

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 26/06/2021.



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

Lucas Raimundo Bento

Similaridade estrutural de substâncias húmicas de carvão hidrotérmico
obtido de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar com as das Terras Pretas de
índio da Amazônia

São José do Rio Preto

2019

Lucas Raimundo Bento

Similaridade estrutural de substâncias húmicas de carvão hidrotérmico
obtido de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar com as das Terras Pretas de
Índio da Amazônia

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

Financiadora: FAPESP-Proc. 2017/05575-2 e 2017/17991-0

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Márcia Cristina Bisinoti

São José do Rio Preto
2019

B478s

Bento, Lucas Raimundo

Similaridade estrutural de substâncias húmicas de carvão hidrotérmico obtido de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar com as das Terras Pretas de índio da Amazônia / Lucas Raimundo Bento. -- São José do Rio Preto, 2019
121 p. : il., tabs.

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

Orientadora: Márcia Cristina Bisinoti

1. Química. 2. Substâncias Húmicas. 3. biocarvão. 4. solos. 5. Indústria açucareira Subprodutos. 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.

Lucas Raimundo Bento

Similaridade estrutural de substâncias húmicas de carvão hidrotérmico
obtido de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar com as das Terras Pretas de
índio da Amazônia

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

Financiadora: FAPESP-Proc. 2017/05575-2 e 2017/17991-0

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti

Membros componentes da banca examinadora

Presidente e Co-Orientador: Prof. Dr. Altair Benedito Moreira
UNESP - São José do Rio Preto

Membro Titular: Prof. Dr. Mário Henrique Gonzalez
UNESP - São José do Rio Preto

Membro Titular: Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
UFC - Universidade Federal do Ceará

São José do Rio Preto
26 de junho de 2019.

Dedico

Aos meus familiares pelo apoio e incentivo, principalmente a minha mãe Rute e irmã Letícia.

Agradecimentos

À Deus, por iluminar e abençoar meu caminho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsas concedidas em convênio com a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) (processos 2017/05575-2 e 2017/17991-0), imprescindível para realização desse projeto. Agradeço também o auxílio à pesquisa na forma dos projetos aprovados pela orientadora (2015/22954-1 e 2018/15733-7).

A Professora Dra. Márcia Cristina Bisinoti, pela orientação, que muito me auxiliou e incentivou a crescer na carreira acadêmica, pelos ensinamentos aprendidos, pela atenção, dedicação, confiança e principalmente pela amizade durante esses anos.

A Dra. Camila de Almeida melo e ao Prof. Dr. Altair Benedito Moreira, pela co-orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Riccardo Spaccini e Prof. Dr. Alessandro Piccolo da Università di Napoli Federico II em Portici na Itália, que possibilitam à realização de pesquisa durante quatro meses nos laboratórios SupraHumic- Supramolecular Humic Systems in the Environment e CERMANU-Interdipartimentale di Ricerca sulla Risonanza Magnetica Nucleare per l'Ambiente, l'Agroalimentare ed i Nuovi Materiali -, período que favoreceu muito o meu crescimento profissional. Aos amigos que a Itália me proporcionou, entre eles Silvana Cangemi sendo muito receptiva, amigável e preocupada com meu bem estar durante minha estadia, muito obrigado pela amizade. Ao Marios Drosos e Xiong Li pela amizade e conversas no Porto del Granatello. Ao Giovanni, Hiari, Cláudia, Giuseppe, Melania, Maria, Luigi pelas conversas, cafés e amizade. Aos técnicos Antonio e Franco pela ajuda quando necessária. Ao Dr. Pierluigi Mazzei pelo auxílio e aos ensinamentos no RMN. E mais uma vez ao Dr. Riccardo Spaccini pelos ensinamentos, paciência e amizade. Grazie a tutti!

Ao Professor Dr. Maurício Boscolo por permitir o uso dos equipamentos de Infravermelho e análise termogravimétrica. E por permitir a monopolização do liofilizador.

A Prof. Dr. Celia Maria Landi Franco na pessoa de Flávia Villas Boas por permitir o uso do liofilizador.

Ao Dr. Luciano Pasqualoto Canellas pela participação e contribuições bem-vindas no exame de qualificação.

A Central de Analítica da Universidade Federal do Ceará pela realização de parte das medidas de análise elementar, bem como pelas imagens de microscopia.

A minha família, em especial minha mãe Rute e irmã Letícia por todo amor e dedicação dados a mim. A minha tia Valdinéia que sempre me incentivou e também aos meus avós.

Aos amigos do Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA): Leila, Laís, Isabela, Ariane, João, Carlos, Stefáni, Felipe, Erick, Isabely, Guilherme, Gabriela, Bianca, Andressa e Bernardo entre outros que passaram durante esses anos. Agradeço pela amizade e descontração.

A Bianca Furukawa, pela amizade, pelos cafés e bons ouvidos.

Aos membros e amigos de República Gambiarra, pela amizade e momentos passados.

Aos professores do Departamento de Química e Ciências Ambientais (DQCA). Aos técnicos Daniela, Claudinei, Ju e Eliane pela disposição em ajudar quando necessário.

Enfim a todos que de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento acadêmico, muitíssimo obrigado!

“[...] existem outros desafios, outras grandes questões no planeta que devemos responder, e elas exigirão uma nova geração interessada, engajada e com compreensão da ciência. Como alimentar uma população cada vez maior? Como fornecer água limpa, gerar energia renovável, prevenir e curar doenças e refrear a mudança climática global? Espero que a ciência e a tecnologia forneçam respostas a essas perguntas, mas serão necessárias pessoas, seres humanos com conhecimento e compreensão, para implantar essas soluções. Devemos lutar para que todo homem e toda mulher tenham a oportunidade de viver vidas seguras e saudáveis, repletas de oportunidade e amor. Somos todos viajantes do tempo em uma jornada rumo ao amanhã. Mas vamos trabalhar juntos na construção desse futuro, um lugar que queremos visitar.”

Stephen Hawking

1942-2018

RESUMO

As Terras Pretas de índio (TPI) são solos conhecidos pela fertilidade associada à matéria orgânica recalcitrante e reativa. Tem se tentado reproduzir experimentalmente a natureza química da matéria orgânica da TPI por meio do tratamento térmico da biomassa, sendo o processo de pirólise e o de carbonização hidrotérmica (CHT) os mais empregados. As substâncias húmicas (SH) constituem parte da matéria orgânica do solo e influenciam suas propriedades químicas, físicas e biológicas, e, portanto, sua fertilidade. O objetivo desse estudo foi o de extrair SH das TPI e substâncias do tipo húmicas (STH) de carvão hidrotérmico (CH) produzido com bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça, visando sua caracterização e comparação da funcionalidade química. Foi realizada a CHT do bagaço de cana-de-açúcar, da vinhaça e da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça com e sem adição de ácido fosfórico. As STH foram extraídas dos CH e as SH da TPI e também de uma área adjacente (ADJ) em profundidade. As amostras foram caracterizadas por meio de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , reações de hidrólise e metilação térmicas acopladas à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (*Thermochemistry GC-MS*), termogravimetria, análise composicional, fluorescência molecular e foram submetidas a bioensaios com sementes de milho. A CHT gerou STH caracterizadas pela presença de grupos aromáticos e cadeias alifáticas, sendo que a adição de ácido no meio reacional deixou as STH mais hidrofóbicas, com maior rigidez estrutural causada principalmente pelo conteúdo aromático. As STH podem ser classificadas em 2 tipos: 1-STH composta por frações hidrofílicas (O-Arila e O-Alquila) e hidrofóbicas (C-Arila), na qual possuem um arranjo mais flexível liberando moléculas bioativas; 2-STH compostas por frações mais hidrofóbicas (C-Alquílico) que não apresentaram bioatividade. As SH das TPI apresentaram maior complexidade e hidrofobicidade estrutural quando comparadas com as ADJ. As SH apresentaram características diferentes em função da profundidade do solo, sendo as SH da TPI mais humificadas em superfície, enquanto as da área adjacente em profundidade. As STH do CH de bagaço de cana-de-açúcar foram as que apresentaram maior similaridade com as SH pela presença de compostos fenólicos, na qual influenciaram o crescimento inicial das sementes milho e se diferiram pela maior presença de estruturas polissacarídicas nas SH. As STH mostraram semelhança com a matéria orgânica natural e mostraram bioatividade em sementes de milho, dependendo da matéria-prima utilizada.

Palavras chaves: Carbonização hidrotérmica, biocarvão, substâncias húmicas, substâncias do tipo húmica, Terra Preta de Índio, bioatividade.

ABSTRACT

Amazonian Dark Earth (ADE) is known for the higher fertility associated with the recalcitrant and reactive organic matter. It has been tried to mimic experimentally the chemical nature of the organic matter from ADE by the thermal treatment of biomass, employing the pyrolytic process and hydrothermal carbonization (HTC). Humic substances (HS) is part of soil organic matter and influences the chemical, physical and biological properties, playing an import role in the soil fertility. The main objective this study was to extract HS from ADE and humic-like substances (HLS) from hydrochar (HC), aiming to access the composition and to compare the chemical functionality. The HTC of sugarcane bagasse, vinasse and the mixture of sugarcane bagasse and vinasse were carried out with and without addition of phosphoric acid in the reaction medium. HLS were extracted from HC and HS from TPI and also from surrounding soil (SR) in depth. The samples were characterized by ^{13}C nuclear magnetic resonance, thermal hydrolysis and methylation reactions coupled to gas chromatography and mass spectrometry (Thermochemolysis GC-MS), thermogravimetry, composition analysis, molecular fluorescence and were submitted to bioassays using maize seeds. The HTC process generated a HLS characterized by the presence of aromatic groups and aliphatic chains, and the addition of phosphoric acid in the medium reaction left the HLS more hydrophobic, with greater structural rigidity mainly by the aromatic content. HLS presented two supramolecular structures: 1-HLS composed by hydrophilic (O-Aryl and O-Alkyl) and hydrophobic (C-Aryl) moieties, which they have a flexible arrangement enabling the release of bioactive molecules; 2-HLS composed by more hydrophobic (C-alkyl) moieties that did not showed bioactivity. The HS from ADE showed a greater structural complexity and hydrophobicity than SR. The HS presented different characteristics in depth; HS from ADE seems to be more humified on top layer, while the SR is in depth. The HLS of HC of sugarcane bagasse were the ones that presented the highest similarity to HS by the presence of phenolic compounds, which influenced the initial growth of the maize seeds and were different due to the greater presence of polysaccharide structures in the soil. The HLS generated employing the HTC process showed similarity with natural organic matter and bioactivity in maize seeds, depending on the raw material.

Keywords: Hydrothermal Carbonization, biochar, humic substances, humic-like substances, Amazonian Dark Earth, bioactivity.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. MECANISMO DE FORMAÇÃO DE CARVÃO HIDROTÉRMICO A PARTIR DE CELULOSE.....	22
FIGURA 2. ESTRUTURA SUPRAMOLECULAR PROPOSTA POR NEBBIOSO E PICCOLO (2011).	31
FIGURA 3. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E VINHAÇA, FILTRAGEM E PRODUTOS OBTIDOS (CARVÃO HIDROTÉRMICO E ÁGUA DE PROCESSO).....	33
FIGURA 4. IMAGENS REAIS DA COLORAÇÃO DE CADA CAMADA EM PROFUNDIDADE PERTENCENTE AO SOLO TERRA PRETA DE ÍNDIO E DO SOLO DE ÁREA ADJACENTE E SUAS RESPECTIVAS CORES SEGUINDO A CARTA DE CORES MUNSELL.	37
FIGURA 5. PROCESSO DE <i>THERMOCHEMOLYSIS GC-MS</i> EM REATOR SOB FLUXO DE HÉLIO QUE ENCAMINHA OS PRODUTOS LIBERADOS PARA OS ERLLENMEYERS CONTENDO CLOROFÓRMIO.	42
FIGURA 6. COLEÓPTILO, RAÍZES LATERAIS E RADÍCULA DAS SEMENTES DE MILHO.	43
FIGURA 7. RENDIMENTO EM MASSA DE CARVÃO HIDROTÉRMICOS OBTIDOS DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E VINHAÇA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NAS SEIS CONDIÇÕES EMPREGADAS. DADOS VALIDADOS COM ANOVA A NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA 0,05. (*) APRESENTOU NÍVEL DE SIGNIFICÂNCIA (***) NÃO APRESENTOU DIFERENÇA ESTATÍSTICA.	46
FIGURA 8. DIAGRAMA DE VAN KREVELEN PARA AS BIOMASSAS DE PARTIDA E DOS CARVÕES HIDROTÉRMICOS OBTIDOS DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BAGAÇO, VINHAÇA E MISTURA BAGAÇO E VINHAÇA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO.	49
FIGURA 9. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS CARVÕES HIDROTÉRMICOS OBTIDOS DE BAGAÇO, VINHAÇA E MISTURA DE BAGAÇO E VINHAÇA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO. IMAGENS DO CARVÃO EM (B) POSSUEM UMA MAIOR MAGNITUDE DO QUE EM (A).	51
FIGURA 10. ESPECTRO DE ^1H RMN NO ESTADO LÍQUIDO DA AMOSTRA DE VINHAÇA.	52
FIGURA 11. ESPECTRO DE CP-MAS ^{13}C RMN DO BAGAÇO (MATÉRIA PRIMA) E DOS CARVÕES HIDROTÉRMICOS PRODUZIDO COM BAGAÇO, VINHAÇA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO.	53
FIGURA 12. TERMOGRAMAS (—TG) E CURVA DA PRIMEIRA DERIVADA (—DTG) DE BAGAÇO E VINHAÇA (BIOMASSA) E DOS CARVÕES HIDROTÉRMICOS OBTIDOS PELO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO MEIO REACIONAL.....	56
FIGURA 13. ESPECTROS CP-MAS ^{13}C RMN DAS SUBSTÂNCIAS TIPO HÚMICAS (STH) EXTRAÍDAS DOS CARVÕES HIDROTÉRMICOS PRODUZIDOS COM BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E VINHAÇA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO.....	59
FIGURA 14. TERMOGRAMAS (—TG) E CURVA DA PRIMEIRA DERIVADA (—DTG) DAS STH EXTRAÍDAS DOS CARVÃO HIDROTÉRMICOS OBTIDOS PELO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO MEIO REACIONAL.	61

- FIGURA 15.** COMPONENTE 1 (A) E COMPONENTE 2 (B) IDENTIFICADOS POR MEIO DE CP/PARAFAC NAS MATRIZES DE EMISSÃO-EXCITAÇÃO DE FLUORESCÊNCIA DAS STH EXTRAÍDAS DOS CH OBTIDOS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E VINHAÇA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO. 62
- FIGURA 16.** CONTRIBUIÇÃO FLUORESCENTES DAS COMPONENTES/FLUORÓFOROS IDENTIFICADOS POR MEIO DE CP/PARAFAC EM CADA STH EXTRAÍDAS DOS CH DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E VINHAÇA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO. 63
- FIGURA 17.** PRINCIPAIS CLASSES DE COMPOSTOS IDENTIFICADO NAS STH EXTRAÍDAS DOS CH PRODUZIDOS POR MEIO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO. OS COMPOSTOS IDENTIFICADOS FORAM CLASSIFICADOS COMO: BD= DERIVADOS DE BENZENO; HN=NITROGÊNIO HETEROCÍCLICOS; ES=ESTERS ALIFÁTICOS; CC=COMPOSTOS CÍCLICOS; HS=ENXOFRE HETEROCÍCLICOS; PH=FENOL; HO=OXIGÊNIO HETEROCÍCLICO; PHA=HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS; AL= ALCANOS/ALCENOS/ALCINOS; DA=ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS; AC=ÁLCOOL; SE=ESTEROIDES; ST=ESTEROL. 65
- FIGURA 18.** PLOTAGENS DA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) DAS CLASSES DE COMPOSTOS OBTIDOS POR *THERMOCHEMOLYSIS* GC-MS, ANÁLISE ELEMENTAR E RMN DE SUBSTÂNCIAS DO TIPO HÚMICAS. 66
- FIGURA 19.** ELEMENTOS PRESENTES NAS FRAÇÕES DE SOLO TERRA PRETA DE ÍNDIO E DE ÁREA ADJACENTE. 69
- FIGURA 20.** TERMOGRAMAS (—TG) E CURVA DA PRIMEIRA DERIVADA (—DTG) DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DAS FRAÇÕES DOS PERFIS DOS SOLOS TPI E DE SOLO ADJACENTE. 75
- FIGURA 21.** ESPECTROS DE FLUORESCÊNCIA BIDIMENSIONAL NA MODALIDADE DE EMISSÃO PARA AMOSTRAS DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NAS FRAÇÕES DE (—) 0-20 CM, (—)20-40 CM, (—)40-60 CM, (—)60-80 CM, (—)80-100 CM DOS SOLOS TERRA PRETA DE ÍNDIO (A) E DE SOLO DE ÁREA ADJACENTE (B). 77
- FIGURA 22.** COMPONENTE 1 (A) E COMPONENTE 2 (B) IDENTIFICADOS POR MEIO DE CP/PARAFAC NAS MATRIZES DE EMISSÃO DE EXCITAÇÃO DE FLUORESCÊNCIA DAS SH DE AMBOS OS PERFIS DE SOLOS (TERRA PRETA DE ÍNDIO E ÁREA ADJACENTE). .. 78
- FIGURA 23.** CONTRIBUIÇÃO DA INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA DOS COMPONENTES 1 (C1) E COMPONENTE 2 (C2) DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DOS SOLOS (A) TERRA PRETA DE ÍNDIO E (B) ADJACENTE. 79
- FIGURA 24.** ESPECTROS CP-MAS ¹³C RMN DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DOS SOLOS TPI E DE ÁREA ADJACENTE. 81
- FIGURA 25.** PRINCIPAIS CLASSES DE COMPOSTOS IDENTIFICADO NAS SUBSTÂNCIAS TIPO HÚMICAS EXTRAÍDAS DOS CARVÃO HIDROTÉRMICO PRODUZIDOS POR MEIO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO. OS COMPOSTOS IDENTIFICADOS FORAM CLASSIFICADOS COMO: BD= DERIVADOS DE BENZENO; HN=NITROGÊNIO HETEROCÍCLICOS; ES=ESTERS ALIFÁTICOS; CC=COMPOSTOS CÍCLICOS; HS=ENXOFRE HETEROCÍCLICOS; PH=FENOL; HO=OXIGÊNIO HETEROCÍCLICO; KE=CETONAS; AD= AMIDAS; IM=IMINAS; HPA=HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS; AL=

ALCANOS/ALCENOS/ALCINOS; DA=ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS; AC=ÁLCOOL; SE=ESTEROIDES.	85
FIGURA 26. GRÁFICO DOS SCORES (FIGURA 26A) E LOADS (FIGURA 26B) DA COMPONENTE PRINCIPAL 1 (PC1) VERSUS COMPONENTE PRINCIPAL 2 (PC2) APLICADO AOS DADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR E DAS ÁREAS RELATIVAS DAS CLASSES DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR <i>THERMOCHEMOLYSIS GC-MS</i> E RMN NAS AMOSTRAS STH EXTRAÍDAS DOS CH E SH DE SOLOS.....	87
FIGURA 27. COMPRIMENTO DO COLEÓPTILO, DA RADÍCULA E RAÍZES LATERAIS (CM) COM APLICAÇÃO DE 1, 10 E 50 MG L ⁻¹ DE COT DE STH DE CH. AS COLUNAS (MÉDIA ± D.P.) SEGUIDAS DE ASTERISCO (*) INDICAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA COM P <0,05 ENTRE A STH E O CONTROLE, O TRIÂNGULO (Δ) INDICA DIFERENÇA ESTATÍSTICA ENTRE STH E SH DE TPI. NO CASO Δ PRESENTE NAS COLUNAS TPI, INDICA DIFERENÇAS COM A SH DO SOLO CIRCUNDANTE.....	89
FIGURA 28. SCORES (A) DA COMPONENTE PRINCIPAL 1 (PC1) VERSUS COMPONENTE PRINCIPAL 2 (PC2) E LOADS (B) APLICADO AOS DADOS DE ANÁLISE ELEMENTAR, ÁREA RELATIVA DAS CLASSES DOS COMPOSTOS IDENTIFICADOS POR <i>THERMOCHEMOLYSIS GC-MS</i> E INTEGRAÇÃO DAS ÁREAS DOS ESPECTROS DE RMN. 91	
FIGURA 29. ESTRUTURAS DAS STH COMPOSTA POR MOLÉCULAS MAJORITARIAMENTE HIDROFÓBICAS E STH COMPOSTA POR COMPONENTES HIDROFÓBICOS E HIDROFÍLICOS.	92

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1.** UMIDADE, MATÉRIA ORGÂNICA, CINZAS E VALORES DE PH DOS CARVÕES HIDROTÉRMICOS PRODUZIDOS POR MEIO DE CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BAGAÇO DE CANA-DE- AÇÚCAR E VINHAÇA COM E SEM O EMPREGO DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO MEIO REACIONAL. 47
- TABELA 2.** CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CÁLCIO (CA), MAGNÉSIO (MG), FÓSFORO (P), SÓDIO (NA), FERRO (FE), MANGANÊS (MN), ZINCO (ZN), COBRE (CU) E ALUMÍNIO (AL) PRESENTE NOS CH COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO..... 47
- TABELA 3.** COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E RAZÕES ATÔMICAS DOS CARVÕES HIDROTÉRMICOS OBTIDOS A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E VINHAÇA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO. 48
- TABELA 4.** INTEGRAÇÃO DAS REGIÕES DE DESLOCAMENTO QUÍMICO (EM PPM) DOS ESPECTROS CP-MAS ¹³C RMN DO BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR (B) E DOS CARVÕES HIDROTÉRMICOS. 54
- TABELA 5.** COMPOSIÇÃO ELEMENTAR, RAZÕES ATÔMICAS, RAZÃO E₄/E₆ DAS SUBSTÂNCIAS DO TIPO HÚMICA EXTRAÍDAS DOS CARVÕES HIDROTÉRMICOS OBTIDOS A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E VINHAÇA COM E SEM ADIÇÃO DE ÁCIDO FOSFÓRICO..... 57
- TABELA 6.** ÁREAS RELATIVAS INTEGRADAS (%) AO LONGO DO DESVIO QUÍMICO DOS PICOS PRINCIPAIS (PPM) DOS ESPECTROS DE CP-MAS ¹³C RMN DAS SUBSTÂNCIAS TIPO HÚMICA (STH) EXTRAÍDAS DOS CARVÃO HIDROTÉRMICOS..... 60
- TABELA 7.** DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA, PH, TEOR DE MATÉRIA ORGÂNICA (MO) NAS FRAÇÕES DO SOLO DA TERRA PRETA DE ÍNDIO (TPI) E ÁREA ADJACENTE (ADJ). 67
- TABELA 8.** CONCENTRAÇÃO DAS FORMAS DE FERRO E ALUMÍNIO NAS CAMADAS DA TERRA PRETA DE ÍNDIO E SOLOS ADJACENTES. FEO/ALO = CONCENTRAÇÃO FERRO/ALUMÍNIO DE ÓXIDOS AMORFOS, FED/ALD = CONCENTRAÇÃO FERRO/ALUMÍNIO DE ÓXIDOS PEDOGÊNICOS, CONCENTRAÇÃO DE FEP/ALP = FERRO/ALUMÍNIO LIGADA A MOS, FETOT/ALTOT = CONCENTRAÇÃO TOTAL DE FERRO/ALUMÍNIO E FEP + ALP = FERRO TOTAL E ALUMÍNIO LIGADOS A MOS..... 71
- TABELA 9.** COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E RAZÕES ATÔMICAS DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DAS CAMADAS DOS SOLOS TERRA PRETA DE ÍNDIO E ADJACENTE EM DIFERENTES PROFUNDIDADES..... 73

TABELA 10. ÁREAS RELATIVAS INTEGRADAS (%) AO LONGO DO DESVIO QUÍMICO DOS PICOS PRINCIPAIS (PPM) DOS ESPECTROS DE CP-MAS ¹³ C RMN DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EXTRAÍDAS DOS SOLOS TPI E DE ÁREA ADJACENTE.....	82
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

CHT- Carbonização Hidrotérmica

CH- Carvão hidrotérmico

TPI-Terras Pretas de Índio (TPI)

ADJ- Solo adjacente

SH- Substâncias Húmicas

COT- Carbono orgânico total

HB- carvão hidrotérmico de bagaço

HBH₃PO₄-carvão hidrotérmico de bagaço com ácido fosfórico

HV-carvão hidrotérmico de vinhaça

HVH₃PO₄- carvão hidrotérmico de vinhaça e ácido fosfórico

HBV- carvão hidrotérmico de bagaço e vinhaça

HBVH₃PO₄- carvão hidrotérmico de bagaço e vinhaça com adição de ácido fosfórico

STH- substâncias do tipo húmica

STH_HB- substâncias do tipo húmica extraída do carvão hidrotérmico de bagaço

STH_HBH₃PO₄- substâncias do tipo húmica extraída do carvão hidrotérmico de bagaço com ácido fosfórico

STH_HV- substâncias do tipo húmica extraída do carvão hidrotérmico de vinhaça

STH_HVH₃PO₄- substâncias do tipo húmica extraída do carvão hidrotérmico de vinhaça e ácido fosfórico

STH_HBV- substâncias do tipo húmica extraída do carvão hidrotérmico de bagaço e vinhaça

STH_HBVH₃PO₄- substâncias do tipo húmica extraída do carvão hidrotérmico de bagaço e vinhaça com adição de ácido fosfórico

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

HPA-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

BD= derivados de benzeno

HN=nitrogênio heterocíclicos

ES= éster alifáticos

CC=compostos cíclicos

HS=enxofre heterocíclicos

PH=fenol

HO=oxigênio heterocíclico

KE=cetonas

AD= amidas

IM=iminas

AL= alcanos/alcenos/alcinos

DA=ácidos dicarboxílicos

AC=álcool

SE=esteroides

Sumário

1	Introdução.....	18
2	Revisão Bibliográfica.....	20
2.1	Cenário de produção do bagaço da cana-de-açúcar e vinhaça.....	20
2.2	Carbonização hidrotérmica (CHT).....	21
2.3	Terra Preta de Índio.....	24
2.4	Matéria Orgânica no solo.....	26
2.4.1	Substâncias Húmicas.....	27
2.4.2	Caracterização estrutural das substâncias húmicas.....	29
3	Objetivos.....	32
	3.1 Objetivos específicos.....	32
4	Material e método.....	32
	4.1 Carbonização hidrotérmica e caracterização dos produtos obtidos.....	32
4.1.1	Produção de carvões hidrotérmicos.....	32
4.1.2	Determinação do pH.....	33
4.1.3	Determinação de umidade, cinzas e matéria orgânica.....	34
4.1.4	Análise Elementar.....	34
4.1.5	Determinação dos elementos totais (metais e não-metais) no carvão hidrotérmico.....	34
4.1.6	Análise Termogravimétrica.....	35
4.1.7	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
4.1.8	Estudos de RMN.....	35
4.1.8.1	¹ H RMN no estado líquido da vinhaça.....	35
4.1.8.2	¹³ C RMN no estado sólido.....	36
	4.2 Coleta e caracterização dos solos.....	36
4.2.1	Coleta dos solos Terra Preta de Índio e de solo adjacente.....	36
4.2.2	Determinação do pH.....	37
4.2.3	Análise Elementar.....	38
4.2.4	Avaliação dos elementos (metais e não metais) totais nos solos.....	38
4.2.5	Análise granulométrica dos solos.....	38
	4.3 Substâncias húmicas e tipo húmicas: extração e caracterização.....	39
4.3.1	Extração de SH dos solos e STH dos CH.....	39
4.3.2	Espectroscopia de Absorção e de Fluorescência de Luz UV-Visível.....	40
4.3.3	Análise Elementar.....	41

4.3.4	Análise Termogravimétrica	41
4.3.5	RMN no estado sólido	41
4.3.6	<i>Thermochemolysis GC-MS</i>	41
4.3.7	Bioensaios em sementes de milho com concentrações de SH e STH.....	42
5	Resultados e discussão	45
5.1	Produção de carvão hidrotérmico e caracterização	45
5.1.1	Rendimento.....	45
5.1.2	Matéria Orgânica, pH e cinzas dos carvões hidrotérmicos	46
5.1.3	Composição elementar e razões atômicas dos carvões hidrotérmicos.....	47
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos carvões hidrotérmicos	50
5.1.5	Análises da biomassa de partida e dos carvões hidrotérmicos por RMN	52
5.1.6	Análises termogravimétricas dos carvões hidrotérmicos	55
5.2	Caracterização de substâncias do tipo húmicas (STH) extraídas dos carvões hidrotérmicos.....	57
5.2.1	Análise elementar, razões atômicas e UV-Vis das STH	57
5.2.2	¹³ C RMN das STH	57
5.2.3	Análise termogravimétrica das STH	60
5.2.4	Fluorescência molecular das STH.....	61
5.2.5	<i>Thermochemolysis GC-MS</i>	63
5.3	Caracterizações das camadas de solo (Terra Preta de Índio e de área adjacente) e das substâncias húmicas	67
5.3.1	Granulometria, pH, MO dos solos	67
5.3.2	Determinação dos elementos totais nos solos.....	68
5.3.4	Análise elementar e razões atômicas das SH extraída dos solos	72
5.3.5	Análise termogravimétrica das SH extraídas dos solos	73
5.3.6	Fluorescência molecular das SH extraídas dos solos	76
5.3.7	RMN das SH dos solos.....	79
5.3.8	<i>Thermochemolysis GC-MS</i>	83
5.3.9	Análise de componentes principais (PCA) entre as STH e SH.....	86
5.3.10	Bioensaios em sementes de milho com aplicação de STH e SH	87
6	Conclusão	93
	Referências.....	94
	APÊNDICE A- Número de carbonizações e massa obtida.....	104

APÊNDICE B- Condições instrumentais para determinação dos elementos por espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama	104
APÊNDICE C- Teste da melhor concentração de material húmico a ser empregado nas caracterizações por fluorescência molecular	105
APÊNDICE D- Espectros de fluorescência no modo matriz emissão-excitação dos materiais húmicos	107
APÊNDICE E- Cromatogramas típicos dos materiais húmicos e listas dos produtos identificados por <i>thermochemolysis GC-MS</i>	109

1 Introdução

As Terra Preta de Índio (TPI) são solos de interesse devido sua alta fertilidade. Esses solos foram formados pela carbonização dos resíduos produzidos por comunidades indígenas, proporcionando um solo de alta fertilidade, rico em nutrientes como cálcio, magnésio e fósforo, e ainda com elevado teor de matéria orgânica (NOVOTNY et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2018). A fertilidade nas TPI foi atribuída à quantidade de matéria orgânica presente na forma recalcitrante e funcionalizada (ARCHANJO et al., 2014; KERN et al., 2019; NOVOTNY et al., 2009; TEIXEIRA et al., 2009). Algumas pesquisas tentam pelo processo de pirólise e, recentemente, com carbonização hidrotérmica reproduzir as características funcionais da matéria orgânica (MO) das TPI consideradas como um modelo de MO fértil (GLASER et al., 2001; GLASER; BIRK, 2012; THINES et al., 2017).

A pirólise e a carbonização hidrotérmica (CHT) são exemplos de tratamento térmico dos resíduos de biomassa. Esses processos se diferenciam principalmente pelo meio de produção. A pirólise é feita em altas temperaturas (300–1000 °C) e na ausência ou baixa concentração de oxigênio. Já a carbonização hidrotérmica utiliza temperaturas menores (180 a 300 °C), dispensa a atmosfera inerte na reação e é realizada em meio aquoso (KAMBO; DUTTA, 2015; TITIRICI et al., 2012; WANG et al., 2018). O produto da pirólise é chamado de *pyrochar* e o da CHT de *hydrochar*, e quando a aplicação é para fins de melhorar a qualidade agrícola a denominação adotada para ambos é a de *biochar*, ou ainda, em português, têm-se adotado biocarvão. Neste trabalho a terminologia carvão hidrotérmico (CH) foi adotada como sinônimo de *hydrochar*.

A CHT evita a necessidade de secagem da biomassa por ser conduzida em meio aquoso. O uso das reações em ambiente aquoso causa o aumento natural da pressão no meio reacional. Portanto, as reações são conduzidas em temperaturas menores em relação aos processos de pirólise. Essas são algumas vantagens da CHT sobre outros processos de produção de carvão. Devido as menores temperaturas usadas na CHT a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) é diminuída. Esse problema já foi bem estudado na produção de *biochar* obtido por pirólise (KAMBO e DUTTA, 2015).

Dentre as biomassas disponíveis em grande quantidade destacam-se os subprodutos do setor sucroenergético: o bagaço de cana-de-açúcar e a vinhaça. Estudos

de CHT desses subprodutos foram conduzidos avaliando-se as temperaturas reacionais (180 e 230 °C), tempo de reação (13 e 40 horas) e a porcentagem de adição de ácido (0,1 e 4,0% v/v). Foi demonstrado que temperaturas maiores geraram um CH com maior teor de carbono (MELO et al., 2017). Também foi avaliada a incorporação de nutrientes no material sólido formado em função do tipo de aditivo empregado, tais como ácidos (H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_3BO_3), bases (KOH) e sais ($FeCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$), mostrando que os aditivos podem imobilizar nutrientes da biomassa, bem como do próprio aditivo (MELO et al., 2017; SILVA et al., 2017).

As SH desempenham papel fundamental no ambiente, pois atuam na complexação de metais reduzindo toxicidade aos organismos aquáticos e do solo, na retenção de água e estruturação do solo evitando erosão (PICCOLO, 1996; PICCOLO et al., 2019a, 2019b; ROCHA; ROSA, 2003). A caracterização das SH extraídas das TPI e das substâncias do tipo húmicas do carvão hidrotérmico é importante para a comparação entre as suas características. Diferentes técnicas na caracterização de SH têm sido empregadas, tais como: ressonância magnética nuclear do isótopo de carbono de massa treze em estado sólido com rotação no ângulo mágico e transferência cruzada de polarização (CP-MAS/ ^{13}C RMN) para quantificar as espécies de carbono presente na amostra; reações de hidrólise e metilação termicamente assistidas acopladas à cromatografia gasosa e espectrometria de massas conhecida como *thermochemolysis GC-MS* e fracionamento químico sequencial (humeômica) para identificação da composição molecular além de análises termogravimétricas, composição elementar e fluorescência molecular (DROSOS; NEBBIOSO; PICCOLO, 2018; MONDA et al., 2017; TRAVERSA et al., 2014).

Produzir um novo material utilizando biomassa residual da indústria sucroenergética pela CHT que apresente características funcionais similares as encontradas na matéria orgânica das TPI é o fundamento científico necessário para a geração de um insumo biológico de uso agrícola altamente eficiente proporcionando, ao mesmo tempo, economia no uso de fertilizantes e diminuição de gastos e prejuízos ambientais.

6 Conclusão

O processo de carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça converteu a biomassa em um CH rico em carbono, com maior complexidade estrutural em relação à biomassa de partida, pois a degradação das estruturas polissacarídicas (O-alquil) e síntese de novos componentes alifáticos e aromáticos foram evidenciadas por RMN. As biomassas utilizadas (bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça) geraram um CH com diferentes composições, sendo que o bagaço contribuiu para formação de estruturas aromáticas enquanto a vinhaça contribuiu para um CH com estruturas mais alifáticas. A adição de ácido fosfórico privilegiou a degradação da biomassa e uma maior aromatização do material. Além disso, causou a diminuição de nutrientes nos CH das biomassas isoladas aumentando o nutriente somente do aditivo.

As STH apresentaram-se menos aromática do que os CH e mais oxidadas (presença maior de ácidos carboxílicos e carbonilas). As STH extraídas dos CH produzidos sem adição ácido no meio reacional possuem maior número de substituintes (oxigenados e nitrogenados) em relação às STH extraídas de CH com ácido, esses substituintes estão principalmente na forma de hidroxilas de fenóis e nitrogênio em compostos heterocíclicos, identificados por *thermochemistry GC-MS*.

As informações moleculares obtidas das SH indicaram que as SH da camada superficial TPI são mais aromáticas, pela maior estabilidade térmica, menores razões atômicas H/C e rigidez estrutural causada por anéis aromáticos policondensados que diminuíram a intensidade fluorescente. Além do deslocamento e maior definição do pico relacionado C-aril no espectro de RMN. Enquanto as SH de solo de área adjacente mostrou menor estabilidade térmica, maiores razões atômicas H/C e maior intensidade fluorescente causada pela presença de estruturas moleculares menores e maior número de grupos substituintes. As SH dos solos sofreram variações composicionais em profundidade, na qual as SH da TPI se apresentaram mais humificadas em superfície enquanto as SH do solo adjacente em profundidade. Os dados indicam que a MO da TPI foi estabilizada no solo por dois processos: (i) a estabilização causada pela hidrofobicidade devido a queima antropogênica de materiais orgânicos e (ii) estabilização pela interação organo-mineral, pois está mais ligada aos minerais do solo (Fe e Al) e a outros elementos metálicos e não-metálicos de origem antropogênica. Assim, a diferença composicional da estrutura húmica da TPI e a interação organo-mineral é o principal fator para o estoque de carbono nesses solos.

As STH apresentam uma estrutura supramolecular composta principalmente por frações aromáticas e alifáticas, o que se diferencia das SH dos solos que possuem uma maior funcionalização por grupos oxigenados. As classes de compostos identificados presentes nas estruturas supramoleculares estão presentes tanto nas SH quanto nas STH, diferenciando apenas as quantidades. Ainda, as STH apresentaram alta hidrofobicidade causada pelas unidades alquílicas e aromáticas, que podem ter propriedade similar as partículas de carbono presente na TPI para estoque de carbono.

A diferente composição molecular das STH causaram diferentes comportamentos em solução. As STH mais hidrofóbicas se mostraram capazes de formarem agregados hidrofóbicos estáveis em solução e não foram capazes de exercerem bioatividade. Enquanto as STH anfifílicas mostraram a capacidade de se rearranjarem e liberarem moléculas bioativas. Já as STH de solos, embora mais polares que as STH se mostraram estáveis em solução, possivelmente a um arranjo supramolecular mais estável pela ligação com íons ferro e alumínio. A bioatividade apresentada pelas STH está relacionada principalmente aos compostos fenólicos e ao arranjo anfifílico das STH isoladas de CH de bagaço de cana-de-açúcar. Na qual uma STH anfifílica, mostrou-se capaz de interagir com exudatos e liberar moléculas bioativas causando uma atividade do tipo hormônio aumentando o coleóptilo, radícula e raízes laterais.

7 Referências

APHA/AWWA/WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Standard Methods**, p. 541, 2012.

ARCHANJO, B. S. et al. Chemical analysis and molecular models for calcium-oxygen-carbon interactions in black carbon found in fertile amazonian anthrosoils. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 13, p. 7445–7452, 2014.

ASTM. ASTM D2974-14. Standard Test Methods for Moisture , Ash , and Organic Matter of Peat and Other.

BARGMANN, I. et al. Hydrochar and biochar effects on germination of spring barley. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 199, n. 5, p. 360–373, 2013.

BARGMANN, I. et al. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 1, p. 48–58, 2014.

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.

BENTO, L. R. et al. Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. **Geoderma**, v. 334, p. 24–32, 2019.

BONASSA, G. et al. Subprodutos Gerados na Produção de Bioetanol: Bagaço Torta de Filtro água de Lavagem e Palhagem. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, n. 4, p. 144–166, 2015.

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from an oxisol-spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. **Geoderma**, v. 48, n. 1–2, p. 151–162, 1991.

BRO, R. PARAFAC. Tutorial and applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 38, n. 2, p. 149–171, 1997.

CANELLAS, L. P. et al. Chemical composition and bioactivity properties of size-fractions separated from a vermicompost humic acid. **Chemosphere**, v. 78, n. 4, p. 457–466, 2010.

CANELLAS, L. P. et al. Humic acids increase the maize seedlings exudation yield. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 6, n. 3, p. 1–14, 2019.

CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L. Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 1, n. 3, p. 1–11, 2014.

CAO, X. et al. Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: Characterization and overall distribution of their biochars and volatiles. **Bioresource Technology**, v. 155, p. 21–27, 2014.

CENCIANI, K. et al. Bacteria diversity and microbial biomass in forest, pasture and fallow soils in the southwestern Amazon basin. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**,

v. 33, n. 4, p. 907–916, 2009.

CHEN, W. H.; YE, S. C.; SHEEN, H. K. Hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse via wet torrefaction in association with microwave heating. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 195–203, 2012.

CHEN, X. et al. Hydrochar production from watermelon peel by hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 236–243, 2017.

CHIAPINI, M. et al. Formation of black carbon rich ‘ sombric ’ horizons in the subsoil – A case study from subtropical Brazil. **Geoderma**, v. 314, n. October 2017, p. 232–244, 2018.

CHRISTOFOLETTI, C. A. et al. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.

COCOZZA, C. et al. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 1, p. 49–60, 2003.

COSTA, M. L. DA; KERN, D. C.; KAMPF, N. Pedogeochemical and mineralogical analyses of Amazonian dark earths. In: LEHMANN, J. et al. (Eds.). **Amazonian Dark Earths: Origin Properties Management**. [s.l.] Kluwer Academic Publisher, p. 33–352, 2003.

CUNHA, T. J. F. et al. Soil organic matter and fertility of anthropogenic dark earths (Terra Pretta de Índio) in the Brazilian Amazon basin. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 33, n. 33, p. 85–93, 2009.

DE LA ROSA, J. M. et al. Use of pyrolysis/GC-MS combined with thermal analysis to monitor C and N changes in soil organic matter from a Mediterranean fire affected forest. **Catena**, v. 74, n. 3, p. 296–303, 2008.

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

DE MELO BENITES, V. et al. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma**, v. 127, n. 1–2, p. 104–113, 2005.

DE PAOLIS, F.; KUKKONEN, J. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material. **Chemosphere**, v. 34, n. 8, p. 1693–1704, 1997.

DIGNAC, M. F.; KNICKER, H.; KOGEL-KNABNER, I. Effect of N content and soil texture on the decomposition of organic matter in forest soils as revealed by solid-state CPMAS NMR spectroscopy. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 33, n. 12, p. 1715–1726, 2003.

DROSOS, M.; NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Humeomics: A key to unravel the humic pentagram. **Applied Soil Ecology**, v. 123, n. July 2017, p. 513–516, 2018.

DROSOS, M.; PICCOLO, A. The molecular dynamics of soil humus as a function of tillage. **Land Degradation and Development**, v. 29, p. 1792–1805, 2018.

- DUNGAIT, J. A. J. et al. Soil organic matter turnover is governed by accessibility not recalcitrance. **Global Change Biology**, v. 18, p. 1781–1796, 2012.
- EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. Brasília, DF: EMBRAPA, 2017.
- EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; KÖGEL-KNABNER, I. Organo-mineral associations in sandy acid forest soils: Importance of specific surface area, iron oxides and micropores. **European Journal of Soil Science**, v. 56, n. 6, p. 753–763, 2005.
- FAO. **Top 10 Commodities Production in Brazil**. Disponível em: <www.fao.org/faostat/en/#rankings/commodities_by_country>. Acesso em: 2 jun. 2019.
- GLASER, B. et al. The “Terra Preta” phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, n. 1, p. 37–41, 2001.
- 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.
- GREGORY, P. J. Roots, rhizosphere and soil: The route to a better understanding of soil science? **European Journal of Soil Science**, v. 57, p. 2–12, 2006.
- HUANG, X. et al. Redox interface-associated organo-mineral interactions: A mechanism for C sequestration under a rice-wheat cropping system. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 120, p. 12–23, 2018.
- INCERTI, G. et al. OMDY: a new model of organic matter decomposition based on biomolecular content as assessed by ¹³C-CPMAS-NMR. **Plant and Soil**, v. 411, n. 1–2, p. 377–394, 2017.
- ISLAM, M. Z. et al. Humic substances - versatile natural products: Properties & applications. In: **19 th international conference of humic substances society; Humic substances and their Contribution to the Climate Change Mitigation**. Sofia: Bulgarian Humic Substances Society, p. 44–52, 2018.
- JANZEN, H. The Future of Humic Substances Research: Preface to a Debate. **Journal of Environment Quality**, v. 48, p. 205–206, 2019.
- JELVEZ SERRA, N. S. et al. Identification of stable fly attractant compounds in vinasse, a byproduct of sugarcane–ethanol distillation. **Medical and Veterinary Entomology**, v. 31, n. 4, p. 381–391, 2017.
- JENNY, H. **Factors of soil formation: a system of quantitative pedology**. Chicago: Courier Corporation, 1994.
- 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.
- KEILUWEIT, M. et al. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 1247–1253, 2010.

- KERN, D. C. ; et al. Distribution of Amazonian Dark Earths in the Brazilian Amazon. In: **Amazonian Dark Earths**. [s.l.] Springer, p. 51–75, 2004.
- KERN, J. et al. What can we learn from ancient fertile anthropic soil (Amazonian Dark Earths, shell mounds, Plaggen soil) for soil carbon sequestration? **Catena**, v. 172, p. 104–112, 2019.
- KLEBER, M. et al. Old and stable soil organic matter is not necessarily chemically recalcitrant: Implications for modeling concepts and temperature sensitivity. **Global Change Biology**, 2011.
- KLEBER, M.; LEHMANN, J. Humic Substances Extracted by Alkali Are Invalid Proxies for the Dynamics and Functions of Organic Matter in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. **Journal of Environment Quality**, v. 48, n. 2, p. 207, 2019.
- KONONOVA, M. M. Soil Organic Matter: Its Nature, Its Role in Soil Formation and in Soil Fertility. **Pergamon Press**, n. 2, p. 531, 1966.
- LAL, R. Soil conservation and ecosystem services. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 2, n. 3, p. 36–47, 2014.
- LAL, R. Accelerated Soil erosion as a source of atmospheric CO₂. **Soil and Tillage Research**, v. 188, p. 35–40, 2019.
- LEHMANN, J.; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, v. 528, n. 7580, p. 60–68, 2015.
- LENG, L. et al. Biochar stability assessment methods: A review. **Science of the Total Environment**, v.647, p.210-222, 2019.
- LIMA, A. F. L. DE et al. Spatial variability and sampling density of chemical attributes in archaeological black earths under pasture in southern Amazonas , Brazil. **Soil Discussions**, n. June, p. 1–17, 2019.
- LU, X.; FLORA, J. R. V; BERGE, N. D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 229–239, 2014.
- LUCIANI, X. et al. A simple correction method of inner filter effects affecting FEEM and its application to the PARAFAC decomposition. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 96, n. 2, p. 227–238, 2009.
- LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A DA. Toposequência 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.
- MANGRICH, A. S. et al. Improving the Water Holding Capacity of Soils of Northeast Brazil by Biochar Augmentation. **ACS Symposium Series**, v. 1206, p. 339–354, 2015.
- MCKEAGUE, J. A.; BRYDON, J. E.; MILES, N. M. Differentiation of Forms of Extractable Iron and Aluminum in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 35, n. 1, p. 33, 1971.
- MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a

dithionite - citrate systems buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals, Proc. 7th Nath. Conf.**, p. 317-327., 1960.

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. 1–13, 2017.

MELO, C. DE A. et al. **Method for producing organo-mineral fertilizer by hydrothermal carbonisation of sugarcane vinasse and bagasse and thus obtained productle.** Brazil, 2016.

MONDA, H. et al. Molecular characteristics of water-extractable organic matter from different composted biomasses and their effects on seed germination and early growth of maize. **Science of the Total Environment**, v. 590–591, p. 40–49, 2017.

MONDA, H. et al. Molecular composition of the Humeome extracted from different green composts and their biostimulation on early growth of maize. **Plant and Soil**, v.429, p. 407-424, 2018.

MOUNIER, S. et al. Fluorescence 3D de la matiere organique dissoute du fleuve amazone: (Three-dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon river). **Water Research**, v.33, p.1523-1533, 1999.

MOUNIER, S. et al. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. **Biogeochemistry**, v. 106, n. 1, p. 107–116, 2011.

MYNENI, S. C. B. Chemistry of Natural Organic Matter—The Next Step: Commentary on a Humic Substances Debate. **Journal of Environment Quality**, v. 48, n. 2, p. 233, 2019.

NARZARI, R. et al. Fabrication of biochars obtained from valorization of biowaste and evaluation of its physicochemical properties. **Bioresource Technology**, v. 242, p. 324–328, 2017.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Molecular rigidity and diffusivity of Al³⁺ And Ca²⁺ humates as revealed by NMR spectroscopy. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 2417–2424, 2009.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Basis of a humeomics science: Chemical fractionation and molecular characterization of humic biosuprastructures. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 4, p. 1187–1199, 2011.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Advances in humeomics: Enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 720, p. 77–90, 2012.

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.

OLIVEIRA, N. C. et al. Morphological analysis of soil particles at multiple length-scale reveals nutrient stocks of Amazonian Anthrosols. **Geoderma**, v. 311, n. August 2017, p. 58–66, 2018.

OLK, D. C. et al. Environmental and Agricultural Relevance of Humic Fractions Extracted by Alkali from Soils and Natural Waters. **Journal of Environment Quality**, v. 48, p. 217–232, 2019.

ORAZIO, V. D.; TRAVERSA, A. Forest soil organic carbon dynamics as affected by plant species and their corresponding litters : a fluorescence spectroscopy approach. p. 473–484, 2014.

PAGANO, M. C. et al. Depth dependence of black carbon structure, elemental and microbiological composition in anthropic Amazonian dark soil. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 298–307, 2016.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. 5 ed. Stamford: Cengage Learning, 2009.

PICCOLO, A. **Humus and Soil Conservation**. Elsevier B.V., 1996.

PICCOLO, A. the Supramolecular Structure of Humic Substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810–832, 2001.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 75, p. 57–134, 2002.

PICCOLO, A. et al. The Molecular Composition of Humus Carbon: Recalcitrance and Reactivity in Soils. In: GARCIA, C.; NANNIPIERI, P.; HERNANDEZ, T. (Eds.). **The Future of Soil Carbon**. 1st Editio ed. p.87-124, 2018.

PICCOLO, A. et al. The Soil Humeome: Chemical Structure , Functions and Technological Perspectives. In: SÍLVIO VAZ JR. (Ed.). **Sustainable Agrochemistry**. [s.l.] Springer, Cham, p. 183–222, 2019a.

PICCOLO, A. et al. Soil washing with solutions of humic substances from manure compost removes heavy metal contaminants as a function of humic molecular composition. **Chemosphere**, v. 225, p. 150–156, 2019b.

POGGERE, G. C. et al. Maghemite quantification and magnetic signature of Brazilian soils with contrasting parent materials. **Applied Clay Science**, v. 161, n. May, p. 385–394, 2018.

PRATIWI, E. P. A. et al. The effects of rice husk char on ammonium, nitrate and phosphate retention and leaching in loamy soil. **Geoderma**, v. 277, p. 61–68, 2016.

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

REZA, M. T. et al. Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production. **Applied Bioenergy**, v. 1, n. 1, p. 11–29, 2014a.

REZA, M. T. et al. Behavior of selected hydrolyzed and dehydrated products during hydrothermal carbonization of biomass. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 352–361, 2014b.

- RILLIG, M. C. et al. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. **Applied Soil Ecology**, v. 45, n. 3, p. 238–242, 2010.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Susbtâncias Húmicas Aquáticas: Interação com Espécies Metálicas**. 1. ed. São Paulo: UNESP, 2003.
- RODRÍGUEZ, F. J.; NÚÑEZ, L. A. Characterization of aquatic humic substances. **Water and Environment Journal**, v. 25, n. 2, p. 163–170, 2011.
- SAVY, D. et al. Humic-Like Water-Soluble Lignins from Giant Reed (*Arundo donax* L.) Display Hormone-Like Activity on Plant Growth. **Journal of Plant Growth Regulation**, v. 36, n. 4, p. 995–1001, 2017.
- SCHELLEKENS, J. et al. Molecular composition of several soil organic matter fractions from anthropogenic black soils (Terra Preta de Índio) in Amazonia — A pyrolysis-GC/MS study. **Geoderma**, v. 288, p. 154–165, 2017.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde**, v. 105, n. 3, p. 194–202, 1964.
- SENESI, N.; MIANO, T. **Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy**. **Soil Science**, 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.
- SÖDERSTRÖM, M. et al. Sensor mapping of Amazonian Dark Earths in deforested croplands. **Geoderma**, v. 281, p. 58–68, 2016.
- SONG, G. et al. Isolation and fractionation of soil humin using alkaline urea and dimethylsulphoxide plus sulphuric acid. **Naturwissenschaften**, v. 98, n. 1, p. 7–13, 2011.
- SPACCINI, R. et al. Transformation of organic matter from maize residues into labile and humic fractions of three European soils as revealed by ¹³C distribution and CPMAS-NMR spectra. **European Journal of Soil Science**, v. 51, p. 583–94, 2000.
- SPACCINI, R. et al. Molecular Characterization of a Compost and Its Water-Soluble Fractions. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 56, p. 1017–1024, 2008.
- SPACCINI, R. et al. Molecular evaluation of soil organic matter characteristics in three agricultural soils by improved off-line thermochemolysis: The effect of hydrofluoric acid demineralisation treatment. **Analytica Chimica Acta**, v. 802, p. 46–55, 2013.
- SPACCINI, R. et al. Bioactivity of humic substances and water extracts from compost made by ligno-cellulose wastes from biorefinery. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 792–800, 2019.

- SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, n. 6, p. 1164–1172, 2009a.
- SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 41, n. 6, p. 1164–1172, 2009b.
- SPOKAS, K. A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Management**, v. 1, n. 2, p. 289–303, 2010.
- STEHLICKOVA, L. et al. Intensification of phenol biodegradation by humic substances. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 63, n. 7, p. 923–927, 2009.
- STEVENSON, F. J. Structural Basis of Humic Substances. In: **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**. 1994.
- SUN, J. et al. The molecular properties of biochar carbon released in dilute acidic solution and its effects on maize seed germination. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 858–867, 2017.
- TADINI, A. M. et al. The importance of humin in soil characterisation: A study on Amazonian soils using different fluorescence techniques. **Science of the Total Environment**, v. 537, p. 152–158, 2015a.
- 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, 2015b.
- TADINI, A. M. et al. Off-line TMAH-GC/MS and NMR characterization of humic substances extracted from river sediments of northwestern São Paulo under different soil uses. **Science of The Total Environment**, v. 506–507, p. 234–40, 2015c.
- TADINI, A. M. et al. Soil organic matter in podzol horizons of the Amazon region: Humification, recalcitrance, and dating. **Science of the Total Environment**, v. 613–614, p. 160–167, 2018.
- TANASE, C.; BUJOR, O.-C.; POPA, V. I. Phenolic Natural Compounds and Their Influence on Physiological Processes in Plants. In: WATSON, R. R. (Ed.). **Polyphenols in Plants**. [s.l.] Elsevier, p. 45–58, 2019.
- TEIXEIRA, W. G. . et al. **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua caracterização e uso desse conhecimento na criação de novas áreas**. [s.l.] Embrapa Amazônia Ocidental, 2009.
- THINES, K. R. . et al. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste water and polymer application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 257–276, 2017.
- TITIRICI, M.-M. et al. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 6796, 2012.

- 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.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Soil and waste pH. **Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015**, n. November, p. 1–5, 2015.
- USEPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3050B - Acid digestion of sediments, sludges, and soils. **1996**, n. December, p. 12, 1996.
- Van-Camp. L. et al. Reports of the Technical Working Groups Established under the Thematic Strategy for Soil Protection. EUR 21319 EN/5, 872 pp. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 2004.
- VAN KREVELEN, D. W. Organic geochemistry-old and new. **Organic Geochemistry**, v. 6, n. C, p. 1–10, 1984.
- WANG, T. et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 223–247, 2018.
- WHITE, R. A. et al. The state of rhizospheric science in the era of multi-omics: A practical guide to omics technologies. **Rhizosphere**, v. 3, n. May, p. 212–221, 2017.
- XU, Y. et al. Opal promotes hydrothermal carbonization of hydroxypropyl methyl cellulose and formation of carbon nanospheres. **RSC Advances**, v. 8, n. 36, p. 20095–20107, 2018.
- YANG, Y. et al. Effect of minerals on the stability of biochar. **Chemosphere**, v. 204, p. 310–317, 2018.
- ZANDONADI, D. B.; CANELLAS, L. P.; FAÇANHA, A. R. Indolacetic and humic acids induce lateral root development through a concerted plasmalemma and tonoplast H⁺ pumps activation. **Planta**, v. 225, n. 6, p. 1583–1595, 2007.
- ZHOU, N. et al. Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb(II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 221–230, 2017.