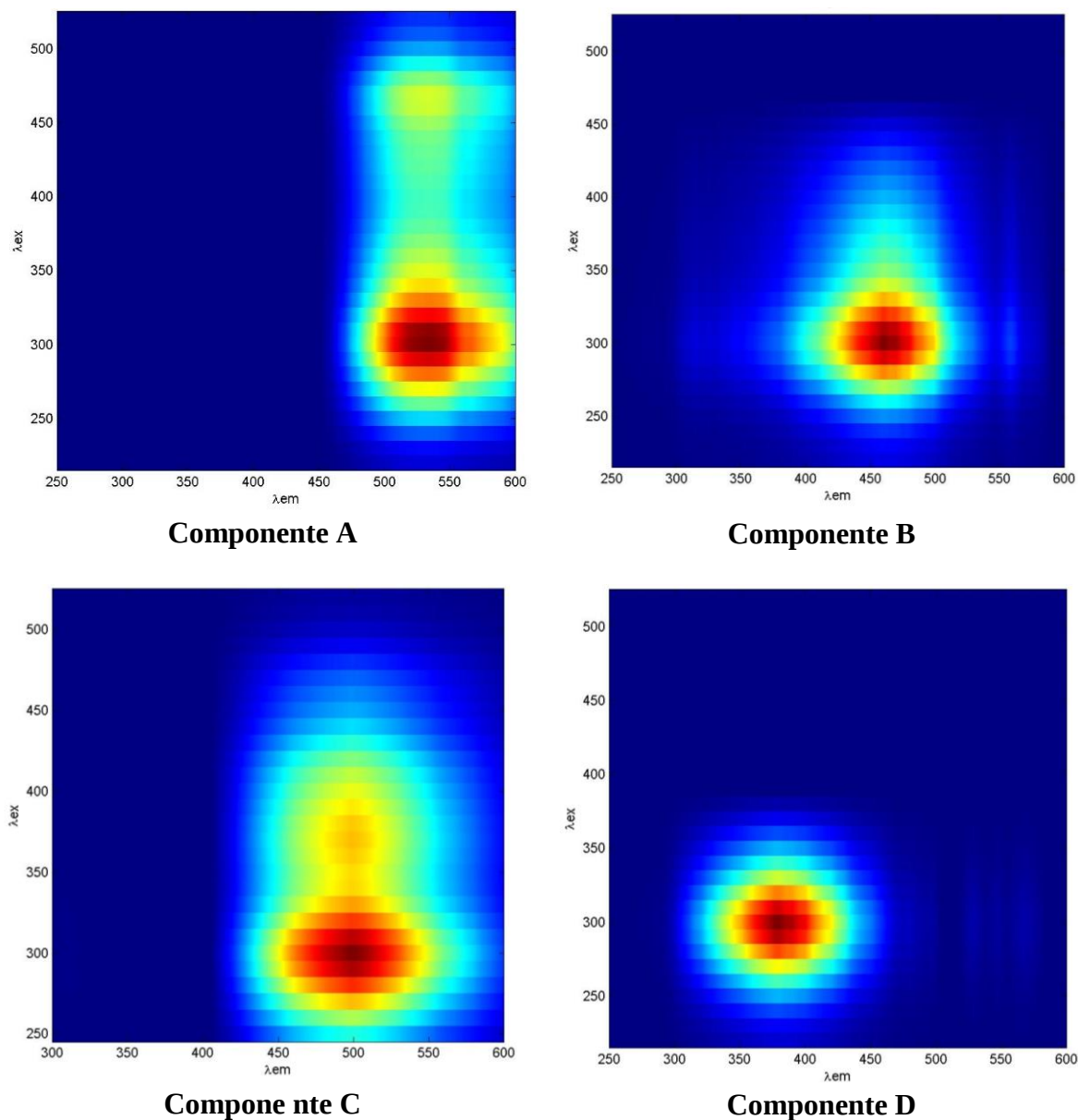
5.2 Estudo da Interação das SH TPI e da STH com os Metais Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II)

5.2.1 Análise de Fatores Paralelos (CP/PARAFAC)

Os espectros de fluorescência na modalidade matriz excitação-emissão (MEE) obtidos a partir dos estudos da capacidade complexante foram tratados empregando Análise de Fatores Paralelos. Desta forma, nas amostras de SH TPI e STH 1% e 4% verificou-se a contribuição de quatro componentes, sendo dois para cada substância em questão, os quais foram responsáveis pela fluorescência nas frações. Os componentes A e B foram encontrados na SH TPI e os componentes C e D foram encontrados nas STH 1% e 4% conforme mostrado na Figura 9. As curvas de titulação dos experimentos de complexação estão apresentadas no Apêndice B.

O componente A apresentou dois picos de excitação ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$: 300/520 nm e $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$: 470/520 nm) e o componente B apenas um pico ($\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$: 300/ 470 nm), sendo estes atribuídos à estruturas como ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, respectivamente, representantes característicos de SH de solos (TADINI, 2017, STEDMON; MARKAGER; BRO, 2003). Fluoróforos com $\lambda_{\text{ex}}/\lambda_{\text{em}}$ máximos na região do vermelho tendem a ser mais aromáticos e terem maior peso molecular (JAMIESON; SAGER; GUÉGUEN, 2014).

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%.



Fonte: próprio autor

Os componentes C ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$: 290/500 nm) e D ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$: 300/420 nm) podem ser classificados como do tipo húmico (HUANG et al., 2018a). Picos similares também foram observados em extratos de matéria orgânica dissolvida derivada do biochar com picos em ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$: 290/525 nm) e ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$: 330/435 nm) (JAMIESON; SAGER; GUÉGUEN, 2014).

Nos estudos conduzidos com a SH TPI e as STH com os metais Cu(II), Al(III), Fe(III) e Co(II), o PARAFAC foi aplicado afim de identificar os componentes fluorescentes, além disso, obter informações sobre a interação entre esses componentes presentes nas SH TPI e

STH com os metais. Na Tabela 6 são apresentados os valores encontrados da constante de estabilidade condicional (K_c) dos complexos formados (SH – M e STH – M) e da concentração de sítios ligantes (Lig) disponíveis para complexação para cada metal empregado.

Tabela 6: Valores de K_c 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.

C1			C2		
	Amostra*	log K_c	Lig (mmol.g ⁻¹ de COT)	log K_c	Lig (mmol.g ⁻¹ de COT)
Cobre	SH TPI	5,2	2,0	5,3	0,6
	STH 1%	4,9	1,9	4,8	2,5
	STH 4%	5,2	1,5	5,3	2,1
Alumínio	SH TPI	5,2	1,6	5,7	2,0
	STH 1%	5,5	2,0	5,1	2,6
	STH 4%	6,0	0,5	5,9	0,4
Ferro	SH TPI	5,9	2,0	5,9	1,2
	STH 1%	5,8	2,5	5,4	2,0
	STH 4%	5,6	1,2	5,4	2,5
Cobalto	SH TPI	5,5	1,5	5,9	3,5
	STH 1%	4,5	5,0	4,5	5,0
	STH 4%	4,5	5,5	4,5	9,0

* Concentração de carbono orgânico total: 0,01 g L⁻¹

De acordo com a Tabela 6, é possível observar que K_c variou de 4,5 a 6,0, sendo o menor valor encontrado para os dois componentes das STH 1% e 4% com metal Co(II) e o maior valor para o componente 1 da STH 4% com o metal Al(III). No entanto, há uma variação da concentração do número de sítios ligantes disponíveis para complexação em cada componente de acordo com o metal utilizado.

Para o metal Cu(II), os valores de K_c foram próximos aos valores reportados na literatura para o complexo formado entre SH extraídas de solo e lodo com o referente íon metálico (ESTEVES; OLIVEIRA, 2002; SILVA et al., 1998). Para a concentração de sítios ligantes, no componente 1 houve pequena variação entre as amostras, sendo que os valores

encontrados variaram de 1,5 a 2,0. Este fato pode ser atribuído a relativa semelhança dos fluoróforos A e C que apresentaram pequenos deslocamentos para a região do vermelho nas STH, caracterizando grupos fluorescentes com características mais aromáticas. Em relação ao componente 2 a SH TPI teve Lig quatro vezes menor ao observado para as STH e, portanto, o fluoróforo D apresentou mais sítios ligantes capazes de interagir com o Cu(II).

Para o metal Al(III), os valores de Kc variaram entre 5,2 e 6,0, sendo maiores do que os valores encontrado para o Cu(II). A concentração de sítios ligantes para o componente 1 variou de 0,5 a 2,0, dos quais o menor valor foi encontrado para a STH 4%, tendo Lig três e quatro vezes menor que ao observado para a SH TPI e STH 1% respectivamente. Em relação ao componente 2 a STH 4% também teve Lig baixo comparado as outras duas substâncias. Esse fato implica que houve uma menor interação do metal Al(III) com a STH 4%, o que pode estar relacionado com os grupos funcionais presente nessa substância, tendo estes menos afinidade com o metal em questão.

Para o metal Fe(III), os valores de Kc apresentaram pouca variação sendo próximos aos encontrados para o Al(III). Para a concentração de sítios ligantes, nos componentes 1 e 2 houve pequena variação entre as amostras, sendo que os valores variaram de 1,2 a 2,0, para o componente 1 e de 1,2 a 2,5 para o componente 2, mostrando que os fluoróforos C e D apresentaram mais sítios ligantes capazes de interagir com o Fe(III).

Para o Co(II), os valores de Kc variaram de 4,5 a 5,9, sendo estes próximos aos encontrados para o Fe(III) e Al(III). No entanto, a concentração de Lig no componente 1 para as STH e no componente 2 para todas as substâncias foi a maior observada nesse estudo. Em relação ao componente 2, a STH 4% apresentou um Lig bem maior e, portanto, o fluoróforo D apresentou mais sítios ligantes capazes de interagir com o Co(II).

Considerando os valores obtidos da concentração de sítios ligantes disponíveis, ou seja, da possível capacidade do material de interagir com o metal, ficou evidente que as substâncias do tipo húmica extraídas dos carvões hidrotérmicos possuem características estruturais que possibilitam uma interação satisfatória com os metais empregados nesse estudo. No entanto, é possível observar que a STH 4%, de maneira geral, apresentou valores um pouco menores que os apresentados pela STH 1%. Esses resultados possivelmente estão relacionados com a preparação dos CH 1% e 4%, os quais foram empregados para a extração das STH, pois a quantidade de H₂SO₄ adicionada para o preparo do CH 4% contribuiu com a oxidação e degradação do mesmo, corroborando com os resultados qualitativos do RMN das STH.

5.2.2 Análise de Correlação Bidimensional Generalizada

Os espectros de correlação bidimensionais podem fornecer a ordem sequencial dos eventos que ocorrem com o sistema sob algum tipo de perturbação observada pela técnica espectroscópica utilizada (NODA; OZAKI, 2004). Os mapas síncronos e assíncronos gerados a partir das análises bidimensionais de todas as substâncias estudadas com o metal Cu(II) são mostrados a seguir. Os mapas gerados das SH TPI e STH com os demais metais estão disponíveis no apêndice A.

5.2.2.1 SH TPI – Cu(II)

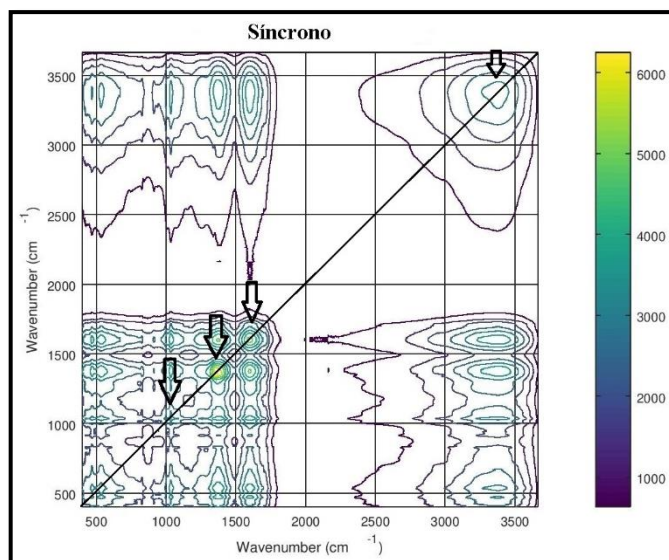
As Figuras 10 e 11 correspondem aos mapas síncrono e assíncrono, respectivamente, gerados a partir da interação das SH TPI com o metal Cu(II). De acordo com o mapa síncrono podemos identificar os autopicos predominantes, presentes na diagonal principal indicados pelas setas, e dessa forma, realizar a atribuição das bandas.

O pico que se encontra em 3361 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento $\nu(\text{O-H})$ de grupos hidroxilados como ácidos carboxílicos, fenólicos e/ou álcoois. O pico em 1611 cm^{-1} correspondente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ de aromáticos. O pico em 1375 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\nu(\text{COO}^-)$ de ácidos carboxílicos e o pico em 1041 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento $\nu(\text{C-O})$ de polissacarídeos. A banda em 1375 foi alterada de forma mais significativa seguida de 1611 . Picos cruzados, que se encontram abaixo da diagonal principal, podem ser observados em: $1611 \times 1041\text{ cm}^{-1}$; $1611 \times 1375\text{ cm}^{-1}$; $3361 \times 1041\text{ cm}^{-1}$; $3361 \times 1375\text{ cm}^{-1}$ e $3361 \times 1611\text{ cm}^{-1}$. As mudanças conformacionais associadas as bandas de IV estavam na mesma direção, pois todos os picos cruzados são positivos (CHEN et al., 2015).

Avaliando o mapa assíncrono mostrado na Figura 11, é possível observar as correlações entre as estruturas, ou seja, podemos identificar a sequência de eventos que ocorreu durante a perturbação do sistema.

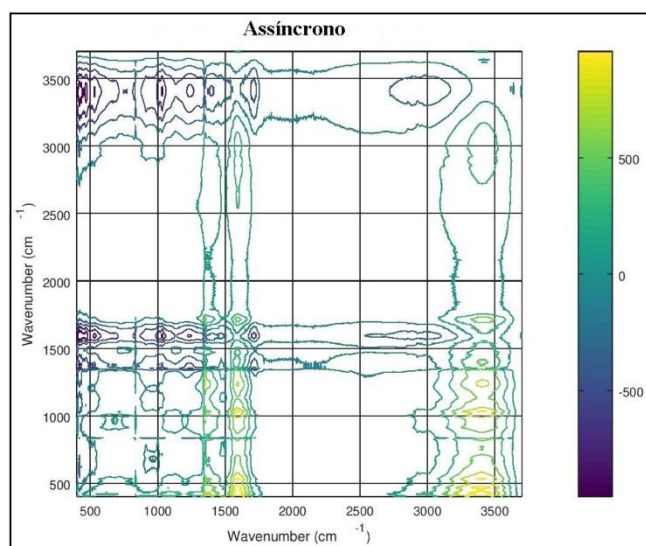
É possível observar que os picos cruzados no mapa assíncrono foram todos positivos e, seguindo a regra de Noda (1993), a sequência das afinidades de ligação de Cu(II) seguiu a ordem: O-H de grupos hidroxilados $\rightarrow$ C=C de aromáticos $\rightarrow$ COO^- de ácidos carboxílicos e C-O de polissacarídeos.

Figura 10: Mapa síncrono da análise bidimensional para SH TPI – Cu (II)



Fonte: próprio autor

Figura 11: Mapa assíncrono da análise bidimensional para SH TPI – Cu(II)

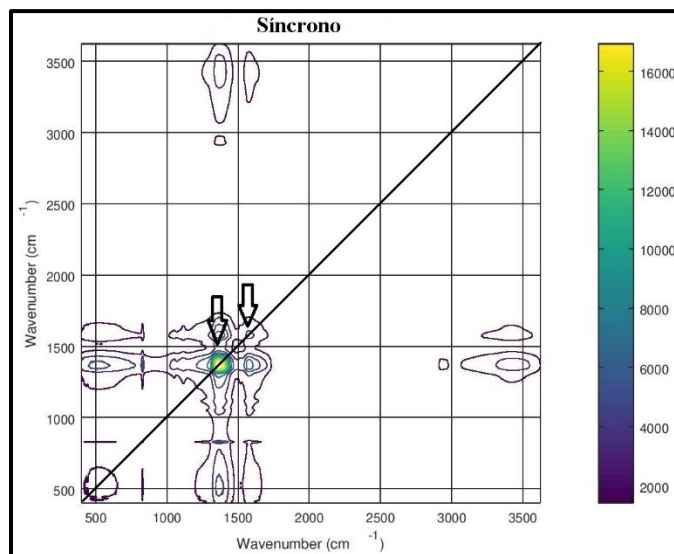


Fonte: próprio autor

5.2.2.2 STH 1% - Cu(II)

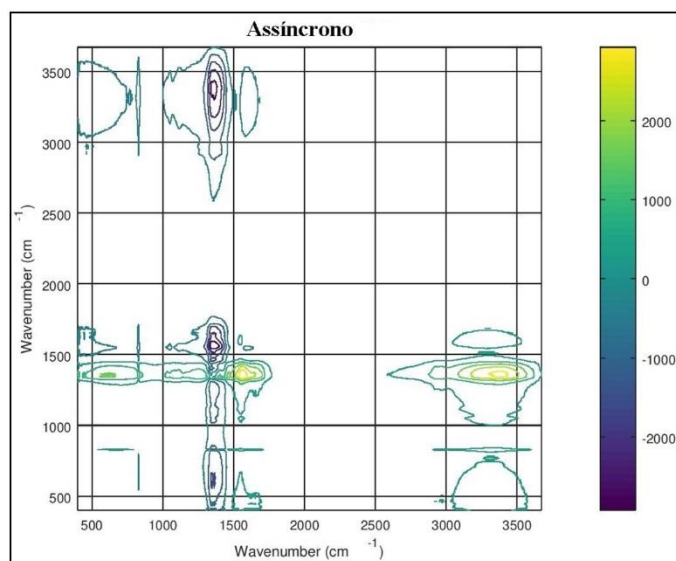
As Figuras 12 e 13 correspondem aos mapas síncrono e assíncrono, respectivamente, gerados a partir da interação da STH 1% com Cu(II). No mapa síncrono, é possível observar 2 autopicos predominantes na diagonal principal. O pico em 1597 cm^{-1} corresponde ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ de aromáticos e o pico em 1361 cm^{-1} foi atribuído ao estiramento $\nu(\text{COO}^-)$ de ácidos carboxílicos.

Figura 12: Mapa síncrono da análise bidimensional para STH 1% - Cu(II)



Fonte: próprio autor

Figura 13: Mapa assíncrono da análise bidimensional para STH 1% - Cu(II)



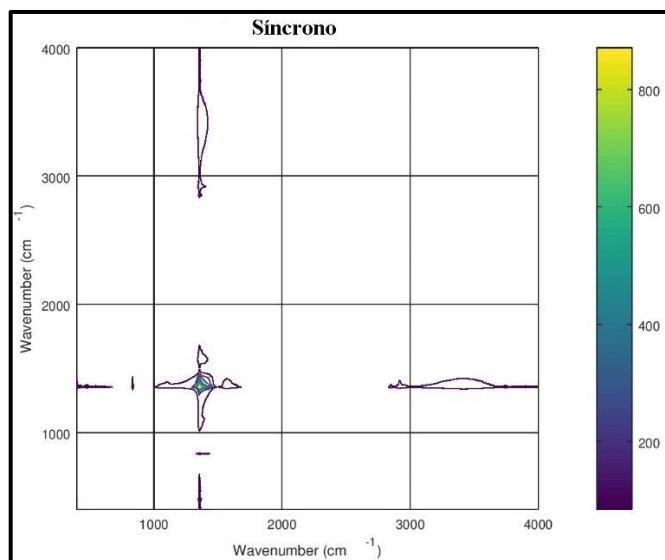
Fonte: próprio autor

No mapa assíncrono observa-se que o pico cruzado entre os dois autopicos é positivo. Logo, seguindo a regra de Noda (1993) a sequência de afinidades de ligação de Cu(II) seguiu a ordem C=C de aromáticos → COO⁻ de ácidos carboxílicos.

5.2.2.3 STH 4% - Cu(II)

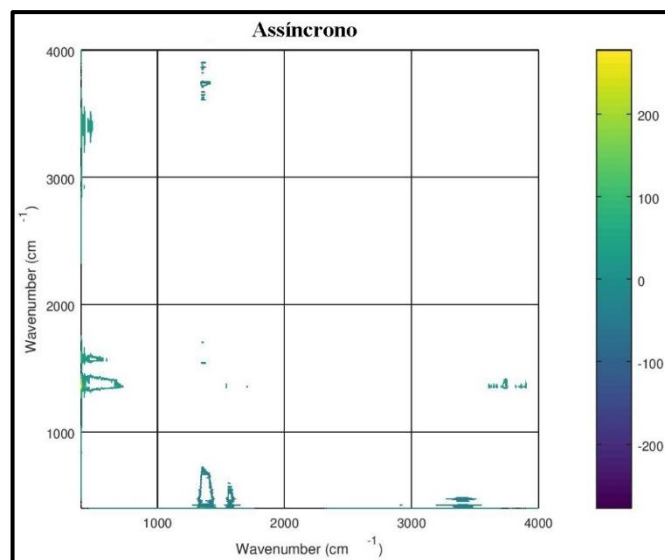
As figuras 14 e 15 apresentam os mapas síncrono e assíncrono, repectivamente, gerados a partir da interação da STH 4% com Cu(II).

Figura 14: Mapa síncrono da análise bidimensional para STH 4% - Cu(II)



Fonte: próprio autor

Figura 15: Mapa assíncrono da análise bidimensional para STH 4% - Cu(II)



Fonte: próprio autor

No mapa síncrono apenas um autopic é visualizado, em 1380, logo não há presença de picos cruzados, o que pode ser confirmado pelo mapa assíncrono. Dessa forma, apenas um

evento pode ser observado. O pico foi atribuído ao estiramento $\nu(\text{COO}^-)$ de ácidos carboxílicos, sendo este grupo o responsável pela complexação do metal com a STH 4%.

Desta forma, avaliou-se os mapas síncronos e assíncronos para a SH TPI com os demais metais, disponíveis no apêndice A, sendo possível observar que para o Al(III), foram identificados autopicos em 3361, em 1611 e em 1375 cm^{-1} com picos cruzados em 1611 x 1375 cm^{-1} e 3361 x 1375 cm^{-1} . Logo, foi encontrada a seguinte ordem sequencial por afinidade de ligação: O-H de grupos hidroxilados e C=C de aromáticos $\rightarrow$ COO^- de ácidos carboxílicos. Para o Fe(III), foram identificados os mesmo três autopicos encontrados anteriormente, no entanto, os picos cruzados foram em 1611 x 1375 cm^{-1} e 3361 x 1611 cm^{-1} , os quais vistos no mapa assíncrono e seguindo a regra de Noda (1993) temos a ordem: COO^- de ácidos carboxílicos $\rightarrow$ C=C de aromáticos $\rightarrow$ O-H de grupos hidroxilados. Para o Co(II), foram identificados autopicos em 1041, em 1611 e em 3361 cm^{-1} com picos cruzados em 1611 x 1041 cm^{-1} e 3361 x 1611 cm^{-1} e dessa forma, foi encontrada a ordem sequencial: O-H de grupos hidroxilados e C=C de aromáticos $\rightarrow$ C-O de polissacarídeos.

Os mapas síncronos e assíncronos das STH 1 % com os demais metais está disponível no apêndice A, onde foi possível avaliar que para o Al(III) foram identificados autopicos em 3416, em 1597 e em 1361 cm^{-1} com picos cruzados em 1597 x 1361 cm^{-1} e 3416 x 1361 cm^{-1} , sendo encontrada a seguinte ordem sequencial: C=C de aromáticos e O-H de grupos hidroxilados $\rightarrow$ COO^- de ácidos carboxílicos. Para o Fe(III) foram encontrados os mesmos três autopicos anteriores com os mesmos picos cruzados e a ordem sequencial seguiu a mesma que para o Al(III), ou seja, a ordem de eventos para o Al (III) como para o Fe(III) seguiu-se da mesma forma. Para o Co(II) também podem ser vistos autopicos em 3416, 1597 e 1361 cm^{-1} com picos cruzados em 1597 x 1361 cm^{-1} ; 3416 x 1361 cm^{-1} e 3416 x 1597 cm^{-1} , seguindo a ordem sequencial: O-H de grupos hidroxilados $\rightarrow$ C=C de aromáticos $\rightarrow$ COO^- de ácidos carboxílicos.

Para as STH 4%, os mapas síncronos e assíncronos com metais Al(III), Fe(III) e Co(II) são mostrados no apêndice A. É possível verificar que para o metal Al(III), três autopicos foram identificados nas regiões correspondentes a 1387, 1583 e 3375 cm^{-1} com picos cruzados em 1583 x 1387 cm^{-1} e 3375 x 1387 cm^{-1} , onde temos a seguinte ordem sequencial: C=C de aromáticos e O-H de grupos hidroxilados $\rightarrow$ COO^- de ácidos carboxílicos. Para o Fe(III) os mesmo três autopicos anteriores com os mesmo picos cruzados foram encontrados, seguindo a mesma ordem sequencial do Al(III). Para o Co(II) dois autopicos foram identificados nas

regiões de 1380 e 3375 cm^{-1} com pico cruzado em 3375 x 1380 cm^{-1} , onde a ordem sequencial encontrada foi a seguinte: COO^- de ácidos carboxílicos $\rightarrow$ O-H de grupos hidroxilados.

Portanto, as SH TPI assim como as STH 1% e 4% interagiram de forma significativa com todos os metais, como mostrado de forma resumida na Tabela 7, onde estão os principais grupos funcionais encontrados nessas substâncias e a ordem sequencial em que os eventos de interação ocorreram.

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)

	Metal	Sequência das Afinidades de Ligação dos Metais com os Grpos Funcionais
SH TPI	Cu(II)	O-H de grupos hidroxilados > C=C de aromáticos > COO^- de ácidos carboxílicos e C-O de polissacarídeos
	Al(III)	O-H de grupos hidroxilados e C=C de aromáticos > COO^- de ácidos carboxílicos
	Fe(III)	COO^- de ácidos carboxílicos > C=C de aromáticos > O-H de grupos hidroxilados
	Co(II)	O-H de grupos hidroxilados e C=C de aromáticos > C-O de polissacarídeos
STH 1%	Cu(II)	C=C de aromáticos > COO^- de ácidos carboxílicos
	Al(III)	C=C de aromáticos e O-H de grupos hidroxilados > COO^- de ácidos carboxílicos
	Fe(III)	C=C de aromáticos e O-H de grupos hidroxilados > COO^- de ácidos carboxílicos
	Co(II)	O-H de grupos hidroxilados > C=C de aromáticos > COO^- de ácidos carboxílicos
STH 4%	Cu(II)	COO^- de ácidos carboxílicos
	Al(III)	C=C de aromáticos e O-H de grupos hidroxilados > COO^- de ácidos carboxílicos
	Fe(III)	C=C de aromáticos e O-H de grupos hidroxilados > COO^- de ácidos carboxílicos
	Co(II)	COO^- de ácidos carboxílicos > O-H de grupos hidroxilados

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 Kc, 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 Estábulo 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 Química**, 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 Ciencia 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 Analise 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.

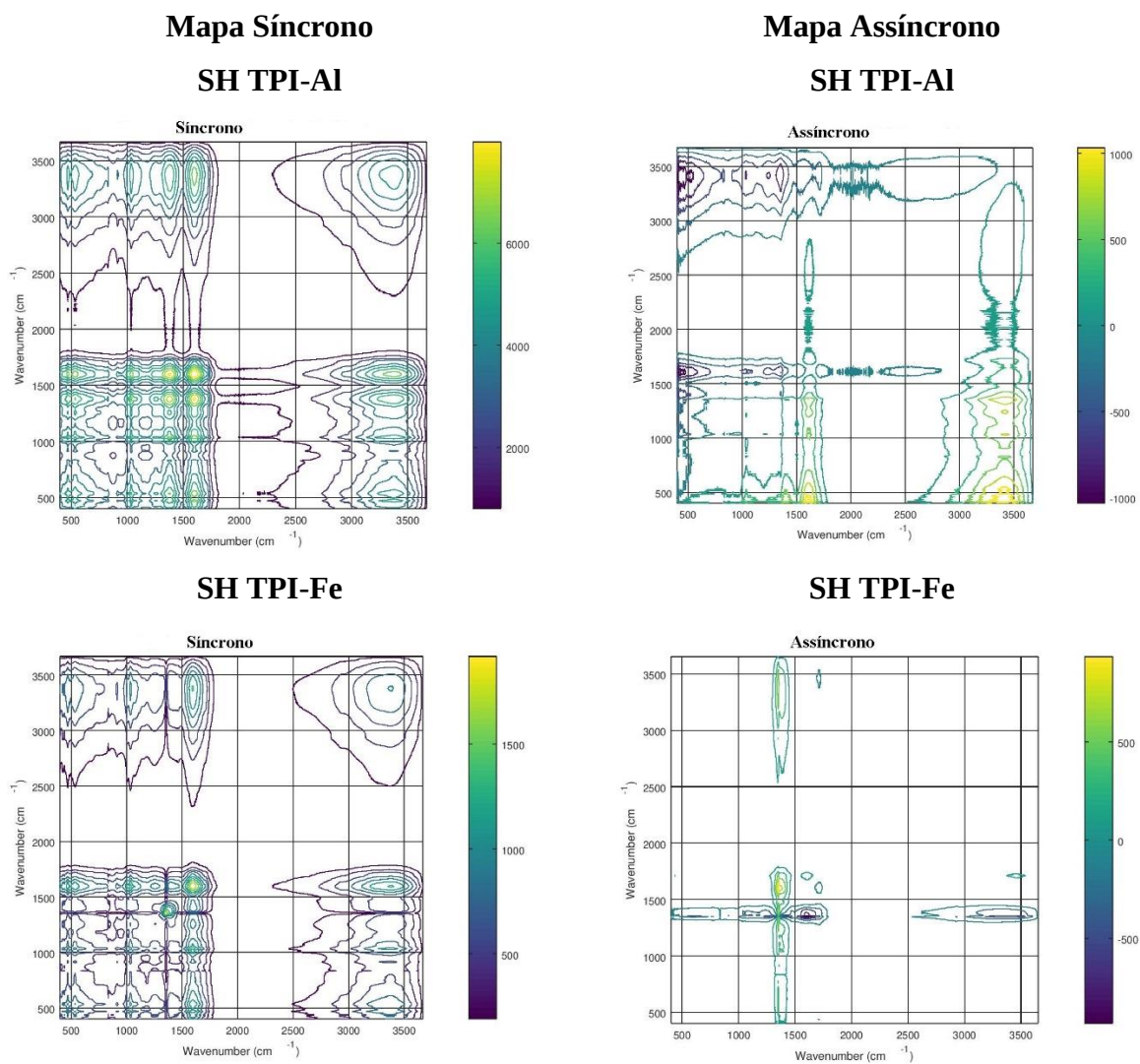
TRUBETSKOJ, O. A. et al. Comparison of amino-acid compositions and E4/E6 ratios of soil and water humic substances fractions obtained by polyacrylamide gel electrophoresis. **Environment International**, v. 20, n. 3, p. 387–390, 1994.

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

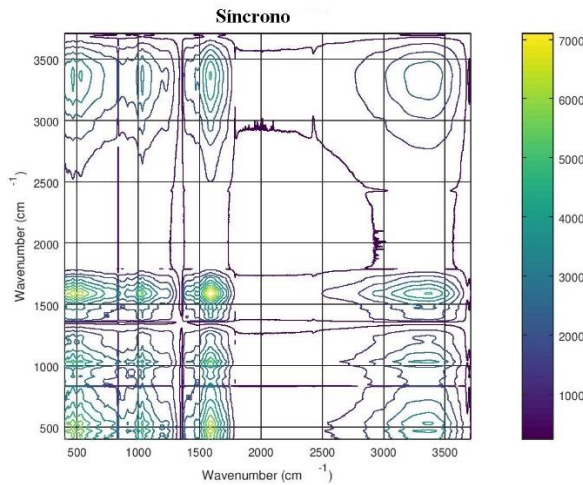
WHITBY, H.; VAN DEN BERG, C. M. G. Evidence for copper-binding humic substances in seawater. **Marine Chemistry**, v. 173, p. 282–290, 2015.

APÊNDICE A – Análise de Correlação Bidimensional

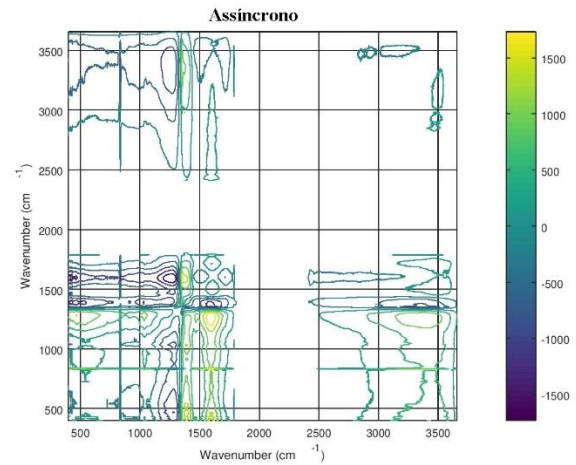
Figura 16: Análise de Correlação Bidimensional para SH TPI, STH 1% e STH 4% com os metais Al(III), Fe(III) e Co(II).



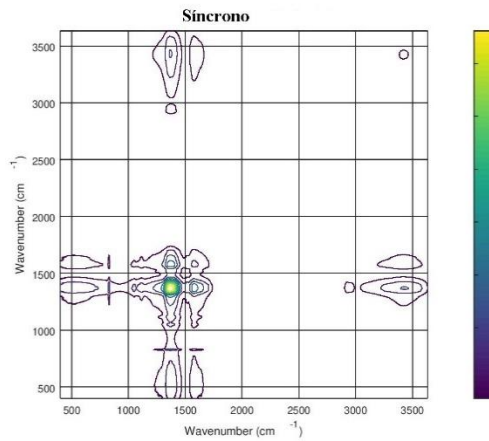
SH TPI-Co



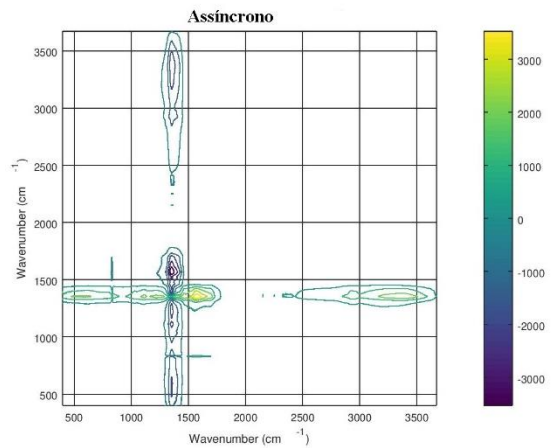
SH TPI-Co



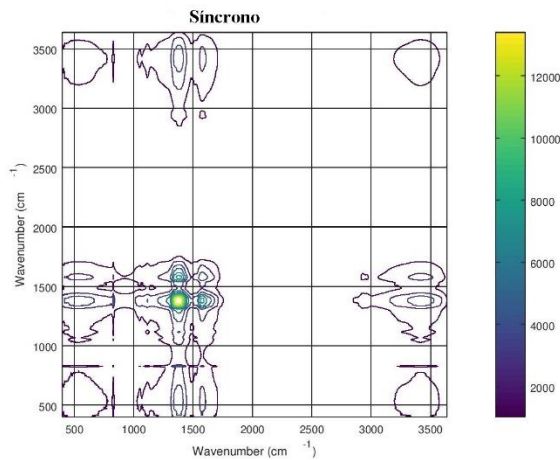
STH 1% - Al



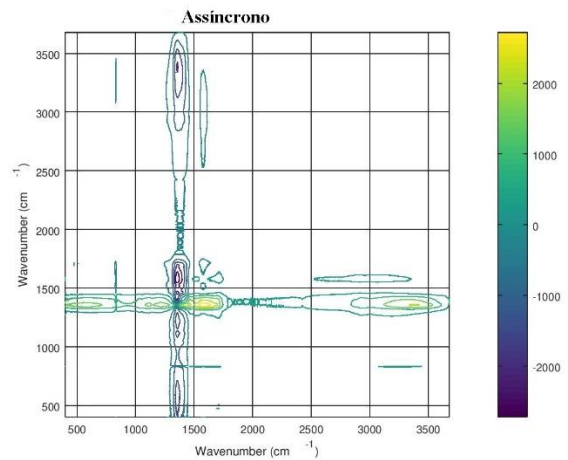
STH 1% - Al

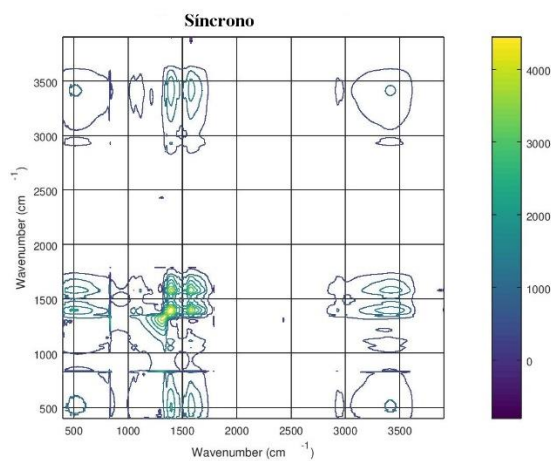
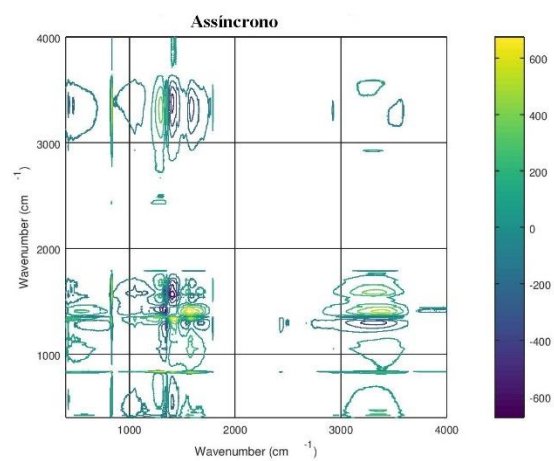
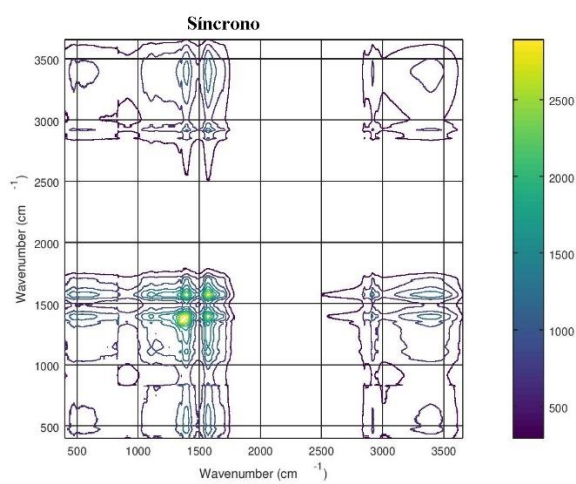
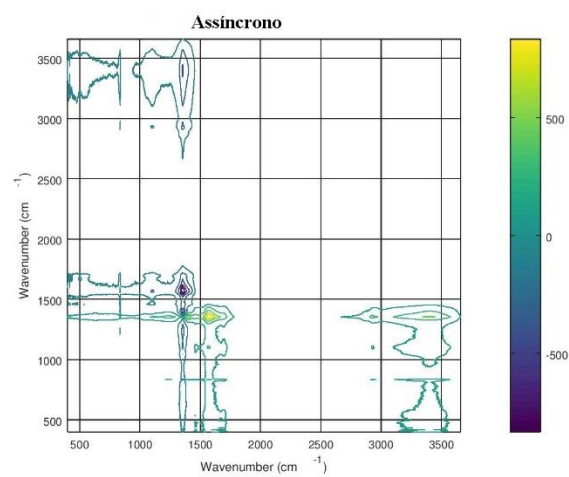
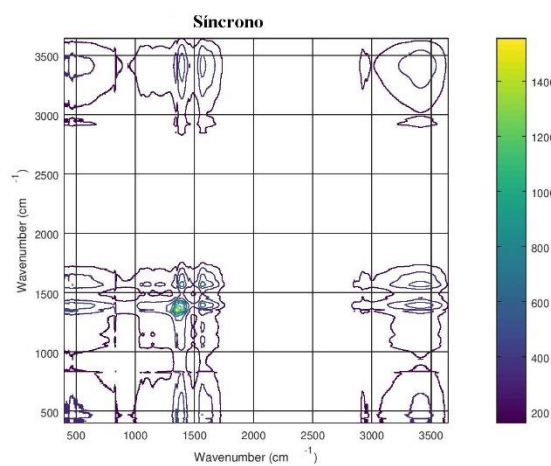
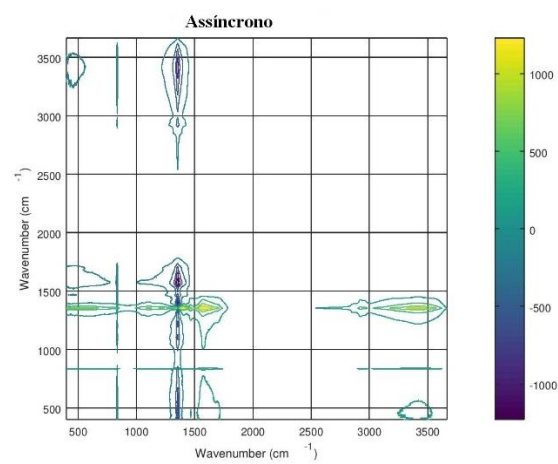


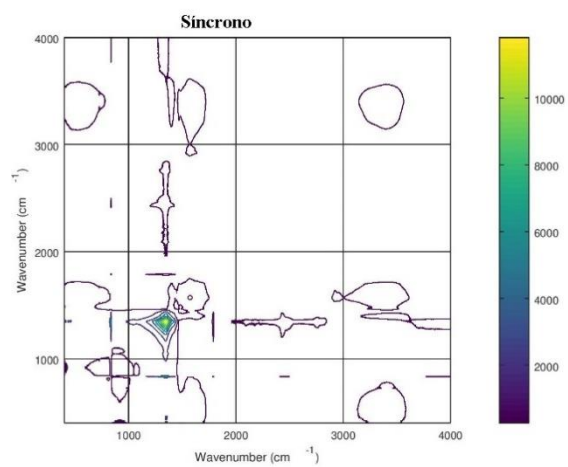
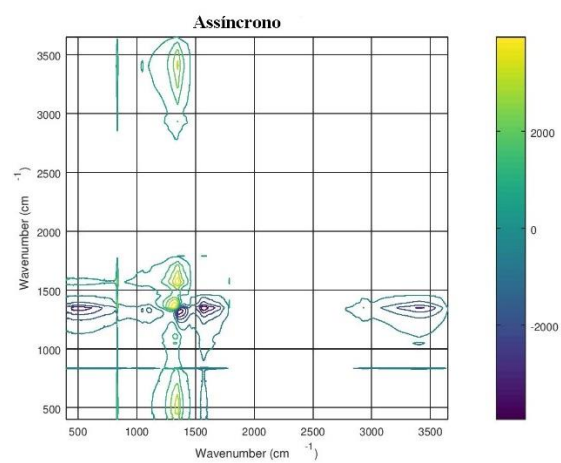
STH 1% - Fe



STH 1% - Fe



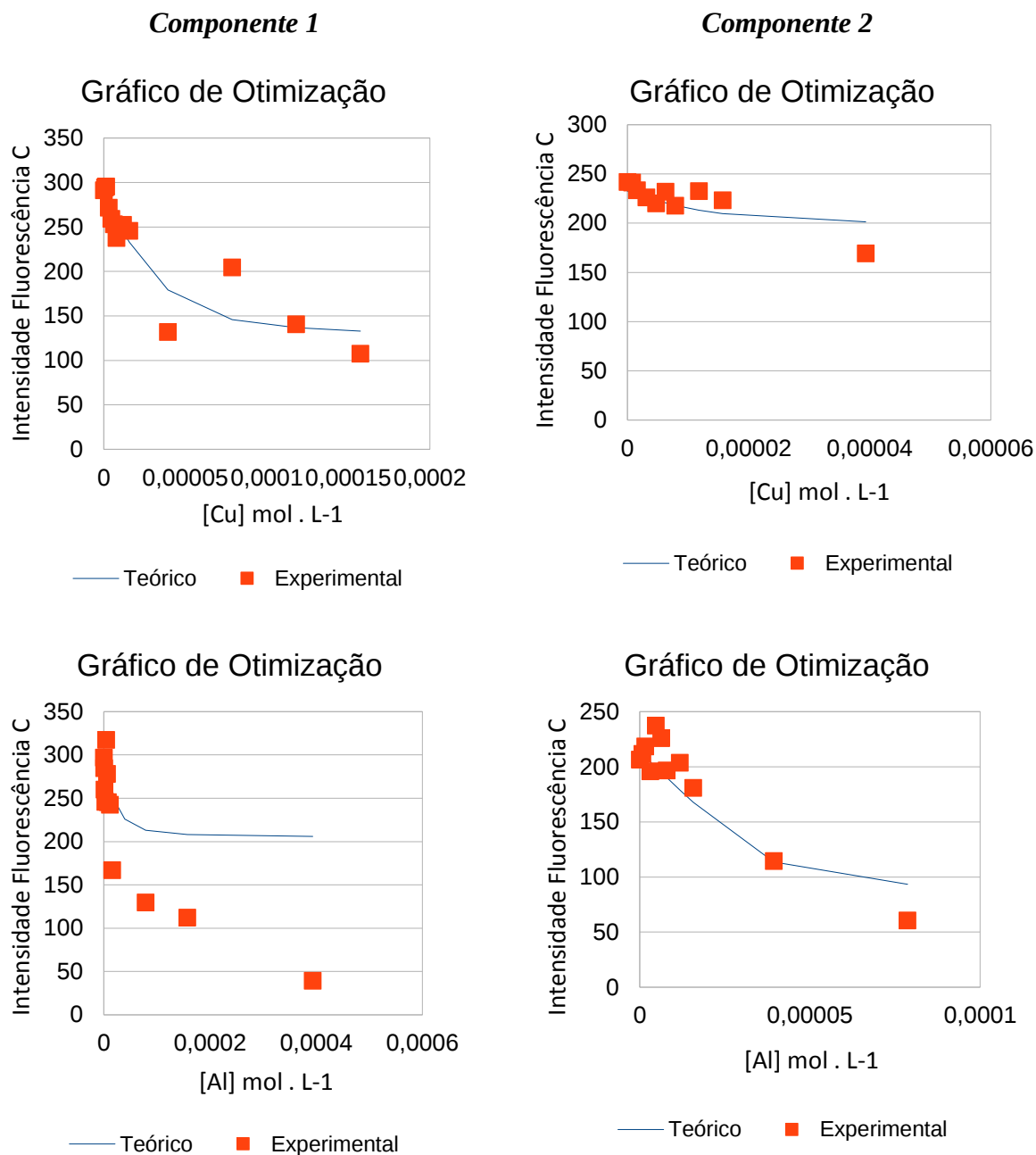
STH 1% - Co**STH 1% - Co****STH 4% - Al****STH 4% - Al****STH 4% - Fe****STH 4% - Fe**

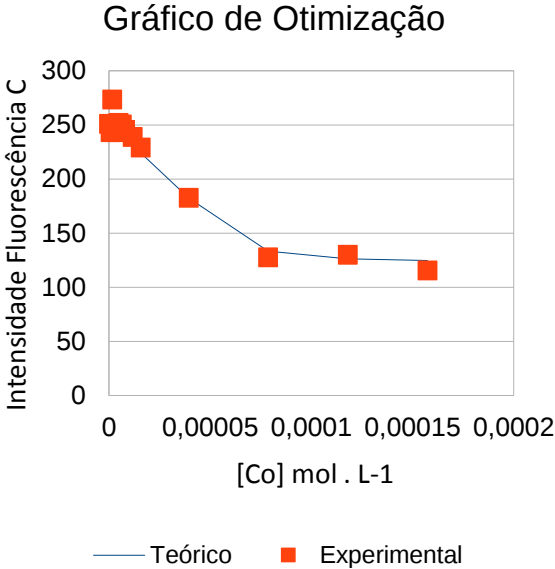
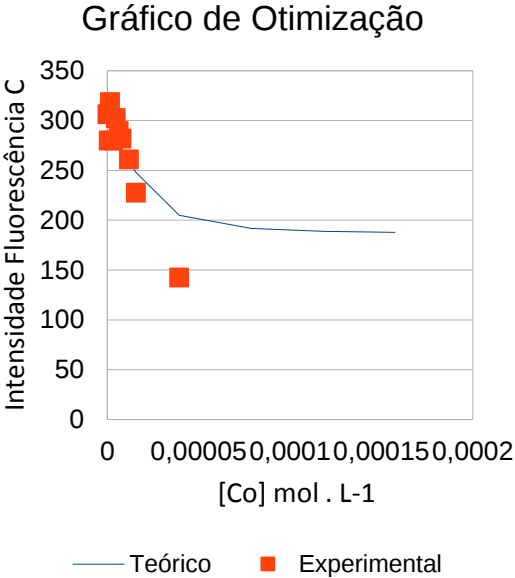
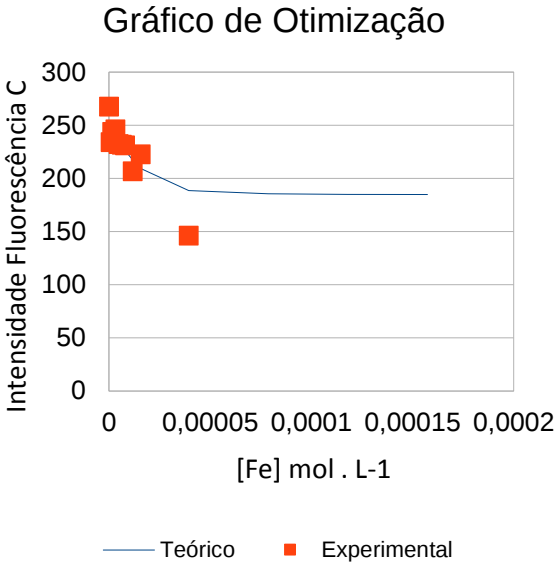
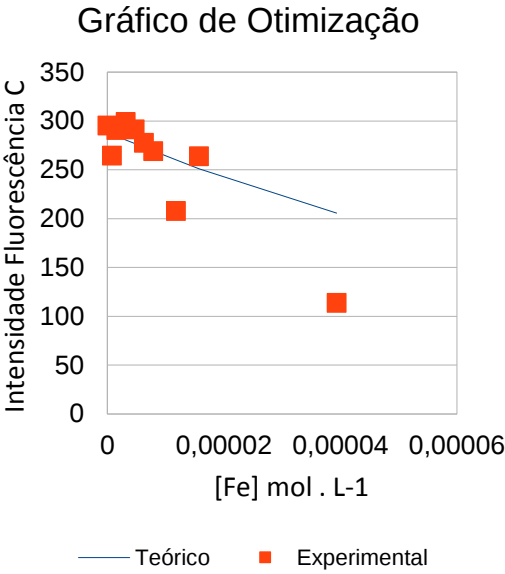
STH 4% - Co**STH 4% - Co**

APÊNDICE B – Curvas de Titulação dos Experimentos de Complexação

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).

a) SH TPI

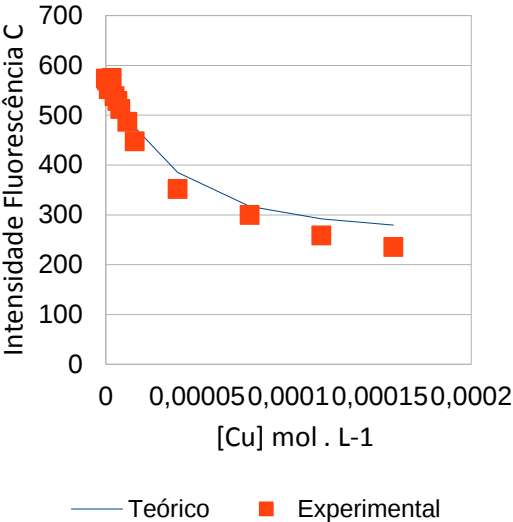




b) STH 1%

Componente 1

Gráfico de Otimização



Componente 2

Gráfico de Otimização

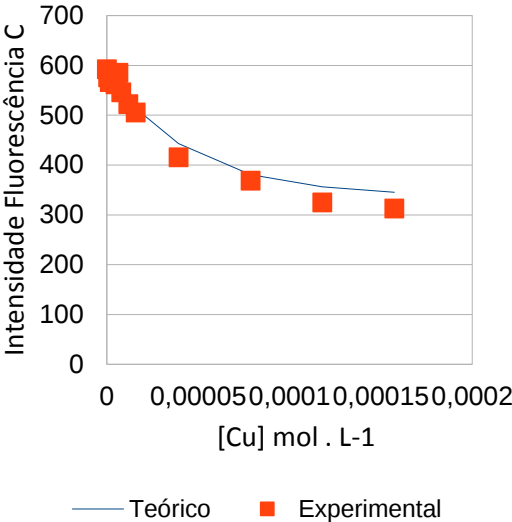


Gráfico de Otimização

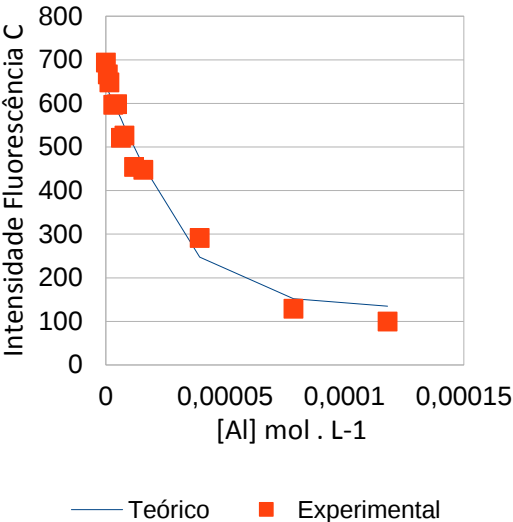
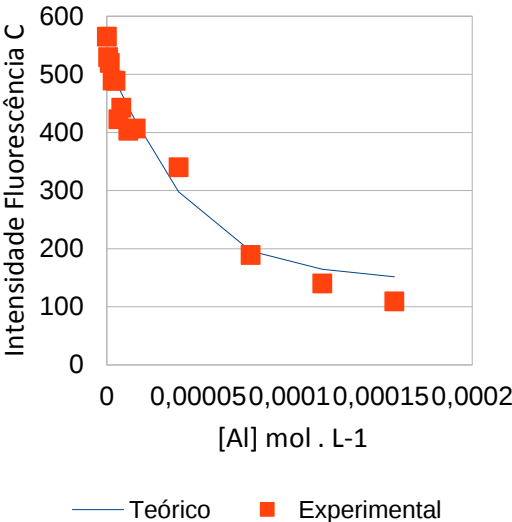
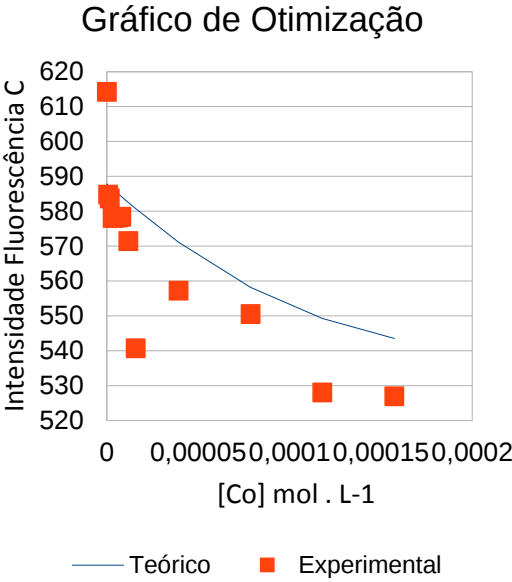
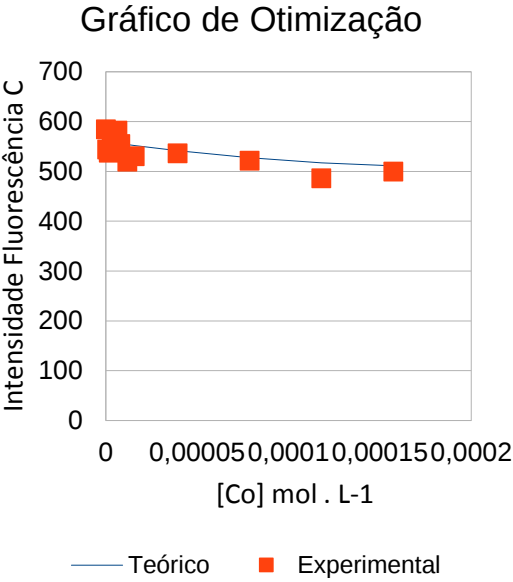
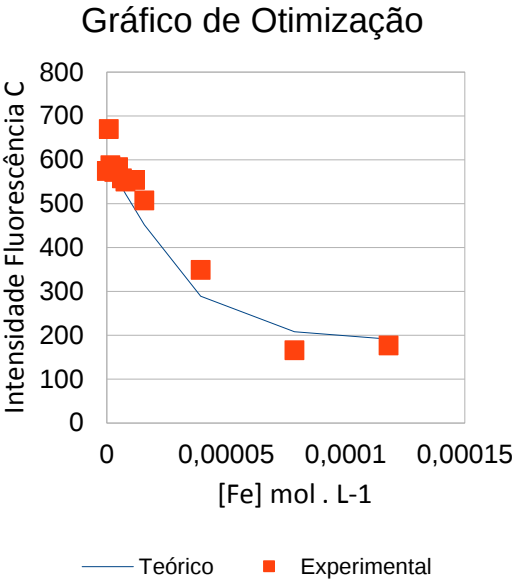
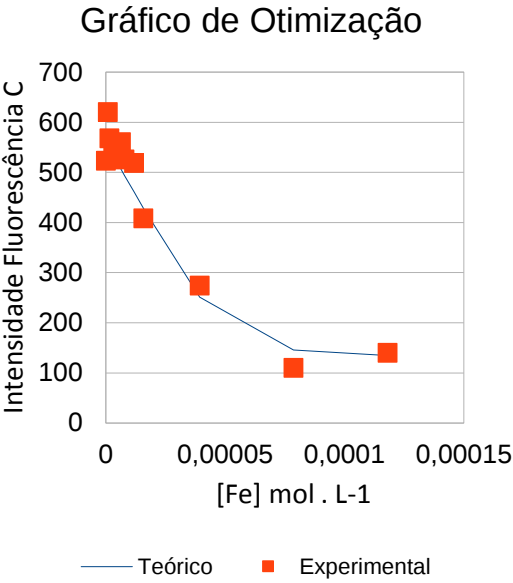


Gráfico de Otimização





c) STH 4%

Componente 1

Gráfico de Otimização

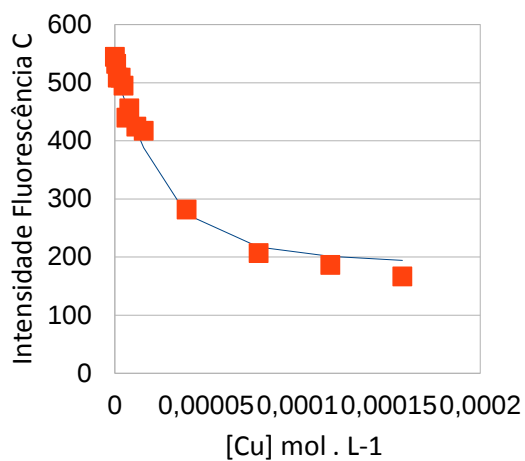
*Componente 2*

Gráfico de Otimização

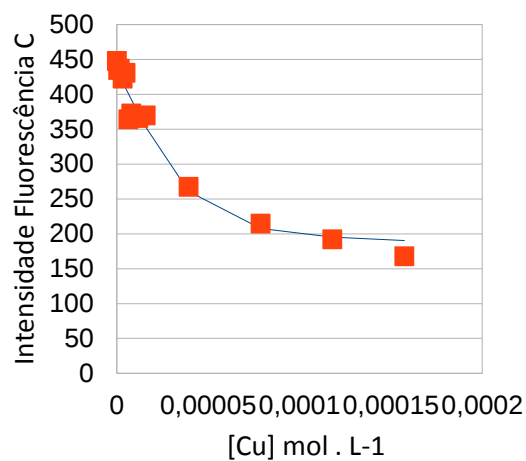


Gráfico de Otimização

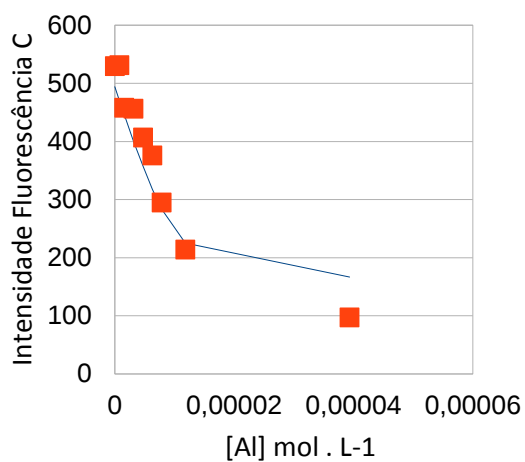


Gráfico de Otimização

