



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

TAMYRIS DA SILVA FARIAS

**AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO DE HUMINAS E TORTA DE FILTRO COM ÍONS
Pb(II), Ca(II) e Mg(II)**

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

2018

TAMYRIS DA SILVA FARIAS

**AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO DE HUMINAS E TORTA DE FILTRO
COM ÍONS Pb(II), Ca(II) e Mg(II)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do grau de Mestra em Ciências.

Orientador: Prof^o Dr. Wander Gustavo Botero

Co-orientadora: Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira

Maceió/AL
2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho

F224a Farias, Tamyris da Silva.
Avaliação da interação de huminas e torta de filtro com íons Pb(II), Ca(II) e Mg(II) / Tamyris da Silva Farias. – 2019.
74 f. : il.

Orientador: Wander Gustavo Botero.
Co-orientadora: Luciana Camargo de Oliveira.
Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 67-74.

1. Resíduos orgânicos como fertilizantes. 2. Torta de filtro. 3. Humina. 4. Adsorção. 5. Troca iônica. 6. Adubos e fertilizantes orgânicos. I. Título.

CDU: 661.152.4



PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação de Mestrado de **TAMYRIS DA SILVA FARIAS**, intitulada: **AVALIAÇÃO DA INTERAÇÃO DE HUMINAS E TORTA DE FILTRO COM ÍONS Pb(II), Ca(II) e Mg(II)**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 29 de outubro de 2018, às 14:30h, no auditório do Núcleo de Pesquisa Multidisciplinar (Antigo Severinão).

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
(Orientador – PPGQB/IQB/UFAL)

Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira
(Coorientador - UFSCAR/Sorocaba)

Profa. Dra. Daniela Santos Anunciação
(PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Lucas Meilli
(CTEC/UFAL)

Dedico este trabalho à minha mãe, minhas irmãs, meu namorado e meus sobrinhos, que não medem esforços para me verem feliz, na verdade sendo eles o motivo da minha felicidade.

AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus, sem Tua presença em minha vida não seria nada e nada disso seria possível. Obrigada Deus por nas horas mais difíceis ficar comigo e não me fazer desistir. Como é grande meu amor e gratidão a Ti.

A minha mãe por todo apoio, por todo amor, toda compreensão e principalmente por não me cobrar nada, por me amar assim com todos os meus defeitos e chatices.

As minhas irmãs, Aldene e Rafaela por todo incentivo, amizade, amor e companheirismo, por acreditarem em mim, até mesmo quando eu deixei de acreditar, estando do meu lado nos momentos tristes e alegres, deixando os sonhos de lado para que os meus tivessem vida. Agradeço a Deus por ter vocês comigo, amo vocês.

A minha irmã Aldaléa pela amizade e principalmente por ter nos dado os amores de nossas vidas, a alegria de nossas casas, nossa princesa Lídia Maria e nosso príncipe Francisco Henrique, amo muito vocês.

A meu pai por todo amor e apesar de nos vermos pouco, devido que moramos longe um do outro, permanecer acreditando e torcendo por mim.

Ao meu namorado, por acreditar em mim e me incentivar a fazer o mestrado, obrigada meu lindo por todo dengo, carinho, amizade, por ser esse namorado parceiro, companheiro e nos momentos em que pensei desistir obrigada por me lembrar que sou capaz e acreditar nisso.

A minha amiga Amanda Paulina por todo incentivo, toda contribuição, por ouvir meus desabafos, por me aconselhar, por ser minha amiga em todos os momentos, amo você minha fofão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Wander Gustavo Botero, minha gratidão pela confiança, amizade e oportunidade de trabalhar na pesquisa, desde a graduação me orientando. Obrigada pela paciência, orientação e aprendizado que será fundamental na minha carreira profissional.

Ao pessoal do Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste (LCAA), Jardielson, Cícera, Maria Célia, Ricardo, Daniela por todos os momentos de aprendizagem e contribuição para realizar este trabalho.

A professora Luciana Camargo por ter me confiado a realização deste projeto, por todo acompanhamento, esclarecimento de dúvidas, obrigada pela atenção e por ter cedido seu

laboratório e seus orientandos para ajudar na pesquisa. Ao instituto de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus Sorocaba pela contribuição na pesquisa.

A Universidade Federal de Alagoas e ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, pela oportunidade de aperfeiçoamento concedida e pela estrutura oferecida.

As amigas que o mestrado me deu, obrigada Janaína, Karlly e Mayrane, por todo incentivo, amizade, carinho e por acreditarem em mim, rogo sempre a Deus pelo sucesso de vocês.

A CAPES e a FAPEAL, pela bolsa de estudo concedida.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

As substâncias naturais que interagem com poluentes inorgânicos, como metais potencialmente tóxicos, são de grande interesse na química ambiental. Alguns resíduos orgânicos, como a torta de filtro e humina, vêm sendo descartados no ambiente e poucos estudos sobre seu potencial remediador, são evidenciados na literatura. A torta de filtro é um dos resíduos da indústria sucroalcooleira e a humina é a fração pouco solúvel da principal forma de matéria orgânica distribuída nos sistemas terrestres. Este trabalho teve como objetivo avaliar as características e o comportamento de amostras de torta de filtro e huminas com espécies metálicas (Pb(II), Mg(II) e Ca(II)). Buscando-se atender o objetivo, foram realizados estudos referentes a avaliação da influência da fração orgânica e inorgânica da humina na adsorção de íons Pb(II), para tal a humina foi extraída de um solo agricultável localizado em Arapiraca/AL (HA) e de um solo rico em matéria orgânica localizado nas proximidades do Rio Pratagi Maceió/AL (HM). Foram realizadas caracterizações por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV. Os estudos de adsorção foram realizados com a finalidade de mensurar a afinidade das amostras pelo contaminante e os metais foram determinados por Cronopotenciometria de Redissolução no Equilíbrio Nernstiano e na Ausência de Gradientes (AGNES). Avaliou-se a influência do pH no processo de interação entre macronutrientes e as huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica e posteriormente foram realizadas as caracterizações das amostras utilizando espectroscopia na região do ultravioleta visível - UV-Vis (Razão E4/E6) e análise elementar (razão C/H). As determinações dos metais foram realizadas utilizando a espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas - MP-AES. Foram estudadas tortas de filtro de três estados diferentes (Alagoas, Pernambuco e São Paulo), intituladas respectivamente por TFAL, TFPE e TFSP e analisadas a liberação dos macronutrientes (Ca(II) e Mg(II)) em função do pH e tempo, por meio de UV-Vis (Razão E4/E6) e análise elementar (razão C/H e C/N), para avaliação da liberação de macronutrientes, os metais foram determinados por MP-AES. Foi constatado que HM apresentou um maior teor de matéria orgânica - MO (8,60%) quando comparado com HA (3,60%), resultado esperado por HM ter sido extraída de um solo rico em MO, já as tortas de filtro TFAL e TFPE apresentaram presença elevada de MO e maior grau de humificação, comparada com TFSP, conseqüentemente na razão E4/E6, C/H e C/N estas amostras que apresentaram alto teor de MO, apresentaram razões mais significativas para este trabalho, corroborando com os dados de FTIR, MEV e estudos de adsorções. Os resultados obtidos para humina calcinada mostram que é uma estratégia viável para aplicação desse material como adsorvente para metal potencialmente tóxico e as análises realizadas nas tortas de filtro e humina apresentaram características de uso como fertilizantes orgânicos naturais para posterior enriquecimento com nutrientes e aplicação em sistemas reais.

Palavras-chave: Torta de filtro; Humina; Adsorvente e Fertilizante natural.

ABSTRACT

Natural substances that interact with inorganic pollutants, such as potentially toxic metals, are of great interest in environmental chemistry. Some organic waste, such as filter cake and humin, has been discarded in the environment, with few studies on its remedial potential. Filter cake is one of the residues of the sugar-alcohol industry and humin is the poorly soluble fraction of the main form of organic matter distributed in terrestrial systems. This work aimed to evaluate the characteristics and behavior of filter cake and humin samples by metal species (Pb (II), Mg (II) and Ca (II)). The objective of this study was to evaluate the influence of the organic and inorganic fraction of humin on the adsorption of Pb (II) ions, the humin was extracted from a arable soil located in Arapiraca / AL (HA) and from a soil rich in organic matter located near the River Prata Maceió / AL (HM). Characterizations were made by Spectroscopy in the Infrared Region with Fourier Transform - FTIR and scanning electron microscopy - SEM, and the adsorption studies were carried out to measure the affinity of the samples by the contaminant and the metals were determined by Reduction Solution Chronopotentiometry in the Nernstian Equilibrium and in the Absence of Gradients (AGNES). It verified the influence of pH on the interaction process between macronutrients and humins extracted from soils with different levels of organic matter. The characterizations were performed using spectroscopy in the visible ultraviolet region, UV-Vis (Ratio E4 / E6) and elementary analysis (C / H ratio). The determination of the metals were performed using atomic emission spectrometry by microwave plasma - MP-AES. The filter cake of three different states (Alagoas, Pernambuco and São Paulo), titrated respectively by TFAL, TFPE and TFSP, and the release of macronutrients (Ca (II) and Mg (II)) were characterized as a function of pH and (C / H and C / N ratio), the macronutrient release studies (Ca (II) and Mg (II)), the metals were determined by means of UV-Vis (Ratio E4 / E6) and elemental analysis MP-AES. Studies were carried out to verify the complexing capacity of the samples studied by Pb (II). It was noticeable through the analysis that HM presented a higher content of organic matter - MO (8.60%) compared to the HA (3.60%), a result expected by HM being from a soil rich in OM, The results were similar to those of TF-AL and TF-PE, which showed a high MO presence and a higher degree of humification, compared to TF-SP. Therefore, E4 / E6, C / H and C / N, presented more significant reasons for this work, corroborating with FTIR, SEM and adsorption studies. Up to now the results have shown promise for the use of calcination of humins and may be a viable strategy for the application of this material as a potentially toxic metal adsorbent and for the use of filter and humin cakes as natural organic fertilizers for subsequent enrichment with nutrients and application in real systems.

Keywords: Filter cake; Humina; Adsorbent and natural fertilizer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo estrutural supramolecular para ácido húmico.....	17
Figura 2 - Cartograma dos maiores produtores de cana de açúcar no Brasil em 2016.....	22
Figura 3 – Esquema dos resíduos gerados na produção de 1t de cana de açúcar.....	24
Figura 4 - Coleta da torta de filtro nos filtros rotativos após o processo de extração da sacarose.....	25
Figura 5 – Mapa de localização dos pontos de coleta das amostras de solos.....	32
Figura 6 – Aspecto físico dos pontos de coleta: (1) Solo Arapiraca e (2) Solo Maceió.....	33
Figura 7 – Processo de extração das huminas dos solos.....	34
Figura 8 – Mapa de localização dos pontos de coleta das amostras de torta de filtro.....	35
Figura 9 – Processo de preparo das Tortas de Filtro. (A) Coleta nos filtros; (B) Secagem; (C) Trituração.....	36
Figura 10 - Espectros de infravermelho de amostras de humina (1 e 3) e cinzas (2 e 4)	42
Figura 11 - Micrografias de huminas (1 e 3) e cinzas (2 e 4)	43
Figura 12 - Espectros na região do infravermelho das amostras TFSP, TFAL e TFPE.....	46
Figura 13 – Micrografias das amostras de TF-SP (A), TF-AL (B) e TFPE (C).....	47
Figura 14 - Adsorções das amostras de huminas e cinzas obtidas a partir de huminas por ions Pb (II).....	49
Figura 15 - Retenção de Ca(II) e Mg(II) por amostras de huminas em função do tempo e pH.(T = 25 ± 0,2 ° C; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).....	52
Figura 16 - Liberação de Ca(II) A, B e C e Mg(II) D, E e F por amostras TF em função do tempo e pH (T = 25 ± 0,2 ° C; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0)	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Definições sobre as frações das substâncias húmicas baseada na solubilidade.....	18
Tabela 2 - Reagentes empregados na extração das substâncias húmicas do solo.....	20
Tabela 3 – Ranking de maiores produtores de cana de açúcar no Brasil/Quantidade produzida.....	23
Tabela 4 - Composição química aproximada de 100 gramas de torta de filtro.....	26
Tabela 5 - Teores de matéria orgânica (MO) determinados nas amostras de humina; razão atômica C/H e razão E ₄ /E ₆ de amostras de humina HA e HM.....	40
Tabela 6 - Teores de matéria orgânica (MO), razão atômica C/H e C/N e razão E ₄ /E ₆ das amostras de TF.....	44
Tabela 7 - Adsorção de Ca(II) em solução por HA e HM nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.....	53
Tabela 8 - Adsorção de Mg(II) em solução por HA e HM nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.....	54
Tabela 9 – Concentrações dos metais associados as amostras de tortas de filtro encontrados na literatura.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF - Ácido Fúlvico

AGNES - Cronopotenciometria de Redissolução no Equilíbrio Nernstiano e na Ausência de Gradientes

AH - Ácido Húmico

C/H - Relação Carbono/Hidrogênio

C/N - Relação Carbono/Nitrogênio

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

$E_{1/2}$ - Potencial de meia-onda

E_4/E_6 - Razão entre as absorbâncias em 465 nm e 665 nm

E_d - Potencial de deposição

EDS - Dispersão Em Energia

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

HA - Humina solo Arapiraca

HM - Humina solo Maceió

IHSS - *International Humic Substance Society*

I_s - Corrente de redissolução

LCAA - Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura -

MO - Matéria Orgânica

MOS - Matéria Orgânica do Solo

MP-AES - Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma de Micro-ondas

MPT - Metais Potencialmente Tóxicos

pH - Potencial Hidrogeniônico

SH - Substâncias Húmicas

SSCP - *Scanned Stripping Chronopotentiometry*

TFAL - Torta de Filtro de Alagoas

TFPE - Torta de Filtro de Pernambuco

TFSP - Torta de Filtro de São Paulo

UFAL - Universidade Federal de Alagoas

UFSCar - Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba

UV-vis - Ultravioleta – visível

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1 REVISÃO DE LITERATURA	14
1.1 Matéria Orgânica.....	14
1.2 Substâncias húmicas – fração humina.....	15
1.3 Cultura da Cana de Açúcar e seus resíduos – Torta de Filtro (TF)	21
1.4 Macronutrientes essenciais.....	27
1.5 Metais Potencialmente Tóxicos	28
2 OBJETIVOS	31
2.1 Objetivo Geral.....	31
2.2 Objetivos específicos.....	31
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
3.1 Amostras	32
3.1.1 Coleta de amostras de solos.....	32
3.1.2 Extração de humina.....	33
3.1.3 Coleta das amostras de torta de filtro	35
3.2 Caracterização das amostras.....	36
3.2.1 Teor de matéria orgânica (MO).....	36
3.3 Caracterização estrutural das amostras.....	36
3.3.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível - UV-VIS.....	36
3.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	37
3.3.3 Análise Elementar	37
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.....	37
3.5 Estudos de adsorção/liberação de Ca(II) e Mg(II) e resíduos naturais (humina e torfa de filtro).....	37
3.5.1 Adsorção humina x Ca(II) e Mg(II)	38
3.5.2 Liberação de Ca(II) e Mg(II) por Tortas de filtro (TF).....	38
3.6 Influência da fração orgânica e inorgânica da humina na adsorção por ions Pb(II)	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Caracterização das amostras de humina.....	40
- Matéria Orgânica (MO)	40
- Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	42
- Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	43
4.2 Caracterização das amostras de torta de filtro.....	44

4.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR.....	45
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4.3 Influência das frações orgânicas e inorgânicas de huminas na adsorção de MPT	48
4.4 Avaliação da interação entre humina e Ca(II) e Mg(II)	50
4.5 Avaliação da liberação de macronutrientes (Ca(II) e Mg(II)) por amostras de TF	55
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	59
6 REFERENCIAS	61

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico associado à busca pela melhoria da qualidade de vida aumentou consideravelmente a liberação de poluentes no ambiente, comprometendo sistemas aquáticos e terrestres. Dentre os principais poluentes inorgânicos destacam-se os metais potencialmente tóxicos devido à ampla aplicabilidade e toxicidade (ANDREAS et al., 2014).

As substâncias naturais que interagem com poluentes inorgânicos, neste caso os metais potencialmente tóxicos (MPT), são de grande interesse para a química ambiental, porque minimizam os impactos causados por esses metais na natureza. Muitos resíduos orgânicos são simplesmente dispostos no ambiente não havendo estudos sobre seu potencial remediador. Geralmente, trata-se de substâncias de baixo custo de obtenção com elevada capacidade complexante, nesse contexto, destaca-se a torta de filtro e a humina.

A humina é o resíduo orgânico que tem sido muitas vezes descartado quando são realizados estudos sobre a fração solúvel da matéria orgânica. A humina é a fração pouco solúvel da principal forma de matéria orgânica distribuída nos sistemas aquáticos e terrestres. Trata-se da fração menos estudada pelos pesquisadores da área, mas que têm potencial promissor para funcionar como resina adsorvente de diferentes espécies de interesse ambiental (JESUS et al., 2011).

Outro resíduo é a torta de filtro, um dos principais resíduos da indústria sucroalcooleira sendo uma mistura de bagaço moído e lodo da decantação do processo de tratamento e clarificação do caldo da cana-de-açúcar obtida nos filtros rotativos após extração da sacarose residual. A torta de filtro é produzida anualmente em elevadas quantidades e muitas vezes, é simplesmente disposta no ambiente como fonte de nutrientes (SANTOS et al., 2009).

Este trabalho mostra a avaliação das características e o comportamento de amostras de torta de filtro e huminas com espécies metálicas (Pb(II), Mg(II) e Ca(II)

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 Matéria Orgânica

A matéria orgânica (MO) é amplamente distribuída em solos, turfas, águas e sedimentos. Ela é composta de uma mistura de produtos em vários estágios de decomposição, derivados da degradação química e biológica de resíduos vegetais, animais e da atividade de síntese de microorganismos.

A MO do solo é constituída de organismos vivos e não vivos. Os organismos vivos do solo compõem aproximadamente 4% da sua totalidade. É uma mistura heterogênea e seu teor pode variar de 5 a 50 g.kg⁻¹ nos horizontes minerais. Os seres não vivos representam a matéria macroorgânica, formada de resíduos de plantas em decomposição (PRIMO et al., 2011).

As determinações modernas da qualidade do solo e sustentabilidade em sistemas agrícolas ultimamente são abordadas de maneira ampla, uma vez que possibilitam aumentar a produtividade agrícola, a preservação dos recursos naturais e a qualidade ambiental nos lugares. Desta forma, cuidando dos recursos naturais, a matéria orgânica apresenta-se como um importante componente dos sistemas agrícolas (ABBRUZZINI, 2011).

A perspectiva da produção agrícola a qualidade do solo é definida por Canellas et al., (2015) como, "a capacidade de um solo funcionar dentro dos limites de um ecossistema natural ou manejado, para sustentar a produtividade de plantas e animais, manter ou aumentar a qualidade do ar e da água e promover a saúde das plantas, dos animais e dos homens".

Os autores supracitados abordam que nos sistemas agrícolas a qualidade do solo geralmente é definida em termos de produtividade, especificamente a capacidade de um tipo de solo sustentar o crescimento das plantas. Logo, um solo que possibilite o crescimento das plantas, conseqüentemente, sustenta a qualidade de tudo que depende diretamente dele para sobreviver.

A matéria orgânica é considerada um dos principais indicadores da sua qualidade (questão climática, o meio natural e suas especificidades, e o tipo de manejo) pois a interação com diversos componentes exerce efeito direto na retenção de água, formação de agregados, densidade do solo, pH, capacidade tampão, capacidade de troca catiônica, aeração entre outros (SANTOS, 2007; NOVARA et al., 2011; ZHAO et al., 2013).

A MO apresenta-se como um sistema complexo de substâncias, cuja dinâmica é governada pela adição de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por uma transformação contínua sob ação de fatores biológicos, químicos e físicos (ABBRUZZINI, 2011). O termo matéria orgânica do solo é um termo relativamente simples para expressar a complexa mistura de carbono orgânico, substâncias húmicas, substâncias orgânicas diversas e suas associações com os minerais e organismos do solo.

A matéria orgânica é chamada também de húmus, composta por substâncias húmicas (SH) e não húmicas. A diferença entre elas é que as substâncias não húmicas são de natureza definida, como aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos. Já as substâncias húmicas referem-se a uma estrutura complexa, de uma natureza indefinida e compoem um grupo de compostos heterogêneos (ROCHA e ROSA, 2003).

O húmus é a fração mais resistente presente no solo e pode persistir por várias décadas ou séculos, estando geralmente presentes no solo em um valor percentual que pode variar entre 40% a 60%. A MO também possibilita a retenção de nutrientes nas camadas superficiais, camada de 5 a 10 cm de profundidade, onde as raízes podem alcançá-las com certa facilidade. Os microorganismos e animais presentes no solo trabalham para fornecer a reciclagem de nutrientes e transformação da MO (SANTOS, 2014).

Em relação as substâncias não húmicas (compostos carboidratos, aminoácidos, proteínas, ácidos orgânicos de baixa massa molar, entre outras) pertencem a um grupos bem conhecidos, possuindo características físicas e químicas definidas. Esses compostos, geralmente correspondem aqueles mais facilmente degradados por microorganismos, tendo normalmente um tempo relativamente mais curto de vida no ambiente. As substâncias húmicas, por sua vez, podem ser compreendidas como estruturas supramoleculares, tendo sua massa molar e estruturas variáveis (NARIMOTO, 2006).

1.2 Substâncias húmicas – fração humina

As substâncias húmicas (SH) são formadas a partir do processo denominado “humificação”, possibilitando a alteração de estruturas químicas da MO por meio da degradação de resíduos orgânicos via lixiviação, trituração e catabolismo (SANTOS, 2014).

As SH são os principais componentes da matéria orgânica natural (ABBRUZZINI, 2011), sendo constituída por uma mistura de moléculas orgânicas com estruturas não definidas.

As características estruturais das SH e o grande número de grupos funcionais presentes em sua estrutura, influenciam no comportamento dos micro, macronutrientes e metais potencialmente tóxicos no ambiente, sendo dependentes de algumas propriedades como temperatura e pH no processo de adsorção (ROCHA e ROSA, 2003).

As SH podem ou não compor mais de 80% da matéria orgânica de um solo e, por essa razão, essas substâncias podem ter um importante papel nos aspectos naturais do solo (CANELLAS et al., 2015). Possuem grande variedade de grupos funcionais, tais como, carboxílicos, fenólicos, enólicos, hidroxílicos, quinonas e aminas presente como nitrilas e estruturas heterocíclicas são substâncias resistentes à degradação química e biológica (PICCOLO, 2012).

Sobre a complexidade e heterogeneidade das substâncias húmicas, vale salientar que ainda não há um consenso quanto à composição química, estrutura, forma e tamanho molecular dessas substâncias, o que dificulta o melhor entendimento da sua dinâmica no ambiente (SANTOS, 2014).

Existe uma variedade de definições acerca da natureza complexa das SH que se deve, principalmente, ao fato dessas substâncias não constituírem uma classe definida de compostos, mas um grupo dinâmico de compostos heterogêneos que mudam constantemente com o tempo e conjuntura ambiental (NARIMOTO, 2006).

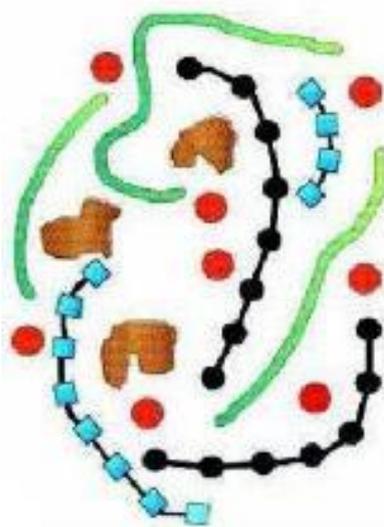
Ademais, existem algumas propostas de modelos que tentam explicar a estrutura das substâncias húmicas. Segundo Alvarez-Puebla et al., (2006) até alguns anos, “as substâncias húmicas eram consideradas como polímeros macromoleculares”, teoria esta não abraçada pelos demais pesquisadores que fazem parte da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas – IHSS, a complexidade dos grupos presentes nas substâncias não limita-se apenas aos grupos funcionais que formam os polímeros macromoleculares, isto é, aqueles que apresentam grandes cadeias moleculares.

Neste contexto, Santos (2014) menciona que as substâncias húmicas “são similares às macromoléculas biológicas como proteínas, polissacarídeos e lignina”, logo, as substâncias húmicas são macromoléculas orgânicas com características das macromoléculas biológicas.

Conforme Piccolo (2001) o conceito de supramolecularidade para os ácidos húmicos (AH), correspondem à teoria supramolecular, na qual as SH são formadas por moléculas pequenas e heterogêneas de várias origens, auto-organizadas em conformações supramoleculares, o que explicaria o elevado tamanho molecular aparente das SH.

O modelo supramolecular foi reforçado por Simpson et al. (2002) demonstrando que as SH extraídas dos solos são formadas por uma mistura de agregados de baixa massa molar (próximo de 2000 Da). A posteriori, esses autores propuseram um modelo estrutural (Figura 1) para ilustrar como as principais estruturas identificadas nas SH poderiam formar um conjunto de agregados na presença de cátions metálicos de ocorrência natural nos ecossistemas terrestres.

Figura 1 – Modelo estrutural supramolecular para ácido húmico.



Fonte: Simpson et al., (2002).

Na figura 1, as unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as azuis os polipeptídeos, as pretas os polissacarídeos, as verdes as cadeias alifáticas e as marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina.

De acordo com a International Humic Substance Society (IHSS) e a literatura internacional (HUANG, 2014), as SH são operacionalmente fracionadas com base na sua solubilidade em meio aquoso em: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (hum) como mostra na tabela 1.

A tabela 1 apresenta as definições das frações das substâncias húmicas com base na solubilidade, mostrando que os ácidos húmicos apresenta-se depois do fracionamento como um material colorido remanescente, após a separação dos ácidos fúlvicos por precipitação em meio ácido, solúveis a diferentes intervalos de pH; os ácidos húmicos é um material orgânico de coloração escura, pode ser extraído do solo por vários reagentes e é pouco solúvel em meio ácido, em pH inferior a 2,0 e solúveis em meio básico. A humina é o resíduo descartado na extração e fracionamento dos ácidos húmicos e fúlvicos, trata-se de um material orgânico

presente no solo de coloração escura, pouco solúvel em álcalis e ácidos, aos diferentes intervalos de pH (ROCHA & ROSA, 2003; SANTOS, 2014).

Tabela 2 - Definições sobre as frações das substâncias húmicas baseada na solubilidade.

FRAÇÕES	SOLUBILIDADE	DEFINIÇÕES
Ácidos fúlvicos	Solúveis a diferentes intervalos de pH (SANTOS, 2014);	Material colorido remanescente após a separação dos ácidos húmicos por precipitação em meio ácido (ROCHA & ROSA, 2003).
Ácidos húmicos	Pouco solúveis em meio ácido, inferior a pH 2,0 e solúveis em meio básico (SANTOS, 2014);	Material orgânico de coloração escura. Pode ser extraído do solo por vários reagentes e é pouco solúvel (ROCHA & ROSA, 2003).
Humina	Fração pouco solúvel aos diferentes intervalos de pH (SANTOS, 2014);	Parte do material orgânico presente no solo de coloração escura, pouco solúvel em álcalis e ácidos (ROCHA & ROSA, 2003).

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Compreendendo-se que o conhecimento apurado das partes fracionadas das SH possibilita saber as características químicas da matéria orgânica humificada. Para isso, torna-se necessário o fracionamento das partes para entender como reagem ao sofrerem interferências físico-químicas, aumento de temperatura, aumento de pH (salinidade e acidez) e solubilidade (formação de precipitados) no meio natural. Ressaltando também sobre a humina que é a fração pouco solúvel da principal forma de matéria orgânica distribuída nos sistemas aquáticos e terrestres, as substâncias húmicas (RICE, 2001).

A humina também é muito resistente à degradação microbiana, sendo considerada a última produção do processo de humificação. Este processo inicia-se com a decomposição hidrolítica de resíduos vegetais com formação de substâncias simples de natureza aromática (ROCHA e ROSA, 2003). Esse resíduo é constituído por macromoléculas estáveis, intimamente ligadas aos colóides inorgânicos do solo, por isso é a forma mais estável da MO no solo (RICE, 2001).

O estudo da humina torna-se desinteressante para alguns pesquisadores, pelos seguintes fatores: pouco solúvel nos diferentes intervalos de pH e por apresentar limitação metodológica para remoção da humina do solo, sendo esses os principais responsáveis pelo número reduzido de investigações a respeito da origem e constituição desse composto.

De acordo com um dos sites de busca mais referenciado, o *Science Direct* (2018) nos últimos dez anos, quando pesquisado usando as palavras chaves “substâncias húmicas” e “huminas” encontra-se um número de 51.684 trabalhos publicados sobre substâncias húmicas, dentre esses apenas 2.277 são referentes à fração humina, cerca de 4,5 %. Atualmente existem alguns trabalhos na literatura mostrando que ela assume papel central no destino de poluentes orgânicos (pesticidas, herbicidas, hidrocarbonetos poliaromáticos e clorados, inseticidas e fungicidas), na (bio)disponibilidade de nutrientes e poucos trabalhos com contaminantes inorgânicos (metais) (ROSA, 2017).

Segundo Botero et al., (2010) “a (bio)disponibilidade de nutrientes e metais potencialmente tóxicos no ambiente depende da sua forma química e a sua toxicidade está relacionada com a atividade do íon livre”.

As interações das espécies metálicas com ligantes orgânicos naturais formando complexos com esses elementos, são controladoras destas espécies no ecossistema (JACUNDINO et al., 2015).

O conhecimento detalhado das interações com as espécies metálicas por substâncias húmicas, levam também à condição essencial para estudos de toxicidade, da acumulação, contaminação e disponibilidade dessas espécies em diferentes sistemas ambientais.

Alguns estudos também mostram que essa fração das SH apresentam vários grupos funcionais, uma série de ésteres, metoxi alcanos e grupos aromáticos polares. Além disso, a humina é extremamente porosa, com grande área superficial tornando-a um adsorvente em potencial (CONTRERAS et al., 2006). A humina possui um grande potencial químico para complexar metais potencialmente tóxicos.

A humina é extraída apenas de ambientes terrestres em solos e sedimentos. Grande parte dos trabalhos sobre a natureza química da humina indica que sua composição é similar à das outras frações humificadas dos solo, permanecendo pouco solúvel devido à elevada proporção de resíduos de plantas pouco decompostos, à presença de material humificado de elevada massa molecular e à forte associação com a fração mineral do solo (JESUS et al., 2011).

A caracterização das propriedades químicas das frações humificadas implica no seu isolamento e separação dos constituintes inorgânicos do solo. O extrator ideal deve retirar completamente as frações humificadas sem alterar suas características e deve, ainda, ser usado em qualquer tipo de solo, água ou sedimento.

As soluções aquosas de base forte como NaOH, KOH ou do sal Na_2CO_3 0,1 ou 0,5 mol L^{-1} na razão de solo:extrator de 1:5 até 1:10 (m/v) são eficientes para extrair SH, e

consequentemente para extrair a humina por se tratar da fração pouco solúvel da mesmas substancias, do solo com um rendimento de até 2/3 do total da matéria orgânica, quando usadas de forma sequencial (JESUS et al., 2011).

A tabela 2 mostra uma seleção dos diferentes extratores utilizados e uma estimativa de rendimento.

Tabela 2 - Reagentes empregados na extração das substâncias húmicas do solo.

CONSTITUINTE	EXTRATOR	SUBSTÂNCIA ORGÂNICA EXTRAÍDA (%)
Substâncias húmicas	Base forte NaOH	Até 80%
	Na ₂ CO ₃ Sal neutro	Até 30%
	Na ₄ P ₂ O ₇ NaF	Até 30%
	Sal de ácido orgânico Quelato orgânico	Até 30%
	Acetilacetona	Até 30%
	8 – hidroxiquinolina	Até 55%
	Ácido fórmico	Até 55%
	Acetona – HCl – H ₂ O	Até 20%

Fonte: Adaptado de Stevenson, 1994.

Destaca-se que o NaOH é o extrator mais eficaz, com até 80% de capacidade de extração, caracteriza-se como uma base forte. Assim como a força de um ácido é determinada por sua capacidade de doar um íon hidrogênio para outra substância química, a força relativa de uma base é determinada por sua capacidade de aceitar um íon hidrogênio. Quando colocado em água, o NaOH se ioniza quase por completo para produzir Na⁺ e o OH⁻. (HAGE e CARR, 2012).

Diante dos extratores apresentados na tabela 2 e da grande diversidade de procedimentos, a maioria dos pesquisadores associados à *International Humic Substances Society* (IHSS) recomenda como extrator padrão o NaOH na concentração de 0,5 ou 0,1 mol L⁻¹, para a extração das SH, inclusive os materiais certificados pela IHSS. A metodologia resumidamente se baseia na utilização de uma solução extratora de NaOH 0,1 ou 0,5 mol L⁻¹ em uma razão 1:10 turfa/extrator, sob atmosfera inerte de nitrogênio, submetidos à agitação mecânica por 4 horas (BOTERO, 2013; CERQUEIRA et al., 2012; JESUS et al., 2011).

A principal vantagem do NaOH é extrair uma maior quantidade de material do que qualquer outro extrator disponível. No entanto esse extrator tem recebido diversas críticas

(STEVENSON, 1994), como o fato de dissolver a sílica e tecidos orgânicos frescos que contaminariam o extrato, e promover alterações químicas, como auto-oxidação de alguns componentes orgânicos e condensação entre aminoácidos e carbonilas de aldeídos aromáticos, decorrentes da adsorção de oxigênio da atmosfera. Neste último caso, esse efeito pode ser minimizado, realizando-se a extração sob atmosfera de N₂, apesar de Tan et al., (1991) não constatarem nenhum efeito da atmosfera sobre as características físico-químicas de diferentes frações humificadas.

Frente a essas informações, outros extratores têm sido utilizados, cada um apresentando vantagens e desvantagens, mas todos com capacidade extratora inferior a do NaOH. Os citados na tabela 2 são os mais utilizados, além de alguns outros solventes orgânicos, como piridina, dimetilformamida, dimetilsulfóxido e ácido fórmico (HAYES e CLOPP, 2001; PICCOLO et al., 2002). Reagentes que formam complexos, como EDTA, acetilacetona e hidroxiquinona, também podem ser utilizadas, pois evitam a fixação de substâncias orgânicas em componentes inorgânicos. Com a finalidade de aumentar a eficiência dos extratores, pode submeter a suspensão do solo a um tratamento de dispersão dos coloides com o uso de vibração ultrassônica (NOVATNY, 2002).

As frações húmicas após serem extraídas e tratadas, precisam ser caracterizadas para uma melhor compreensão de suas funções e aplicações. As características das substâncias húmicas no solo ainda são pouco compreendidas, apesar do longo tempo de pesquisa na área. Sua compreensão é um dos desafios colocados hoje para a Química do Solo. No processo de extração das frações solúveis da matéria orgânica, a humina é o resíduo dessa extração.

Os resíduos orgânicos são geralmente dispostos no ambiente, o que estimula os estudos sobre o potencial da humina como potencial remediador ambiental. Trata-se de substâncias de baixo custo de obtenção com elevada capacidade complexante e que são descartados no ambiente.

Evidencia-se que a humina é um dos materiais mais promissores para adsorção de metais potencialmente - MPT por se tratar de material orgânico natural, e principalmente de baixo custo, com elevada capacidade complexante e a destinação útil para a geração de resíduos (JESUS et al., 2011).

1.3 Cultura da Cana de Açúcar e seus resíduos – Torta de Filtro (TF)

A cultura da cana-de-açúcar no Brasil teve início em meados do século XIV, durante o período colonial. Segundo a literatura, tem-se registro de entrega do açúcar brasileiro na

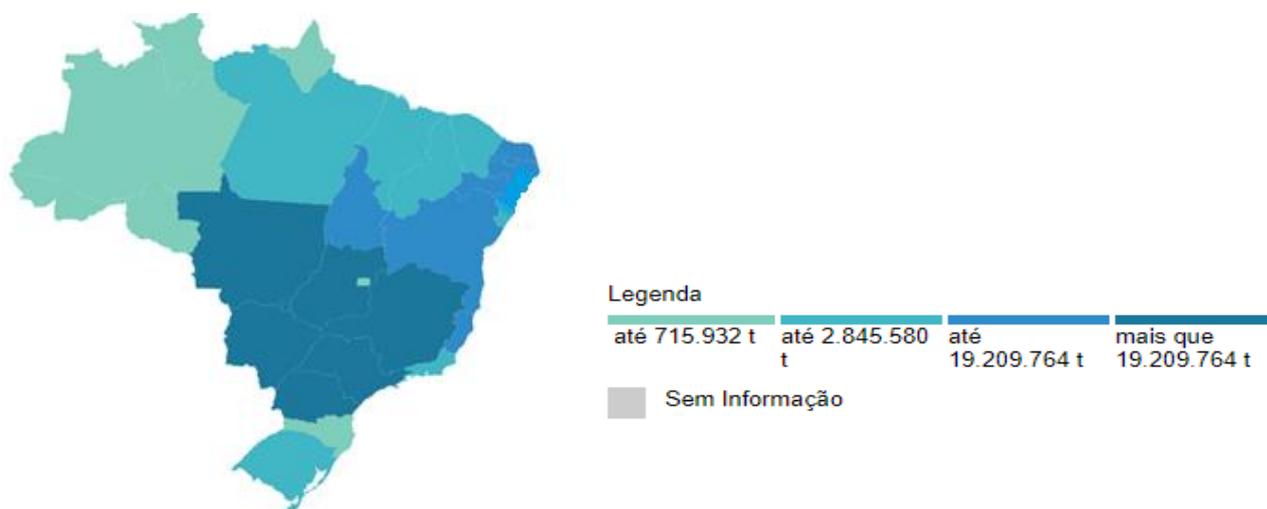
alfândega de Lisboa nos anos de 1520 e 1526. Pode-se dizer dessa forma que a produção de açúcar no Brasil se estabeleceu nas décadas de 1530 e 1540 (FONTANETTI & BUENO, 2017).

A cana-de-açúcar, nome científico *Saccharum officinarum L.*, no país passou por significativas transformações, assumindo notoriedade quanto à sua importância para o ciclo evolutivo da economia nacional, onde está amplamente relacionado.

Atualmente, o país é responsável por 61,8% das exportações mundiais de açúcar. A maior concentração desse cultivo é no estado de São Paulo, seguido por Goiás e Minas Gerais. Além da produção de açúcar, o Brasil possui lugar de destaque mundial na produção de biocombustível etanol, representando um mercado em constante expansão (FONTANETTI e BUENO, 2017).

A Figura 2 apresenta um cartograma, o qual mostra as regiões de maior produção de cana-de-açúcar no Brasil em 2016, coletada do banco de informações do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE.

Figura 2 - Cartograma dos maiores produtores de cana de açúcar no Brasil em 2016.



Fonte: IBGE (2016).

A figura 2, apresenta áreas destacadas em degradê de azul, simbolizando a produção de cana por tonelada em cada região política-administrativa do Brasil, percebendo-se que as regiões com maiores cultivos são: Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, estas produzindo mais de 19 milhões de toneladas de cana-de-açúcar por ano, corroborando com os dados de Fontanetti e Bueno (2017).

Segundo o *ranking* de maiores produtores de cana no Brasil, conforme a tabela 3, focando as safras de 2016/17. O Estado de São Paulo liderava a produção com mais de

440 milhões de toneladas produzidas, já os Estados de Alagoas e Pernambuco apresentaram a produção de mais de 18 milhões e 13 milhões respectivamente, sendo os maiores produtores da região Nordeste.

Tabela 3 – Ranking de maiores produtores de cana de açúcar no Brasil/Quantidade produzida.

Ranking	UF	UNIDADE (T)
1º	São Paulo	442.282.329
2º	Goiás	71.061.922
3º	Minas Gerais	69.934.887
4º	Mato Grosso do Sul	51.927.246
5º	Paraná	47.466.596
5º	Paraná	47.466.596
6º	Mato Grosso	19.209.764
7º	Alagoas	18.982.504
8º	Pernambuco	13.421.235
9º	Paraíba	6.908.885

Fonte: IBGE, 2016. Tabela elaborada por DANTAS, 2017.

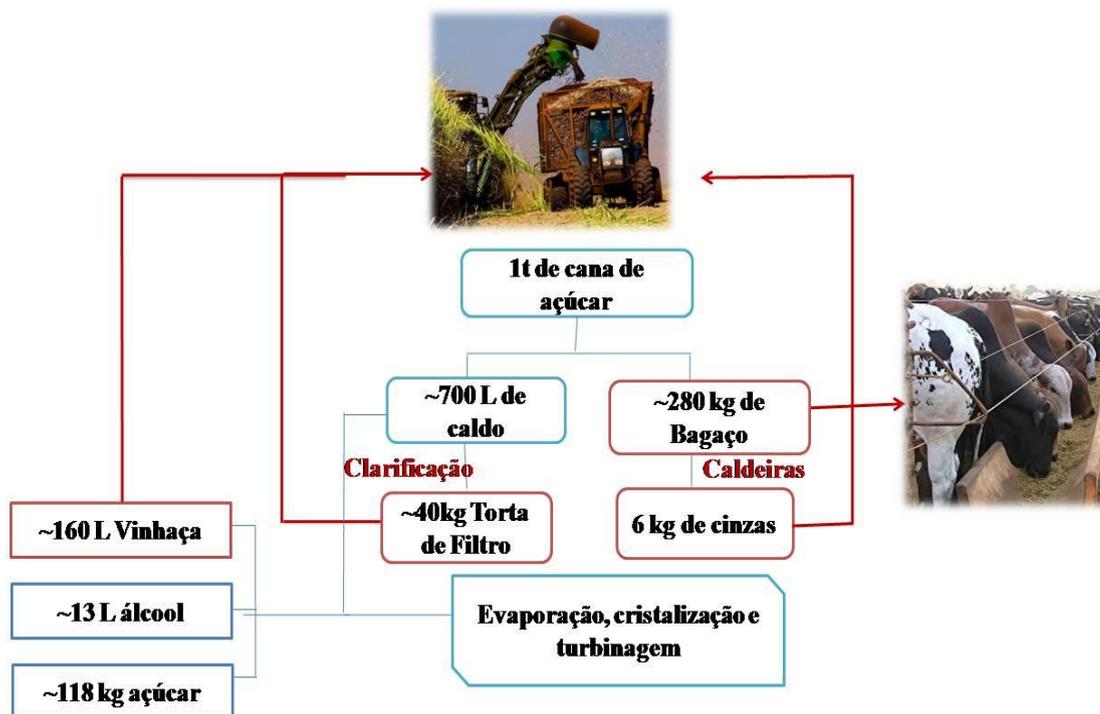
Na safra de 2015/2016, o país produziu 658,7 milhões de toneladas de cana de açúcar em cerca de 8,95 milhões de hectares, o que corresponde a um aumento de 3,8% em relação à safra de 2014/2015 (MAPA, 2016). Essas informações levaram a apreender que para a safra de 2015/2016 o Brasil produziu aproximadamente 2.634.800 toneladas (t) de torta de filtro, sendo que em 1t de cana-de-açúcar produz 40 kg de torta de filtro.

A figura 3 destaca os resíduos gerados no processo de produção de açúcar e álcool, os quais são: a vinhaça, o bagaço, as cinzas das caldeiras e a torta de filtro. A vinhaça é utilizada na maioria das vezes na fertirrigação do plantio de cana-de-açúcar, a torta de filtro e as cinzas da caldeira são aplicadas como adubo (MARIA, 2011) e o bagaço como complemento na alimentação animal.

O processo da produção do açúcar e álcool geram os seguintes resíduos: a vinhaça, a torta de filtro, o bagaço e as cinzas da caldeira, os quais podem ser usados no processo de fertirrigação, adubação e produção de energia, promovendo economia e um ciclo renovável da produção (Figura 3).

A figura 3, também mostra que durante a produção de uma tonelada de cana-de-açúcar é gerado aproximadamente 700 litros de caldo de cana, 40 quilogramas de torta de filtro, 280 quilogramas de bagaço, nas caldeiras 6 quilogramas de cinzas, no processo de evaporação, cristalização e turbinagem gera-se aproximadamente 160 litros de vinhaça, 13 litros de álcool e 118 quilogramas de açúcar.

Figura 3 – Esquema dos resíduos gerados na produção de 1t de cana de açúcar.



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2014.

A utilização dos resíduos citados acima, os quais podem ser usados como fonte de nutrientes, sendo uma alternativa de baixo custo que favorece o crescimento vegetal e diminui o impacto ambiental em relação ao lançamento dos resíduos nos mananciais e ecossistemas, culminando na redução da contaminação ambiental e dos custos com adubação (ADORNA, 2011).

Em relação aos resíduos mencionados, destaca-se a torta de filtro, utilizada corriqueiramente como adubo nas diversas culturas, principalmente na própria cultura da cana-de-açúcar, sem uma dinâmica de aplicação, podendo ocasionar problemas ambientais, de modo que o excesso da aplicação desse resíduo pode prejudicar o solo, pelo excesso de nutrientes presentes no ambiente por lixiviação, aumentando os níveis de nutrientes nos sistemas aquáticos.

A Torta de filtro (TF) é um dos principais resíduos da indústria sucroalcooleira, sendo uma mistura de bagaço moído e lodo da decantação do processo de tratamento e clarificação do caldo da cana-de-açúcar, obtida nos filtros rotativos após extração da sacarose residual na borra, como mostra a Figura 4 (NARDIN, 2007). Geralmente é produzida na proporção de 30 a 40 quilos por tonelada de cana (SANTOS et al., 2010). Na Figura 4, observa-se o filtro rotativo em cor acinzentada e forma cilíndrica. A TF é o resíduo acumulado no filtro rotativo e coletado com a ajuda de uma sacola azul.

Figura 4 - Coleta da torta de filtro nos filtros rotativos após o processo de extração da sacarose.



Fonte: SANTOS (2014).

As leituras realizadas para este trabalho, levaram a constatar que desde a década de 1950 utiliza-se a TF como fertilizantes, entretanto, o uso com o objetivo de complemento para solos de forma mais ampla começou na década de 1970, alcançando níveis expressivos em 1999, quando a mudança no cenário econômico tornou a TF economicamente favorável em relação aos adubos químicos (FONTANETTI e BUENO, 2017).

A TF apresenta composição variada, tendo em média 75% de umidade e é caracterizada por ser rica em fósforo (1,2% a 1,8% de sua composição), com 50% deste fósforo prontamente disponível para o uso pela planta (ALMEIDA JÚNIOR et al., 2011). O fósforo apresenta-se na forma de fosfatos inorgânicos e interfere, sobretudo, na geração de energia (adenosina trifosfato – ATP), da qual dependem para realizar as sínteses celulares (CUNHA, 2008).

O fósforo se torna disponível através da mineralização e ataque de microrganismos, sendo lentamente liberado, assim como ocorre com o nitrogênio. A TF também é rica em cálcio, magnésio e potássio, com um alto teor de matéria orgânica, aumentando a capacidade de retenção de água e, por consequência, o crescimento da cana-de-açúcar (SANTOS et al., 2010).

A Tabela 4 mostra a o percentual de nutrientes que forma a composição química de aproximadamente de 100 gramas de TF, em estudos analisados e investigados por Nunes Junior (2008) e Santos *et al.* (2010), considerando que estes valores variam de acordo com diversos fatores: variedade de cana, tipo de solo, maturação da cana, processo de clarificação do caldo e outros.

Tabela 4 - Composição química aproximada de 100 gramas de torta de filtro.

NUTRIENTES	Nunes Junior (2008)	Santos <i>et al.</i> (2010)
C	44,5 – 49,1 %	33,09 %
Matéria orgânica	77 – 85 gKg ⁻¹	57,25 gKg ⁻¹
N	1,1 – 1,4 %	1 %
P	10,4 – 25,5 gKg ⁻¹	3,3 gKg ⁻¹
K	3,0 – 9,6 gKg ⁻¹	4,6 gKg ⁻¹
Mg	1,5 – 5,6 gKg ⁻¹	2,5 gKg ⁻¹
S	2,70 – 2,96 gKg ⁻¹	7,2 gKg ⁻¹
Ca	40,7 – 54,6 gKg ⁻¹	9,1 gKg ⁻¹
Bm	40 – 80 mgKg ⁻¹	124 mgKg ⁻¹
Zn	150 - 200 mgKg ⁻¹	282 mgKg ⁻¹
Fe	80 – 120 mgKg ⁻¹	233 mgKg ⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Devido à composição da TF, esse resíduo apresenta forte potencial para retenção de macronutrientes, metais tóxicos e liberação de nutrientes para o ambiente.

Por mais que a TF apresente muitas propriedades, faz-se necessário a complementação para uso como fertilizantes, já que ela não contém todos os nutrientes necessários para a cana-de-açúcar.

A torta de filtro não é utilizada apenas na cultura canavieira. Em seu estudo Santos *et al.*, (2010) utilizaram a torta de filtro após compostagem e adição de nutrientes, como substrato para produção de mudas olerícolas com resultados iguais ou superiores a outros substratos. Já Serrano *et al.*, (2006) utilizaram em conjunto com o bagaço na produção de mudas de maracujazeiro-amarelo. Logo, existem diversos efeitos benéficos na utilização da torta de filtro, seja na disponibilização da matéria orgânica para o solo ou para a planta.

Os benefícios físicos, químicos e biológicos da TF são respectivamente: o aumento da capacidade de retenção e de infiltração de água no solo, amortecimento térmico (benefícios físicos), aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo, fornecimento de macro e micronutrientes, liberação lenta dos nutrientes e redução da fixação de fósforo (benefícios químicos); e melhoria do conjunto de microrganismos do solo e disponibilização de nutrientes (benefícios biológicos) (JORGE, 2009; CERETTA *et al.*, 2003; ROCHA *et al.*, 2004; MELO *et al.*, 2008).

As pesquisas realizadas para elaboração deste trabalho avaliaram diversos estudos em solos pela aplicação da torta de filtro. Especificando o estudo de Jorge (2009) que avalia a aplicação de turfa e TF na mitigação de solos contaminados, mostrando que apresenta melhores resultados e contribuiu para o aumento do teor de matéria orgânica do solo, ampliando significativamente os teores de P, K, Ca e do micronutriente Mn no solo.

Outro estudo realizado por Marcheti (2013) apresenta a TF como um excelente produto orgânico para a recuperação de solos exauridos ou de baixa fertilidade.

Uma terceira pesquisa elaborada por Rossetto e Dias (2005) aponta que “a torta de filtro, quando incorporada ao solo, em doses elevadas, apresenta propriedades corretivas da acidez do solo, devido aos efeitos quelantes da matéria orgânica sobre o alumínio”, compreendendo-se que a TF é um material orgânico que mostra elevada capacidade de retenção de água a baixas tensões e esta propriedade contribui tanto para aumentar a produtividade da cana de açúcar, quanto para assegurar melhor brotação em plantios realizados em épocas desfavoráveis.

Para o processo de reutilização ou reciclagem do uso de resíduos, tanto na agricultura ou em outra atividade qualquer, é necessário conhecer a legislação existente sobre o assunto. A norma preconizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas sobre resíduos sólidos (ABNT-NBR-10004) que caracteriza os resíduos de acordo com algumas de suas propriedades, e alguns aspectos das legislações federais e estaduais ligadas ao uso agrícola de resíduos.

Conforme a classificação de resíduos apresentada na ABNT-NBR-10.004, a torta de filtro é enquadrada na classificação de resíduos não inertes (classe II A) - Não inertes podem apresentar propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Pelo conjunto de estudos mencionados analisados e destacados nos parágrafos anteriores compreende-se que tanto a torta de filtro e a humina podem ser usadas nos processos de adsorção e complexação, respectivamente, de macronutrientes e metais potencialmente tóxicos.

Neste trabalho os metais utilizados foram chumbo, metal potencialmente tóxico, cálcio e magnésio caracterizados como macronutrientes essenciais para o desenvolvimento de seres vivos.

1.4 Macronutrientes essenciais

Os macronutrientes são classificados como primários e secundários. Os macronutrientes primários: Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), e os secundários: Ca e Mg. Já os micronutrientes não são classificados como secundários e primários, sendo esses: Boro (B), Cloro(Cl), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo) e Zinco (Zn), além de Carbono, (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio(O₂) (ZHANG *et al.* 2015).

O cálcio (Ca) é um metal pertencente ao grupo 2 da tabela periódica, mole, maleável e dúctil. O Ca é o metal mais abundante no corpo humano, especialmente na forma de compostos como o carbonato de cálcio (ATKINS, 2012). O Ca é o quinto elemento mais abundante na crosta terrestre (1,6% em massa). Esse é encontrado na natureza, como constituinte de rochas ou minerais de grande interesse industrial, como as que apresentam em sua composição carbonatos (mármore, calcita, calcário e dolomita) (SALVADOR et al., 2011).

O cálcio tem sua utilização no setor industrial, sendo largamente utilizado para eliminar gases residuais em tubos de vácuo e também como agente redutor na preparação de metais como tório, urânio, zircônio etc. Os compostos de cálcio são usados na fabricação de uma enorme variedade de produtos que vai de tintas a fertilizantes (ATKINS, 2012).

O magnésio é um metal bastante resistente e leve, aproximadamente 30% menos denso que o alumínio. É o oitavo elemento mais abundante na crosta terrestre, onde constitui cerca de 2,5% da sua massa. A alta solubilidade dos íons magnésio na água assegura-lhe a posição como terceiro elemento mais abundante na água do mar (ATKINS, 2012). Trata-se de um elemento essencial para o ser humano. A maior parte do magnésio no organismo encontra-se nos ossos e, seus íons desempenham papéis de importância na atividade de muitas coenzimas e, em reações que dependem da ATP (LEHNINGER, 2000). Os compostos de magnésio, principalmente seus óxidos, são utilizados como material refratário em fornos para a produção de ferro e aço, metais não ferrosos, cristais e cimento.

Os compostos de Mg também são aplicados na agricultura, como auxiliar condicionante da fotossíntese. Utilizam-o principalmente como elemento de liga com o alumínio, empregando-o para a produção de recipientes de bebidas, componentes de automóveis, como aros de roda e maquinarias diversas. O magnésio também é usado para eliminar o enxofre empregado no aço e no ferro (SALVADOR et al., 2011).

1.5 Metais Potencialmente Tóxicos

O sistema de produção criado para atender as necessidades dos seres humanos aumentou consideravelmente a liberação de poluentes ao ambiente. Dentre os principais poluentes inorgânicos destacam-se os metais potencialmente tóxicos (MPT), essas espécies, quando lançadas no meio ambiente sem tratamento adequado, podem contaminar os recursos hídricos, o solo e a atmosfera, o que pode causar sérios problemas à saúde humana, aos recursos vivos e sistemas ecológicos (LAUS, 2011).

A preocupação com os recursos naturais tem surgido de modo significativo há apenas poucas décadas, destacando a conferência de Estocolmo em 1970. Diariamente, esta preocupação vem tomando novas dimensões dentro dos mais diversos setores da sociedade mundial (CARSON, 2010). A importância da preservação dos recursos naturais leva à necessidade de monitorar e controlar a contaminação desses ambientes e os metais potencialmente tóxicos estão entre os contaminantes mais perigosos e persistentes nos ambientes aquáticos e terrestres.

Encontra-se duas principais origens de disponibilização de metais em ambiente, as oriundas de atividades naturais, os processos físicos e químicos como intemperismo, atividade vulcânica, carreamento de solo e de rochas, dentre outras e as oriundas de atividades humanas (antropogênica), por exemplo, os descartes de efluentes urbanos, industriais, agropecuária, praguicidas, queima de combustíveis, etc (BELLUTA et al., 2008).

Dentre os aspectos de qualidade de água e solos que trazem preocupação, a contaminação por MPT é uma das mais alarmantes causas da resistência à degradação e ao potencial de bioacumulação no sistema aquático (AHMAD et al., 2014).

Segundo a literatura referenciada neste estudo, os treze elementos que são reconhecidos como perigosos para vida humana, de acordo com a dosagem, e qualquer tipo de organismo aquático: Sb, As, Be, Cd, Pb, Hg, Ni, Ag, Ni, Ag, Th (ROCHA, 2009 *apud* SANTOS, 2014). Entre os elementos poluentes destacados, o Pb é o mais utilizado nos setores industriais por ser comumente usado nas aplicações.

O chumbo (Pb) se destaca por não exercer função dentro dos organismos vivos, por sua acumulação causar graves doenças, sobretudo, a mamíferos, incluindo danos aos rins, fígado, sistema vascular, aumento da pressão arterial e distúrbios metabólicos (TAMANO *et al.* 2015). O Pb também pode ser introduzido no organismo através da inalação, ingestão e também pela via cutânea com tendência de se bioacumular no organismo (SANTOS, 2016).

Em condições normais, mais de 30% do Pb presente no ar atmosférico inalado é retido nos pulmões. Cerca de 5% a 10% do Pb ingerido é absorvido pelo tubo gastrointestinal (LAUS, 2011).

O chumbo e seus compostos são utilizados em vários setores, como por exemplo, munições, soldas, pigmentos, graxas, ceras, conservantes de madeiras, inseticida, de minérios de chumbo (PAULINO et al., 2007).

Este metal é abundante na superfície da Terra, segundo Quitero et al., (2006) [...] “o chumbo é geralmente encontrado na forma de sulfeto de chumbo”. Infelizmente, de todos os

contaminantes existentes ele é um dos mais comuns no ambiente, de modo que advém das emissões vulcânicas e intemperismo das rochas (BOTELHO et al., 2002).

A quantidade máxima permitida de chumbo total em águas doces, do tipo classe 1, definida pela Resolução de nº 357 do CONAMA, é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$. A Resolução estabelece que efluentes apresentando um limite máximo de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de chumbo total, poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água (CONAMA, 2005).

O cátion Pb (II) é encontrado livremente em meio ácido. No entanto, se a acidez do meio for reduzida, o Pb(II) será hidrolisado parcialmente, originando a espécie PbOH^+ , além da espécie Pb(OH)_2 solúvel (LAUS, 2011). Em pH próximo de 7,8, tem início a precipitação de Pb(OH)_2 . Em pH maior do que 12,4, o hidróxido se dissolve e origina o ânion HPbO_4^{2-} (MARTÍ et al., 1998 *apud* SANTOS, 2014). Em pH abaixo de 6, a espécie predominante contida na solução é o Pb(II).

A disponibilidade de nutrientes e metais potencialmente tóxicos no ambiente depende da sua forma química e a sua toxicidade está relacionada com a atividade do íon livre (BOTERO et al. 2010; OLIVEIRA et al. 2009).

As interações das espécies metálicas com ligantes orgânicos naturais formando complexos com esses elementos, são controladoras destas espécies no ecossistema (ROSA e ROCHA, 2003). Neste sentido, torna-se necessário um conhecimento detalhado das interações das espécies metálicas com ligantes orgânicos, uma condição essencial para estudos da toxicidade, acumulação, contaminação e disponibilidade dessas espécies em diferentes sistemas ambientais.

Os estudos de complexação de metais mostram que existem diferentes estabilidades, as quais são dependentes do pH, força iônica, concentração de SH e condições redox (AQUINO et al. 2008). As substâncias húmicas contêm vários sítios complexantes por molécula, resultando alta estabilidade termodinâmica dos complexos formados, alterando sobremaneira a forma química (especiação) do metal em solução (NEUBECKER e ALLEN, 1983).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as características e comportamento da torta de filtro e humina em presença das espécies metálicas (Pb(II), Mg(II) e Ca(II)).

2.2 Objetivos específicos

- Coletar e tratar as amostras de solos coletados em Arapiraca e Maceió, de torta de filtro de três estados diferentes, Alagoas, Pernambuco e São Paulo;
- Extrair a humina de solos de Arapiraca e Maceió coletados;
- Caracterizar a humina (fração orgânica e inorgânica) e as amostras de tortas de filtro com relação ao teor de matéria orgânica, Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR, Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível, UV-Vis (Razão E_4/E_6), Análise elementar (razão C/H);
- Realizar estudos de adsorções de Pb(II) nas frações orgânicas e inorgânicas das huminas;
- Verificar a influência do pH no processo de interação entre cálcio e magnésio e as huminas;
- Analisar nas amostras de tortas de filtro a liberação de Ca(II) e Mg(II) em função do pH e do tempo;

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

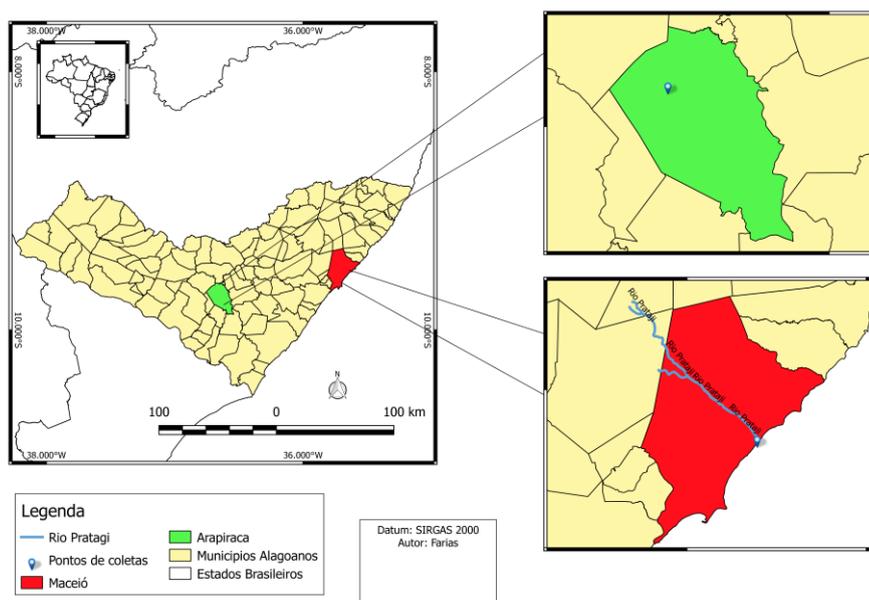
3.1 Amostras

3.1.1 Coleta de amostras de solos

As amostras de solos utilizados neste trabalho foram coletados em Fevereiro/2017 em regiões distintas e com características diferentes, intitulados no trabalho por solo A e solo M. A amostra de solo A, foi coletada em uma área agricultável, com baixo teor de matéria orgânica localizado na cidade de Arapiraca – AL, com as coordenadas geográficas de latitude $9^{\circ}41'59.4''\text{S}$ e longitude $36^{\circ}41'11.8''\text{W}$ (Figura 5). Em Arapiraca o clima é tropical sub-úmido, o clima seco e quente mantém as temperaturas médias entre 17°C e 33°C com precipitação que varia entre 600 mm e 900 mm. No período da coleta referente ao mês de fevereiro/2017, apresentou-se quente com pouca precipitação em ambas regiões.

A amostra de solo M foi coletada em uma área não agricultável, com elevados teores de matéria orgânica localizado nas proximidades do Rio Pratagi com latitude $9^{\circ}33'56.5''\text{S}$ e longitude $35^{\circ}39'08.0''\text{W}$ em Maceió – AL (Figura 5). A cidade de Maceió pode ser classificada pelo clima tropical chuvoso, com verão seco e inverno úmido. As temperaturas variam entre 23°C e 28°C na região. As chuvas nesta área se concentram no inverno, registrando índices de precipitação entre 1800 e 2000 mm.

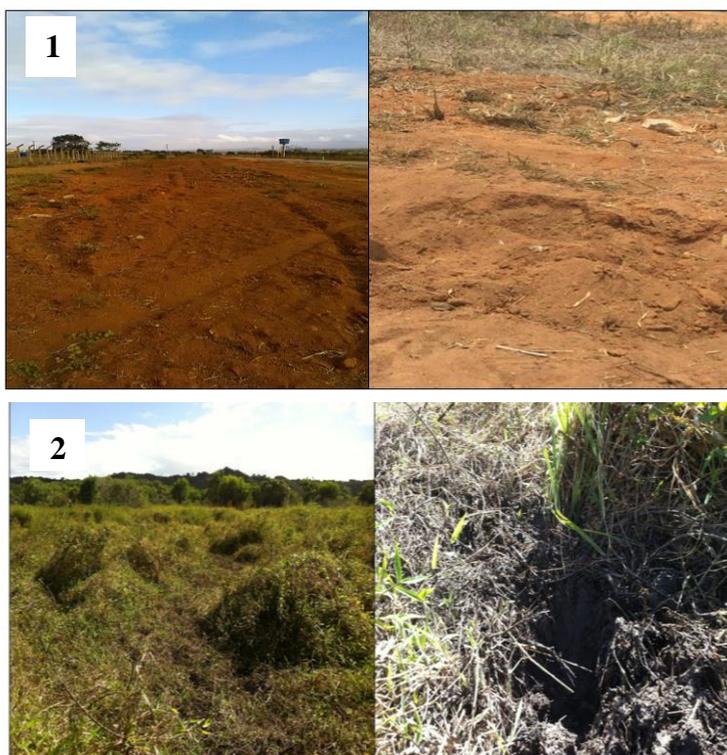
Figura 5 – Mapa de localização dos pontos de coleta das amostras de solos.



Fonte: Elaborado por FERREIRA, 2018.

Estes pontos foram selecionados pelas características físicas. O solo A por ser um solo agricultável e o solo M por se tratar de um solo que não sofreu impactos oriundos de atividades agrícolas, estando localizado nas proximidades do rio Prata favorecendo a decomposição e formação de matéria orgânica. A figura 6, apresenta o aspecto físico dos solos coletados, (1) solo Arapiraca coloração avermelhada e (2) solo Maceió coloração mais escura, com presença de vegetação.

Figura 6 – Aspecto físico dos pontos de coleta: (1) Solo Arapiraca e (2) Solo Maceió.



Fonte: TAVARES (2017).

Após a coleta, as amostras foram secas ao ar por 4h e peneiradas em malha com 2 mm de abertura.

3.1.2 Extração de humina

As huminas foram extraídas das amostras de solos, seguindo a metodologia adotada pela maioria dos pesquisadores associados à *International Humic Substances Society* (IHSS). Foram pesados aproximadamente de 1,5 kg em diferentes erlenmeyers e adicionado NaOH, 0,1 mol L⁻¹ como extrator, na razão amostra:extrator 1:10 (m:v) respectivamente, a temperatura ambiente, em atmosfera inerte N₂(g) (99,99 % de pureza), por 4 horas sem interrupções sob

agitação de 20 rpm em mesa agitadora (Shaker 0-250 rpm, SP – 180/A – SPLABOR) (BOTERO et al., 2010). A suspensão foi deixada em repouso por aproximadamente 16h. Após o repouso, foi separado o sobrenadante do solo residual (humina) por centrifugação, utilizando centrífuga de bancada (3400 rpm COLE-PARMER). A fração pouco solúvel dessa extração é denominada humina, a qual foi separada da fração solúvel da MO por centrifugação.

Ademais a humina foi então lavada, utilizando água deionizada. Adicionou-se em tubos falcon 5g de humina e 15 mL de água deionizada (7A), em seguida levou os tubos falcon para a centrífuga, centrifugando por 15 min (7B), posteriormente retirou-se o sobrenadante, processo realizado em triplicata, até a água sair mais translúcida possível (7C), levando para a estufa à 60°C por 4-5 horas. Em seguida, as huminas foram peneiradas em peneiras com malha de 0,212 mm (7D). A Figura 7, apresenta o processo de preparo das huminas.

Figura 7 – Processo de extração das huminas dos solos.



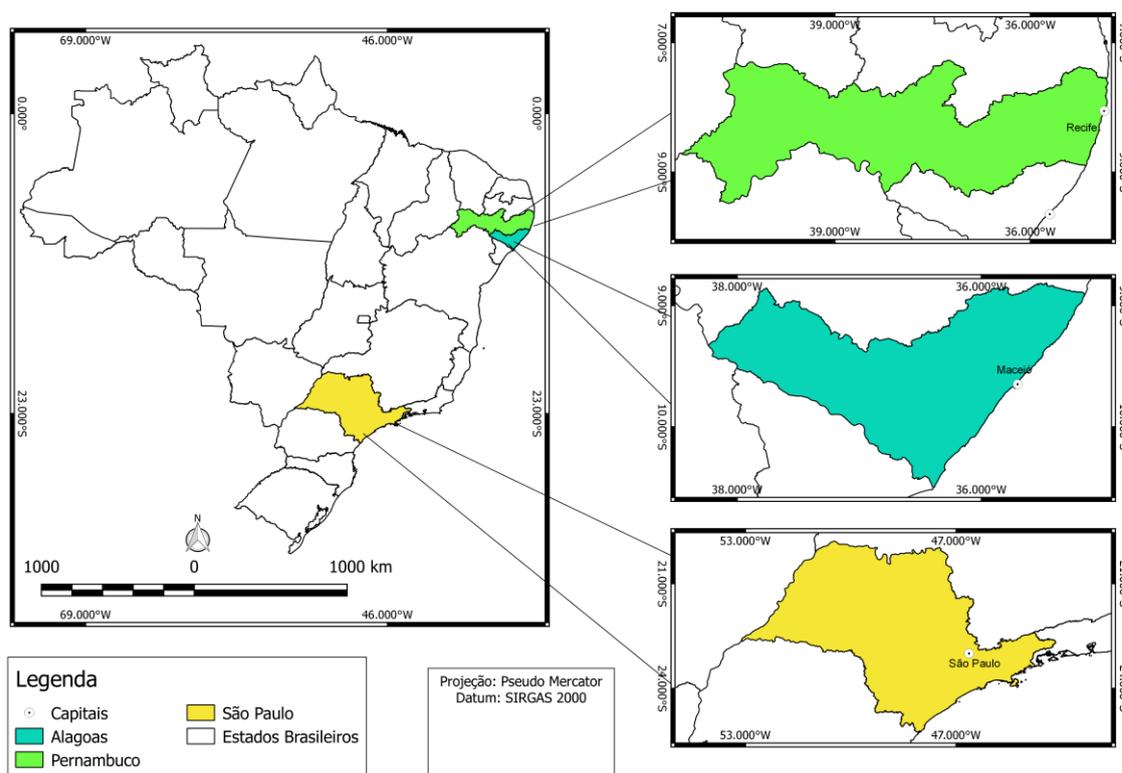
Fonte: Autora deste trabalho, 2018.

Para obtenção das cinzas das huminas foi realizada a calcinação das amostras de solos à 750°C por 4 h em forno mufla (SANTOS et al., 2008, ROSA et al., 2000), em triplicata. Onde a fração residual é denominada cinzas. O teor de matéria orgânica das amostras de solos foi calculado utilizando a calcinação (ROSA et al., 2000).

3.1.3 Coleta das amostras de torta de filtro

As tortas de filtro são oriundas de usinas de três Estados, Alagoas (TFAL), Pernambuco (TFPE) e São Paulo (TFSP), figura 8. Os quais estão entre os maiores produtores de cana-de-açúcar.

Figura 8 – Mapa de localização dos pontos de coleta das amostras de torta de filtro.



Fonte: Elaborado por FERREIRA, 2018.

A coleta das amostras de tortas de filtro foram realizadas nos meses de março e abril de 2017. Foram coletadas em sacos plásticos nos filtros rotativos (Figura 9A) das três usinas, trazidas até o Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste – LCAA, secas ao sol em bandejas de plástico (Figura 9B) e posteriormente foram trituradas em moinho de facas tipo Willye Star FT 50, FORTNOX[®] (Figura 9C), após trituração as amostras foram peneiradas a 0, 2 mm.

Figura 9 – Processo de preparo das Tortas de Filtro. (A) Coleta nos filtros; (B) Secagem; (C) Trituração.



Fonte: Autora deste trabalho, 2018.

3.2 Caracterização das amostras

3.2.1 Teor de matéria orgânica (MO)

Para as amostras de humina e tortas de filtros o teor de matéria orgânica (MO) foi determinado por calcinação, em triplicata. Foram adicionadas as amostras em cadinhos de porcelana e colocado em mufla (digital microprocessada Zezimaq, modelo 2000 G-2RP) a 750°C por 4 h (SANTOS et al., 2008). Em seguida, essas amostras foram acondicionadas em dessecador e pesadas. O teor de MO foi obtido pela diferença de massa entre a amostra calcinada e a amostra *in natura*, que foi expressa em relação à quantidade de amostra inicial. Ou seja, o teor de matéria orgânica foi calculado pela diferença de massa após a calcinação, conforme a Equação 1, considerando a média entre as três determinações (ROSA et al., 2000).

$$\%MO = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) 100 \text{ Eq. (1)}$$

Onde %MO é o percentual de matéria orgânica; m_i massa inicial e m_f massa final.

3.3 Caracterização estrutural das amostras

3.3.1 Espectroscopia na região do Ultravioleta Visível - UV-VIS

A razão E4/E6 foi determinada pelas absorbâncias entre 465 e 665 nm em espectrofotômetro UV-Vis 1650 PC Shimadzu de duplo feixe equipado com cubetas de quartzo

de 1,0 cm (caminho óptico) na Central Analítica Multiusuário da UFAL – Campus Arapiraca. Foram pesadas 2,0 mg de cada amostra (TF e humina) em 10 mL de NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} afim de se obter uma concentração de amostra igual a 10 mgL^{-1} , todas as amostras foram analisadas em pH 8 (SANTOS et al., 2015).

3.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Utilizou-se um espectrômetro Nicolet IR 200 FT-IR (Thermo Scientific) equipado com um sistema de aquisição de dados.

As amostras foram primeiramente homogeneizadas em almofariz com KBr previamente seco a 105 °C por 24h, 1:100 KBr/amostra (m/m), em seguida comprimidas em um pastilhador até que ficassem mais incolor. As medidas foram realizadas na região de 400 a 4000 cm^{-1} , pelo modo de transmissão com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras. As atribuições das bandas de absorção foram feitas de acordo com as recomendações de PAVIA et al., 2010. Estas análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, Campus Sorocaba.

3.3.3 Análise Elementar

A análise elementar (% de C, H e razão C/H) das amostras de huminas foram feitas pela diluição de 3,0 mg, em combustão à 1.000 °C, no Analisador elementar Perkin Elmer (2400 Series II CHNS/O), de acordo com a metodologia de SANTOS et al., (2015).

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As análises foram realizadas em Microscópio de bancada - Hitachi Modelo TM 3000, periférico de espectroscopia por energia dispersiva de raio X (EDS), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. As análises foram realizadas na Universidade de São Carlos - Campus Sorocaba.

3.5 Estudos de adsorção/liberação de Ca(II) e Mg(II) e resíduos naturais (humina e torfa de filtro)

3.5.1 Adsorção humina x Ca(II) e Mg(II)

Os estudos de adsorção foram realizados com duas amostras de humina (HA- HM) e macronutrientes (Ca(II) e Mg(II)). Os metais foram adicionados às huminas utilizando solução com as concentrações dos metais de 10 mg L^{-1} , da mesma forma para as amostras de torta de filtros.

Para avaliação da influência do pH no processo de adsorção, foram realizados experimentos em diferentes valores de pH (4,0; 6,0 e 8,0), utilizando uma concentração constante de adsorvato, Ca(II) e Mg(II), ambas com 10 mg L^{-1} e para verificação da influência do tempo de contato solução – Humina, utilizou-se vários intervalos de tempo (10, 30, 60, 120, 240, 1440 e 2880 minutos). Assim, alíquotas de 15 mL das soluções de metais preparadas em diferentes valores de pH, foram adicionadas aos tubos tipo falcon contendo 50 mg das amostras de humina. Este método foi adaptado de Santos (2014).

Os tubos foram mantidos sob agitação mecânica a temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Após atingir os tempos de contato, as soluções foram filtradas em sistema equipado com membranas de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade e os macronutrientes adsorvidos foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas (MP- AES 4200) (Agilent Technologies).

3.5.2 Liberação de Ca(II) e Mg(II) por Tortas de filtro (TF).

Para verificação da influência do pH na interação macronutriente/TF, foi medido uma massa de 50 mg de cada amostra em tubos falcon e adicionou-se 15 mL de solução de macronutrientes, Ca(II) e Mg(II) ambos a 10 mg L^{-1} , fazendo estudos em diversos valores, pH 4,0; 6,0 e 8,0, referentes a valores de interesse ambiental e agrônômico. Após ajuste do pH, foi realizado a variação dos intervalos de tempo para verificar o tempo de equilíbrio de adsorção, deixadas as soluções sob agitação branda em uma mesa agitadora orbital em diferentes intervalos de tempo: 10, 30, 60, 120, 240, 1440 e 2880 minutos. Os macronutrientes liberados foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma de micro-ondas MP- AES 4200 (Agilent Technologies) (Romão et al., 2009).

3.6 Influência da fracção orgânica e inorgânica da humina na adsorção por íons Pb(II)

Os experimentos de adsorção foram realizados medindo-se inicialmente 50 mg de humina e cinzas de huminas em tubos falcon e adicionando 15 mL de solução de íons Pb(II)

nas seguintes concentrações $0,01 \text{ mg L}^{-1}$; $0,05 \text{ mg L}^{-1}$; $0,10 \text{ mg L}^{-1}$; $0,25 \text{ mg L}^{-1}$; $0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; $1,5 \text{ mg L}^{-1}$; $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 7,0 ficando sob agitação mecânica por 30 min, numa temperatura de $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Após atingir o tempo de contato, as soluções foram filtradas em sistema equipado com membranas de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade.

Os teores de chumbo foram determinados utilizando cronopotenciometria de redissolução no equilíbrio nernstiano e na ausência de gradientes (AGNES) com filme fino de mercúrio em eletrodo de carbono vítreo nas condições: $\text{Pb}^{2+} t_d = 240 \text{ s}$ e $E_d = -46 \text{ V}$, e uma $I_s = 2 \text{ }\mu\text{A}$, a rotação do eletrodo foi de 1000 rpm. E as medidas foram feitas adicionando-se 10 mL de cada solução em um copo de poliestireno que foi colocado na cela eletroquímica, nas condições *in natura* e acidificada com HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até pH= 1,0.

A determinação do metal foi realizado pelo método de adição de padrão, e a curva analítica foi construída em concentrações crescentes dos metais na amostra: 2×10^{-8} , 4×10^{-8} e $6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, concentrações ajustadas a partir da adição de alíquotas da solução estoque de cada metal (SILVA, 2017).

A concentração real do metal foi obtida pela relação entre o tempo de redissolução da AGNES e uma constante de proporcionalidade (h) obtida pela regressão linear da curva analítica, segundo a Equação 3.

$$C_{m,livre} = \frac{t_{eq}}{h} \quad \text{Eq. 3}$$

Sendo C_m a concentração de metal livre, t_{eq} o tempo de redissolução (tempo necessário para o metal ser reoxidado completamente da superfície do eletrodo) e h a constante de proporcionalidade obtida da curva analítica (SANTOS, 2014).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos das caracterizações dos resíduos orgânicos naturais

4.1 Caracterização das amostras de humina

- Matéria Orgânica (MO)

A MO é o principal componente responsável pela disponibilidade de metais no ambiente. A Tabela 5 apresenta as características em relação aos teores de matéria orgânica, a razão C/H e a razão E₄/E₆ que equivale aos respectivos comprimentos de onda A₄₆₅ e A₆₆₅, determinados para as amostras de humina extraídas de solos agricultáveis (HA) e não agricultáveis (HM), como também são apresentados as características das huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica (HA e HM).

Tabela 5 - Teores de matéria orgânica (MO) determinados nas amostras de humina; razão atômica C/H e razão E₄/E₆ de amostras de humina HA e HM.

Amostra	% MO	C/H	E ₄ /E ₆
HA	3,60	0,150	1,28
HM	8,60	0,185	1,26

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A amostra HA é derivada de um solo agricultável com baixos teores de MO, já as amostras HM apresentaram maiores teores de matéria orgânica, por serem provenientes de um solo com tais características.

Os valores de %MO estão de acordo com as condições peculiares de cada amostra estudada, uma vez que a amostra de humina extraída do solo coletado em Arapiraca (HA) pertence a um solo utilizado para cultivo de milho, mandioca, alface, coentro entre outros cultivares e o teor de MO submetido ao manejo é de até 5%, enquanto a amostra de humina extraída do solo coletado em Maceió (HM) não é utilizado para agricultura e por ser de origem hidromórfica (devido a localização próximo do Rio Pratagy) e com cobertura de vegetação o teor de MO é superior (MANAHAN, 2001 *apud* TAVARES, 2018)

Essa maior porcentagem de matéria orgânica nas amostras de humina, HM, deve-se ao fato dela ser oriunda de um solo localizado em uma região onde localiza-se um rio, com clima tropical e úmido, neste caso o processo de decomposição e humificação são mais intensos, onde a fração humina representa 70% das frações humificadas (SCHIAVO et al. 2007).

Comparando com o estudo de Valle (2006), que estudou a interação entre a fração inorgânica e a fração orgânica de huminas, extraídas de solos de plantio direto (quando não há revolvimento do solo por aeração, tem sido considerado o menos prejudicial, quando comparado ao plantio convencional) e em solos de região de mata nativa, localizados no município de Castro, Paraná, onde foram obtido maiores teores de MO na humina extraída de solo coletado de plantio direto obtendo-se 12,6% MO e no caso da extração de solos coletados de mata nativa apresentaram valores mais baixos 9,0% MO, apresentando similaridades com o valor encontrado para a amostra HM (8,6%), sendo esta oriunda de uma região de aspectos naturais similares.

Considerando as razões E4/E6, ROSA et al., (2000) afirma que os resultado menores que 4, indicam maior presença de estruturas aromáticas condensadas, aumento da massa molar e conseqüentemente maior grau de humificação. A diminuição da razão E4/E6 está diretamente relacionado com o aumento da Massa Molar e a condensação dos carbonos aromáticos, sendo que a aromaticidade é inversamente relacionada à quantidade de grupos alifáticos (STEVENSON, 1994).

Os resultados obtidos em ambas as amostras comparando-se com os valores encontrados nas análises com outras matrizes, por exemplo SH de turfa extraída em Ribeirão Preto / SP por ROSA et al., (2000) mostrou uma razão de 5,75 e como apresenta uma razão maior que 4, a sua estrutura é mais alifática, entretanto, as huminas deste estudo tem uma estrutura mais aromática.

A razão C/H se refere ao grau de aromaticidade e quanto maior a razão, maior a presença de estruturas aromáticas, corroborando com a razão E4/E6 (Souza et al., 2016). Quando se avalia um resíduo para testar seu potencial como remediador ou fertilizante natural, uma das características fundamentais é avaliar sua capacidade adsortiva de metais e macronutrientes em função do tempo e pH, fornecendo informações sobre as melhores condições para que ocorra à máxima retenção da espécie contaminante. O processo de adsorção depende da relação entre as massas das espécies metálicas e do material que adsorve ou complexa as espécies metálicas, em relação ao volume da solução (GOUVEIA et al., 2013).

- Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

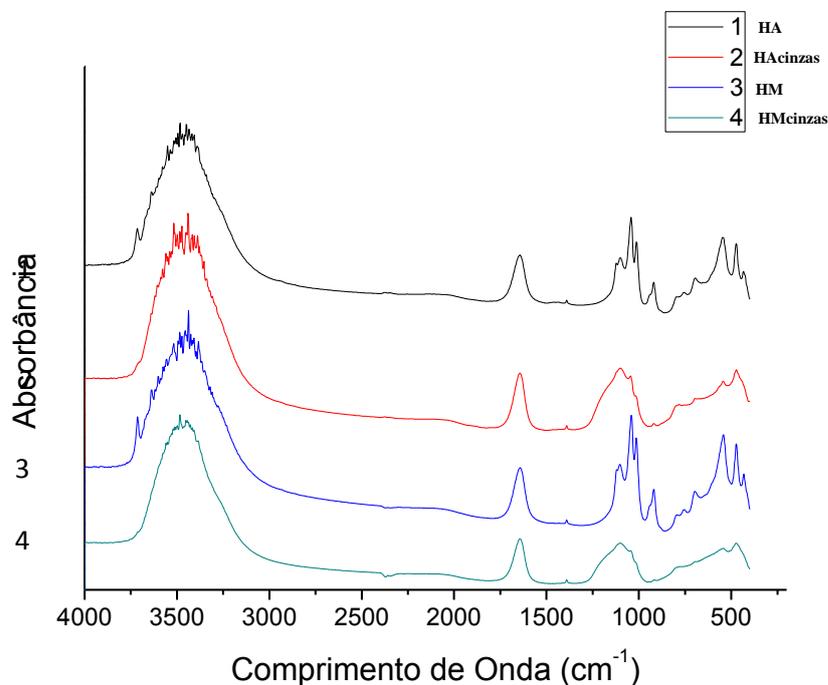
Os métodos espectroscópicos têm sido bastante utilizados no estudo de resíduos orgânicos, na avaliação das alterações desses compostos e, no esclarecimento dos processos relacionados à dinâmica da matéria orgânica após a aplicação destes resíduos (NARIMOTO, 2006).

As informações sobre a estrutura de moléculas orgânicas das amostras foram fornecidas pelo espectro da região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A Figura 10 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de Huminas (HA-1; HM-3) com as amostras das cinzas (HA cinzas-2; HM cinzas-4), identificando os possíveis grupos funcionais das amostras de Huminas (fração orgânica) e das cinzas obtidas através da calcinação em mufla (fração inorgânica), identificados através de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), sendo observadas bandas de absorbâncias.

Os espectros de infravermelho (Figura 10) evidenciaram similaridades entre as amostras de humina (Figura 10 – 1 e 3) e entre as amostras de cinzas (Figura 10 – 2 e 4).

Figura 10 - Espectros de infravermelho de amostras de humina (1 e 3) e cinzas (2 e 4).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os métodos espectroscópicos têm sido bastante utilizados no estudo de resíduos orgânicos, na avaliação das alterações desses compostos e, no esclarecimento dos processos

relacionados à dinâmica da matéria orgânica após a aplicação destes resíduos (NARIMOTO, 2006).

As informações sobre a estrutura de moléculas orgânicas das amostras foram fornecidas pelo espectro da região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

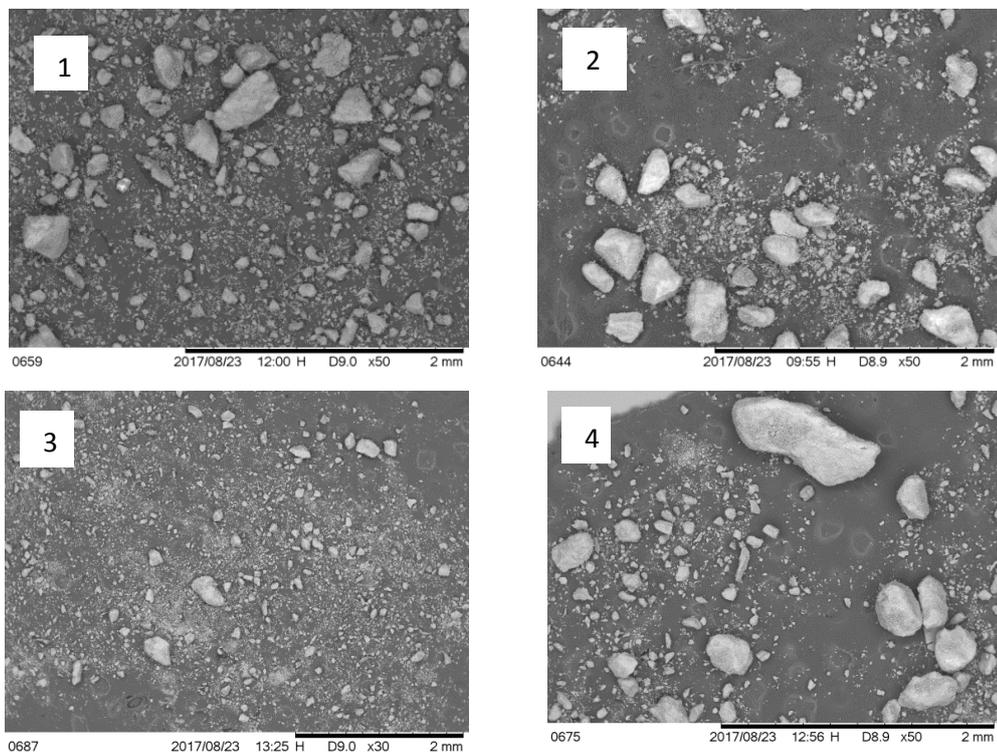
A Figura 10 apresenta os espectros de infravermelho das amostras de Huminas (HA-1; HM-3) com as amostras das cinzas (HA cinzas-2; HM cinzas-4), identificando os possíveis grupos funcionais das amostras de Huminas (fração orgânica) e das cinzas obtidas através da calcinação em mufla (fração inorgânica), identificados através de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), sendo observadas bandas de absorvâncias.

Os espectros de infravermelho (Figura 10) evidenciaram similaridades entre as amostras de humina (Figura 10 – 1 e 3) e entre as amostras de cinzas (Figura 10 – 2 e 4).

- Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A figura 11, apresenta a determinação da composição qualitativa das amostras de huminas e cinzas. As micrografias evidenciaram morfologias similares com partículas de tamanhos heterogêneos em todas as amostras analisadas, sendo possível visualizar partículas de 1 mm e outras com tamanhos inferiores a 1 μ m.

Figura 11 - Micrografias de huminas (1 e 3) e cinzas (2 e 4).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Em relação à composição, as amostras eram constituídas principalmente por partículas de óxidos de silício e fósforo, corroborando com os resultados de FTIR onde apresentam bandas tanto nas huminas como nas cinzas de estiramentos de Si-O. Entretanto, as amostras de humina (1 e 3) diferiram das amostras de cinzas (2 e 4) quanto a presença de matéria orgânica, que apesar de estar presente em pequenas quantidades foi encontrada na forma de partículas orgânicas com formato similar ao de estruturas vegetais.

Grande parte dos trabalhos sobre a natureza química da humina indica que sua composição é similar à das outras frações humificadas do solo, permanecendo pouco solúvel devido à elevada proporção de resíduos de plantas pouco decompostos, à presença de material humificado de elevada massa molecular e à forte associação com a fração mineral do solo (SHIAVO et al. 2007).

4.2 Caracterização das amostras de torta de filtro

A principal responsável pela interação com nutrientes e contaminantes em resíduos vegetais é a matéria orgânica. Caracterizar as tortas de filtro (TF) é essencial para compreender as possíveis influências do material vegetal que origina a TF. A tabela 7 apresenta as características das TF extraídas de duas regiões do Brasil, nordeste (AL e PE) e sudeste (SP).

Tabela 6 - Teores de matéria orgânica (MO), razão atômica C/H e C/N e razão E₄/E₆ das amostras de TF.

Amostra	% MO	C/H	C/N	E ₄ /E ₆
TFPE	69,90	0,49	21,12	1,25
TFAL	66,70	0,52	20,60	1,09
TFSP	53,00	0,92	41,40	1,11

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

As amostras de torta de filtro estudadas, apresentaram elevados teores de matéria orgânica, observando-se valores mais altos para as amostras de TFPE, diferente dos valores encontrados no estudo de caracterização de TF realizado por Santos (2014), o qual apresentou uma composição média 53 - 64,8% de MO. Os teores de MO determinados nas amostras em estudo também foram comparados com os valores obtidos em amostras de turfas, que apresentaram resultados da composição média de 51 - 68% MO nos estudos realizados por ROMÃO et al., 2009.

O elevado teor de MO pode estar associado, principalmente aos processos de obtenção do lodo da decantação nas indústrias sucroalcooleiras. A TFAL apresentou um teor de MO maior que a TFSP. Essa diferença depende de várias características como a variedade da cana, estágio de maturação, solo, condições climáticas de cada região e outros. Corroborando com o estudo de Santos (2014) que analisou amostras de TF oriundas de São Paulo e Alagoas e obteve resultados similares, 53 % TFSP e 64,8% TFAL de MO.

As amostras de TF estudadas revelaram teores de matéria orgânica acima do encontrado por Filho et al., (2016) que apresentou a composição média da torta de filtro, sendo 23 – 26% em estudo da capacidade da torta de filtro utilizada como fertilizante orgânico no solo, e abaixo quando comparando com casca de coco verde que apresentou um teor de MO de 72% (SALVADOR, 2009).

De acordo com a literatura as razões E4/E6 menores que 4, indicam maior presença de estruturas aromáticas condensadas, aumento da massa molar e conseqüentemente maior grau de humificação. O aumento da razão indica estrutura com menor aromaticidade e a diminuição da razão, maior aromaticidade (BOTERO, 2010).

A razão E4/E6 determinada nas amostras torta de filtro estudadas, apresentou diferenças nos valores obtidos (Tabela 7). Entretanto, ambas as amostras apresentaram valores inferiores a 4, indicando maiores teores de estruturas aromáticas condensadas e aumento da massa molar.

Conforme a relação E4/E6 pode-se considerar ainda, informações relacionadas ao teor de carbono, oxigênio e hidrogênio. O aumento dessa relação indica um maior teor de carbono e hidrogênio (ROMÃO et al., 2009).

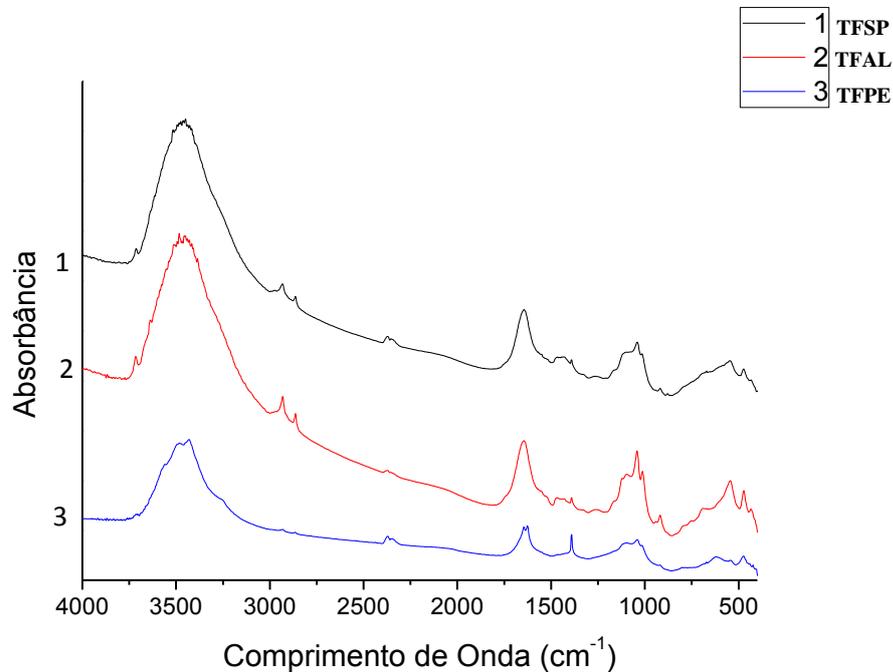
A razão C/H se refere ao grau de aromaticidade e quanto maior a razão, menor a presença de estruturas aromáticas, corroborando com a razão E4/E6. A razão C/N superior a 30 indica material ainda em processo de decomposição (SANTOS et al., 2015) indicando que a TFSP é a menos humificada. A amostra TFSP apresentou características de material menos estabilizado (C/N) em comparação as demais, podendo-se inferir que se adicionada ao solo pode promover competição de nutrientes pelos microrganismos com as plantas.

4.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

Na figura 12, estão apresentados os espectros de infravermelho da TFSP, TFAL e TFPE mostrando os prováveis grupos funcionais presentes nas amostras de torta de filtro, identificados através de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier de transmissão – IV-

TF, sendo observadas bandas de absorvâncias que caracteriza alguns grupos funcionais presentes.

Figura 12 - Espectros na região do infravermelho das amostras TFSP, TFAL e TFPE.



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os espectros de infravermelho para as amostras de TF (Figura 12) mostraram similaridades nas principais regiões das bandas de absorção. Apresentaram bandas largas de absorção na região de $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento da ligação OH envolvida em ligação de hidrogênio. Na região de $1600\text{ - }1634\text{ cm}^{-1}$ de estiramentos C=C de aromático, C=O de amida e também de grupos carboxílicos (-COOH, COOCH₃), esta banda está mais definida na amostra TFAL e pode ser atribuído aos ésteres, onde a TFSP apresentou menos definido. Na banda de 1033 cm^{-1} evidencia estiramentos atribuídos às vibrações de estiramento C-O de polissacarídeos, alcoóis, fenóis, carboidratos e estiramento Si-O, estão mais definidos para TFAL e menos definido para TFPE (SANTOS, 2014).

Observa-se que no espectro da TFAL as bandas atribuídas aos grupos aromáticos da amostra, acima destacadas, foram maiores e mais forte que para as demais.

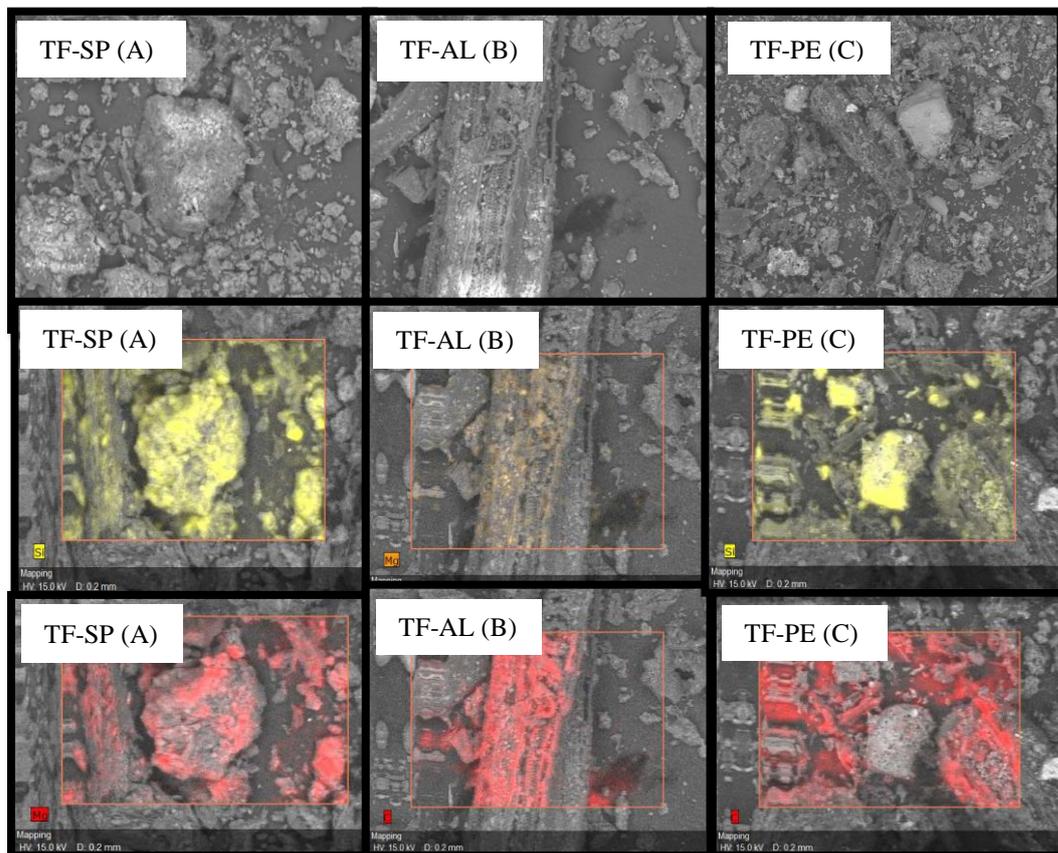
As regiões de absorção mostradas nos espectros obtidos para as amostras TFSP, TFAL e TFPE apresentaram similaridades entre as bandas de absorção, diferenciando apenas em intensidade, identificando uma característica comum dessas amostras, uma vez que são geradas a partir do mesmo subproduto da moagem da cana de açúcar.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias evidenciaram similaridade com partículas de tamanhos heterogêneos em todas as amostras analisadas, sendo possível visualizar partículas de 1 mm e outras com tamanhos inferiores a 2 μm . Em relação à composição, as amostras eram constituídas principalmente de partículas de dióxidos de silício, partículas carbonosas (Matéria Orgânica) e Magnésio.

A Figura 13 mostra as morfologias das amostras de tortas de filtro. Na figura 13A, a amostra TFSP são evidenciadas as micrografias que identificam sua composição, na 13B a composição da TFAL e na 13C as micrografias da amostra da TFPE.

Figura 13 – Micrografias das amostras de TF-SP (A), TF-AL (B) e TFPE (C).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A TFSP (13A) apresentou em suas micrografias grande quantidade de partículas de silicato (compostas por dióxido de silício) destacado em amarelo e uma elevada quantidade de Mg (na cor vermelho) aderido na sua superfície, provavelmente por causa da contaminação no processo de moagem da cana, trazidas diretamente do campo agrícola, vestígios do processo de

fertirrigação com o uso da vinhaça, outro resíduo da produção do álcool e açúcar. Poucas partículas carbonosas também foram encontradas, corroborando com os dados da razão C/N que apresentou valores maiores que 30 evidenciando a TFSP como um material ainda em processo de decomposição, indicando-a como a menos humificada.

Nas amostras de TFAL (13B) obteve-se tendência oposta à da amostra de TFSP, foram identificadas mais partículas carbonosas (MO), destacadas na coloração vermelha, que compostos de dióxidos de silício (SiO_2), apresentou-se também em sua superfície Mg (na cor laranja), porém menos que a amostra de TFSP.

Assim como a TFAL, a TFPE (13C) apresenta uma elevada quantidade de MO, é rica em partículas carbonosas, enfatizadas na coloração vermelha, e apresentou nas suas micrografias partículas de dióxido de silício (cor amarela). Esta amostra em sua superfície não apresentou contaminação de magnésio.

As análises das micrografias corroboram com os espectros de infravermelho onde apresentaram para a TFAL bandas mais definidas de estiramentos de C=C de compostos aromáticos presentes em matéria orgânica, e estiramentos de C-O de polissacarídeos, alcoóis, fenóis e carboidratos e estiramento Si-O. Enfatizando a presença de partículas carbonosas.

4.3 Influência das frações orgânicas e inorgânicas de huminas na adsorção de MPT

A humina, fração pouco solúvel da matéria orgânica, tem sido muitas vezes descartada quando são realizados estudos sobre a fração solúvel da matéria orgânica, embora tenha potencial promissor para interagir com contaminantes orgânicos e inorgânicos (JACUNDINO et al., 2015).

Estudos recentes vem demonstrando a elevada adsorção da humina com MPT, entretanto ainda restam lacunas na compreensão dessa afinidade. Após a extração e caracterização de amostras de humina e das cinzas da huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica, buscando avaliar a influência dos constituintes orgânicos e inorgânicos presentes nas amostras na adsorção por íons Pb(II) .

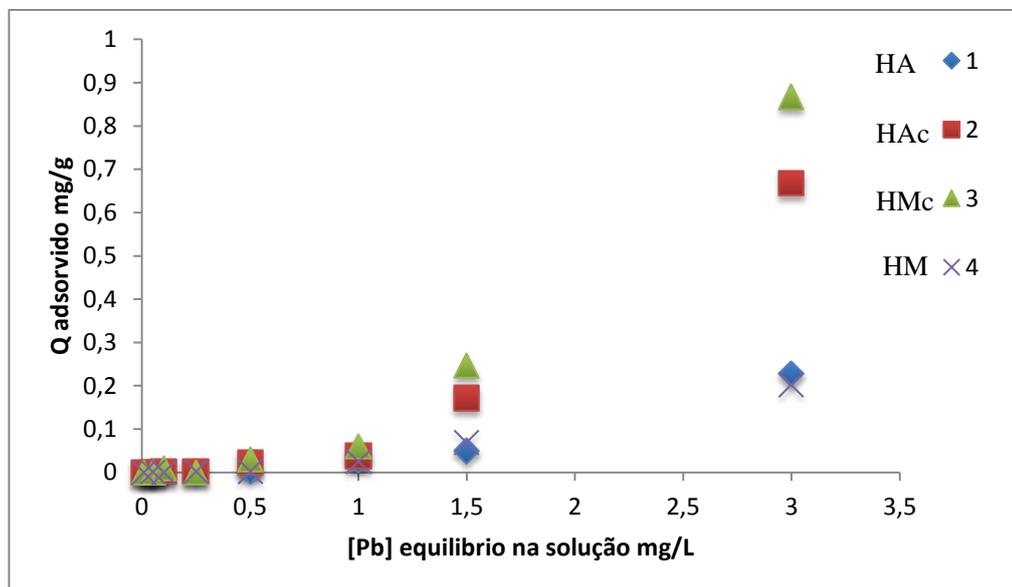
A determinação das concentrações retidas pelo material em estudo em função do tempo e pH é uma das principais características a serem avaliada em um material susceptível ao uso na descontaminação de áreas com altos teores de MPT, fornecendo informações sobre as melhores condições para que ocorra à máxima retenção do contaminante.

O processo de adsorção é dependente da relação entre as massas das espécies metálicas e do material que pode adsorver ou complexar as espécies metálicas, em relação ao volume da solução (OLIVEIRA, 2011).

Sobre o processo de adsorção, Vasques (2008), aponta vários fatores que podem afetá-lo, tais como a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é importante no grau de adsorção que pode ocorrer, o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvidade.

Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção (OLIVEIRA, 2011). Compostos com o diâmetro molecular menor tem mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior. A Figura 14 mostra as adsorções de Pb(II) pelas amostras de humina (Figura 14 -1HA e 4HM) e cinzas obtidas das huminas (Figura 14 - 2HAc e 3HMc). O estudo foi realizado em pH 7,0 para avaliar o comportamento do processo de adsorção nesse ambiente com diferentes concentrações de Pb(II) variando de 0,01 a 3,0 mg L⁻¹.

Figura 14 - Adsorções das amostras de huminas e cinzas obtidas a partir de huminas por ions Pb (II).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os resultados das adsorções evidenciam a contribuição das frações orgânicas e inorgânicas na adsorção de íons Pb(II) pelas amostras de humina. Em menores concentrações (até 1,0 mg L⁻¹), não é observado uma diferença significativa nas adsorções de huminas e cinzas. Esses resultados corroboram com as características estruturais, onde não se observa diferenças

significativas. Em concentrações superiores ($>1,50 \text{ mg L}^{-1}$), as cinzas apresentaram adsorções superiores.

Os resultados evidenciam a contribuição da fração inorgânica na adsorção de metais potencialmente tóxicos, sugerindo que nesse tipo de material, a fração inorgânica apresenta elevada afinidade com esses contaminantes. Corroborando com os estudos de Andreas et al., (2014), onde avaliaram a interação da humina com Cd(II), apresentando elevada afinidade pela fração inorgânica e orgânica da humina.

A estrutura molecular dessas amostras foi importante para a adsorção. A localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvidade, corroborando com os dados da caracterização de FTIR onde apresentam tanto na humina quanto nas cinzas estiramentos atribuídos a OH de alcoóis, fenóis e ácidos carboxílicos nas huminas e as interações de partículas de H₂O com óxidos presentes nas cinzas.

A capacidade de formar complexos com metais é devida principalmente, ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, os quais incluem grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos e alcoólicos (OLIVEIRA et al. 2009), tendo os grupos nitrogenados, em menor proporção, a formação de complexos.

Segundo Jesus et al., (2011) as frações das substâncias húmicas (SH), apresentam excelente capacidade para complexação e adsorção de metais, devido ao alto teor de oxigênio encontrado em suas estruturas.

A humina é um resíduo promissor para adsorção de metais potencialmente tóxicos, é um material orgânico natural, de baixo custo, com elevada capacidade complexante (JESUS et al., 2011; ZUANG, 2011).

A fração pouco solúvel das SH, a humina, por apresentar esta característica é utilizada nos estudos de interação com metais, destacando no próximo estudo a interação com macronutrientes, enfatizando o Cálcio e o Magnésio.

4.4 Avaliação da interação entre humina e Ca(II) e Mg(II)

O excessivo aumento da utilização de fertilizantes agrícolas tem acelerado a degradação de ambientes aquáticos e terrestres (CARSON, 2010). Assim, a preocupação com a escassez alimentar associado à busca por alternativas viáveis de aumento da fertilidade do solo tem como consequência a necessidade de investigações científicas por substâncias que atuem como fertilizantes naturais sem prejuízos ambientais.

A humina, fração pouco solúvel da matéria orgânica, ao ser enriquecida com macronutrientes essenciais, pode atuar como fertilizante natural liberando os nutrientes para a planta, evitando prejuízos econômicos e excesso de metais no ambiente. Neste contexto, o estudo de huminas extraídas com diferentes teores de matéria orgânica é relevante para verificar a funcionalidade desse material como um possível fertilizante orgânico natural.

A disponibilidade de macronutrientes no ambiente depende da sua forma química e a sua toxicidade está relacionada com a atividade do íon livre (SOUZA et al. 2016). Assim, compreender como esses nutrientes interagem com as huminas possibilita a aplicação como um possível fertilizante orgânico natural.

Neste estudo foi feita a caracterização estrutural das amostras de huminas extraídas de solos com características que diferem no grau de MO e avaliação da influência do pH no processo de interação com macronutrientes (cálcio e magnésio).

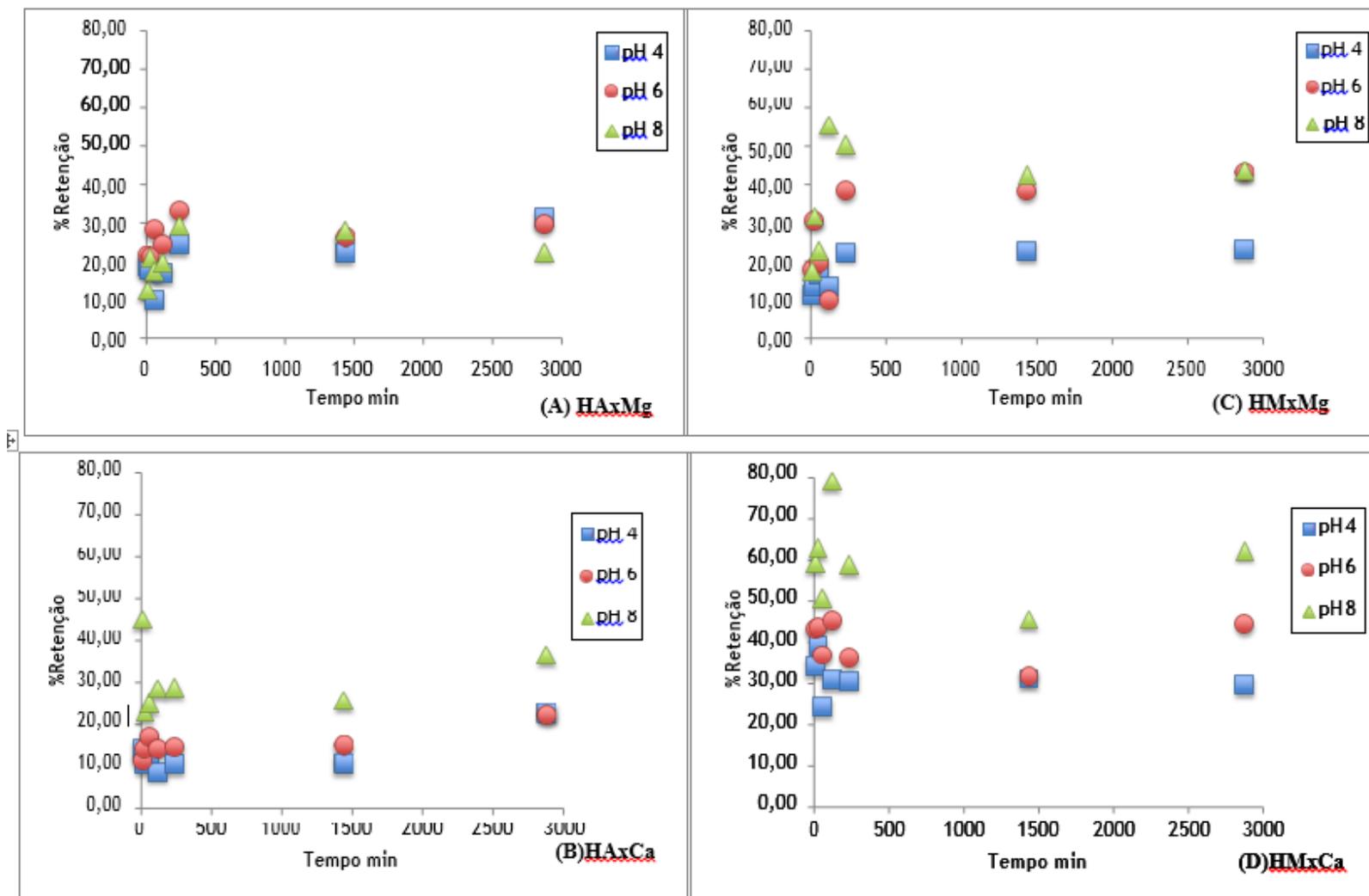
A caracterização das amostras de huminas HM e HA, em função do seu grau de MO, onde a amostra HM apresentou um maior percentual, a presença de compostos aromáticos identificados na análise da razão E_4/E_6 e na razão C/H apresentam-se como resultados promissores para estudos de adsorção desses resíduos com os macronutrientes. A análise da FTIR possibilitou conhecer alguns grupos funcionais responsáveis pela adsorção.

No processo de adsorção fatores como a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura podem afetar a adsorção. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção (OLIVEIRA, 2011).

O pH da solução é uma das variáveis mais importantes no processo de adsorção de macronutrientes por diversos materiais adsorventes, haja vista a especiação do metal na solução ser dependente do pH, e a carga dos sítios ativos na superfície poderem mudar dependendo deste valor (SANTOS, 2014). A Figura 13 apresenta a influência do tempo e pH na interação da fração humina (HA e HM) com macronutrientes.

A figura 15 mostra a retenção de íons Ca(II) e Mg(II) em função do tempo nas amostras de humina coletadas em Alagoas (HM e HA), sendo, as figuras 15A e B HA-metais e 15C e D HM-metais. Os estudos foram realizados em pH 4,0; 6,0 e 8,0 para avaliar o comportamento do processo de adsorção nesses três ambientes diferentes.

Figura 15 - Retenção de Ca(II) e Mg(II) por amostras humina em função do tempo e pH. (T = 25 ± 0,2 ° C; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os resultados mostram que para todas as amostras em 30 min ocorre as maiores adsorções de Ca (II) e Mg(II). De forma geral, as adsorções foram maiores para as amostras de HM em ambos os macronutrientes estudados, devido ao fato dela apresentar maior teor de MO que a humina HA, o que pode ter favorecido à elevada adsorção.

Os resultados obtidos nos gráficos tem influência da MO no processo de retenção, principalmente nos primeiros minutos de contato, uma vez que dois ou mais mecanismos de retenção podem ocorrer simultaneamente dependendo do tipo de matéria orgânica, da natureza do íon trocável na superfície do material, da acidez superficial e do conteúdo da mistura do sistema.

A figura 15 mostra que, no pH 4 obteve-se as menores interações das duas espécies metálicas estudadas com as huminas. Essa menor capacidade de retenção em pH ácido ocorre possivelmente devido a disputa entre íons H^+ e as espécies metálicas pelos sítios complexantes da humina.

Quanto aos metais, o cálcio apresentou maior afinidade para ambas as huminas, considerando as adsorções máximas. Mostra-se na tabela 8 os valores de retenção (%) de íons Ca(II) nas soluções para as amostras de HA e HM para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

Tabela 7 - Adsorção de Ca(II) em solução por HA e HM nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

MATRIZ	pH	RETENÇÃO (%)	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Polpa de Kraft Branqueada de Eucalyptus	7,0	20	60	SILVA, 2016
Carvão Babassu	7,0	40	180	MEDEIROS, 2015
Coco da Bahia	8,0	30	60	PAZ, 2017
HM	8,0	80	30	Este trabalho
HM	6,0	50	30	Este trabalho
HM	4,0	30	30	Este trabalho
Há	8,0	45	30	Este trabalho
Há	6,0	20	30	Este trabalho
HÁ	4,0	15	30	Este trabalho

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A tabela 8 mostra que no estudo de Silva (2016) a polpa de kraft branqueada de eucalyptus em pH 7,0, num tempo de contato de 60 min obteve-se 20% de retenção do íon Ca(II), outro estudo avaliou o carvão de babaçu como adsorvente, Medeiros (2015), apresentando uma retenção de 40% em um tempo maior de contato, 180 min em pH 7,0 comparando ao estudo de Silva, outro pesquisador, Paz (2017), mostrou adsorções de cálcio

com coco da Bahia como matriz adsorvente apresentando um percentual de retenção de 30%, em pH 8,0, por 60 min de contato. Fazendo o comparativo é perceptível que nas amostras de huminas atingiram maiores retenções em 30 min. Assim caracteriza-se as huminas em estudo como resíduos com alto potencial de retenção de Ca(II) em menores tempo de contato.

A tabela 9 apresenta a relação comparativa da retenção de Mg(II) com outras matrizes, mostrando que apesar das huminas em estudo apresentarem menores retenções, comparando com outras matrizes apresentam-se com resultados de adsorção significativos em função do tempo de contato.

Tabela 8 - Adsorção de Mg(II) em solução por HA e HM nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

MATRIZ	pH	RETENÇÃO %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Resíduo sólido urbano (aterro sanitário)	7,0	85	1080	MOREIRA et al., 2009
Quitosana	5,0	30	360	LAUS, 2011
Bagaço de caju tratado <i>in natura</i>	5,0	86	20	ANWAR, et al., 2010
HM	4,0	25	30	Este trabalho
HM	6,0	40	30	Este trabalho
HM	8,0	55	30	Este trabalho
HÁ	4,0	35	30	Este trabalho
HÁ	6,0	35	30	Este trabalho
HÁ	8,0	30	30	Este trabalho

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Levando em consideração as análises de adsorção em outras matrizes, percebe-se que apresentam resultados maiores de retenção, como é o caso do bagaço de caju tratado *in natura* de como matriz adsorvente no estudo de Anwar, et al., 2010 que apresenta 86% de retenção em 20 min de contato, mostrando que as huminas apresentam melhores resultados de adsorção com o macronutriente Ca(II) o que está evidenciado na tabela 9, na análise comparativa desse metal com outras matrizes. Esses valores de adsorção tanto para Ca(II) quanto para Mg(II) são maiores para HM, nos estudos de caracterização apresentou maiores teores de MO.

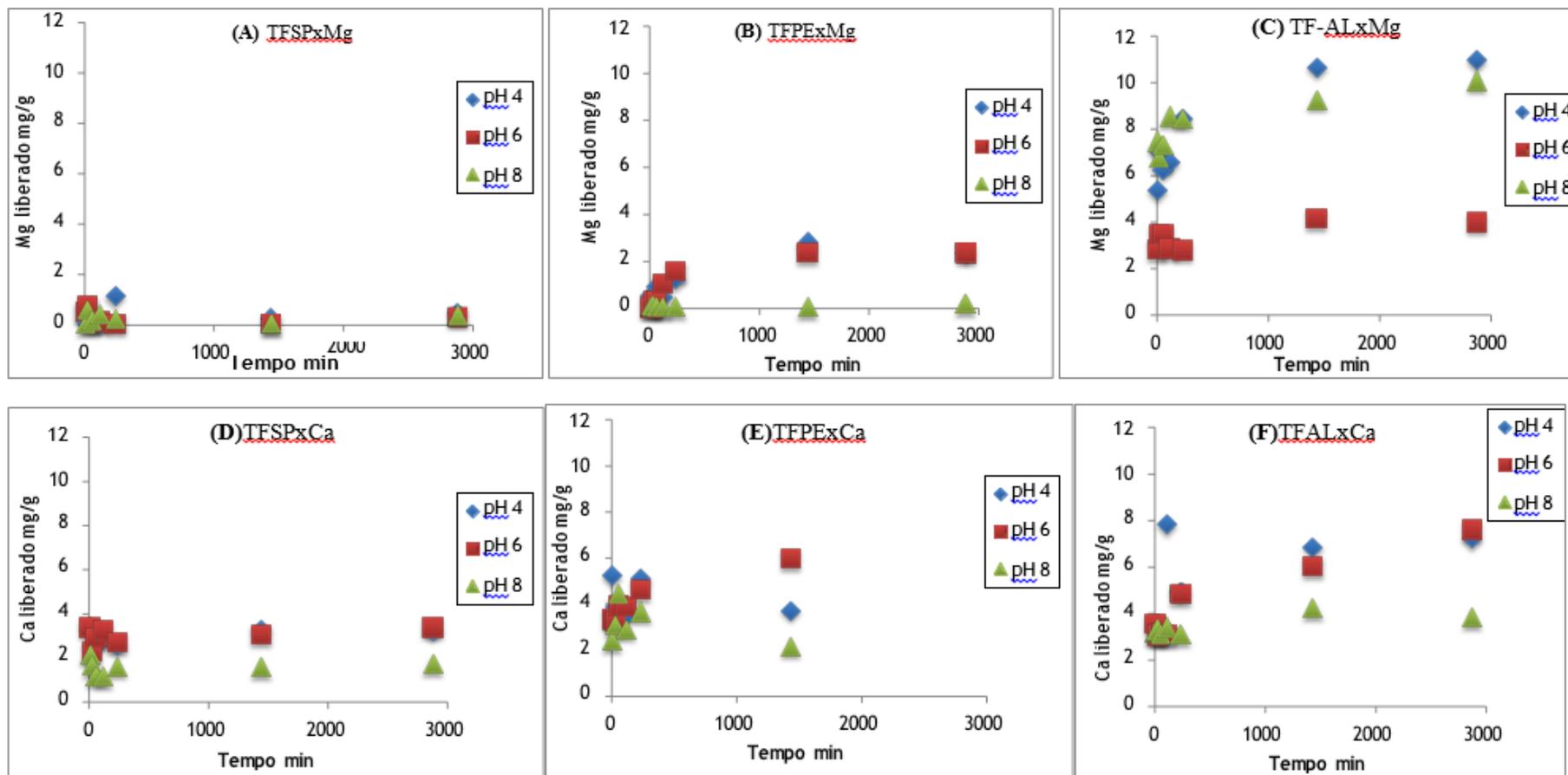
Os resultados mostram que as huminas apresentam características diferentes dependendo do solo em que é extraída, o que pode favorecer a interação com os nutrientes avaliados, podendo assim, ser enriquecida com macronutrientes e aplicada em sistemas reais, como fertilizante, suplemento orgânico natural para solo.

4.5 Avaliação da liberação de macronutrientes (Ca(II) e Mg(II)) por amostras de TF

A liberação de macronutrientes já existentes nas tortas de filtro é importante para os setores agrícolas, sendo uma prática usada no setor sucroalcooleiro, sem dinâmica de aplicação, é necessário estudos sobre a liberação dos nutrientes presentes nas tortas de filtro, bem como sobre as características estruturais desses materiais.

A figura 16 mostra a liberação de íons Ca(II) e Mg(II) em função do tempo nas amostras de torta de filtro coletadas em Alagoas, Pernambuco e São Paulo, sendo, as figuras 16 A, B e C de TFSP, TFPE e TFAL, respectivamente, da solução de Ca(II) e figura 16 D, E e F de TFSP, TFPE e TFAL, respectivamente, da solução de Mg(II). Os estudos foram realizados em pH 4,0; 6,0 e 8,0 para avaliar o comportamento do processo de adsorção nesses dois ambientes diferentes, mas foi perceptível que estas amostras estavam liberando esses macronutrientes. A figura 16 apresenta a influência do tempo e pH na interação das TF (TFSP, TFAL e TFPE) com macronutrientes.

Figura 16 - Liberação de Ca(II) A, B e C e Mg(II) D, E e F por amostras TF em função do tempo e pH ($T = 25 \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).



Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

Os resultados mostram que para todas as amostras em 24 horas (1140min) ocorre as maiores liberações de Ca(II) e Mg(II). O pH 4 e 6 foram os que apresentaram as maiores liberações para ambos os macronutrientes. Para a amostras TFPE (16E) e TFAL(16F) ocorrem maiores liberações de Ca(II), respectivamente $6,0 \text{ mg g}^{-1}$ e 8 mg g^{-1} , quando comparado com a TFSP(16A) $3,5 \text{ mg g}^{-1}$. Em relação a liberação de Mg(II) as TFPE e TFSP apresentaram $3,0$ e $1,0 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente, corroborando com os dados obtidos nas micrografias, onde a TFPE não apresentou presença de magnésio. Entretanto o oposto ocorre com a TFAL (16C), sendo a que mais liberou Mg de todas as amostras de TF estudadas ($11,90 \text{ mg g}^{-1}$). Esses resultados evidenciam que ocorre diferenciação entre as amostras, fazendo referência aos dados de caracterização. A amostra TFAL foi a que mais liberou macronutrientes, o que pode estar relacionado ao teor de matéria orgânica, o grau de humificação, corroborando com a razão C/N e com os dados obtidos nas micrografias.

Em uma análise comparativa realizada com estudos da literatura, encontra-se nos estudos de Santos (2014), Nunes Junior (2008), Santos et al., (2010), Santos et al., (2012) e Barros et al., (2014) parâmetros similares (%MO, razões C/H, C/N e E4/E6) das características de tortas de filtro ao encontrado para TFSP, TFAL e TFPE, tabela 10. Foram realizadas análises da determinação das espécies metálicas, e de forma geral comparando os valores encontrados de Mg e Ca, foram maiores para Ca, corroborando com os valores mais altos da liberação deste metal nas TF estudadas.

Tabela 9 – Concentrações dos metais associados as amostras de tortas de filtro encontrados na literatura.

Metais	Nunes Junior (2008)	Santos <i>et al.</i> , (2010)	Santos et al., (2012)	Santos et al., (2014)	Barros et al., (2014)
K	$3,0 - 9,6 \text{ mg g}^{-1}$	$4,6 \text{ mg g}^{-1}$	$2,5 - 9,0 \text{ mg g}^{-1}$	$5,3 \text{ mg g}^{-1}$	$8,2 \text{ mg g}^{-1}$
Mg	$1,5 - 5,6 \text{ mg g}^{-1}$	$2,5 \text{ mg g}^{-1}$	$1,5 \text{ mg g}^{-1}$	$2,6 \text{ mg g}^{-1}$	$3,8 \text{ mg g}^{-1}$
Ca	$40,7 - 54,6 \text{ mg g}^{-1}$	$9,1 \text{ mg g}^{-1}$	$22 - 26 \text{ mg g}^{-1}$	32 mg g^{-1}	$21 - 34 \text{ mg g}^{-1}$
Ba	$40 - 80 \text{ mg g}^{-1}$	124 mg g^{-1}	87 mg g^{-1}	63 mg g^{-1}	$40 - 60 \text{ mg g}^{-1}$
Zn	$150 - 200 \text{ mg g}^{-1}$	282 mg g^{-1}	220 mg g^{-1}	168 mg g^{-1}	200 mg g^{-1}
Fe	$80 - 120 \text{ mg g}^{-1}$	233 mg g^{-1}	185 mg g^{-1}	230 mg g^{-1}	$67 - 89 \text{ mg g}^{-1}$

Fonte: Elaborada pela autora, 2018.

A liberação nas tortas de filtro dos cátions metálicos, Ca (II) e Mg (II), em solução deve-se ao elevado teor de MO, considerando que TFAL liberou ambos os metais, e apresentou um elevado teor de MO. Deve-se levar em consideração também outros parâmetros como o processo de maturação, o grau de humificação e o uso de fertilizantes contendo esses metais em sua composição. De acordo com as micrografias a TFSP e TFAL foram as que mais apresentaram presença de magnésio em sua composição, pode-se considerar ao manejo da cana de açúcar durante seu cultivo, o próprio uso da vinhaça, outro resíduo sucroalcooleiro, que em pesquisas na literatura apresenta-se como fonte de macronutrientes para estes cultivares.

O elevado teor de MO presente nessas amostras correspondem com os dados estruturais encontrados pela FTIR que apresentou a presença de grupos carboxílicos nas amostras de TF, explicando assim as maiores liberações desses macronutrientes em pH 4 e 6 (SANTOS, 2014).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A humina e a torta de filtro tem despertado interesse ambiental, podendo atuar como resinas quelantes na adsorção de metais potencialmente tóxicos (MPT) e como fertilizantes naturais. Enfatizando a humina, ela tem sido estudada com diversas finalidades e sua utilização como fertilizante orgânico natural e como resina quelante de MPT é interessante dependendo da afinidade desta com nutrientes.

Os resultados das caracterizações das huminas (HA e HM) mostraram similaridade entre as huminas extraídas e suas cinzas e os estudos de adsorção evidenciaram que em elevadas concentrações de Pb(II) a fração inorgânica da humina apresenta maior afinidade pelo contaminante. Por meio de calcinação das huminas, pode ser uma estratégia viável para aplicação desse material como remediador ambiental.

As caracterizações mostraram que huminas extraídas de solos com diferentes teores de matéria orgânica apresentam características distintas influenciadas pelo solo original, o que influencia também nas capacidades adsorptivas com macronutrientes (Ca(II) e Mg(II)).

As maiores adsorções ocorreram com íons Ca(II) na amostra HM, que apresenta maior teor de matéria orgânica. Esse estudo preliminar apresenta a possibilidade de utilização de huminas para posterior enriquecimento com nutrientes e aplicação em sistemas reais como fertilizante orgânico natural.

Nos estudos de caracterização das tortas de filtro evidenciaram diferenças significativas, sendo a torta de filtro coletada no Estado de São Paulo (TFSP) a que apresentou características de material menos estabilizado. Os estudos de liberação de macronutrientes essenciais mostraram que todas as tortas de filtro avaliadas distinguem quanto o teor de macronutrientes liberados.

A liberação e a interação de macronutrientes essenciais como Ca e Mg através da torta de filtro e humina possibilita o uso destes no melhoramento da fertilidade de solos para os processos agrícolas no plantio de cultivares, sendo uma alternativa já utilizada na própria produção sucroalcooleira, no caso da TF. Desta forma é viável a necessidade de estender o uso destes resíduos como fertilizantes naturais e no caso da humina que apresentou melhores adsorções de Pb(II), metal potencialmente tóxico, como um remediador de ambientes contaminados.

PROPOSTAS FUTURAS:

- Fazer estudo cinético e das isothermas das análises de adsorções de Ca(II) e Mg(II);
- Fazer estudo da capacidade de complexação das amostras por Pb(II);
- Aplicação em ambientes aquáticos contaminados;

6 REFERENCIAS

ABBRUZZINI, T. F. Qualidade e quantidade da matéria orgânica do solo em cultivo convencional e orgânico de cana de açúcar. 2011. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

ADORNA, J. C. Adubação com micronutrientes no plantio da cultura da cana-de-açúcar. Dissertação (Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu. 2011.

AHMAD, K.; AZIZULLAH, A.; SHAMA, S.; KHATTAK, M. N. K. Determination of heavy metal contents in water, sediments, and fish tissues of *Shizothorax plagiostomus* in river Panjkora at Lower Dir, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 7357-7366, 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-014-3932-1>.

AHMAD, W ATEEQ.; B.; FARAH, M. A. Evidence of apoptotic effects of 2,4-D and butachlor on walking catfish, *Clarias batrachus*, by transmission electron microscopy and DNA degradation studies. **Life Sciences**, v. 78, p. 977-986, 2014.

ALMEIDA JÚNIOR, A. B. et al. Fertilidade do solo e absorção de nutrientes em cana-de-açúcar fertilizada com torta de filtro. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, [s.l.], v. 15, n. 10, p.1004-1013, out. 2011. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/s1415-43662011001000003>>. Acessado em: 10 de nov. de 2017.

ALVAREZ-PUEBLA, R.A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C. & GARRIDO, J.J. Modeling the adsorption and precipitation processes of Cu (II) on humin. *J. Colloid Interface Sci.*, 277:55-61, 2004.

ANDREAS, R.; ZHANG, J. Characteristics of Adsorption Interactions of Cadmium (II) onto Humins from Peat Soil in Freshwater and Seawater Media. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 92, n. 3, p. 352–357, 2014.

AQUINO A. J. A. et al. The thermodynamic stability of hydrogen bonded and cation bridged complexes of humic acid models—A theoretical study. **Chemical Physics**, v. 349, p.69-76, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Fórum Nacional de Normatização NBR-10004. Resíduos Sólidos. 1987. Disponível em <www.aslaa.com.br>, acessado em 25 de dezembro de 2017.

ATKINS, Peter. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente/ Peter Atkins, Loretta Jones; Tradução técnica: Ricardo Bicca de Alencastro. – 5. Ed. – Porto Alegre: Bookman, 2012.

ATZ, V. L. Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Elementos Traços em Sombra para Área dos Olhos e Batom. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.

BASSO, C. J.; CERETTA, C. A.; FLORES, E. M. M.; GIROTTO, E. Teores totais de metais pesados no solo após aplicação de dejetos líquidos de suínos. **Ciência Rural**, v.42, n.4, p.653-659, 2012.

BHATTI, A.A.; MEMON, S.; MEMON, N.; BHATTI, A.A.; SOLANGI, I.B. Evaluation of chromium(VI) sorption efficiency of modified Amberlite XAD-4 resin. *Arabian Journal of Chemistry*, p. 1-8, 2013.

BARROS, F. M. **Qualidade da água e eutrofização**. Vitória da Conquista/BA: Edições UESB, 2013.

BARROS P.C.S., Costa A.R., Silva P.C., Costa R.A. Torta de filtro como biofertilizante para produção de mudas de tomate industrial em diferentes substratos. **Revista Verde** (Mossoró – RN), v. 9, n. 1, p. 265 - 270, Jan – Mar. 2014.

BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R.; GONÇALVES, M. L. S. S. Interactions of Pb (II) com particles of a polluted river. **Analytical Chimica acta**, p. 73-85, 2002.

BOTERO, W. G. et al. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **J. Haz. Mat.** v. 177, p. 307–311, 2010.

BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, Resolução, nº 357, de 17 de Março 2005, 27 p.

CANELLAS, L. P. et al., Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. **Scientia Horticulturae**. v. 196, p. 15–27. 2015.

CANELLAS, L.P.; FAÇANHA, A.R. Chemical nature of soil humified fractions and their bioactivity. *Pesq. Agropec. Bras.*, 39: 233-240, 2005.

CARVALHO, V. M. da C. Caracterização e avaliação da interação entre espécies metálicas e substâncias húmicas de turfa: uma alternativa para remediação de solos e águas superficiais na região do agreste sergipano. Dissertação (Mestrado). UFS, São Cristóvão, 2011.

CARSON, R., 1907 – 1964. Primavera silenciosa / Rachel Carson; [Traduzido por Claudia Sant’Anna Martins]. – 1 ed – São Paulo; **Gaia**, 2010.

CERETTA, C. A. et. al. Características químicas de solo sob aplicação de esterco líquido de suínos em pastagem natural. **Pesq. Agropec. Bras.**, 38:729-735, 2003.

CERQUEIRA S., C., A.; ROMÃO L.P.C.; LUCAS S.C.O.; FRAGA L.E.; SIMÕES M.L.; HAMMER P.; LEAD J.R.; MANGONI A.P.; MANGRICH A.S. Spectroscopic characterization of the reduction and removal of chromium (VI) by tropical peat and humin. **Fuel**91, 141–146, 2012.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. 2016a. **Levantamentos de safra**. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em: 10 maio 2017.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. 2016b. **Levantamentos de safra**. Disponível em: <https://www.novacana.com/pdf/Conab_cana_3o_lev_-_16-17_20122016101241.pdf>. Acesso em: 9 jan. 2017b.

CONTRERAS, C., DE LA ROSA, G., PERALTA-VIDEA, J.R., GARDEA-TORRESDEY, J.L. Lead adsorption by silica-immobilized humin under flow and batch conditions: Assessment of flow rate and calcium and magnesium interference. **J. Hazard. Mater.**, v.133, p.79 – 84, 2006.

CONTRERAS, C., DE LA ROSA, G., PERALTA-VIDEA, J.R., GARDEA-TORRESDEY, J.L. Lead adsorption by silica-immobilized humin under flow and batch conditions: Assessment of flow rate and calcium and magnesium interference. **J. Hazard. Mater.**, v.133, p.79 – 84, 2006.

DE LA ROSA, G., PERALTA-VIDEA, J.R., GARDEA-TORRESDEY, J.L. Utilization of ICP/determination of volatile organic compounds in drinking water. **Chemosphere**. v.45, p. 275 – 284, 2003.

FONTANETTI, C. S. Cana-de-açúcar e seus impactos: uma visão acadêmica / Carmem Silvia Fontanetti e Odair Correa Bueno (organizadores). — Bauru, SP: **Canal 6**, 2017.

GALCERAN, J.; COMPANYS, E.; PUY, J.; CECILIA, J.; GARCES, J. L. AGNES: a new electroanalytical technique for measuring free metal ion concentration. **Journal of electroanalytical chemistry** (566), p. 95-109, 2004.

GOVEIA, D.; MELO, C.A; OLIVEIRA, L. K.; FRACETO, L. F.; ROCHA, J. C.; DIAS FILHO, N. C; ROSA, A. H. Adsorption and Release of Micronutrients by Humin Extracted from Peat Samples. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 24, No. 5, 721-730, 2013.

HUANG, B.; TANG, W.; ZENG, G.; GONG, J.; LIANG, J.; XU, P.; ZHANG, C. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. **Science of The Total Environment**. v 468–469, p. 1014–1027. 2014.

HUAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa**. Tradução Midori Yamamoto; revisão técnica Edison Wendler. 1. Ed. – São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2012.

HUANG, Y. et al. Antifungal Activity of the Essential Oil of *Illicium verum* Fruit and its Main Component Trans-Anethole. **Molecules**. v. 15, n. 11, p. 7558-7569, 2010.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [Online]. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_[anual]/2013/pam2013.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2014.

IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. [Online]. Disponível em: <http://www.fetecpr.org.br/valor-bruto-da-producao-da-pecuaria-brasileira-atingira-r-195-bilhoes-em-2015/>. Acesso em: 20 out. 2016.

JACUNDINO, J. S. et al. Interactions between humin and potentially toxic metals: Prospects for its utilization as an environmental repair agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 708–715, 2015.

JESUS, A. M. D. ROMÃO, L.P.C. ; ARAÚJO, B.R. ; COSTA, A.S. ; MARQUES, J.J. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, n. 1–3, p. 13–21, 1 jul. 2011.

JESUS, A. M. D. et al. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, n. 1–3, p. 13–21, 2011.

JORGE, R. A. B. Torta de filtro e turfa na mitigação de solo contaminado por metais pesados e boro e o uso do nabo forrageiro como fitoextratora. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) – Pós-Graduação – IAC, 2009.

LARINI, L. Toxicologia. 3^a. ed. São Paulo: Ed. Manole, 1997.

LAUS, R. Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais, binárias e ternárias pela quitosana modificada com epicloridrina/trifosfato. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, 2011.

Lehninger, A. L.; Nelson, D. L.; Cox, M. M.; Principles of Biochemistry, 3rd ed., Worth Publishing: New York, 2000.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 8a ed. Florida: CRC Press; p. 171, 510, 514 e 655, 2005.

MANAHAN, S. Química Ambiental. 9.ed. Porto Alegre:bookman, 2013. 912 p.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. 2016. Relação das unidades produtoras cadastradas no departamento da cana-de-açúcar e agroenergia. Brasília: MAPA. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/Desenvolvimento_Sustentavel/Agroenergia/Orientacoes_Tecnicas/Usinas%20e%20Destilarias%20Cadastradas/DADOS_PRODUTORES_23-08-2013.pdf>. Acesso em: 9 nov. 2017

MARCHETI, E. C. Uso do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente de contaminantes químicos. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Biocombustíveis), Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal – Fatec, São Paulo, 2013.

MARTÍ, F. B. et al. Química analítica cualitativa. 16a ed. Madrid: **Paraninfo**; p. 428, 484 e 493, 1998.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A.; DIAS, B. O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 32, p. 101-110, 2008.

NARDIN, R. R. Torta-de-filtro aplicada em argissolo e seus efeitos agronômicos em duas variedades de cana-de-açúcar colhidas em duas épocas. Dissertação (Mestrado) Instituto Agrônomo. Campinas. 2007.

NARIMOTO, K. M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas a análise da matéria orgânica do solo em pomares de citro sob adição de lodo de esgoto**. Dissertação de Mesrado (Mestrado em ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

NARIMOTO, K. M. Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto. 2006. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

NEUBECKER, T. A.; ALLEN, H. E. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. **Water Res.**, v. 17, p. 1-14, 1983.

NOVARA, A.; GRISTINA, L.; CERDÀ, A. The impact of fire on redistribution of soil organic matter on a mediterranean hillslope under maquia vegetation type. **Land Degradation & Development**. v. 22, p. 530–536. 2011.

OLIVEIRA, L. C. et al. The influence of seasonalness on the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro river (Amazon state) waters: interactions with Hg(II). **J. Braz. Chem. Soc.** V. 18, p. 860-868, 2007.

OLIVEIRA, L. C. et al. Thermal Decomposition Kinetics of Humic Substances Extracted from Mid-Rio Negro (Amazon Basin) Soil Samples, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 6, p. 1135-1141, 2009.

OLIVEIRA, L. C. et al. Thermal Decomposition Kinetics of Humic Substances Extracted from Mid-Rio Negro (Amazon Basin) Soil Samples, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 6, p. 1135-1141, 2009.

OLIVEIRA, M. W.; FREIRE, F. M.; MACÊDO, G. A. R.; FERREIRA, J. J. Nutrição mineral e adubação da cana-de-açúcar. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 28, n. 239, p. 30-43, 2007.

PAULINO, A. T. et al. Capacity of adsorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 139-147, 2007.

PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. Tradução da 4^o ed. norte-americana. **Cengage Learning**, São Paulo. 2010.

PICCOLO A. The nature of soil organic matter and innovative soil management to fight global changes and maintain agricultural productivity. Carbon sequestration in Agricultural soils: a multidisciplinary approach to innovative methods. Edited by: Piccolo A. 2012, Heidelberg: Springer, 1-20. 2012.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810 – 832, 2001.

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*. v. 7, n. 5, 2011.

QUITERO, S. L; et al. Avaliação da contaminação ambiental causada por partículas de chumbo emitido por uma reformadora de baterias na cidade do Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. De Saúde Pública**, V. 22, n. 9, p. 1817-1823, 2006.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, V. 8, n.1, p.120 - 129, 2001.

RICE, J.A. Humin. **Soil Sci.**, 166:848-857, 2001

ROCHA, G. N.; GONÇALVES, J. L. M.; MOURA, I. M. Mudanças da fertilidade do solo e crescimento de um povoamento de *Eucalyptus grandis* fertilizado com biossólido. **R. Bras. Ci. Solo**, 28:623-639, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas. São Paulo, **Editora UNESP**, 120p. 2003.

ROCHA, W. D. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

ROMÃO, L. P. C. et al. Biosorption of Cr(III) using *in natura* and chemically-treated tropical peats. **J. Haz. Mat.**, v. 163, p. 517–523, 2009.

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, V. 23, p. 472 – 476, 2000.

ROSSETTO, R.; DIAS, F. L. F. Nutrição e adubação da cana-de-açúcar: indagações e reflexões. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba, n. 110, p. 6-11, 2005.

SANTOS, C. H. Análises espectroscópicas da matéria orgânica de solos sob aplicação de águas residuárias. 2008. 165f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SANTOS, C. H. Estudo da matéria orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a São Gabriel da Cachoeira no Amazonas. 2014. 173f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica e Inorgânica) – Universidade de São Paulo – São Carlos - SP. 2014.

SANTOS, D.H., TIRITAN, C.S., FOLONI, J.S.S. Efeito residual da adubação fosfatada e torta de filtro na brotação de soqueiras de cana-de-açúcar. **Revista Agrarian**. Dourados, v.5, n.15, p.1-6. 2012.

SANTOS, E. Carbono, nitrogênio e relação C/N em Gleissolo e Cmbissolo sob diferentes tipologias vegetais em área de ocorrência da floresta ombrófila densa, Antonia – PR. 2007. 104f. Dissertação (Mestrado – Ciência do solo) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SANTOS, O. S. Adsorção de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos por torta de filtro da cana de açúcar: influência da matéria orgânica na interação desses elementos no ambiente. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Alagoas, 2014.

SANTOS, O.S. et al The use of sugar and alcohol industry waste in the adsorption of potentially toxic metals. **Environ. Technol.**, v.37 p.279-291, 2015.

SCHVARTSMAN, S. **Intoxicações Agudas**. 3 ed. São Paulo: Sarvier, 1985.

SEIN, L. C.; VARNUM, J. M.; JANSEN, S. A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy conformer. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 546-552, 1999.

SERRANO, L. A. L.; MARINHO, C. S.; CARVALHO, A. J. C.; MONNERAT, P. H. Efeito de sistemas de produção e doses de adubo de liberação lenta no estado nutricional de porta-enxerto cítrico. **Rev. Bras. Frutic.** v. 26. n. 3. 2004.

SILVA, E., A. Influência da matéria orgânica extraída do material particulado em suspensão na disponibilidade de metais potencialmente tóxicos na laguna mundaú, Alagoas. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia, Maceió, 2017.

SIMPSON, A. L. Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 40, p. S72 – S80, 2002.

SOUZA et al. 2016 Evaluation of different fractions of the organic matter of peat on tetracycline retention in environmental conditions: in vitro studies. *Journal of soil and sediments*. June 2016, Volume 16, Issue 6, pp 1764–1775.

STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reaction. New York: **Wiley Interscience**, 1994, p. 443.

TAMANO, L. T. O.; ARAUJO, D. M.; LIMA, B. B. C.; SILVA, F. F.; SILVA, J. Socioeconomia e saúde dos pescadores de *Mytella falcata* da Lagoa Mundaú, Maceió-AL. **Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi. Ciências Humanas**, v. 10, n. 3, p. 699-710, 2015.

TATZBER, M. et al. FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH, Na₄P₂O₇, and Na₂CO₃ extraction procedures. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 170, n. 4, p. 522–529, 2007.

TATZBER, M.; STEMMER, M.; SPIEGEL, H.; KATZLBERGER, C.; HANERNHAUER, G.; GERZABEK, M.H. Impact of diferente tillage practices on molecular characteristic of humic acids in a long-term field experimente – Na application of three diferente spectroscopic methods. **Science of the Total Environment**, v. 406, p. 256 – 268, 2008.

UNICA - União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo. **Setor Sucroenergético**. 2015. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>>. Acesso em: 10 maio 2017.

VASQUES, A.R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC, Brasil. 2008.

VALLE, T. Nova metodologia de fracionamento e caracterização de huminas e suas interações com constituintes inorgânicos de solos. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, Brasil. 2007.

ZHANG, Y.; DU, J.; ZHANG, F.; YU, Y.; ZHANG, J. Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments: The Qinglan area of Hainan Island, China. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v.93 p.220., 2011.

ZHAO, Z.; SHAHROUR, I.; BAI, Z.; FAN, W.; FENG, L.; LI, H. Soils development in opencast coal mine spoils reclaimed for 1–13 years in the West-Northern Loess Plateau of China. **European Journal of Soil Biology**. v. 55, p. 40–46. 2013.

VALLE, T. Nova metodologia de fracionamento e caracterização de huminas e suas interações com constituintes inorgânicos de solos. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, Brasil. 2007.