

UFRRJ

**INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO**

TESE

**Alterações Químicas, Estruturais e na Capacidade
de Adsorção de Metais Pesados da Cama de Frango
Durante a Compostagem**

Camila da Costa Barros de Souza

2021



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA -
CIÊNCIA DO SOLO**

**ALTERAÇÕES QUÍMICAS, ESTRUTURAIS E NA CAPACIDADE DE
ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS DA CAMA DE FRANGO
DURANTE A COMPOSTAGEM**

CAMILA DA COSTA BARROS DE SOUZA

Sob a Orientação do Professor

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação do Professor

Andrés Calderín García

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutora**, no
Programa de Pós-Graduação em
Agronomia, Área de Concentração em
Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

Seropédica - RJ
Setembro de 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S719a Souza, Camila da Costa Barros de, 1992-
Alterações químicas, estruturais e na capacidade de adsorção de metais pesados da cama de frango durante a compostagem/Camila da Costa Barros de Souza. – Seropédica, 2021.
162 f. : il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.
Tese (Doutorado). – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2021.

1. Adubo orgânico. 2. Avicultura. 3. Substâncias húmicas. 4. *Eruca sativa*.
I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956-, orient. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

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

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

CAMILA DA COSTA BARROS DE SOUZA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

TESE APROVADA EM 13/09/2021.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Erica Souto Abreu Lima. Dra. UFRRJ

Érika Flávia Machado Pinheiro. Dra. UFRRJ

Marco Antonio de Almeida Leal. Dr. Embrapa Agrobiologia

Cláudio Ernesto Taveira Parente. Dr. UFRJ

DEDICATÓRIA

A Deus, o Senhor da minha vida. “Porque Dele, e por meio Dele, e para Ele são todas as coisas. A Ele, pois, a Glória eternamente. Amém!”

Romanos 11:36

AGRADECIMENTOS

À Deus por tudo.

Ao meu marido Alex por me incentivar a sempre continuar a caminhar, pelo seu apoio nos momentos mais difíceis, pela sua compreensão e por não deixar faltar amor e cuidado nos meus dias.

Ao meus pais João e Valéria pelo amor incondicional que sempre me foi dado, por todos os sacrifícios que fizeram por mim ao longo de minha vida, por serem a minha base e sempre estarem ao meu lado zelando por mim.

À minha irmã Jéssica por estar presente em todos os momentos, dividindo comigo todas as minhas dores e alegrias, desde a nossa existência.

Ao meu filho Davi por trazer um novo significado à minha vida e me dar mais força para lutar.

Ao meu orientador Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pelo exemplo e pelos ensinamentos que contribuíram para o meu crescimento profissional e pessoal, pela paciência e dedicação na orientação do trabalho, pela compreensão nos momentos de dificuldade, principalmente em tempos de pandemia, e pela confiança no meu trabalho.

Ao meu coorientador Andrés Calderín García pelos ensinamentos e contribuições que nortearam e enriqueceram o trabalho.

À professora Erica Souto Abreu Lima e ao doutor Farley Alexandre da Fonseca Breda pelas palavras de instrução e incentivo, pela amizade e conversas que contribuíram para a minha evolução.

À Marinete Bezerra Rodrigues pelo auxílio e zelo na condução dos experimentos.

A todos os professores que contribuíram para a minha educação ao longo da minha vida.

A todos os colegas do Laboratório de Química e Poluição do Solo pela ajuda nas análises, condução de experimento, auxílio de informática, momentos de descontração e amizade.

À professora Margarida Goréte Ferreira do Carmo, ao doutor Carlos Antônio dos Santos e a todos colegas do Laboratório de Fitotecnia pela parceria na realização e condução dos experimentos.

À Danielle França pela amizade, pela companhia nas viagens para Seropédica e nos engarrafamentos, pelos conselhos e pela ajuda em todos os problemas que surgiram no caminho. Aos amigos Orlando e Hellen que, de forma única e individual, contribuíram para o desenvolvimento do trabalho e para os momentos de descontração na UFRRJ.

Ao Dr. Júlio César Ribeiro e ao Laboratório de Estudos das Relações Solo-Planta pelo auxílio na realização de diversas análises, seja na concessão de reagentes quanto no esclarecimentos de dúvidas teóricas.

À todos aqueles colegas que de alguma forma ajudaram nas análises, mesmo que seja fazendo companhia até tarde da noite.

À agrônoma Dra. Adriana França, ao agrônomo Dr. Jair Guedes, aos membros da secretaria, Marquinho, Michele e Wagner e a todos os funcionários do Departamento de Solos do Instituto de Agronomia da UFRRJ, pela atenção e excelência em seus trabalhos.

Ao pesquisador Dr. Marco Antônio de Almeida Leal pelas instruções e esclarecimentos sobre o desenvolvimento do processo de compostagem e por possibilitar a realização das análises de emissão de CO₂ e NH₄ do composto.

Ao Departamento de Química da UFRRJ por possibilitar a realização das análises de RMN e FTIR.

Ao Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica (LMME) da Universidade Federal Fluminense (UFF) por possibilitar a realização das análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A todos os meus amigos que, mesmo com uma conversa, tornaram essa caminhada mais leve.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) por ter disponibilizado suas infraestruturas e recursos para o desenvolvimento do doutorado.

À CAPES, FAPERJ e PPGA-CS pelo apoio financeiro e institucional, que juntos me possibilitaram o estudo e desenvolvimento dos meus trabalhos.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Muito obrigada!

BIOGRAFIA

Camila da Costa Barros de Souza, filha de João Carlos de Barros Filho e Valéria Thereza da Costa Barros, é natural da cidade de Pirai – RJ, nascida em 02 de janeiro de 1992. Iniciou a graduação em Engenharia Ambiental no Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA) em 2009, diplomando-se em 2014. Durante a graduação foi bolsista de Iniciação Científica na linha de pesquisa de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais, sob a orientação da professora Dr^a. Daniella Regina Mulinari, e na linha de pesquisa de bioindicadores de qualidade da água em sistemas lóticos, sob a orientação do professor Dr. Ronaldo Figueiró. Em março de 2015, ingressou no Mestrado no Curso de Pós-graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental (PGEAAmb) na UFRRJ sob orientação da professora Dr^a. Camila Ferreira de Pinho, onde desenvolveu o projeto de pesquisa sobre fitorremediação de solos com resíduo do herbicida diclosulam. Em fevereiro de 2017, obteve o título de Mestre em Ciências. Em março deste mesmo ano, ingressou no doutorado, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo na UFRRJ, na linha de pesquisa de Química e Poluição de Solos, sob a orientação do professor Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

RESUMO GERAL

SOUZA, Camila da Costa Barros de. **Alterações químicas, estruturais e na capacidade de adsorção de metais pesados da cama de frango durante a compostagem**. 2021, 162 f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

A presença de contaminantes na cama de frango (CF), como os metais pesados, torna a sua utilização na agricultura um grande desafio. Este trabalho teve por objetivo avaliar as alterações químicas que ocorrem na estrutura da matéria orgânica (MO) da CF durante a sua compostagem, e a evolução na estrutura das substâncias húmicas (SH) formadas durante esse processo, e, assim, determinar a relação entre as alterações estruturais da MO durante a compostagem com a biodisponibilidade dos metais pesados presentes na CF e sua transferência para as plantas, além da capacidade desse resíduo de adsorver os metais Pb e Cu. No capítulo 1, foi realizado um estudo preliminar sobre o papel da estrutura da MO da CF nas alterações da solubilidade dos metais pesados presentes nesse resíduo durante o estágio inicial da compostagem. Nos primeiros trinta dias de compostagem, o favorecimento de interações mais estáveis entre os metais pesados e a fração orgânica mais recalcitrante da CF reduziu a solubilidade desses elementos e, conseqüentemente, o potencial poluidor da CF. No capítulo 2, é apresentada uma caracterização das alterações na estrutura orgânica da CF e nas frações húmicas formadas durante o processo de compostagem mediante técnicas de elucidção estrutural. Verificou-se que durante a compostagem as estruturas alifáticas e carboxílicas são substituídas por compostos aromáticos nos AH, enquanto que a polaridade e a presença de grupamentos funcionais oxigenados aumentam nos AF. A evolução das estruturas húmicas na CF durante a compostagem favoreceu a preservação de estruturas nitrogenadas e a elevada presença de carboidratos nesse resíduo ao final do processo. O capítulo 3, apresenta a ação da MO da CF, e das suas transformações durante toda a compostagem, na biodisponibilidade dos metais pesados no ambiente. As formas químicas mais recalcitrantes dos metais pesados aumentaram durante a compostagem devido à afinidade desses elementos com as estruturas oxidadas das SH formadas durante o processo de compostagem. Entretanto, a associação do Pb com as estruturas de carbono alifáticos oxigenados das SH formadas durante a compostagem contribuiu para o aumento da sua fração hidrossolúvel. O capítulo 4 descreve os fenômenos de adsorção do Cu e Pb em compostos de CF com diferentes tempos de compostagem. O modelo linear mostrou-se mais adequado para descrever o processo de adsorção do Cu e do Pb, em todos os tempos de compostagem avaliados. A CF não compostada apresentou uma maior adsorção pelo Pb, enquanto que a CF compostada apresentou maior adsorção pelo Cu. Contudo, independente do tempo de compostagem, a adsorção do Cu e do Pb na CF ocorreu, predominantemente, de forma específica. No capítulo 5, é apresentado a transferência de metais pesados à planta de rúcula (*Eruca sativa*) quando a mesma é adubada com CF em diferentes estágios de compostagem. A aplicação da CF, independentemente do tempo de compostagem, reduziu os teores de Mn e aumentou os teores de Cu na planta. A maior afinidade do Pb por estruturas de elevada labilidade contribuiu para o seu incremento na rúcula. O aumento das frações hidrossolúvel e trocável do Zn no solo decorrente da aplicação de CF, também favoreceu o aumento dos teores de Zn na rúcula. Assim, o incremento de estruturas de elevada labilidade de carbonos alifáticos oxigenados nas SH com o tempo de compostagem, refletindo nas características finais do composto, pode estar favorecendo a adsorção não específica do Pb, aumentando a participação desse metal na fração hidrossolúvel e contribuindo para a absorção desse pela planta de rúcula.

Palavras-chave: Adubo orgânico. Avicultura. Substâncias húmicas. *Eruca sativa*.

GENERAL ABSTRACT

SOUZA, Camila da Costa Barros de. **Chemical, structural, and heavy metal adsorption changes in poultry litter during composting**. 2021, 162 p. Thesis (Doctor Degree in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ

The presence of contaminants in poultry litter (PL), such as heavy metals, makes its use in agriculture a major challenge. This work aimed to evaluate the chemical changes that occur in the structure of organic matter (OM) PL during its composting, and the evolution in the structure of humic substances (HS) formed during this process, and thus determine the relationship between the structural changes of organic matter during composting with the bioavailability of heavy metals present in PL and their transfer to plants, in addition to the ability of this residue to adsorb Pb and Cu metals. In chapter 1, a preliminary study was carried out on the role of the OM structure of PL in the changes in the solubility of heavy metals present in this residue during the initial stage of composting. In the first thirty days of composting, favoring more stable interactions between heavy metals and the most recalcitrant organic fraction of PL reduced the solubility of these elements and, consequently, the polluting potential of PL. In chapter 2, a characterization of the changes in the organic structure of PL and in the humic fractions formed during the composting process is presented through structural elucidation techniques. It was found that during composting the aliphatic and carboxylic structures are replaced by aromatic compounds in the HA, while the polarity and the presence of oxygenated functional groups increase in the FA. The evolution of humic structures in the PL during composting favored the preservation of nitrogenous structures and the high presence of carbohydrates in this residue at the end of the process. Chapter 3 presents the action of the OM of PL, and its transformations during the entire composting process, on the bioavailability of heavy metals in the environment. The most recalcitrant chemical forms of heavy metals increased during composting due to the affinity of these elements with the oxidized structures of SH formed during the composting process. However, the association of Pb with the oxygenated aliphatic carbon structures of the SH formed during composting contributed to the increase of its water-soluble fraction. Chapter 4 describes the adsorption phenomena of Cu and Pb in PL compounds with different composting times. The linear model proved to be more adequate to describe the process of adsorption of Cu and Pb, in all evaluated composting times. The non-composted PL showed a higher adsorption by Pb, while the composted PL showed a higher adsorption by Cu. However, regardless of the composting time, the adsorption of Cu and Pb in PL occurred predominantly in a specific way. In chapter 5, the transfer of heavy metals to the arugula plant (*Eruca sativa*) is presented when it is fertilized with PL in different stages of composting. The application of PL, regardless of the composting time, reduced the Mn contents and increased the Cu contents in the plant. The greater affinity of Pb for highly labile structures contributed to its increase in arugula. The increase in the water-soluble and exchangeable fractions of Zn in the soil resulting from the application of PL also favored the increase of Zn contents in the arugula. Thus, the increase in structures of high lability of oxygenated aliphatic carbons in the HS with the composting time, reflecting in the final characteristics of the compound, may be favoring the non-specific adsorption of Pb, increasing the participation of this metal in the water-soluble fraction and contributing to the absorption of this by the arugula plant.

Keywords: Organic fertilizer. Aviculture. Humic substances. *Eruca sativa*.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo genérico da evolução da temperatura de uma leira em compostagem. Fonte: Fernandes e Silva (2000).	7
Figura 2. Fluxograma com as subdivisões da matéria orgânica do solo, de acordo com Stevenson (1994).	10
Figura 3. Troca iônica entre a substância húmica e cátions metálicos bivalentes (A) e monovalentes (B). Fonte: Souza et al. (2021).	15
Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alface d'água (A, C) e do mesmo material após adsorção de Zn (B) e Cd (D). Fonte: Rodrigues et al. (2017).	17
Figura 5. Tipos de isothermas de Sorção. Fonte: Alleoni et al. (2009).	21
Figure 6. (A) FTIR spectra of uncomposted (black line) and composted poultry litter at 15 d (blue line) and 30 d (red line) of composting. (B) CP MAS ¹³ C NMR spectra of uncomposted (black line) and composted poultry litter at 15 d (blue line) and 30 d (red line) of composting. (C) Principal component analysis biplot, where points correspond to poultry litter samples at the composting times tested, and variable vectors correspond to poultry litter structures assessed by CP MAS ¹³ C NMR spectroscopy.	31
Figure 7. Spectroscopic characterization of the leachate collected at 30 d of composting. (A) ¹ H NMR spectrum, gray lines in the peak at 4.65 ppm indicate an H ₂ O signal. (B) HSQC 2D NMR, (1) aliphatic CH ₂ and CH ₃ , including signals from hydrocarbons and protein side-chains; (2) α protons in peptides; (3) CH in carbohydrates; (4) CH ₂ in carbohydrates and ethoxyl from lignin; and (5) anomeric carbon in carbohydrates.	33
Figure 8. Total Fe, Al, Cu, Zn, Mn, Ni, Cr, Pb of uncomposted and 15- and 30-d-composted poultry litter. Means followed by different letters significantly differ by Tukey's test (P<0.05). *Means do not differ by Tukey's test (P<0.05).	34
Figure 9. Distribution of elements contents of the water-soluble (F1), acid-soluble (F2), hydroxylamine chloride-soluble (F3), organic matter (F4) and residual (F5) fractions of uncomposted (0), 15- and 30-d-composted poultry litter.	35
Figure 10. Principal component analysis biplot, where points correspond to poultry litter samples at the tested composting times and variable vectors correspond to (A) carbon structures and water-soluble fractions of elements present in the poultry litter; (B) carbon structures and F4 fractions of the elements.	36
Figura 11. Composição de carbono (A), nitrogênio (B), oxigênio (C) e relação C/N (D) do composto de cama de frango e das SH extraídas do mesmo.	46
Figura 12. Diagrama de van Krevelen (A) do composto de cama de frango, (B) das substâncias húmicas e (C) das SH extraídas com água do composto de cama de frango.	47
Figura 13. Grau de oxidação (A), volume específico aparente (B) e densidade (C) da cama de frango compostada por 120 dias.	48
Figura 14. Grau de oxidação (A), volume específico aparente (B) e densidade das SH e SHEA obtidas da cama de frango compostada por 120 dias.	48
Figura 15. Gráfico de regressão da quantidade (g.kg ⁻¹) de (A) AF e AH, (B) de AFEA e AHEA formados durante a compostagem da cama de frango e (C) do grau de humificação do composto de cama de frango durante 120 dias de compostagem.	50
Figura 16. Espectro FTIR da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 7, 14, 21, 30, 60, 90 e 120 dias (de cima para baixo).	51

Figura 17. Espectro ^{13}C -RMN da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 7, 21, 30, 60, 90 e 120 dias (de cima para baixo).....	52
Figura 18. Quantidade relativa (%) de tipos de carbonos nas estruturas da cama de frango não compostada e em diferentes tempos de compostagem.	53
Figura 19. Índice de hidrofobicidade (HB/HI) (A), aromaticidade (B), alifaticidade (C) e índice de polaridade (IP) (D) do composto de cama de frango durante 120 dias de compostagem.	53
Figura 20. Scores (A) e carregamentos (B) da análise de componentes principais (PCA) realizada com espectros ^{13}C NMR CP/MAS da cama de frango não compostada (C0) e compostada por 7 (7), 21 (21), 30 (30), 60 (60), 90 (90) e 120 (120) dias de compostagem.	54
Figura 21. Espectro FTIR do (A) AF, (B) AFEA, (C) AH, (D) AHEA e da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 30 (verde), 60 (azul), 90 (vermelho) e 120 (laranja) dias.....	55
Figura 22. Espectro de ^{13}C -RMN CP MAS do (A) AF, (B) AFEA, (C) AH, (D) AHEA e da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 30 (verde), 60 (azul), 90 (vermelho) e 120 (laranja) dias.....	57
Figura 23. Quantidade relativa (%) de tipos de carbonos nas estruturas do AF, AFEA, AH e AHEA extraídos da cama de frango a diferentes tempos de compostagem.	58
Figura 24. Índice de hidrofobicidade (HB/HI) (A), aromaticidade (B), alifaticidade (C) e índice de polaridade (IP) (D) das SH e das SHEA de cama de frango durante 120 dias de compostagem.	59
Figura 25. Análise de componentes principais, onde os pontos correspondem as SH (A) e SHEA (B) obtidas das amostras de cama de frango nos diferentes tempos de compostagem avaliados e os vetores correspondem às estruturas dos AH e AF extraídos da cama de frango, determinado por espectroscopia de CP MAS ^{13}C NMR.	60
Figura 26. Curva de Resolução Multivariada (CRM) obtida a partir dos espectros de AH e AHEA.	62
Figura 27. Caracterização do lixiviado por ^1H RMN e ^1H - ^{13}C HSQC. Lixiviado gerados nos primeiros 30 dias (A), entre 30 e 60 dias (B) e a partir de 60 dias (C) de compostagem. Quantidade relativa de hidrogênio no lixiviado durante a compostagem (D). Espectros de ^1H - ^{13}C HSQC (E).....	63
Figura 28. Influência do tempo de compostagem (120 dias) nos teores totais dos metais pesados Zn, Al, Pb, Cu, Mn, Fe, Cr e Cd na cama de frango.....	72
Figura 29. Influência do tempo de compostagem (120 dias) na especiação química dos metais Pb, Al, Zn, Cr, Mn, Fe e Cu na cama de frango.	74
Figura 30. Análise de componentes principais, onde os pontos correspondem as amostras de cama de frango nos diferentes tempos de compostagem avaliados e os vetores correspondem às estruturas dos AH e AF extraídos da cama de frango, determinado por espectroscopia de CP MAS ^{13}C NMR, e a quantificação dos metais Cr, Mn, Pb, Cu, Zn, Al e Fe nas frações hidrossolúvel (A e B) e nas frações orgânicas recalcitrantes (F4+F5) (C e D) (porcentagem).....	76
Figura 31. Valores experimentais observados e modelos de isotermas de Langmuir-Freundlich e Linear para a adsorção de Cu e Pb por cama de frango não compostadas (A,F),	

compostada por 30 dias (B,G), compostada por 60 dias (C,H), compostada por 90 dias (D, I) e compostada por 120 dias (E, J).	93
Figura 32. MEV Cu cama de frango não tratada com 0 (A), 90 (C), e 120 (E) dias de compostagem e tratada com 360 mg L ⁻¹ de solução de Cu com 0 (B), 90 (D) e 120 (F) dias de compostagem.	95
Figura 33. MEV Pb cama de frango não tratada com 0 (A), 90 (C), e 120 (E) dias de compostagem e tratada com 360 mg L ⁻¹ de solução de Pb com 0 (B), 90 (D) e 120 (F) dias de compostagem.	96
Figura 34. Média de Cu e Pb adsorvido de forma específica e não específica.	97
Figura 35. Biplot da análise de componentes principais, em que os pontos correspondem aos as amostras de cama de frango nos diferentes tempos de compostagem avaliados, e os vetores variáveis correspondem aos coeficientes de adsorção, a adsorção específica para Cu e Pb e as estruturas da cama de frango avaliadas por espectroscopia CP MAS ¹³ C. Onde: Q ₀ -Cu = capacidade máxima de adsorção do Cu (Modelo Langmuir-Freundlich); K _d -Cu = Coeficiente de determinação do Cu (Modelo Linear); K _d -Pb = Coeficiente de determinação do Pb (Modelo Linear); Cu-esp e Pb-esp = Adsorção específica do Cu e Pb.	99
Figura 36. Fator de bioacumulação de metais na parte aérea (BCF-PA) (A, B, C, D, E, F) e na raiz (BCF – Raiz) (G, H, I, J, K, L) da planta de rúcula. Médias seguidas de mesma letra para um mesmo metal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.	113
Figura 37. Fator de transferência de metais na planta de rúcula. Médias seguidas de mesma letra para um mesmo metal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.	113
Figura 38. Quociente de risco de metais pesados na planta de rúcula. Médias seguidas de mesma letra para um mesmo metal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.	117
Figura 39. Fluorescência transiente da clorofila <i>a</i> de folhas adaptadas ao escuro de <i>E. sativa</i> cultivadas em solo tratado com cama de frango não compostada e compostada por 30 e 60 dias.	118
Figura 40. Proposta de mecanismo de alteração da solubilidade do Cu e do Pb durante o processo de compostagem.	123
Figura 41. Composteira utilizada para compostagem da cama de frango.	156
Figura 42. Temperaturas do ambiente e da leira observadas durante a compostagem da cama de frango.	157
Figura 43. pH do composto observados durante a compostagem da cama de frango.	158
Figura 44. CE do composto observados durante a compostagem da cama de frango.	158
Figura 45. Densidade do composto observados durante a compostagem da cama de frango.	159
Figura 46. Emissão de CO ₂ observada durante a compostagem da cama de frango.	159
Figura 47. Emissão de NH ₃ observada durante a compostagem da cama de frango.	160
Figure 48. Changes in temperature of the composting windrow.	160

Figure 49. (A) Changes in aromatic and aliphatic properties of poultry litter over 30 days of composting. (B) Hydrophobicity index (HI) and polarity index (PI) of uncomposted and 15- and 30-day-composted poultry litter.	161
Figure 50. C-CO ₂ emission during 30 d of the poultry litter composting. Average of three replicates +/- standard error.	161

ÍNDICE DE TABELAS

Table 1. Selected chemical and physical properties of uncomposted and 15- and 30-d-composted poultry litter.	30
Table 2. Relative quantities (%) of carbon types in poultry litter structures at different composting times.	32
Tabela 3. Taxa de recuperação dos metais pesados e nutrientes em amostra certificada NIST - 2782 industrial reference sludge (Industrial Sludge), obtida pelo método USEPA 3050.	70
Tabela 4. Extratores e condições de extração utilizada no fracionamento químico.	71
Tabela 5. Concentração de metais pesados no lixiviado produzido durante os 120 dias de compostagem da cama de frango.	73
Tabela 6. Comparação dos modelos de adsorção de Cu.	90
Tabela 7. Comparação dos modelos de adsorção de Pb.	92
Tabela 8. Parâmetros de isotermas de Cu e Pb gerados pelo IsoFit.	94
Tabela 9. Análise química do solo utilizado no experimento com planta de rúcula.	106
Tabela 10. Taxa de recuperação dos metais pesados e nutrientes em amostra certificada SRM 2709a - San Joaquin Soil, obtida pelo método USEPA 3050B.	107
Tabela 11. Taxa de recuperação dos metais pesados e nutrientes em amostra certificada 1573a - Tomato Leaves, obtida pelo método USEPA 3050.	108
Tabela 12. Principais parâmetros do Teste JIP (Adaptada de: STRASSER et al., 2004 e YUSUF et al., 2010).	108
Tabela 13. Concentração de metais na parte aérea (P.A.) e na raiz (RAIZ) das plantas de rúcula.	111
Tabela 14. Teor-pseudototal, hidrossolúvel e extraído com ácido acético do solo cultivado com rúcula adubada com cama de frango não compostada e compostadas por 30 e 60 dias.	112
Tabela 15. Valores de média, máximo e mínimo dos teores de Pb e Cu na massa fresca da parte aérea da rúcula, e os limites máximos desse permitidos pela legislação brasileira e pela União Europeia.	116
Table 16. Characteristics of raw material.	161
Table 17. Recovery of heavy metals in NIST - 2782 industrial reference sludge (Industrial Sludge), obtained by the EPA 3050b method.	162
Table 18. Concentrations of metals and nutrients in leachate from poultry litter composting.	162

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 A Avicultura e a Geração do Resíduo Cama de frango	3
2.2 Compostagem.....	5
2.3 Substâncias Húmicas.....	9
2.4 Alterações Promovidas pela Compostagem na Matéria Orgânica.....	12
2.5 Interação entre as Substâncias Húmicas e os Metais Pesados	13
2.6 Respostas das Plantas à Contaminação por Metais Pesados.....	18
2.7 Bioissorção	20
3. CHAPTER I RELATION BETWEEN CHANGES IN ORGANIC MATTER STRUCTURE OF POULTRY LITTER AND HEAVY METALS SOLUBILITY DURING COMPOSTING	23
3.1 ABSTRACT.....	25
3.2 RESUMO.....	26
3.3 INTRODUCTION	27
3.4 MATERIAL AND METHODS	28
3.4.1 Composting process	28
3.4.2 Chemical and spectroscopic characterization of the poultry litter compost	28
3.4.3 Total heavy metal contents.....	29
3.4.4 Sequential extraction.....	29
3.4.5 Leachate analysis	29
3.4.6 Data analysis	29
3.5 RESULTS AND DISCUSSION	30
3.5.1 Changes in elemental composition and pH.....	30
3.5.2 Spectroscopic characterization of poultry litter compost and its leachate	31
3.5.3 Total heavy metal contents of the compost.....	34
3.5.4 Heavy metal solubility in poultry litter composting	35
3.6 CONCLUSIONS	38
4. CAPÍTULO II ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS DA CAMA DE FRANGO DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM: CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO COMPOSTO DE CAMA DE FRANGO, DAS SUAS FRAÇÕES HÚMICAS E DAS SUAS FRAÇÕES HÚMICAS HIDROSSOLÚVEIS	39
4.1 RESUMO.....	40
4.2 ABSTRACT.....	41
4.3 INTRODUÇÃO	42
4.4 MATERIAL E MÉTODOS	43
4.4.1 Obtenção do composto de cama de frango	43

4.4.2	Determinação do C-orgânico das substâncias húmicas formadas durante a compostagem.....	43
4.4.3	Caracterização químico-física e espectroscópica do composto da cama de frango e dos seus materiais humificados	43
4.4.4	Análise do lixiviado	45
4.4.5	Análise de dados e quimiometria	45
4.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.5.1	Caracterização quantitativa	46
4.5.2	Caracterização estrutural.....	50
4.5.3	Caracterização espectroscópica do lixiviado por ressonância magnética nuclear de prótons (1H RMN) e coerência quântica única heteronuclear 2D (1H-13C HSQC).....	62
4.6	CONCLUSÕES	65
5.	CAPÍTULO III ALTERAÇÕES NA SOLUBILIDADE DE METAIS PESADOS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM DE CAMA DE FRANGO: RELAÇÃO COM AS ESTRUTURAS DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	66
5.1	RESUMO.....	67
5.2	ABSTRACT.....	68
5.3	INTRODUÇÃO	69
5.4	MATERIAL E MÉTODOS	70
5.4.1	Composto de cama de frango	70
5.4.2	Teores totais de metais pesados no composto e no lixiviado.....	70
5.4.3	Extração sequencial.....	71
5.4.4	Análise de dados	71
5.5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
5.5.1	Teores totais de metais pesados na cama de frango em diferentes tempos de compostagem.....	72
5.5.2	Relação entre a especiação química dos metais pesados na cama de frango e as SH formadas em diferentes tempos de compostagem.....	74
5.6	CONCLUSÕES	78
6.	CAPÍTULO IV RELAÇÃO ENTRE ADSORÇÃO DE CHUMBO E COBRE E AS ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM DA CAMA DE FRANGO	79
6.1	RESUMO.....	80
6.2	ABSTRACT.....	81
6.3	INTRODUÇÃO	82
6.4	MATERIAL E MÉTODOS	83
6.4.1	Obtenção do composto de cama de frango	83
6.4.2	Caracterização das alterações estruturais da cama de frango durante a compostagem	83
6.4.3	Método Batch de construção de isotermas.....	84

6.4.4 Isotermas de adsorção e seleção de modelos	84
6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
6.5.1 Seleção de modelos e caracterização da superfície de adsorção.....	90
6.5.2 Parâmetros das isotermas de adsorção dos metais	93
6.5.3 Caracterização da superfície de adsorção mediante MEV	94
6.5.4 Natureza das ligações estabelecidas entre os metais e a cama de frango compostada por até 120 dias	97
6.6 CONCLUSÕES	100
7. CAPÍTULO V ALTERAÇÕES NA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM DE CAMA DE FRANGO.....	101
7.1 RESUMO.....	102
7.2 ABSTRACT.....	103
7.3 INTRODUÇÃO	104
7.4 MATERIAL E MÉTODOS	106
7.4.1 Composto de cama de frango	106
7.4.2 Ensaio de transferência de metais pesados à planta	106
7.4.3 Análise de dados	109
7.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	111
7.5.1 Biodisponibilidade e transferência de metais pesados à planta	111
7.5.2 Potencial risco à saúde de metais pesados em rúcula adubada com cama de frango	115
7.5.3 Resposta fisiológica da <i>Eruca sativa</i> cultivada em solo tratado com cama de frango fresca e compostada	117
7.6 CONCLUSÕES	120
8. CONCLUSÕES GERAIS	121
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS	122
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124
11. ANEXOS.....	156

1. INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento populacional e a sua concentração em grandes centros urbanos resulta em um expressivo aumento da demanda mundial por proteína animal de baixo custo, levando a uma expansão dos sistemas de produção animal confinados, também denominados de Operações Concentradas de Alimentação Animal (CAFO) (CRIPPEN et al., 2016). A avicultura representa uma alternativa eficiente e de baixo custo de produção de proteína animal para a alimentação humana (OVIEDO-RONDÓN, 2008). Os sistemas de produção de aves confinadas são, em sua maioria, realizados em galpões fechados, com piso coberto com material macio e de elevada capacidade de absorção, denominado de cama. Assim, cama de aviário, também conhecida como cama de frango ou esterco de aviário, representa um dos principais resíduos gerados pela avicultura.

O Brasil é hoje o maior exportador mundial de frangos de corte e o terceiro maior produtor mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos e para a China (EMBRAPA, 2021). Considerando a produção brasileira de frango para corte no ano de 2019 e a produção média de cama gerada por frango abatido, estima-se que foram geradas cerca de 11,6 milhões de toneladas de cama de frango no Brasil no ano de 2019. A grandeza desse valor é superior a produção brasileira de arroz, um alimento amplamente consumido pela população brasileira, cuja a produção em 2019 foi de 10,3 milhões de toneladas (IBGE, 2020).

A cama de frango possui um dos maiores teores de N, P e Ca dentre os resíduos agropecuários (FONTENOT et al., 1983; MIKKELSEN e GILLIAM, 1995). Devido à essa característica, atualmente, o principal destino dado para esse resíduo agropecuário é a sua utilização como fertilizante orgânico e/ou fabricação de fertilizantes organo-minerais (DALÓLIO et al., 2017). Durante anos, os resíduos agropecuários produzidos em uma propriedade eram destinados para as áreas de cultivo da própria propriedade. Contudo, atualmente, o modelo de produção agropecuária mediante o confinamento dos animais tem se especializado, exclusivamente, na produção animal. Esse modelo resulta numa menor disponibilidade de terra para o produtor dispor os resíduos animais produzidos (MAHESHWARI, 2013). Nesse cenário, após a remoção da cama de frango das granjas, esse resíduo é prontamente vendido para os produtores agrícolas mais próximos, podendo ficar empilhado e armazenado descoberto por um período, sem haver um tratamento prévio de compostagem, e posteriormente aplicado como adubo orgânicos nas áreas de produção (PARENTE et al., 2019b; 2020).

A aplicação de elevada quantidade da cama de frango não tratada no solo apresenta um elevado potencial de contaminação do solo e de mananciais. Os elevados teores de N e P da cama de frango podem levar à contaminação das águas subterrâneas e superficiais, aumentando os riscos de eutrofização. Os metais pesados presentes na sua composição podem acumular-se nas camadas superficiais do solo, tornar-se biodisponíveis e comprometer a qualidade dos alimentos produzidos em solos tratados com esse resíduo, como também contaminar mananciais (SIMS e WOLF, 1994; KPOMBLEKOU-A e MORTLEY, 2016). Assim, faz-se necessário propor formas de tratamento desse resíduo que possam ser adotadas para diminuir os riscos de contaminação dos agroecossistemas e se obter um fertilizante orgânico com propriedades melhoradas.

Entre estas medidas, o tratamento de compostagem da cama de frango tem merecido crescente destaque, pois se atribui a este tratamento a possibilidade de reduzir ou até mesmo eliminar patógenos e resíduos de inseticidas, antibióticos e outros medicamentos, além de produzir um fertilizante orgânico estabilizado, de liberação lenta de nutrientes, agregando valor ao produto (HSU e LO, 2001; INÁCIO e MILLER, 2009). As alterações nas propriedades

químicas dos resíduos orgânicos que ocorrem durante a compostagem influenciam na especiação dos metais pesados (HE et al., 2009b) e apresentam, como consequência, diferentes impactos ao meio ambiente, pois a mobilidade, biodisponibilidade e fitotoxicidade dos metais pesados estão relacionadas com as suas formas químicas específicas (FLYHAMMAR, 1998; JACKSON et al., 2003). Ademais, as substâncias húmicas (SH) formadas durante o processo de compostagem regulam a retenção e a mobilidade dos metais pesados e nutrientes presentes na cama de frango. As SH apresentam na sua composição estruturas ricas em grupamentos funcionais, tais como: carboxilas (-COOH); hidroxilas fenólicas (Aryl-OH); carbonilas (-C=O); Amino (-NH), e sulfidrilas (-SH) capazes de doar elétrons para a formação de complexos estáveis com metais de transição e/ou criar sítios de interação eletrostáticas para espécies metálicas (SHOBAA e CHUDNENKO, 2014).

Nesse cenário, torna-se necessário um estudo mais aprofundado da evolução estrutural da matéria orgânica proveniente da cama de frango durante o processo de compostagem, e a sua relação com a biodisponibilidade de metais pesados. Assim, o presente trabalho tem como objetivo elucidar as transformações químicas que ocorrem na estrutura da matéria orgânica da cama de frango durante a compostagem, e determinar de que forma a mudança estrutural da matéria orgânica durante a compostagem altera a biodisponibilidade de metais pesados no meio ambiente e a capacidade de adsorção dos metais Pb e Cu.

Para que esses objetivos fossem alcançados, foram realizados diversos experimentos e avaliações que estão descritos em cinco capítulos, que abordam: (I) Relação entre mudanças na estrutura da matéria orgânica da cama de frango e solubilidade de metais pesados durante o estágio inicial da compostagem; (II) Caracterização das alterações estruturais da cama de frango durante todo o processo de compostagem mediante caracterização espectroscópica do composto de cama de frango, das suas frações húmicas e das suas frações húmicas hidrossolúveis; (III) Relação entre as alterações estruturais da cama de frango durante todo o processo de compostagem e a solubilidade de metais pesados; (IV) Relação entre as alterações estruturais da cama de frango durante o processo de compostagem e a capacidade de adsorção de Pb e Cu; (V) Avaliação da transferência de metais pesados à planta de rúcula (*Eruca sativa*) quando a mesma é adubada com a cama de frango em diferentes estágios de compostagem.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A Avicultura e a Geração do Resíduo Cama de Frango

A cama de aviário, também conhecida como cama de frango ou esterco de aviário, é definida como o produto da mistura de excrementos e penas de aves, com fragmentos do material da cama, acrescidos da ração desperdiçada dos comedouros, aves mortas, produtos veterinários e produtos utilizados para o tratamento da cama durante a sua utilização, como inseticidas, cal (CaO) e sulfato de alumínio (KELLEHER et al., 2002; HAHN, 2004). Diante da concentração de nutrientes em resíduos orgânicos provenientes da criação de animais, como a cama de frango, a sua utilização como adubos constitui uma prática comum na agricultura (MARTÍN-MATA et al., 2016; FURTADO E SILVA et al., 2017). O uso da cama de frango na alimentação de bovinos foi uma prática muito difundida no país, até a sua proibição em 2001 pela Instrução Normativa nº 15 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, como uma das medidas preventivas para evitar os riscos potenciais da Encefalopatia Espongiforme Bovina (síndrome da vaca louca) (MAPA, 2001). Contudo, diante dos elevados teores de nutrientes (macro e micro) presentes na cama de frango (principalmente N, P e Ca) em comparação aos outros resíduos agropecuários, esse resíduo vem sendo utilizado, largamente, como fertilizante orgânico e/ou na fabricação de fertilizantes organo-minerais (EMBRAPA, 2013; SÁ et al., 2017; DALÓLIO et al., 2017; FRAZÃO et al., 2019). A utilização da cama de frango como adubo orgânico é conveniente por ser, ao mesmo tempo, uma forma mais racional e econômica para o descarte deste resíduo, como também uma forma eficiente de adubação das culturas, por ser rica em nutrientes e melhorar as características físicas, químicas e biológicas do solo (McGRATH et al., 2009; GUO e SONG, 2010; KPOMBLEKOU-A e MORTLEY, 2016; DALÓLIO et al., 2017; HE et al., 2019; BERTAGNOLI et al., 2020). Experimentos reportam os efeitos do uso da cama de frango e demonstram algumas vantagens como: aumento no teor de nutrientes e no teor matéria orgânica do solo (ADELI et al., 2008; SINGH et al., 2010); maior capacidade de retenção e infiltração de água do solo (KINGERY et al., 1994), aumento do pH do solo (ZHANG, 1998) e aumento da CTC do solo (HE et al., 2019).

Entretanto, o aumento da geração do resíduo de cama de frango, decorrente do rápido crescimento da avicultura, vem provocando impactos ambientais, pois sua taxa de geração é muito maior que sua taxa de assimilação e degradação, resultando em uma aplicação massiva e desordenada desse resíduo em áreas de produção agrícola (STRAUS e MENEZES, 1993). De acordo com a estatística realizada pela Embrapa Suínos e Aves para o ano de 2019, o Brasil foi o terceiro maior produtor mundial de frango para corte (13,245 milhões de toneladas), perdendo apenas para os Estados Unidos e China. Nesse mesmo ano, o Brasil liderou a exportação mundial, tendo exportado cerca de 4,2 milhões de toneladas (EMBRAPA, 2021). Considerando-se que a produção média de cama seja de 2,19 kg por frango de corte, e que o peso médio de um frango para corte quando é abatido é de 2,5 kg, então, no ano de 2019 foram geradas, aproximadamente, 11,6 milhões de toneladas de cama de frango. Logo, diante do volume gerado desse resíduo, que cresce à medida que a produção nacional de frangos aumenta, é notória a necessidade iminente de se pensar nas possibilidades de manejo e de destino deste resíduo a fim de minimizar os impactos por ele causados por sua aplicação no solo (SANTOS e LUCAS JR., 2003).

Do ponto de vista da sustentabilidade da produção agrícola e manutenção de um meio ambiente saudável, existem grandes restrições ao uso da cama de frango *in natura* na adubação pois, quando não recebe um tratamento prévio adequado, este resíduo representa um potencial poluidor de solo, do ar e das águas subsuperficiais. Quando a cama de frango não tratada é aplicada diretamente na agricultura, danos ambientais podem ser observados (DALÓLIO et al., 2017). O uso excessivo de antibióticos na avicultura mundial, tanto para fim terapêutico, quanto

para profilaxia e como promotor de crescimento, fazem da cama de frango uma fonte importante de contaminação por antibióticos veterinários (HO et al., 2012; PARENTE et al., 2019b). A fluoroquinolona é um antibiótico de uso veterinário de amplo espectro de atividade antimicrobiana que é extensamente difundido na avicultura, sendo a ciprofloxacina o principal metabolito ou produto de degradação desse antibiótico, que é um antibiótico comumente prescrito na medicina humana (VAN DOORSLAER et al., 2014; GOUVÊA et al., 2015, MORALES-GUTIÉRREZ et al., 2015).

Assim, a cama de frango representa uma das principais fontes de fluoroquinolona em solos brasileiros (LEAL et al., 2012; ABPA, 2018; PARENTE et al., 2019b), representando um risco ambiental e à saúde humana, uma vez que a adubação orgânica com a cama de frango contaminada pode transferir essas moléculas de antibióticos para o solo e para os alimentos produzidos e, como consequência, exercer uma pressão seletiva resultando na emergência de bactérias resistentes à antibióticos e aumentando o risco de exposição humana à infecções (SINGER e WILLIAMS-NGUYEN, 2014; PARENTE et al., 2019b). Parente et al. (2019b) identificaram a ocorrência de fluoroquinolona no solo de áreas de produção intensiva de hortaliças na cidade de São José do Vale do Rio Preto, região serrana do Estado do Rio de Janeiro, devido à aplicação de cama de frango como adubo orgânico. Além disso, esses autores identificaram genes *qnrS* de resistência em bactérias presentes nesses solos adubados com a cama de frango. Oliveira et al. (2019), analisando solos de áreas de produção de hortaliças também da região serrana do estado do Rio de Janeiro, identificaram a presença do gene de resistência ao antibiótico colistina (*mcr-1*). A colistina, além de ser um antibiótico considerado um recurso importante para o tratamento humano de infecções causadas por bactérias multirresistentes, também é utilizado na avicultura para tratar e prevenir infecções e como promotor de crescimento (FERNANDES et al., 2016). Assim, a ocorrência desse gene no solo de produção vegetal está associada à aplicação de cama de frango como adubo orgânico, evidenciando o risco ambiental e à saúde humana decorrente da aplicação de cama de frango na adubação orgânica sem um tratamento prévio.

Além dos riscos associados à presença de antibióticos na cama de frango, os elevados teores de N e P da cama de frango podem levar a contaminação da água subterrânea por nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$) e a eutrofização de rios (SIMS e WOLF, 1994). Ademais, os metais pesados presentes na sua composição podem acumular-se nas camadas superficiais do solo, podem contaminar mananciais e tornar-se biodisponíveis e fitotóxicos (KPOMBLEKOU-A e MORTLEY, 2016). Os metais pesados presentes na cama de frango possuem diversas origens, sendo as rações das aves uma das principais fontes desses contaminantes (WANG et al., 2013a). Essas rações representam uma rica fonte de macronutrientes, micronutrientes contudo, também apresentam metais pesados na sua composição (SOUZA et al., 2019). Os metais Cu, Zn, Fe e Mn são adicionados, deliberadamente, na ração animal com a função de promover uma melhor taxa de crescimento animal, além de possuir propriedades probióticas. Entretanto, esses metais apresentam uma baixa assimilação pelos animais, sendo que a maior parte do total consumido é eliminado pelos excrementos (MATTIAS, 2006; SAGER, 2007; MORAL et al., 2008; LU et al., 2015; YANG et al., 2017). Juntamente, com os nutrientes adicionados na ração com a finalidade de otimizar a produção avícola, outros elementos não essenciais podem ser adicionados de forma involuntária na ração, através de impurezas presentes nos ingredientes utilizados no seu preparo e através de medicamentos adicionados na mesma, ou até mesmo, originam-se da abrasão de gaiolas e de contaminação da cama por poluição ambiental, como o Ni, Pb, Cr, Co e Cd (McBRIDE e SPIERS, 2001; FIRDEVIS, 2005; SAGER, 2007).

O município de São José do Vale do Rio Preto (SJVRP), situado na Região Serrana do estado do Rio de Janeiro (RJ), é o principal pólo produtor de frangos do Estado, além de abrigar áreas agrícolas com grande relevância para o fornecimento de hortaliças para a Região Metropolitana do RJ (PARENTE et al., 2020; 2019b). De acordo com o Instituto Brasileiro de

Geografia e Estatística (IBGE, 2017), encontram-se em atividade 116 granjas no município, com uma produção anual estimada de 3,4 milhões de frangos no ano de 2018. Considerando as projeções do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento haverá um aumento de 29% no consumo de carne de frango até o ano de 2028 (MAPA, 2018), espera-se também um crescimento do setor avícola em SJVRP (PARENTE, 2019). A cama de frango gerada nesses sistemas confinados de produção animal é frequentemente, armazenada em pilhas a céu aberto (descobertas) ficando sujeita à lixiviação, sendo posteriormente vendidas, sem tratamento, para serem aplicadas como adubo orgânico por produtores de hortaliças (CRIPPEN et al., 2016). De acordo com Parente (2019), a cama de frango gerada em SJVRP é o principal adubo orgânico utilizado na produção agrícola da Região Serrana, principalmente, nos municípios de Nova Friburgo, Petrópolis, Teresópolis, entre outros.

Devido a presença de contaminantes na cama de frango, como os metais pesados, o uso deste material como um fertilizante orgânico na agricultura apresenta grandes desafios (KPOMBLEKOU-A e MORTLEY, 2016). A falta de um manejo adequado da cama de frango para sua posterior utilização como adubo pode levar a contaminação do solo por metais pesados, aumentar a biodisponibilidade desses metais e até, podendo levar à contaminação dos alimentos produzidos. Franco et al. (2020) demonstrou que em áreas de produção intensiva de hortaliças na cidade de Petrópolis, localizada na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, o manejo do solo adotado, com a aplicação intensiva de adubação orgânica, influenciou a biodisponibilidade de metais pesados no solo. Gonçalves (2019) identificou, nessa mesma área de estudo, que os adubos orgânicos estão entre as principais fontes de incorporação de metais no solo, sendo a cama de frango o adubo que apresentou maior contribuição no aporte. Devido a esse manejo, Gonçalves (2019) demonstrou que as plantas de couve manteiga (*Brassica oleracea* var. *acephala*) cultivadas nessa região apresentaram elevada contaminação por Pb e Cd, sendo 91,7% das plantas com teores de Pb 9,2 vezes acima do limite permitido pela Anvisa e 97,2% das plantas com teores de Cd até 3,8 vezes acima do limite. Sousa et al. (2020), também estudando áreas de produção intensiva de hortaliças na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, identificou que a aplicação massiva de adubos orgânicos, sendo o principal deles a cama de frango, favoreceu a absorção e translocação do Pb para as folhas e frutos do tomate (*Solanum lycopersicum*), contribuindo para que 80% das amostras de frutos frescos apresentassem contaminação por Pb. Portanto, faz-se necessário desenvolver e propor medidas que possam ser adotadas ou intensificadas para diminuir os riscos de contaminação dos agroecossistemas. Entre estas medidas, o tratamento através da compostagem da cama de frango tem merecido crescente destaque, pois as variações nas propriedades do material durante a compostagem influenciam na especiação dos metais pesados (HE et al., 2009a), alterando a sua mobilidade, biodisponibilidade, fitotoxicidade e seu impacto no meio ambiente (FLYHAMMAR, 1998; JACKSON et al., 2003). Ademais, as alterações físico-químicas da cama de frango através da compostagem resultam em um produto final estabilizado, de liberação lenta de nutrientes, e com maior valor agregado (HSU e LO, 2001; INÁCIO e MILLER, 2009)

2.2 Compostagem

Existem, atualmente, diversas definições para o termo compostagem. Todas elas apresentam em comum a ênfase em um processo aeróbico controlado, termofílico, mediado por microrganismos e que resulta em uma matéria orgânica estabilizada (SHARMA et al., 1997; ZAPATA, 2009; FÜLEKY; BENEDEK, 2010; JURADO et al., 2015). Zucconi e De Bertoldi (1987) acrescentam que na compostagem a matéria orgânica é mineralizada e, parcialmente, humificada, levando a um produto final estabilizado, livre de fitotoxicidade e de patógenos e com propriedades semelhantes ao húmus do solo (EPSTEIN, 1997). A compostagem

diferencia-se da decomposição da matéria orgânica que ocorre na natureza por ser um processo com predominância de ação de microrganismos termófilos, e assim elimina os fatores adversos ao meio ambiente durante a mineralização, causados pela degradação não controlada da biomassa, e aumenta o valor nutricional do composto em relação ao material de partida (PEREIRA NETO, 1996; INÁCIO e MILLER, 2009). Assim, o material formado é, suficientemente, estável para o armazenamento e aplicação agrícola.

Salienta-se que, para que um composto possa ser empregado de forma segura no solo, ele deve possuir uma elevada estabilidade e maturidade, o que implica em um conteúdo de matéria orgânica estável e ausência de compostos fitotóxicos e agentes patógenos (BERNAL et al., 2009). Os termos “estabilidade” e “maturidade” muitas vezes são usados indistintamente, apesar de representam propriedades diferentes do composto. A estabilidade está relacionada com a atividade microbiológica no composto (BERNAL et al., 2009; INÁCIO e MILLER, 2009). Enquanto que a maturidade está associada ao potencial de crescimento vegetal ou fitotoxicidade do composto, e indica o quão completa está a compostagem (IANNOTTI et al., 1993; CCQC, 2001).

Pelo fato da compostagem ser um processo biológico, a sua eficiência depende da ação e da interação dos microrganismos que interferem e são afetados pelos fatores físicos e bioquímicos envolvidos durante o processo. A eficiência do processo de compostagem está, diretamente, relacionada aos fatores que proporcionam condições ótimas para que os microrganismos aeróbios possam se multiplicar e atuar na transformação da matéria orgânica, como: a temperatura; umidade; aeração; pH; relação carbono/nitrogênio (C/N) e granulometria do material (VALENTE et al., 2009). A forma como esses fatores afetam o processo de compostagem serão, sucintamente, explicados abaixo:

a) Temperatura

A temperatura do composto está, intimamente, relacionada com a atividade metabólica dos microrganismos e é considerada um dos melhores indicadores de eficiência do processo de compostagem devido à praticidade do seu monitoramento (VALENTE et al., 2009). A atividade microbiana que transforma a biomassa durante a compostagem gera grande quantidade de calor, esse calor quando é retido nas leiras em maior escala do que o que é perdido leva à ao aumento de temperatura do composto (INÁCIO e MILLER, 2009). Assim, as alterações na temperatura do composto observadas durante a compostagem estão relacionadas ao metabolismo exotérmico dos microrganismos que colonizam o composto e que são responsáveis pela maior parte das modificações físico-químicas na biomassa, determinando a fase em que se encontra a compostagem e indicando a qualidade do composto (BERNAL et al., 2009). Logo, o aumento da temperatura que ocorre durante a compostagem é considerada, concomitantemente, consequência da atividade microbiana e determinante para a seleção dos microrganismos na sucessão microbiana que acontece nesse processo, uma vez que a temperatura constitui um forte fator seletivo sobre os microrganismos e influi nas outras propriedades como fluxo de ar e perda de umidade (INÁCIO e MILLER, 2009).

O processo de compostagem pode ser dividido em diferentes fases de acordo com a temperatura do composto. Chen et al. (2015) propõem a divisão da evolução da temperatura durante a compostagem em quatro fases denominadas de: fase mesofílica; fase termofílica; fase de resfriamento, e fase de maturação. Outros autores consideram a divisão do processo de compostagem de acordo com a temperatura em apenas 3 fases, sendo uma fase inicial de aquecimento denominada de mesofílica, uma fase intermediária termofílica e uma fase final de resfriamento denominada também de mesofílica, conforme ilustrado da Figura 1 (FERNANDES e SILVA; 2000; INÁCIO e MILLER, 2009). Os microrganismos que atuam na decomposição da matéria orgânica durante a compostagem podem ser classificados como

mesófilos e termófilos. Inácio e Miller (2009) explicam que, durante a fase inicial da compostagem quando as temperaturas são relativamente baixas, predominam na leira de compostagem os microrganismos mesófilos que, por serem aeróbicos, utilizam o oxigênio disponível na respiração e emitem CO₂, água e calor, que é conservado no interior da leira, elevando, rapidamente, a temperatura do substrato. Os microrganismos mesófilos possuem máxima atividade até 45°C, a partir dessa temperatura, o protagonismo é dos termófilos, que consomem, rapidamente, o substrato disponível, multiplicam-se exponencialmente e também são aeróbicos e emitem CO₂, água e calor, mas em quantidades muito superiores à população antecessora, podendo levar o substrato à temperaturas superiores a 65°C. Quando decresce o conteúdo da matéria orgânica lábil no composto, os nutrientes e a energia do substrato se tornam escassos, a atividade dos termófilos se abranda e, conseqüentemente, a temperatura da mistura decresce e os mesófilos retomam o protagonismo até o final da compostagem.

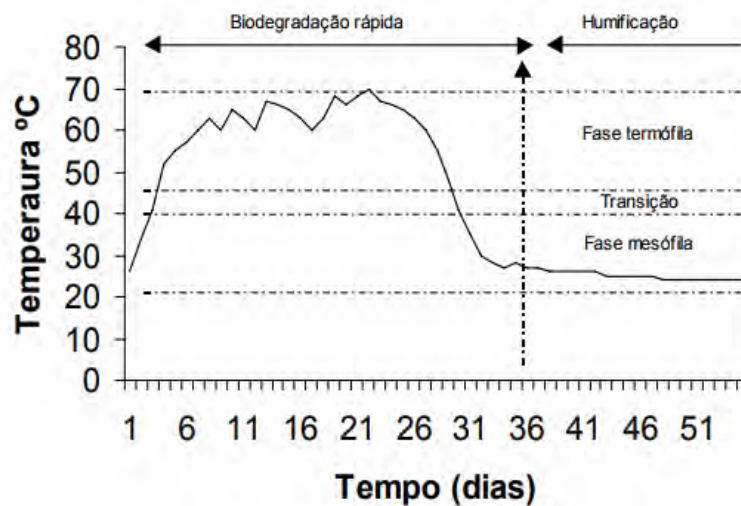


Figura 1. Exemplo genérico da evolução da temperatura de uma leira em compostagem. Fonte: Fernandes e Silva (2000).

b) Umidade

A água é indispensável para a atividade metabólica e fisiológica de qualquer forma de vida, como conhecemos. Para os microrganismos que atuam na compostagem não é diferente, sendo que para seu ótimo desenvolvimento a umidade da leira é considerada ideal na faixa de 50-60%. (GAJALAKSHMI e ABBASI, 2008; VALENTE et al., 2009). Quando a umidade excede a 60%, a água ocupa os espaços porosos da leira, diminuindo a presença de oxigênio e inibindo o fluxo de ar na leira. Assim, o processo tende a se tornar anaeróbico e pode haver formação de chorume, que é capaz de arrastar a matéria orgânica solúvel em água, que é menos estável, mais funcionalizada, e possui grande capacidade de complexar, biodisponibilizar e transportar metais pesados (DAS e KEENER, 1997; FURTADO E SILVA et. al., 2017).

c) Aeração

A aeração do substrato é considerada um dos fatores de extrema importância que influenciam o desenvolvimento da compostagem, que se trata de um processo, predominantemente, aeróbico (AWASTHI et al., 2014). Através do controle desse parâmetro é possível fornecer o oxigênio necessário aos microrganismos que atuam na compostagem, aumentar a velocidade de oxidação, diminuir a liberação de odores e reduzir o excesso de umidade do material (PEREIRA NETO, 1994; KIEHL, 2004; VALENTE et al., 2009). Além disso, a formação de substâncias húmicas durante a compostagem requer um suprimento contínuo de oxigênio, que é obtido através do revolvimento e aeração do composto (CAI et al., 2012).

d) pH do substrato

As alterações físico-químicas que ocorrem no substrato durante a compostagem alteram os valores de pH do resíduo, afetando a atividade microbiana durante esse processo (WU et al., 2017b). No início do processo de compostagem ocorre a degradação de ácidos orgânicos e a liberação de amônia, o que torna o meio mais ácido em relação ao inicial (GAO et al., 2010a; YANG et al., 2013). Essa fase caracteriza-se pela presença de intensa atividade de microrganismos mesófilos, que irão elevar a temperatura do composto atingindo a fase termofílica (VALENTE et al., 2009). A degradação dos ácidos orgânicos e a liberação de bases contribuem para o aumento do pH. Também, concomitantemente, ocorre a formação de ácidos húmicos que reagem com elementos químicos básicos formando humatos alcalinos (VALENTE et al., 2009). Desta forma, o pH do composto aumenta à medida que o processo se desenvolve, atingindo muitas vezes, dependendo da matéria-prima utilizada, níveis superiores a 8,0 (KIEHL, 2004; VALENTE et al., 2009). De acordo com Bernal et al. (2009), a compostagem apresenta uma boa atividade microbiana na faixa de pH ente 6,7 e 9,0. Entretanto, outros autores indicam a faixa de pH entre 5,5 e 8,0 satisfatória para o processo compostagem (DE BERTOLDI et al., 1983; MILLER, 1992).

e) Relação C/N

A relação C/N é um importante índice para acompanhar o processo de compostagem e avaliar o grau de maturidade do composto obtido. Os microrganismos que realizam a degradação da matéria orgânica na compostagem necessitam obter energia e nutrientes para a manutenção do seu metabolismo. Sua principal fonte de energia é o carbono (C), enquanto que o nitrogênio (N) é o principal nutriente necessário (CHEN et al., 2011; IQBAL et al., 2015). Para a assimilação de cada átomo de N pelos microrganismos são necessários cerca de 30 átomos de C (BISHOP e GODFREY, 1983). Logo, como a taxa de assimilação do carbono é maior que a do nitrogênio, a relação C/N reduz durante a compostagem. De maneira geral, devido a essa faixa adequada para os microrganismos metabolizarem de forma eficiente o composto, tem-se o valor médio adequado para iniciar uma compostagem eficiente entre 26 e 35 partes em peso de C para cada parte de N (PEIXOTO, 1988). Se uma mistura possuir relação C/N muito alta (C em excesso) a compostagem se desenvolverá lentamente. Para corrigir essa relação, quando necessário, deve-se misturar diferentes materiais ricos em C (resíduos ricos em celulose/lignina) ou ricos em N (esterco de animais, lodo de esgoto, ureia), de acordo com a necessidade (KIEHL, 1985).

f) Granulometria

A granulometria do resíduo está intimamente ligada à aeração, pois relaciona-se com a facilidade ou dificuldade de movimentação de gases e líquidos na leira de compostagem, e também à velocidade de degradação das matérias-primas, pois quanto menor o tamanho das partículas, maior é a superfície que pode ser atacada e digerida pelos microrganismos, resultando em sua degradação mais rápida. Contudo, a compostagem com granulometria muito fina traz sérios problemas de aeração, devido à compactação e encharcamento (HAUG, 1980; KIEHL, 1985). Logo, diferenças nas propriedades iniciais dos materiais compostados levará a formação de SH com características estruturais diferentes (AL-FAIYZ, 2017). Um controle da granulometria do material compostado garante a obtenção do teor de oxigênio e da superfície específica adequados para a atividade microbiana na compostagem e, conseqüentemente, favorecer o processo de humificação e retenção de metais.

Durante a compostagem, processos bioquímicos altamente complexos se desenvolvem no substrato fazendo com que os componentes orgânicos biodegradáveis passem por sucessivas etapas de transformação sob a ação de diversos grupos de microrganismos e enzimas, sendo os principais microrganismos que atuam ativamente no processo de compostagem as bactérias (incluindo o filo Actinobacteria) e fungos (HAUG, 1980; BUDZIAK, 2002). Assim, dependendo do sucesso desses processos bioquímicos durante a compostagem, resíduos orgânicos com características impróprias para sua utilização agrícola (odor, aspecto, contaminação por microrganismos patogênicos, entre outros) são transformados em um insumo agrícola, de fácil manipulação, livre de microrganismos patogênicos, sendo considerado de baixo risco (BUDZIAK, 2002).

Diante dos resultados satisfatórios que a técnica de compostagem apresenta na estabilização da matéria orgânica, diversos autores consideram essa técnica de extrema importância no tratamento de resíduos orgânicos para a garantia de um desenvolvimento sustentável (CESTONARO et al., 2010; ORRICO et al., 2012; PAIVA et al., 2012). A transformação de resíduos orgânicos em SH contribui para a redução da sua toxicidade ambiental (JURADO et al., 2015). Assim, um dos principais objetivos da compostagem é converter de forma eficiente a matéria orgânica não estabilizada em SH, constituindo um dos padrões mais importantes para avaliar o processo da compostagem (WU et al., 2017c). Isso ocorre porque as SH não são apenas os produtos principais do composto, mas também são a principal fonte dos múltiplos benefícios promovidos por esse material ao ser aplicado no ambiente (MORAL et al., 2009; CANELLAS et al., 2015).

2.3 Substâncias Húmicas

A matéria orgânica existente em solos, turfas, sedimentos e resíduos orgânicos apresenta-se como um sistema complexo de várias substâncias de diversas naturezas e que estão submetidas à uma transformação contínua sob a ação de fatores físicos, químicos e biológicos. O material originado de todas essas transformações pode ser dividido em dois grandes grupos, conforme ilustrado na Figura 2. O primeiro, denominado, genericamente, de substâncias não húmicas, é constituído por proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos graxos e outras biomoléculas de características físicas e químicas bem definidas, diferentemente, do segundo grupo. O segundo, denominado de substâncias húmicas (SH), origina-se da oxidação e subsequente polimerização da matéria orgânica. Esse último grupo, apresenta-se como uma mistura heterogênea de moléculas polidispersas com elevadas massas moleculares e grupos funcionais distintos, unidas mediante forças de interação fracas com características hidrofóbicas, que apresentam elevada recalcitrância (STEVENSON, 1994; PICCOLO, 2001; GARCÍA et al., 2018a).

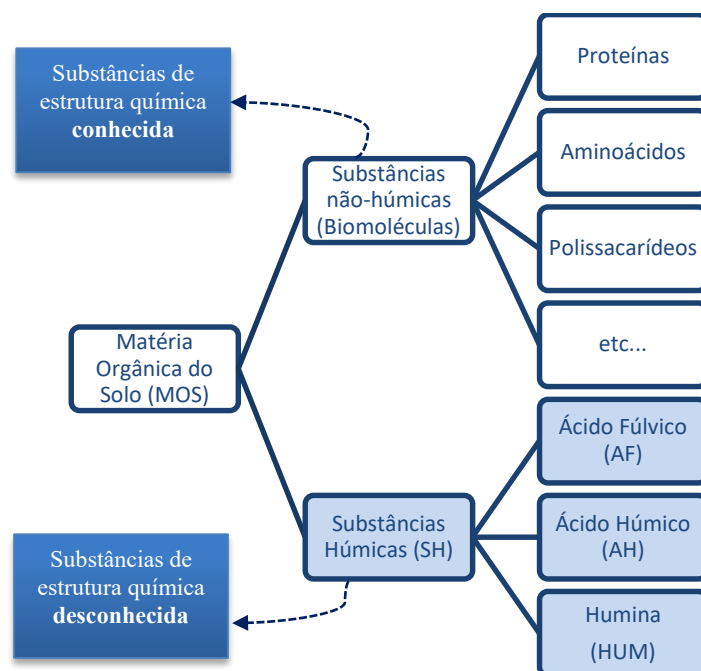


Figura 2. Fluxograma com as subdivisões da matéria orgânica do solo, de acordo com Stevenson (1994).

Conforme definido por Ghabbou e Davies (2001), as SH envolvem uma extraordinária diversidade de moléculas complexas, amorfas, heterogêneas e quimicamente reativas que são produzidas pela decomposição da biomatéria, devido a reações químicas que acontecem, aleatoriamente, no grande compartimento de fragmentos e moléculas da própria biomatéria. Essas moléculas heterogêneas se associam em função de sua forma, tamanho, afinidade química e hidrofobicidade, e sua caracterização estrutural está limitada pela força das interações que estabilizam suas associações numa estrutura supramolecular (NEBBIOSO e PICCOLO, 2012).

De acordo com a solubilidade em soluções básicas e ácidas, as SH são operacionalmente divididas em ácidos húmicos, fúlvicos e humina (Figura 2). Os ácidos fúlvicos (AF) são solúveis em todas as faixas de pH. Devido a maior quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos que os AF contém, eles são mais reativos do que as outras duas frações (SILVA e MENDONÇA, 2007). Os ácidos húmicos (AH) são solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido. Eles apresentam uma coloração mais escura e são compostos por macromoléculas de massa molecular mais elevada que a dos AF (STEVENSON, 1994). Os AH apresentam maior teor de carbono, menor de oxigênio e teor similar de hidrogênio que os AF (PICCOLO, 2002). A humina (HUM) é insolúvel em meio alcalino e meio ácido e possui reduzida capacidade de reação (RICE, 2001). Essa fração apresenta baixa acidez em comparação aos AF e AH e forte associação com os minerais, justificando a sua elevada estabilidade no ambiente e insolubilidade em meio aquoso (STEVENSON, 1994; PRIMO et al., 2011).

Existem várias teorias sobre as vias de formação das SH, entretanto, as teorias mais aceitas e estabelecidas pela comunidade científica são a teoria ligno-proteicas, a teoria de polifenóis e a teoria amino-açúcar (reações de Maillard) (TAN, 2014).

a) Teoria ligno-proteica

Essa teoria estabelece que unidades de lignina reagem com aminoácidos formando o núcleo da molécula húmica. Assim, a partir de uma base estrutural de fragmentos de lignina há a incorporação de grupamentos aminos provenientes de proteínas e outros compostos nitrogenados simples (WAKSMAN, 1932; KONONOVA, 1961; FLAIG, 1975; SENESI e LOFFREDO, 2005; TAN, 2014; GARCÍA et al., 2018a). Os principais atores de transformação da matéria orgânica nessa teoria são os fungos, que atuam na transformação dos grupos funcionais da lignina possibilitando a incorporação dos aminoácidos na estrutura. Inicialmente, os fungos transformam os grupamentos funcionais da lignina através da oxidação, gerando diversas hidroxilas em sua superfície. Posteriormente, em uma segunda etapa, os fungos promovem uma oxidação ainda mais forte, fazendo com que as hidroxilas virem carbonílas. Assim, ocorre a seguinte evolução na estrutura da lignina: $\text{CH}_3 \rightarrow \text{OH} \rightarrow =\text{O}$. A oxidação promovida pelos fungos na lignina prepara a estrutura para que ocorra a reação de Maillard. Na reação de Maillard os grupamentos aminos das proteínas são ligados à lignina pelo grupamento carbonila (somente nesses carbonos). Logo, evidencia-se a importância dos microrganismos para a formação das SH a partir dessa teoria, preparando a estrutura da lignina através da oxidação e possibilitando a ocorrência da reação de Maillard. Percebe-se que, para que tudo isso ocorra, é necessário que os fungos, a lignina e a proteína estejam presentes na compostagem.

De acordo com essa teoria, a primeira fração húmica que se forma é a humina. A humina representa a fração da substância húmica que está, intimamente, ligada a fração mineral. Então, se ocorrem as primeiras oxidações, já existem cargas reativas suficientes para esses fragmentos serem ligados e começarem a reagir com a fração mineral. Posteriormente, começa a acontecer o processo de decomposição. Começa a formar ácido húmico e, posteriormente, ácido fúlvico.

b) Teoria dos Polifenóis

Essa teoria estabelece que a partir da ação de microrganismos, somado às reações enzimáticas e químicas, ocorrem processos de transformação, oxidação e ruptura de fragmentos de ligninas em maior medida do que acontece na teoria ligno-proteica. Na teoria ligno-proteica acontece apenas o processo de oxidação de superfície, enquanto que nessa teoria ocorre transformação, oxidação e ruptura. Ademais, a teoria de polifenóis ainda admite que a formação de fenóis e quinonas não constituem produtos somente da degradação enzimática da lignina, mas também obtidos pela ação dos microrganismos sobre açúcares (FLAIG, 1988; STEVENSON, 1994; ZIECHMANN, 1994; SENESI e LOFFREDO, 2005; TAN, 2014; GARCÍA et al.; 2018a).

Segundo a teoria dos polifenóis, as estruturas fenólicas, de quinonas e de aminoácidos formam o núcleo das SH, que aumenta a sua condensação e o seu grau de aromaticidade durante o seu processo de formação, e, conseqüentemente, aumenta a estabilidade do núcleo da supramolécula húmica. Assim, a partir dessa teoria, a evolução das SH promove a formação de um núcleo estrutural muito estável com grupos mais polares em sua superfície, explicando o fato das SH serem tão reativas e ao mesmo tempo serem tão recalcitrantes. Portanto, de acordo com a teoria dos polifenóis, inicialmente, são formadas estruturas menos complexas que evoluem para estruturas mais complexas durante a humificação. Assim, essa teoria defende a formação inicial de ácido fúlvico, seguido de ácido húmico e humina, sendo a ordem contrária a da teoria ligno-proteica.

c) Teoria amino-açúcar (reações de Maillard)

Essa teoria estabelece a formação de SH a partir de monossacarídeos e aminoácidos que darão origem às aminas heterocíclicas. Assim, a teoria amino-açúcar explica as aminas heterocíclicas que compõem as substâncias húmicas, demonstrando a necessidade dos monômeros de carboidrato (monossacarídeos) e monômero de proteína (aminoácidos) para a produção dessas estruturas nas supramoléculas húmicas. Entretanto, essa teoria está fundamentada nas reações de Maillard (1916) e determina a formação de SH sem a participação de microrganismos. Diante de todo processo de transformação da matéria orgânica protagonizado pelos microrganismos durante a compostagem, o principal problema dessa teoria é que ela não aceita o papel dos microrganismos, e de outra fonte de transformação que não seja os mecanismos puramente químicos, na formação das SH.

As diversas teorias de formação de SH explicam diferentes vias que não ocorrem, separadamente, durante a humificação na compostagem, mas essas vias interagem entre si diante da variedade de estruturas de biomoléculas que compõem os ambientes de transformação da MO, como a compostagem (ZHANG et al., 2015; WU et al., 2017c).

2.4 Alterações promovidas pela compostagem na matéria orgânica

O processo de compostagem de resíduos orgânicos pode ser considerado como um processo “otimizado” do processo natural de humificação da matéria orgânica. Nesse sentido, durante a compostagem, de uma forma geral, observa-se que, inicialmente, ocorrem transformações químicas e redução em estruturas mais lábeis e de caráter mais alifático, como polissacarídeos e fragmentos de peptídeos. As estruturas mais recalcitrantes são preservadas com a evolução da compostagem, como compostos aromáticos e fenólicos, e a polaridade do material compostado é reduzida.

As alterações observadas pela espectroscopia de fluorescência durante a compostagem sugerem que a humificação nesses sistemas está relacionada com estruturas aromáticas mais condensadas e complexas e/ou com um maior conjugação de cadeias alifáticas (FUENTES et al., 2006). Sendo essas alterações condizentes com o conceito de humificação que envolvem mudanças na composição química por meio da oxidação preferencial de polissacarídeos, preservação seletiva de compostos orgânicos mais recalcitrantes à degradação biológica, tais como, ligninas e polifenóis (ROSA et al., 2005). Com a evolução da compostagem e humificação do material, ocorre uma mudança na intensidade de fluorescência para comprimentos de onda maiores, associados à possível presença de compostos aromáticos com maior grau de substituição ou de sistemas insaturados com maior extensão de conjugação (CANELLAS e SANTOS, 2005; FUENTES et al., 2006). Durante o processo de estabilização do composto, a incorporação de compostos lábeis, como peptídeos e oligossacarídeos, no domínio hidrofóbico e a oxidação das cadeias laterais da lignina são considerados processos chaves (ZANG et al., 2000; AMIR et al., 2006; SPACCINI e PICCOLO, 2009).

Hsu e Lo (1999), utilizando o FTIR para avaliar as alterações na MO durante 122 dias de compostagem de adubo suíno, verificaram que o pico em 1560 cm^{-1} tornou-se mais arredondada (ombro), possivelmente devido a biodegradação relativamente rápida da cadeia de aminoácidos. Além disso, o pico na região dos polissacarídeos (1050 cm^{-1}) reduziu, enquanto que o pico em 1380 cm^{-1} tornou-se mais nítido (estrito e pontiagudo). Durante a compostagem os picos na região alifática, amino e polissacarídeos foram nivelados (devido à redução), levando a um aumento relativo na região aromática (1650 cm^{-1}), indicando, assim, que o material orgânico tornou-se mais uniforme e estável no final do processo de compostagem. Resultados semelhantes foram observados por Provenzano et al. (2014).

Spaccini e Piccolo (2007; 2009) avaliaram as alterações estruturais que ocorrem na MO com a evolução da compostagem e estabilização do composto. As alterações observadas estão de acordo com aquelas expostas anteriormente, sendo a redução daqueles picos relacionados à carboidratos e polissacarídeos (mais lábeis) e preservação relativa de componentes hidrofóbicos recalcitrantes (estabilização do composto). Spaccini e Piccolo (2007) utilizaram a espectroscopia de RMN ^{13}C para acompanhar as mudanças moleculares em compostos em estágios crescentes de maturidade (60, 90 e 150 dias de compostagem). Através dos espectros obtidos pode-se observar que o material orgânico menos compostado apresentava predomínio de sinais nas regiões alquílicas (C-alkyl em 0-60 ppm e C-alkyl-O em 60-110 ppm). Identificou-se que os C-alkyl são característicos de lipídeos mais biodisponíveis e o C-alkyl-O de cadeias polissacarídicas de tecidos lenhosos de plantas, tendo vista que os materiais compostados foram resíduos orgânicos domésticos, aparas de podas de plantas e resíduos vegetais de tabaco e plantas aromáticas. A partir dos 90 dias de compostagem foi observado uma redução progressiva dos componentes alquílicos, enquanto os polissacarídeos de celulose mostraram ser mais resistentes e começaram a ser transformados em um período posterior de compostagem. Os componentes principais do composto final foram materiais lignocelulósicos e porções alquílicas hidrofóbicas.

Considerando a humificação um processo de degradação da matéria orgânica que dá origem às substâncias húmicas, o processo de compostagem também promove alterações estruturais nas SH que são formadas. Maia et al. (2012) utilizando a espectroscopia do UV-vis, associada com as informações obtidas com a espectroscopia de infravermelho, demonstraram que a diminuição da relação E4/E6 de SH durante a compostagem indicou um aumento de cadeias orgânicas com ligações duplas conjugadas. Já Fialho et al. (2010), analisando a relação E4/E6 de AH formados durante a compostagem, associada ao grau de aromaticidade e alifaticidade obtidos do ^{13}C -RMN, observaram um aumento dessa relação com a evolução da compostagem e com o aumento da aromaticidade do material, relacionando esse comportamento com uma intensa oxidação da matéria orgânica.

A redução no conteúdo de carboidrato, aumento no conteúdo de nitrogênio e a preservação seletiva de molécula alquílicas hidrofóbicas como ácidos graxos, álcoois alifáticos, hidrocarbonetos lineares e derivados de poliéster de plantas (ácidos dicarboxílicos entre outros), assim como a incorporação de moléculas biolábeis como os peptídeos, são alterações na característica molecular de ácidos húmicos observadas durante o processo de maturação do composto (SPACCINI e PICCOLO, 2009; FUKUSHIMA et al., 2009). Além de acompanhar as alterações moleculares de compostos em estágios crescentes de maturidade, Spaccini e Piccolo (2009) também utilizaram a espectroscopia de RMN ^{13}C para acompanhar essas mudanças nos AH extraídos desses compostos. Uma ampla gama de componentes lipídicos lineares e cíclicos de origem vegetal e microbiana, polissacarídeos de plantas e material aromático foram reconhecidos como as principais fontes da fração estável do composto. A incorporação constante de material orgânico em AH nos estágios subseqüentes de maturação do composto foi caracterizada por um leve decréscimo dos compostos O-alquila, e uma preservação seletiva de moléculas hidrofóbicas recalcitrantes. Spaccini e Piccolo (2009) confirmaram o observado por Zang et al. (2000), isto é, o processo de estabilização envolve a inclusão de compostos biolábeis, como aqueles representados por porções peptídicas, nos materiais húmicos recém-formados.

2.5 Interação entre as Substâncias Húmicas e os Metais Pesados

Apesar da dificuldade em se definir metais pesados, já que esse grupo de elementos químicos também envolve metalóides, esse termo é reconhecido e utilizado, mundialmente, para identificar um grupo de elementos químicos que possuem número atômico maior que 20,

densidade atômica maior que 5 g.cm^{-3} e que estão associados à poluição ambiental e à toxicidade aos seres vivos (MARTINS et al., 2011). Entretanto, alguns elementos incluídos neste termo, em baixas concentrações, são essenciais aos organismos vivos. Metal tóxico, elemento traço e metal traço são termos alternativos a metal pesado, porém essas terminologias são aplicadas apenas para elementos não-essenciais e para elementos em concentrações tão pequenas que não podem ser quantificados, respectivamente (MALAVOLTA, 1994; AMARAL SOBRINHO et al., 2016).

A principal característica estrutural das SH, que confere a maior parte das suas funções ambientais como a interação com metais pesados, é a presença expressiva de grupamentos funcionais que se projetam da sua superfície. A presença de grupos funcionais distintos, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, faz com que as SH assumam um comportamento polieletrólítico e atuem como agentes complexantes de vários metais pesados (ROCHA e ROSA, 2003). Essas interações entre SH e metais pesados influenciam o destino desses elementos no ambiente, exercendo impacto sobre a qualidade do solo e sobre as plantas. Processos importantes para a dinâmica de nutrientes no solo e o desenvolvimento das plantas, tais como: complexação; precipitação e dissolução; troca iônica; mobilidade; transporte e acumulação de nutrientes nas plantas, a química e atividade bioquímica de metais são fortemente influenciados pelas SH.

A presença de grupamentos funcionais com insuficiência de elétrons na estrutura dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF), como O-H, N-H e S-H, faz com que essas moléculas atuem como ácido de Lewis (CANELLAS et al., 2008). Logo, a reatividade das SH pode ser medida pela sua acidez total. Os grupamentos carboxílicos e fenólicos são os que mais contribuem para a reatividade da molécula húmica, sendo responsáveis por mais de 95% da sua acidez (CELI et al., 1997). A dissociação de prótons dos grupos carboxílicos começa a partir de valores de pH 3 da solução do solo, enquanto que a dissociação dos grupos OH fenólicos ocorre em valores de pH próximo de 9, gerando cargas negativas na superfície da estrutura das SH conferindo capacidade de participarem da maioria das reações do solo (CAREY e SUNBERG, 1990; CANELLAS et al., 2008). Portanto, a interação dos metais pesados com os colóides orgânicos aumenta com o pH, uma vez que essa condição favorece a dissociação dos grupos carboxílicos (MAGUIRRE et al., 1981). A abundante presença de grupos funcionais nas SH concede à essas moléculas uma elevada capacidade de troca catiônica (CTC), sendo a CTC de 600 a 890 cmol.kg^{-1} para ácido húmico e 1000 a 1230 cmol.kg^{-1} para ácido fúlvico (TAN, 2014).

As reações dos metais pesados com SH são extremamente importantes para a retenção e mobilidade dos contaminantes em solos e águas. As reações entre os metais pesados e as substâncias húmicas podem ser por peptidização, coagulação, adsorção superficial, complexação, oclusão e troca de íons (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1985). A seguir, será dado um maior enfoque nas quatro últimas reações (adsorção superficial, complexação, oclusão e troca de íons) devido à importância que essas reações têm na dinâmica dos metais pesados no ambiente e por sua ampla ocorrência nas reações de superfície entre colóides orgânicos e metais.

a) Troca de íons

Essa reação ocorre nos grupos funcionais das SH, onde um íon é trocado por outro sendo conservada as cargas. Um modelo dessa reação foi proposto por Sposito (1989) e está representado na Figura 3A, observa-se que a reação envolve prótons dissociáveis das SH e um cátion divalente (M^{2+}). O mesmo também pode ser observado com cátions monovalentes, que podem ser trocados por H^+ ou por outro cátion retido na estrutura húmica. Conforme observado na Figura 3B, esse processo pode resultar na liberação de prótons para o meio. Logo, a

capacidade que as SH possuem de tamponamento das concentrações de H^+ ou de cátions na solução do solo se dá por meio de reações de troca iônica (CANELLAS et al., 2008).

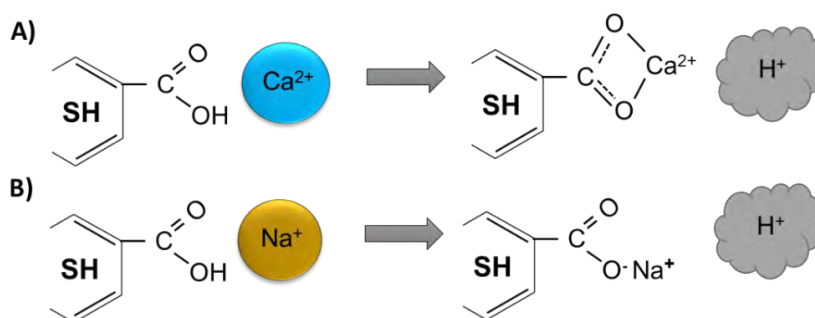


Figura 3. Troca iônica entre a substância húmica e cátions metálicos bivalentes (A) e monovalentes (B). Fonte: Souza et al. (2021).

A capacidade que as SH possuem de trocar íons têm grande importância nas funções que elas podem exercer no ambiente, como no suprimento de nutrientes às plantas, na ciclagem de nutrientes, na fertilidade do solo e na retenção de contaminantes. Contudo, a acessibilidade aos sítios de troca, a velocidade e mecanismos de troca irão depender da conformação produzida pela estrutura das SH. Íons menores podem penetrar nos espaços intermoleculares, enquanto que íons maiores são retidos somente na superfície (CANELLAS et al., 2008).

Uma forma de mensurar a capacidade que determinada SH apresenta de trocar íons metálicos com o meio é através da determinação da sua CTC (capacidade de troca de cátions). A CTC das SH é definida como a soma de cátions trocáveis adsorvidos por unidade de massa da SH a um determinado pH e é expressa em $cmolc.kg^{-1}$ da SH analisada (CURI et al., 1993).

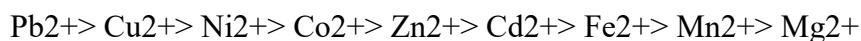
Adsorção superficial.

Devido a conformação estrutural das SH e da projeção de grupos funcionais com cargas negativas para a superfície dessas moléculas, são geradas cargas superficiais em regiões da estrutura húmica. Essas cargas superficiais geradas devido a heterogeneidade estrutural das SH promove uma atração eletrostática de cátions pela região da molécula.

b) Complexação

A formação de complexos entre metais pesados e as SH ocorre mediante ligações químicas do tipo coordenadas ou dativas, na qual o íon metálico atua como receptor de elétrons e o grupo funcional da SH como doador de elétrons, também denominado de ligante. Baseado nos conceitos de química de coordenação, Sposito (1989) propôs duas categorias de complexos, que são os complexos de esfera externa e o complexo de esfera interna. No complexo de esfera externa existe uma molécula de água interposta entre o metal e o ligante. Nessa reação, as moléculas de solvatação do cátion que estabelecem as interações com os grupamentos funcionais da matéria orgânica. Quando as moléculas de água que solvatam o cátion são eliminadas e o cátion passa a se coordenar, diretamente, com os grupamentos funcionais das SH através de ligações covalentes é formado um complexo de esfera interna (CANELLAS et al., 2008). A formação de complexos de esfera externa geralmente ocorre com metais alcalinos terrosos, como Ca^{2+} , explicando o fornecimento de nutrientes prontamente disponíveis às plantas. Já a formação de complexos de esfera interna, comumente, ocorre com metais de transição, como Zn e Cu, e apresentam maior estabilidade do que os de esfera externa. A maior afinidade e estabilidade dessa reação concede à matéria orgânica a capacidade de detoxificar metais pesados em solução (SCHNITZER, 1978; SCHNITZER, 1991).

A afinidade entre os metais pesados e os grupos funcionais das SH, geralmente, é medida através da constante de estabilidade. As constantes de estabilidade entre os metais e AH e AF já foram determinadas em diversos trabalhos (SCHNITZER e HANSEN, 1970; GAMBLE; SCHNITZER, 1973; STEVENSON, 1976). Irving e Williams (1948) propôs a seguinte ordem de estabilidade de complexos entre metais pesados e SH:



Entretanto, em termos práticos, observa-se que as constantes de estabilidade entre os metais pesados e as SH variam muito, e essa sequência de afinidade muitas vezes não é observada na complexação com as SH de uma forma geral. Schnitzer (1978) aponta que o principal motivo dessa incerteza é a falta de conhecimento apropriado sobre a estrutura química dos materiais húmicos, ressaltando que o conhecimento estrutural das SH é fundamental para uma compreensão inteligente das reações dos metais pesados com esses colóides orgânicos. As constantes de estabilidade das reações entre metais pesados e os grupamentos funcionais das SH é influenciada pela natureza do sítio de carga negativa e pela sua conformação molecular, onde impedimentos estéricos podem alterar a afinidade de um ligante pelo cátion (CANELLAS et al., 2008).

Compreender os fatores envolvidos na formação de complexos de esfera interna, de alta estabilidade, entre íons metálicos de transição e as SH é de grande importância pois eles exercem forte influência no comportamento do metal no ambiente. Os complexos, mediante a formação de quelatos, podem manter o metal em solução a pH em que este poderia estar precipitado (PICCOLO, 1996). Além disso, os AH e AF podem formar complexos solúveis e insolúveis com os metais. Como os AF possuem massa molar, relativamente, mais baixa que a dos AH e grande quantidade de grupos ácidos, os complexos formados com AF são mais móveis (CANELLAS et al., 1999). Assim, os complexos formados entre SH e metais pesados podem imobilizar o metal ou aumentar a sua mobilidade e biodisponibilidade, dependendo da característica estrutural da SH com a qual o metal está ligado. Logo, considera-se importante o papel exercido por esses complexos no transporte de metais no ambiente e na sua biodisponibilidade às plantas (STEVENSON, 1977; AMARAL SOBRINHO et al., 2016). Devido a essas características, vários estudos na literatura científica relatam a utilização das SH na remediação de solos contaminados por metais pesados. SH extraídas de leonardite mostrou-se com elevado potencial para substituir os agentes de lavagem comuns utilizados na remediação de solos contaminados com Cd (MENG et al., 2017a). Winarso et al. (2016) salientam que a capacidade das SH de formarem quelatos contribui positivamente para a sua utilização na biorremediação de metais pesados e outros contaminantes no solo.

c) Oclusão

A oclusão acontece quando a ligação do íon metálico ocorre em espaços estruturais ou interstícios no interior da estrutura orgânica. Os metais podem ficar retidos nos espaços intra-estruturais mediante ligações químicas ou por interações eletrostáticas. Quando a oclusão ocorre por ligações químicas ela dá-se de forma específica, e quando ocorre por interação eletrostática ela acontece de forma não específica. Essa interação entre metais pesados e colóides orgânicos é fundamentado nos modelos estruturais macromolecular e supramolecular das SH, no qual a molécula possui uma estrutura heterogênea com espaços nos quais o metal fica retido e evolui junto com a estrutura húmica, inviabilizando uma posterior extração desse metal até mesmo por processos de purificação das SH.

Em imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode-se observar a oclusão de metais em interstícios da estrutura da matéria orgânica. Rodrigues et al. (2017), ao avaliar a

capacidade de adsorção de Zn e Cd pela biomassa de alface d'água, identificaram, através de imagens de MEV, que os interstícios no interior da estrutura orgânica da biomassa aprisionaram os metais, imobilizando esses elementos na estrutura através de ligações com os grupos funcionais projetados na superfície desses espaços estruturais ou interstícios no interior da estrutura orgânica, conforme pode ser observado nas setas vermelhas da Figura 4. Da mesma forma, em SH, a característica estrutural heterogênea, com superfície irregular e grande presença de grupos funcionais na superfície possibilita a ocorrência de reações de oclusão na estrutura.

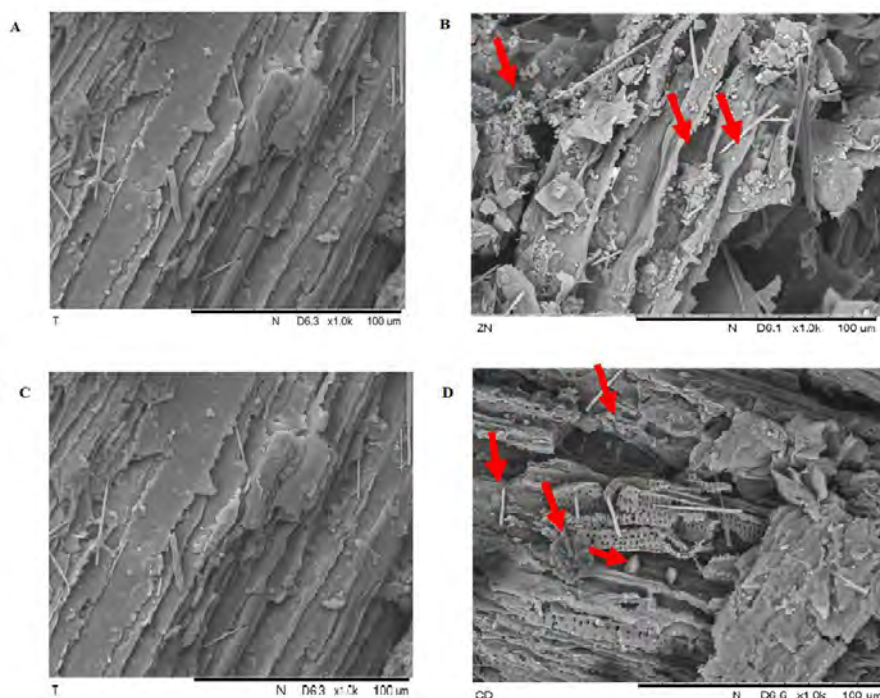


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de alface d'água (A, C) e do mesmo material após adsorção de Zn (B) e Cd (D). Fonte: Rodrigues et al. (2017).

Diversos fatores relacionados ao íon metálico, à molécula orgânica e às características da solução exercem grande influência sobre a ocorrência e estabilidade de cada uma das reações descritas acima. Sparks (1995) identifica que as características do metal, tais como valência, tamanho do raio hidratado, eletronegatividade e polarizabilidade, são determinantes na afinidade dos cátions pelo sítio de carga negativa do colóide orgânico e, conseqüentemente, nos tipos de reações que esses íons irão estabelecer com os grupamentos funcionais e sua estabilidade. Da mesma forma, características estruturais da molécula orgânica, tais como densidade, tipo de grupamentos funcionais, localização dos grupamentos funcionais na molécula e tamanho da molécula irão influenciar a forma como interagem com os metais pesados. Além disso, características da solução, tais como pH, força iônica e temperatura também exercem grande influência sobre as reações entre metais pesados e SH sobre a estabilidade dessas reações (SILVA e MENDONÇA, 2007).

2.6 Respostas das Plantas à Contaminação por Metais Pesados

Alguns metais pesados, como o Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn, são micronutrientes essenciais para o desenvolvimento de diversos processos fisiológicos das plantas, porém, em concentrações elevadas podem causar efeitos fitotóxicos nas espécies vegetais. Outros metais, como As, Cd, Hg, Pb e Se não apresentam nenhuma função conhecida para as plantas, apresentando elevada toxicidade mesmo em pequenas quantidades (SANTOS et al., 2018). Os danos fisiológicos provocados por esses elementos nas plantas podem ser identificados em sintomas visuais de toxicidade como: clorose; necrose; perda de turgor; redução na taxa de germinação de sementes, e no crescimento (SANTOS et al., 2018). Contudo, as plantas diferem quanto à sua capacidade de tolerar, absorver e acumular metais pesados de acordo com características intrínsecas de cada espécie, e até mesmo entre variedades de uma mesma espécie. Elas podem ser sensíveis, exibindo sintomas de toxicidade, ou tolerantes, possuindo mecanismos de tolerância e acúmulo desses elementos que evitam os seus efeitos deletérios e permitem o melhor desenvolvimento dessas plantas (LASAT, 2002).

Os metais pesados em plantas sensíveis são capazes de causar danos fisiológicos na membrana plasmática, comprometendo a sua integridade e alterando a sua permeabilidade, além de inativar enzimas e levar à formação de espécies reativas de oxigênio (EROs) causando estresse oxidativo nas plantas (RASCIO e NAVARI-IZZO, 2011; MUSTAFA e KOMATSU, 2016; RODRIGUES et al. 2016). Esse estresse pode causar alterações em proteínas nucleares e danos no DNA, levando a uma deterioração oxidativa das moléculas biológicas e a peroxidação de lipídeos da membrana (GUIMARÃES et al., 2008; DE SOUZA et al., 2011; RODRIGUES et al., 2016). Além disso, os metais pesados podem comprometer o funcionamento do aparato fotossintético das plantas afetando o complexo antena (complexo proteína-pigmentos) através da inativação de enzimas responsáveis pela biossíntese de clorofila e carotenóides, e também comprometer o funcionamento da cadeia transportadora de elétrons pela interação com o lado doador do fotossistema II, e de diferentes etapas do ciclo de Calvin pela inibição de enzimas (PRASAD e STRZALKA, 1999; RODRIGUES et al., 2016; ARENA et al., 2017; FIGLIOLI et al., 2019).

Entretanto, algumas plantas (plantas tolerantes) possuem mecanismos que possibilitam que elas sobrevivam em ambientes com elevadas concentrações de metais pesados, protegendo dos efeitos deletérios da contaminação através de estratégias que reduzem a absorção e/ou favorecem a compartimentalização desses elementos. Os mecanismos de tolerância aos metais pesados adotados pelas plantas podem ser: mediante o aumento da atividade enzimática antioxidante e síntese de proteínas conhecidas como Heat shock proteins (HSP) para a reparação de danos celulares (mecanismo de reparação de danos); imobilização e redução do transporte dos metais através da membrana; exclusão; quelação por fitoquelatinas, metalotioneínas, ácidos orgânicos e aminoácidos; e compartimentalização do metal em estruturas subcelulares (SANTOS et al., 2018).

a) Mecanismos de reparação de danos

Conforme citado, anteriormente, os metais livres no interior da célula podem estimular a formação de radicais livres e espécies reativas de oxigênio (EROs), que causam diversos danos celulares. Porém, algumas plantas tolerantes aos metais pesados, como forma de reparação de danos celulares, possuem mecanismos enzimáticos e não enzimáticos de proteção contra esse estresse oxidativo, mediante o aumento da expressão de enzimas e outras substâncias antioxidantes que inativam as EROS (SANTOS, 2005; SANTOS et al., 2018). As principais enzimas que atuam na proteção de plantas ao estresse oxidativo por metais são a catalase, superóxido dismutase, glutatona-redutase e ascorbato-peroxidase (ALCHER e HESS,

1993). E os principais antioxidantes são glutathiona reduzida (GSH), ascorbato (vitamina C), alfa-tocoferol (vitamina E) e os carotenóides (SANTOS, 2005). Outra resposta ao estresse oxidativo provocado pelos metais pesados nas plantas é a síntese das proteínas de choque térmico, também conhecidas como Heat shock proteins (HSP) (HAMILTON e HECKATHORN, 2001). Ademais, as proteínas de choque térmico também podem atuar na conservação e proteção das membranas plasmáticas contra os efeitos da contaminação, aumentando a tolerância das plantas a esses elementos (NEUMANN et al., 1994; CASTRO et al., 2014; RODRIGUES et al., 2016).

b) Imobilização

Os exsudados radiculares, assim como estruturas presentes nas raízes das plantas, como as estrias de Caspary e microporos da parede celular, imobilizam os metais pesados reduzindo o seu transporte através da membrana (SANTOS et al., 2018). Ademais, as micorrizas, a parede celular e a membrana plasmática podem, além de reduzir a absorção, estimular o bombeamento dos metais presentes no citossol (exclusão) (HALL, 2002; MIRZA et al., 2014; RODRIGUES et al., 2016).

c) Quelação e compartimentalização

As fitoquelatinas e as metalotioneínas são peptídeos ricos em grupos tiólicos que, juntamente com ácidos orgânicos e aminoácidos, são quelantes de alta afinidade com os metais pesados que entram nas células vegetais. A quelação promovida por esses ligantes reduz a concentração dos metais livres no citosol, limitando a sua reatividade e solubilidade e, conseqüentemente, reduzindo os seus efeitos tóxicos nas plantas. Após a inibição dos efeitos tóxicos dos metais pesados presentes no interior da célula mediante a quelação com os ligantes no citosol, esses complexos metal-ligante são transportados para estruturas subcelulares como o vacúolo, para a sua acumulação e conseqüente redução no citosol (RODRIGUES et al., 2016; SANTOS et al., 2018). As plantas que apresentam esse mecanismo de tolerância e acumulação dos metais pesados em sua biomassa são, geralmente, hiperacumuladoras (PEER et al., 2005), como por exemplo as plantas pertencentes ao gênero Brassica (SZCZYGLÓWSKA et al., 2011).

Além dos quelantes acima citados, estudos têm demonstrado que a presença de frações humificadas da matéria orgânica (substâncias húmicas) em sedimentos de rios e na solução do solo podem, dependendo da estrutura dessa SH, formar complexos Metal-SH altamente estáveis, solúveis e prontamente utilizáveis por mecanismos de absorção pelas plantas (ZANIN et al., 2019). Sabe-se que o tratamento de plantas com SH induzem mudanças na morfologia das raízes e modulam as atividades da membrana da planta relacionadas à aquisição de nutrientes, vias do metabolismo primário e secundário, equilíbrio hormonal e balanço de espécies reativas de oxigênio (NARDI et al., 2002; CANELLAS e OLIVARES, 2014; GARCÍA et al., 2016a; OLAETXEA et al., 2018). Associado à ação bioestimulante das SH, a sua ação quelante de alta afinidade com os metais pesados pode favorecer a absorção e translocação para a parte aérea de metais pelas plantas, principalmente, tratando-se daquelas estruturas mais hidrossolúveis e lábeis como, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular e os ácidos fúlvicos (ZANIN et al., 2019). Assim, a maior afinidade de alguns metais por estruturas mais alifáticas e oxigenadas e de maior labilidade, como AF, confere uma maior mobilidade no solo e translocação na planta, favorecendo a acumulação do metal na parte comestível da planta, causando um possível comprometimento da qualidade do alimento (FURTADO E SILVA et al., 2017). Bocanegra et al. (2006) demonstrou que as SH, mediante formação de complexos solúveis com o Fe, influenciaram a absorção desse metal pela planta não apenas aumentando a

sua biodisponibilidade no solo e na rizosfera, mas também atuando nos mecanismos envolvidos em sua absorção e translocação dentro da planta.

2.7 Biossorção

Diante da crescente necessidade de se eliminar poluentes de águas residuais, várias tecnologias químicas, biológicas e físicas surgiram ao longo dos anos (MATHEW et al., 2016). Alguns exemplos dessas tecnologia são troca iônica, nanofiltração, ozonização, coagulação, precipitação química, entre outras (BURAKOV et al. 2018; ADENIYI et al., 2019; ABDOLLALI et al., 2014; CHAKRABORTY et al., 2020; NGUYEN et al., 2013; JOSEPH et al., 2019). No entanto, essas tecnologias apresentam algumas desvantagens, como baixa eficiência de remoção, produção secundária de lodo, problemas de descarte e custos operacionais caros (BURAKOV et al. 2018; SUD et al., 2008; FU et al., 2011). Essas desvantagens podem ser superadas com o uso de biossorventes. A biossorção é um processo físico-químico no qual um material biológico (biossorvente) é utilizado para remoção de uma determinada substância (poluente) de uma solução aquosa (VOLESKY et al., 2007; SYEDA et al., 2022). Este processo apresenta várias vantagens, como a capacidade de remover metais pesados que estão presentes em baixa concentração (1-100 mg.L⁻¹), utilização de materiais residuais e sustentáveis, baixo custo operacional e capacidade de regeneração (MATHEW et al., 2016; SYEDA et al., 2022).

A biossorção faz uso do processo de adsorção, e por isso se enquadra nessa categoria, mas com a diferença de que o adsorvente é feito de uma matriz biológica (SYEDA et al., 2022). A adsorção consiste no acúmulo de um íon ou molécula na interface sólido-líquido ou sólido-gás (ALLEONI et al., 2009). Ao contrário da adsorção, a dessorção é o mecanismo de liberação de um íon ou molécula retido na fase sólida para a solução (MEURER et al., 2010). Ambos constituem o processo de sorção, que envolve também a precipitação e a polimerização (SPARKS, 1995). A matéria que se acumula no arranjo molecular bidimensional na interface sólido-líquido é chamada adsorbato, enquanto a superfície sólida onde existe o acúmulo do adsorbato é chamada de adsorvente (SPOSITO, 2008). O processo de biossorção pode incluir vários mecanismos dependendo do tipo de adsorbato, do biossorvente utilizado (adsorvente) e de outros fatores como pH e força iônica. A biossorção é um processo físico-químico e metabolicamente independente, que continua até atingir um estado de equilíbrio (MUKHERJEE et al., 2018; SYEDA et al., 2022) e pode envolver, além do processo de adsorção, mecanismos de troca iônica, quelação, interação eletrostática, reação redox, precipitação e complexação (SYEDA et al., 2022).

A adsorção dos metais pelos biossorventes pode ser graficamente representada pelas isotermas. Considerando que um adsorvente qualquer em contato com fluido de constituição específica após certo tempo atinge o equilíbrio, os gráficos de isotermas apresentam a relação entre a concentração de metal adsorvida e a concentração remanescente na solução após a adsorção, em determinada temperatura (COUTINHO, 2014; RODRIGUES, 2016). As isotermas são um importante instrumento para estimar a quantidade máxima adsorvida pelo adsorvente, o modo de adsorção, a possibilidade de purificação da solução e a viabilidade do ponto de vista econômico para determinado caso em estudo (ALLEONI et al., 2009; VASQUES, 2008; SCHNEIDER, 1995).

Os tipos de isotermas podem variar de acordo com o sólido adsorvente e com o adsorbato, tendo vista que estas variáveis estão relacionadas com a relação entre o tamanho dos poros da superfície adsorvente e com o diâmetro da molécula a ser adsorvida (adsorbato), e irão influenciar no preenchimento máximo dos poros e na saturação limite dos adsorvente (VASQUES, 2008; RODRIGUES, 2016). Giles et al. (1974) propuseram quatro tipos de curvas formadas em gráficos de isotermas de sorção: isoterma curva S, isoterma curva L, isoterma

curva H e isoterma curva C (Figura 5), cujas formas estão relacionadas à afinidade e concentração de adsorvente e adsorbato.

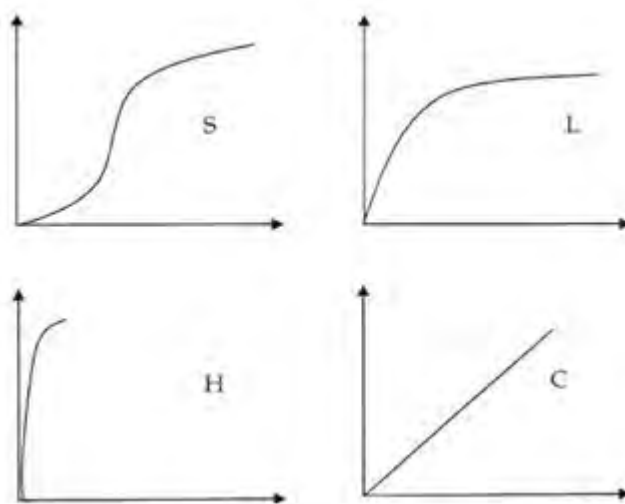


Figura 5. Tipos de isotermas de Sorção. Fonte: Alleoni et al. (2009).

Segundo Sposito (2008) e apresentado por Coutinho (2014):

Isoterma tipo S (curva sigmoideal):

É caracterizada por uma pequena inclinação inicial, que aumenta com a concentração do adsorbato. Tal comportamento sugere que em baixas concentrações ocorre baixa afinidade do adsorbato pelo adsorvente e alta afinidade pelo ligante solúvel. A adsorção de íons de Cu, por exemplo, apresenta curva S, que resulta da adsorção do íon por ligantes orgânicos solúveis. Uma vez excedida a capacidade adsortiva dos ligantes orgânicos, as partículas do solo começam a adsorver os íons de Cu significativamente.

Isoterma tipo L (Langmuir):

É caracterizada por uma inclinação que não aumenta com a concentração do adsorbato na solução. Resulta de uma afinidade relativamente elevada entre adsorvente e adsorbato. À medida que os sítios de sorção são preenchidos, a quantidade do íon adsorvido estabiliza, atingindo um platô, que caracteriza a adsorção máxima do íon ou da molécula na superfície do adsorvente.

Isoterma tipo H (high affinity):

É caracterizada pela inclinação muito acentuada no início da isoterma devido à elevada afinidade do adsorvente pelo adsorbato. Esta curva corresponde a uma versão extrema da isoterma tipo L. A curva H sugere a formação de complexos de esfera interna, ou seja, a sorção específica do adsorbato. A adsorção por colóides com elevada capacidade adsortiva, como as substâncias húmicas, pode apresentar este tipo de curva.

Isoterma tipo C (partição constante):

É caracterizada por uma inclinação inicial que permanece inalterada com aumento da concentração do adsorbato até que a adsorção máxima seja atingida. Este tipo de curva ocorre quando o aumento da adsorção é proporcional ao aumento da superfície de ligação.

Os biossorventes podem ser baseados em algas, microbianos e resíduos agrícolas (SYEDA et al., 2022). Contudo, é aconselhável, e desejável, que o adsorvente utilizado esteja disponível em grandes quantidades, seja facilmente regenerável e barato (HASHIM, 2007; DEMIRBAS, 2008). Assim, uma das principais vantagens do uso de biomassa morta, como os resíduos agrícolas, em oposição à biomassa viva, é que eles não requerem meios de crescimento e nutrientes para sua manutenção, o que reduzirá o custo operacional geral, além de reduzir a produção geral de resíduos (SYEDA et al., 2022). Rodrigues et al. (2017) demonstraram o potencial da biomassa de alface d'água (*Pistia stratiotes*) para biossorção de Zn e Cd em soluções contaminadas, removendo até 99% do Zn e 86% de Cd, dependendo da dose testada. Shah et al. (2019) observaram que compostos, por apresentarem uma característica de superfície porosa, com cavidades bem desenvolvidas e com maior área superficial, em comparação com resíduos de biogás, apresenta grande potencial para ser utilizado como biossorvente na remediação de metais pesados em solução aquosa. Esses autores demonstraram que, no estado de equilíbrio, o composto apresentou uma sorção e remoção do Pb de 2,29-11,61 mg.g⁻¹ e 65-80%, respectivamente, dependendo da concentração do metal e da biomassa do composto na solução aquosa. Liu et al. (2018b) demonstraram que o composto de resíduos sólidos municipais apresentou uma capacidade máxima de adsorção (Q₀) para o Cu, Zn, Cd e Ni de 26,5 mg.g⁻¹, 30,9 mg.g⁻¹, 39,0 mg.g⁻¹ e 24,8 mg.g⁻¹, respectivamente. Assim, Mudhoo et al. (2020), após extenso trabalho de revisão, salientaram que o uso de compostos como biossorventes para remoção de íons metálicos em soluções aquosas é particularmente útil e eficiente. Porém, a utilização desse biossorvente em escala de campo ainda é escassa e muito desafiadora. Assim, os autores defendem que devem ser empregados esforços significativos de pesquisa e desenvolvimento de processos utilizando biossorventes que possam ser extrapolados da escala de laboratório para o campo de maneira econômica.

3. CAPÍTULO I

RELATION BETWEEN CHANGES IN ORGANIC MATTER STRUCTURE OF POULTRY LITTER AND HEAVY METALS SOLUBILITY DURING COMPOSTING

Capítulo em inglês publicado como Artigo na “Journal of Environmental Management”: SOUZA, C. C. B.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; LIMA, E. S. A.; LIMA, J. O.; CARMO, M. G. F.; GARCÍA, A. C. Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals-nutrients solubility during composting. **Journal of Environmental Management**, 2019.

3.1 ABSTRACT

Poultry litter (PL) is widely used as fertilizer because of its rich N, P and Ca content. When untreated PL is applied to soil, it is a potential contaminant. Composting is an alternative for stabilizing organic and mineral components. This study aimed to elucidate the structural changes and its influence on the solubility of heavy metals in poultry litter during the first 30 d of composting, which is the period when the most intense transformations occur. For this analysis, the transformation dynamics of the organic structures and the availability of mineral elements were studied via spectroscopic characterization, total heavy metal content determination and chemical fractionation at three composting times (0, 15, and 30 d). During composting, the material's aromaticity increased, while its aliphaticity decreased, and the hydrophobicity index increased as the polarity decreased. These results indicate that during the first 30 d, PL composting occurs via transformation of the most labile structures (carbohydrate, peptide and fatty acid fragments), thereby preserving the most stable and least functionalized structures. Composting increased the concentrations of Cu, Cr, Pb and Zn and the transformation of CAlk-O and CAlk-di-O associated with peptides and carbohydrates and favored solubilizing and leaching a water-soluble fraction rich in these compounds. The labile fractions of Fe and the humified organic matter fractions of Cu, Fe, Mn, Zn, and Al increased. The structural changes reduced heavy metal solubility, thus indicating that after 30 d of composting, the heavy metal contamination risk is low.

Keywords: Agroindustrial wastes. Organic fertilizer. Poultry production.

3.2 RESUMO

A cama de frango (CF) é amplamente utilizada como fertilizante pela sua riqueza em N, P e Ca. Quando a CF é aplicada ao solo sem tratamento prévio pode representar um material com potencial contaminante. A compostagem constitui uma alternativa para a estabilização dos componentes orgânicos e minerais. Este estudo objetivou elucidar as alterações estruturais e a sua influência na solubilidade dos metais pesados na cama de frango durante os primeiros 30 dias de compostagem, que é o período em que ocorrem as transformações mais intensas. Para isto, a dinâmica de transformação das estruturas orgânicas e disponibilidades dos elementos minerais foram estudados mediante caracterização espectroscópica, determinação dos teores totais de metais pesados e seu fracionamento químico em três momentos de compostagem (0, 15, e 30 dias). Durante a compostagem, observou-se aumento da aromaticidade e, portanto, diminuição da alifaticidade no material. O índice de hidrofobicidade aumentou com a diminuição da polaridade. Estes resultados indicam que nos primeiros 30 dias, a compostagem da CF acontece mediante transformações das estruturas mais lábeis (fragmentos de carboidratos, peptídeos e ácidos graxos) e, portanto, uma preservação das estruturas mais estáveis e menos funcionalizadas. A compostagem aumentou a concentração de Cu, Cr, Pb e Zn, e a transformação de estruturas CAlk-O e CAlk-di-O, associadas a peptídeos e carboidratos, no composto, além de favorecer a solubilização e lixiviação de uma fração hidrossolúvel ricas nestes compostos. Observou-se o aumento da fração lábil do Fe e da fração ligada à matéria orgânica humificada de Cu, Fe, Mn, Zn, e Al. As alterações estruturais reduziram a biodisponibilidade dos metais pesados indicando que a CF pode ser considerada apta para uso a partir dos 30 dias de compostagem.

Palavras-chave: Resíduos agroindustriais. Adubo orgânico. Avicultura.

3.3 INTRODUCTION

Poultry litter application to improve soil fertility is commonly used in farming worldwide (OYEWUMI and SCHREIBER, 2017). When untreated poultry litter is directly applied to the soil, environmental damage may occur (DALÓLIO et al., 2017). Organic amendments as the poultry litter have phosphate-solubilizing bacteria that increases the phosphorus bioavailability through mineralization and solubilization process. The high N and P content, related to the presence of phosphate-solubilizing bacteria in poultry litter may lead to water contamination with nitrate nitrogen ($\text{NO}_3\text{--N}$) and river eutrophication (WEI et al., 2018). The heavy metals present in poultry litter may accumulate in soil superficial layers, contaminate water bodies and become bioavailable and phytotoxic, therefore compromising food crop quality. Thus, methods are needed to manage this waste and reduce the risk of contaminating agroecosystems (KPOMBLEKOU-A and MORTLEY, 2016).

Composting is a thermophilic process that accelerates organic matter decomposition and is mediated by microorganisms, obtaining humified organic materials with increased stability as final products (FÜLEKY and BENEDEK, 2010). Changes in poultry litter properties during composting primarily occur at the initial stages (SUDHARSAN VARMA and KALAMDHAD, 2014). Higher temperatures and higher CO_2 emissions are observed at this early stage of composting, and reflect the intense microbial activity in this period. The microorganisms initially mineralize the organic matter, being observed at this biooxidative stage of composting an expressive reduction of lipids, proteins and carbohydrates content (LU et al., 2018) and an increase of polymerization and humification index (WU et al., 2017a).

These changes affect heavy metal speciation leading to different environmental impacts because of their mobility, bioavailability and phytotoxicity are related to their specific chemical forms (JACKSON et al., 2003). In the pig manure composting the Cu and Zn exchangeable and carbonate-bound is transformed into organic matter-bound and residual forms, so the bioavailabilities of Cu and Zn in pig manure is reduced during composting processes (MENG et al., 2017a). During municipal solid waste composting, the Cu amount present in organic matter fraction also increased, but Ni, Pb and Zn didn't show significant redistribution over the composting period (FARREL and JONES, 2009). Metals differential partitioning between the compost types is observed, most probably because the change in the characteristics structure of organic matter (WU et al., 2017b). However, little information is available on the role of organic structure in metal speciation during composting, mainly regarding the existing differential interaction of functional groups in organic matter with metals elements.

Understanding the organic structure relation to metals during composting and identifying which functional groups have a greater affinity to certain metals is important to identify the desirable structural characteristics to make metals less bioavailable during composting and thus to obtain a compost with lower pollution potential. In this context, this study aimed to elucidate the structural changes and its influence on the solubility of heavy metals in poultry litter during the first 30 d of composting by chemically and spectroscopically characterizing (^{13}C NMR CP MAS and FTIR) of the poultry litter's composting dynamics; quantifying the total and sequentially extracted contents of heavy metal; and determining the C and N elemental compositions.

3.4 MATERIAL AND METHODS

3.4.1 Composting process

Composting was performed in the experimental field of the Federal Rural University of Rio de Janeiro using poultry production waste, termed “poultry litter”, from farms in the city of São José do Vale do Rio Preto, the main poultry farming center in the state of Rio de Janeiro. Further information on the characteristics of raw material are shown in the supplementary information (Anexo B, Table B1). Poultry litter was windrow composted for 30 d (maximum composting period commonly used by smallholding farmers) in three different piles, where each pile represents one experimental replicate. The compost was homogenized by manually mixing the windrows according to their temperature. The temperature was continuously monitored during the process using a mercury thermometer, and the results are shown in the supplementary information (Anexo B, Figure B1). Compost moisture was maintained at approximately 50% by adding water. Representative composite samples were collected at 0, 15, and 30 d of composting and sampled from different subsamples randomly taken from the top, middle and bottom of the piles, then were air-dried, ground to pass through a 0.5 mm sieve, and homogenized.

3.4.2 Chemical and spectroscopic characterization of the poultry litter compost

a) Elemental composition

Elemental composition (C, N) was determined using a LECO TruSpec® CHN Elemental Analyzer.

b) Spectroscopic characterization

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra were acquired in the 4000-400 cm⁻¹ range. The sample was prepared using KBr (200 mg)/HA (5 mg) tablets (VERTEX 70 FTIR Series Spectrometer, Bruker).

Cross-polarization with magic angle spinning ¹³C nuclear magnetic resonance (CP-MAS ¹³C NMR) spectroscopy was performed on Bruker AVANCE II 400 MHz NMR spectrometer equipped with a 4 mm Narrow MAS probe and operating at ¹³C resonance frequency of 100.163 MHz. Samples were packed in a rotor (sample holder) of zirconium dioxide (ZrO₂) with Kel-F caps, using a rotation frequency of 8 ± 1 kHz. The spectra were obtained by collecting 2048 data points for the same number of scans to an acquisition time of 34 ms and recycle delay of 5s. The contact time of the 1H ramp sequence was 2 ms. Spectra were collected and processed using Bruker Topspin 2.1 software. Free induction decay (FID) was processed by applying a zero filling equal to 4 k afterward by adjustment exponential function (line broadening) of 70 Hz. The ratio between the hydrophobicity and hydrophilicity indices (HB/HI) was calculated as follows: $HB/HI = (0 \text{ ppm} - 46 \text{ ppm}) + (110 \text{ ppm} - 156 \text{ ppm}) / (46 \text{ ppm} - 110 \text{ ppm}) + (156 \text{ ppm} - 186 \text{ ppm})$.

The proton nuclear magnetic resonance (1H NMR) and 2D heteronuclear single quantum coherence (2D HSQC) spectra of leachate samples were performed in a Bruker Avance 500 MHz spectrophotometer (Bruker Biospin GmbH Rheinstetten, Karlsruhe, Germany) using D₂O as the solvent, a 2.0447 s acquisition time, 20°C, 8012 Hz sweep width and a 2375 spectrum offset.

3.4.3 Total heavy metal contents

The total Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Cr, Pb and Zn content of the leachate and the poultry litter samples collected at 0, 15 and 30 d of composting were determined using the 3050B digestion method proposed by the USEPA (1996). The elemental concentrations were determined by atomic absorption spectrophotometry in a Varian 55B model, with rapid sequential capacity with correction with deuterium light.

The certified sample “NIST 2782 – Industrial Sludge”, certified by the National Institute of Standards and Technology, was used as the reference material to validate the analytical method. The reference material recovery results were within the intervals accepted by the NIST as normal for organic waste samples and are shown in the supplementary information (Anexo B, Table B2).

3.4.4 Sequential extraction

The methodology used for sequential extraction was the BCR (Community Bureau of Reference), based on the method described by Ure et al. (1993), with small modifications to include the water-soluble fraction. To obtain the water-soluble fraction (F1), distilled H₂O was used as the extractor, stirring for 1 h. To obtain the acid-soluble fraction (F2), 0.11 M CH₃COOH at pH 5.0 was used as the extractor and stirred for 16 h. The hydroxylamine chloride-soluble fraction (F3) was obtained using 0.1 M NH₂OH HCl as the extractor, stirring for 20 h, and the organic matter bound fraction (F4) was obtained using 30% H₂O₂ in a water bath with 0.1 M C₂H₇NO₂, stirring time for 20 h. The residual fraction (F5) was calculated as the difference between each element's total content and the sum of all other fractions (F1+F2+F3+F4). After each extraction, the Cu, Fe, Ni, Cr, Pb, Zn, Mn and Al contents of the extracts were determined by atomic absorption spectrophotometry.

3.4.5 Leachate analysis

The leachate produced throughout the composting process was collected, and its total heavy metal content was determined. To do this, suspended particles were removed by slowly filtering the leachate through a 0.45- μ m Millipore membrane. The leachate was then characterized by ¹H-NMR and HSQC spectroscopy.

3.4.6 Data analysis

The statistical design was completely randomized, and the treatments consisted of different composting times (0, 15 and 30 d). The data were subjected to analysis of variance ($p \leq 0.05$), and significant differences in the data were compared using Tukey's test at 5% probability. To assess the relationship between the water-soluble and organic matter fractions and the structures determined by CP MAS ¹³C NMR, principal component analysis (PCA) was performed using R software (R Core Team, version 3.2).

3.5 RESULTS AND DISCUSSION

3.5.1 Changes in elemental composition and pH

Over the composting time, C content (%) and C/N ratios decreased while pH increased (Table 1), reflecting the occurrences of compost decomposition (JINDO et al., 2016). The labile organic fraction was gradually decomposed by microorganisms, decreasing the C organic content (ONWOSI et al., 2017). Microorganisms play key roles in all process related to organic matter biotransformation (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2015). Microorganisms are responsible for mineralize and metabolized the organic carbon compounds and produce CO₂, NH₃, H₂O, organic acids and heat (BERNAL et al., 2009). The major source of CO₂ production released during composting is through the tricarboxylic acid (TCA) cycle (LU et al., 2018), result from aerobic microorganisms metabolism in composting. Rate and content of CO₂ production is directly correlated with the availability of organic carbon, the degree of oxidation and microbial activity in the compost (NAKASAKI et al., 1985).

The C-CO₂ emission values during the 30 d of poultry litter composting are presented in the Supplementary Information (Anexo B Figure B3). The C-CO₂ emission observed in Figure B3 shows an intense microbial activity in the first 30 d of poultry litter composting, which is considered a stable material and with minimal microbial activity materials with C-CO₂ emission lower than 4.0 mg g⁻¹ d⁻¹ (WICHUK and McCARTNEY, 2013). A high proportion of easily degradable compounds in the material results in a high demand for O₂ by microorganisms and consequently a high production of C-CO₂ (BERNAL et al., 1996). That is way can be observed in Figure B3 a gradual reduction of C-CO₂ emissions over the long 30 d of composting, as easily degradable compounds were consumed by microorganisms.

Table 1. Selected chemical and physical properties of uncomposted and 15- and 30-d-composted poultry litter.

Composting Time (days)	pH	C (%)	N (%)	C/N	M.O.
0 (Uncomposted)	8.35 ± 0.01	31.85 ± 0.21	2.03 ± 0.06	15.64 ± 0.35	54.83 ± 0.37
15	8.69 ± 0.03	29.20 ± 0.71	2.11 ± 0.00	13.82 ± 0.33	50.32 ± 1.19
30	8.82 ± 0.01	25.60 ± 0.28	1.95 ± 0.01	13.11 ± 0.20	44.15 ± 0.44
C.V.	0.025	0.098	0.037	0.084	0.097

M.O.: Organic matter; C.V.: Coefficient of variation.

Decreased of C/N ratio and increased of pH was reported by Jindo et al. (2016) (Table 1). Several factors may contribute to the increased pH, such as phenolic groups forming during the lignin biotransformation process, increased salt concentrations, and the typical alkaline ammonia (NH₃) formation reaction (LIM and WU, 2016). At the beginning of the composting process, humic acids and alkaline humates are formed after the organic acids are released, with phenolic groups predominating over carboxylic groups. And the organic nitrogen, which corresponds to most organic matter N, is transformed into amide N and then to ammoniacal N (NH₃) (FIALHO et al., 2005).

3.5.2 Spectroscopic characterization of poultry litter compost and its leachate

a) Compost characterization by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and cross-polarization magic angle spinning carbon-13 nuclear magnetic resonance (CP/MAS ^{13}C NMR)

FTIR spectra acquired at different composting times are shown in Figure 6A. The absorption band near 3280 cm^{-1} indicates vibrations of -OH and/or -NH groups from alcohols, carboxylic acids and amides (AMIR et al., 2010). The bands near 2920 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} correspond to symmetrical and asymmetrical -CH and -CH₃ stretching, respectively (WEI et al., 2007). The band around 1640 cm^{-1} indicates aromatic C=C and amide I C=O stretching and symmetric -COO- vibration and asymmetric vibration at 1421 cm^{-1} (WANG et al., 2015a). Bands at 1375 cm^{-1} and 1323 cm^{-1} may be attributed to -OH, -CH₂ and CH₃ deformations and to phenol-CO stretching (STEVENSON, 1994). The strong bands at 1028 cm^{-1} and 1007 cm^{-1} are typical of -OH stretching in aliphatic alcohols and polysaccharides (FIALHO et al., 2010).

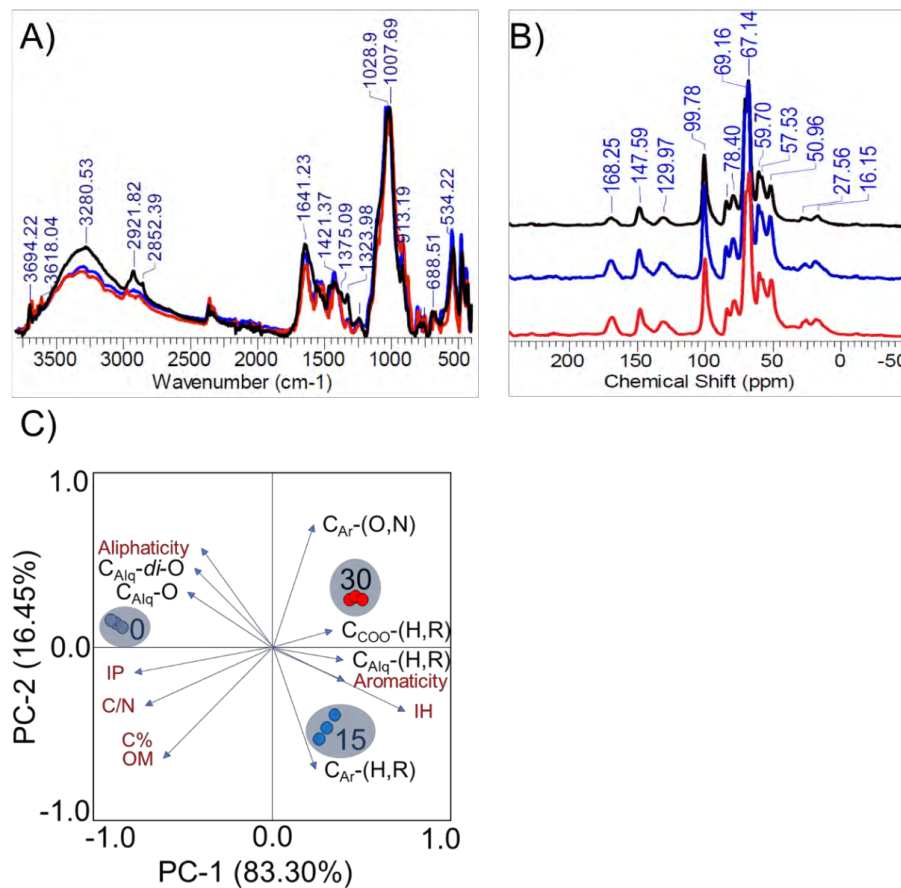


Figure 6. (A) FTIR spectra of uncomposted (black line) and composted poultry litter at 15 d (blue line) and 30 d (red line) of composting. (B) CP MAS ^{13}C NMR spectra of uncomposted (black line) and composted poultry litter at 15 d (blue line) and 30 d (red line) of composting. (C) Principal component analysis biplot, where points correspond to poultry litter samples at the composting times tested, and variable vectors correspond to poultry litter structures assessed by CP MAS ^{13}C NMR spectroscopy. Fonte: ACD/Labs e The Unscrambler X.

Bands associated with -OH group stretching and with aliphatic CH₂/CH₃ groups in the composted material's spectra at 15 (blue line) and 30 (red line) d are of lower intensity than the corresponding bands in the uncomposted material's spectra (0 d of composting). This result indicates that transformations or losses by poultry litter degradation and solubilization results from the reduction of -OH groups of aliphatic chains (preferentially aliphatic alcohols).

CP MAS ¹³C NMR spectra at different composting times predominantly showed peaks at 16, 27, 50, 57, 59, 67, 78, 83, 99, 129, 147 and 168 ppm (Figure 6B). The peaks at 16-27 ppm correspond to the C from terminal -CH₃ groups of aliphatic polypeptide chains and to the -CH₃ from acetyl groups (R-C=OCH₃) (MARTINEZ-BALMORI et al., 2014). Peaks at 50, 57 and 59 ppm confirm the presence of C from -O-CH₃ and polypeptide C α (R-C=O-*CH-NH) (SPACCINI and PICCOLO, 2007). The peak at 67-78 ppm is attributed to the C in the carbinol group (C-OH) of cellulose and hemicellulose and to the C in the O-alkyl groups of lignin fragments (SPACCINI and PICCOLO, 2008). The peaks at 99 ppm are attributed to the anomeric C in carbohydrates and to the C₂ in guaiacyl and syringyl. The peak at 129 ppm belongs to the aromatic C of the C₁ of syringyl and guaiacyl. The peaks at 147-150 ppm indicate aromatic O/N-substituted C (SPACCINI and PICCOLO, 2009). The peak at 168 ppm is attributed to the presence of a carboxyl group (CANELLAS et al., 2010).

The relative number of structures determined by CP MAS ¹³C NMR spectroscopy shows the predominance of aliphatic fragments attributable to peptide and carbohydrate structures at all composting times (Table 2). The principal component analyses of these structures in poultry litter samples at different composting times (PC1 in Figure 6C) showed increased in the CAlk-H,R and CCOO-H,R aliphatic structure content and decreased in the CAlk-O and CAlk-di-O structures in the materials at 15 and 30 d of composting compared with the uncomposted material. These were the main structural changes observed during the 30 d of composting (Figure 6C). The CAlk-O and CAlk-di-O structures are associated with carbohydrates, specifically to cellulose and hemicellulose, respectively. In the first 15 d (peak thermophilic activity), these carbohydrates were intensely consumed by microbial mineralization, resulting in increased relative CAlk-H,R and CCOO-H,R content. Similar behavior was observed by Aguiar et al. (2013) in the CP MAS ¹³C NMR spectra of humic acids isolated from different vermicomposts at different stages of maturation.

Table 2. Relative quantities (%) of carbon types in poultry litter structures at different composting times.

Composting Time (days)	Regions of chemical displacement (ppm)							
	0-46	46-59	59-91	91-110	110-142	142-156	156-186	186-230
	CAlk-H,R	CAlk-O,N	CAlk-O	CAlk-di-O	C _{Ar} -H,R	C _{Ar} -O	CCOO-H,R	CC=O
0	9.0	22.0	45.0	12.0	4.0	4.0	3.0	1.0
15	12.0	22.0	41.0	11.0	5.0	4.0	4.0	1.0
30	12.0	22.0	41.0	11.0	4.0	5.0	4.0	1.0

Carbon is lost as C-CO₂ concomitantly with carbohydrate consumption, resulting in decreases in C (%), organic matter content and C/N ratios of the compost (LEITA and DE NOBILI, 1991). This process, explained by PC1, corresponds to the mineralization factor (Figure 6C). These results confirm the FTIR spectroscopy results and reconfirm the transformation of hydroxylated carbohydrate structures that lead to their solubilization and subsequently to leaching. The mineralization factor increased the aromatic properties and, therefore, decreased the material's aliphaticity. The small increase in aromaticity indicates an increase in the material's hydrophobicity, and thus, a decrease in polarity (Figure 6C). The changes in aromatic and aliphatic properties and in hydrophobicity index (HI) and polarity index (PI) of poultry litter over 30 ds of composting are shown in the supplementary

information (Anexo B Figure B2). The structural changes in poultry litter starting at 15 d of composting, explained by PC2, are related to the decrease in CAr-H,R and the relative increase in CAr-O (Figure 6C and Table 2). Figure 6B shows an increase in the peaks between 45 and 60 ppm, which correspond to the methoxyl group, indicating that the main changes observed starting at 15 d of composting result from the relative lignin accumulation in the material, thus characterizing the compound's maturation factor.

b) Leachate spectroscopic characterization by proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and 2D heteronuclear single quantum coherence (2D HSQC)

The spectroscopic analysis of the leachate, consisting of substances transformed and solubilized during the 30 d of composting process, is shown in Figure 7. The ¹H NMR spectra (Figure 7A) show a predominance of labile structures, such that 22% of the H atoms belong to aliphatic chains (0-1.6 ppm); 11% are aliphatic H atoms of C α of aromatic rings, carbonyl groups, carboxylic acids, esters or amines (1.6–3.2 ppm); 17% of H atoms are bonded to oxygen or nitrogen (3.2-4.3 ppm); and only 1% of the H atoms are bonded to aromatic rings, quinones and phenols (6-8.5 ppm) (PICCOLO et al., 2002). Initially, during composting, the leachate formed has predominance of H bound to hydrophilic aliphatic carbon. During the thermophilic phase, the intensity of these signal decreases, and the H bound to the recalcitrant and hydrophobic aliphatic carbons increases at the end of the compost, comprising lignin-derived phenols and microbially-derived carbohydrates at later stages of composting (SAID-PULLICINO et al., 2007).

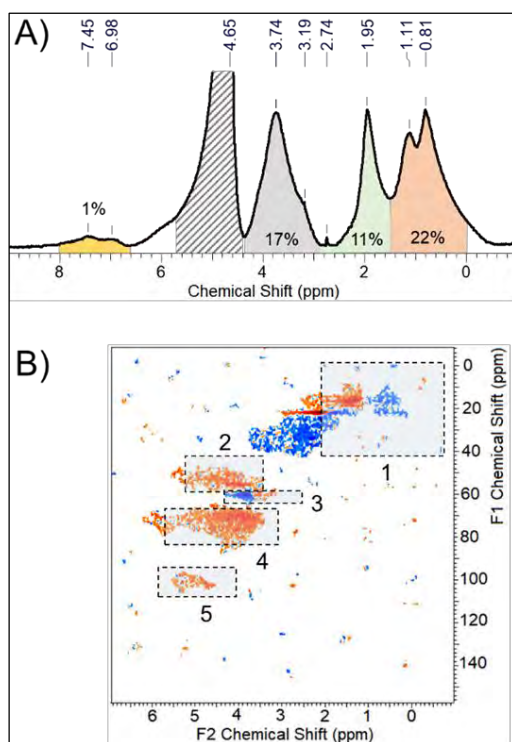


Figure 7. Spectroscopic characterization of the leachate collected at 30 d of composting. (A) ¹H NMR spectrum, gray lines in the peak at 4.65 ppm indicate an H₂O signal. (B) HSQC 2D NMR, (1) aliphatic CH₂ and CH₃, including signals from hydrocarbons and protein side-chains; (2) α protons in peptides; (3) CH in carbohydrates; (4) CH₂ in carbohydrates and ethoxyl from lignin; and (5) anomeric carbon in carbohydrates. Fonte: ACD/Labs e The Unscrambler X.

The 2D HSQC spectrum confirmed the presence of aliphatic structures from carbohydrates and protein and/or polypeptide structures (signals in 1) (F1:F2 0-40 ppm: 0-2 ppm), typical peptide-rich fragments (signals in 2) (F1:F2 40-60 ppm: 3-5.5 ppm), and the presence of H from -CH (signals in 3) and of CH₂ (signals in 4) from carbohydrates (F1:F2 0-60 ppm: 3-4.5 ppm) and (F1:F2 0-60 ppm: 3.3-5.5 ppm). The strong presence of carbohydrate fragments is confirmed by the signals in 5 from anomeric carbon structures in carbohydrates (SIMPSON et al., 2003) (Figure 7B).

3.5.3 Total heavy metal contents of the compost

Changes in heavy metal contents during poultry litter composting are shown in Figure 8. High concentrations of Cu, Zn, Mn and Fe were found (Figure 8). These elements may have been derived from the poultry feeds consumed by the birds and left over in the feeders, which compose poultry litter and are enriched with metals such as Cu, Zn, Fe and Mn to increase growth rates health and welfare of the animals (OYEWUMI and SCHREIBER, 2017). High concentrations of Cu, Zn and Cr in poultry feeds were significantly and positively correlated with contents of these elements in the poultry manure ($p < 0.001$) indicating that the animals' metabolic process has a concentrating effect (WANG et al., 2013a).

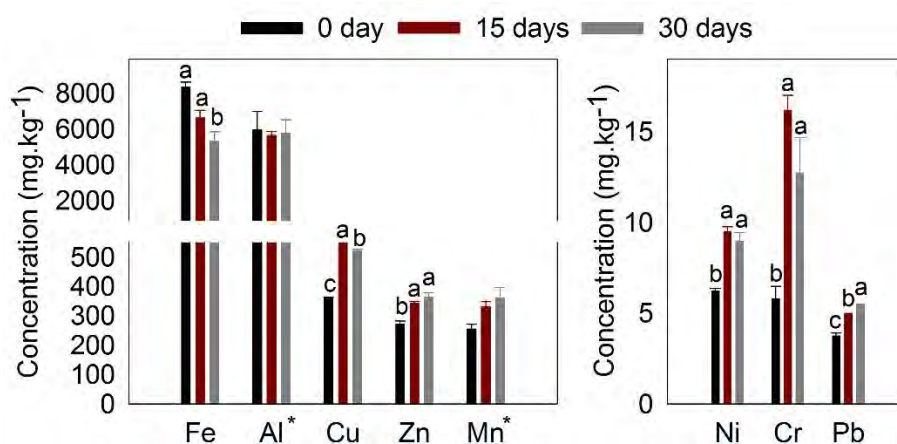


Figure 8. Total Fe, Al, Cu, Zn, Mn, Ni, Cr, Pb of uncomposted and 15- and 30-d-composted poultry litter. Means followed by different letters significantly differ by Tukey's test ($P < 0.05$). *Means do not differ by Tukey's test ($P < 0.05$). Fonte: SigmaPlot.

The Fe is one of the micronutrients with the highest concentrations in poultry litter. The Fe concentration was approximately 23, 31 and 33 times higher than that of the Cu, Zn and Mn, respectively, in the uncomposted material (Figure 8), and these micronutrients were also identified and reported as the most abundant in poultry litter composition. Differences in the heavy metal compositions in poultry litter from different origins may be attributed to variations in the poultry's diet (KPOMBLEKOU-A and MORTLEY, 2016). Together with nutrients purposely added to feed to optimize poultry production, other nonessential and toxic elements (Ni, Pb, Cr, Al and Cd) may be involuntarily added to feed, such as impurities in the ingredients used to prepare it, thus contaminating the poultry litter (SAGER, 2007). Among these toxic elements, Al stands out for its high concentration, as shown in Figure 8B. The aluminum content was approximately 814, 1585 and 1025 times higher than the Ni, Pb and Cr contents, respectively. Poultry litter samples from different locations in Georgia (USA) also have high content of aluminum (684-9919 mg.kg⁻¹) (MARTIN et al., 1998). This high aluminum concentration may be associated with using aluminum sulfate as an additive applied to reduce

ammonia volatilization and attenuate increased incidences of respiratory diseases in birds and humans (SHAH et al., 2006a).

Significantly increased Cu, Ni, Cr, Pb and Zn concentrations were observed over the composting time (Figures 8A and 8B) and are related to carbon loss (as C-CO₂) and the mass lost from organic matter mineralization during composting (LU et al., 2014). The Mn content showed an increasing trend over time, but this increase was not significant until 30 d of composting.

3.5.4 Heavy metal solubility in poultry litter composting

The availability of an element is more closely related to the elements' chemical forms or to organic matter complexation mechanisms than to their total concentrations (WANG et al., 2013b). Figure 9 shows the results of the variations in elemental distributions in different chemical forms in the poultry litter during the composting period.

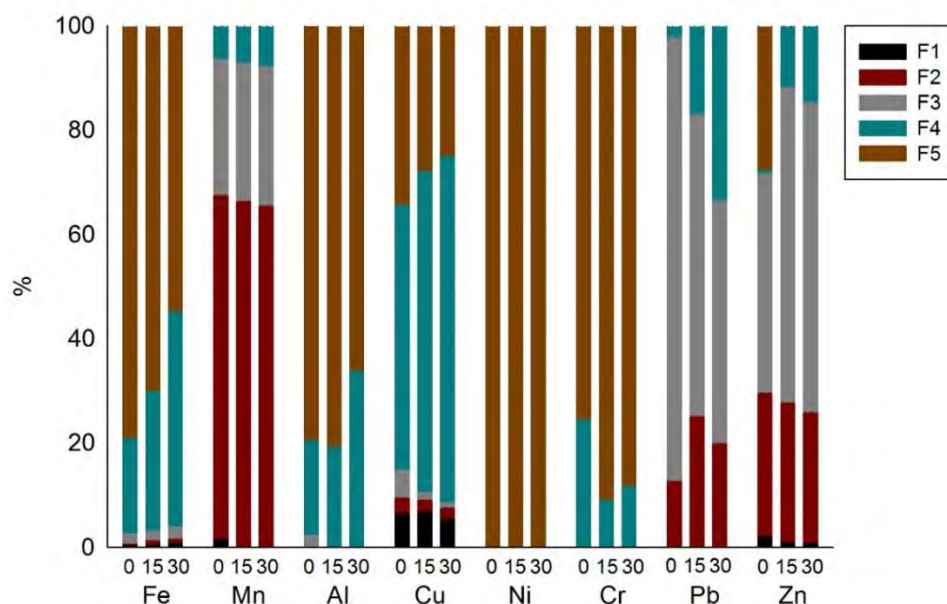


Figure 9. Distribution of elements contents of the water-soluble (F1), acid-soluble (F2), hydroxylamine chloride-soluble (F3), organic matter (F4) and residual (F5) fractions of uncomposted (0), 15- and 30-d-composted poultry litter. Fonte: SigmaPlot.

Results show that the water-soluble fraction (F1) decreased over the composting time for most of the elements tested (Figures 9), except for Fe. The factor that may have contributed to the decreased water-soluble fraction was the loss by leaching through the formation of soluble organic metal complexes. This loss via the leachate results from organic matter mineralization and the consequent release of heavy metals that were immobilized in the organic form. The PCA relating the water-soluble fraction to the carbon types present in the poultry litter structure (Figure 10A) shows that the elements with decreased water-soluble fractions in the first 15 d of composting (Zn and Mn) have this fraction directly related to CAlk-O and CAlk-di-O structures in the poultry litter. These structures are typical of carbohydrates heavily consumed via mineralization in the first 15 d of composting, as shown in Figure 6C. After 15 d of composting, water-soluble Cu decreased because it is directly related to CAR-(H,R), which decreases during compost maturation (Figures 6C and 10A).

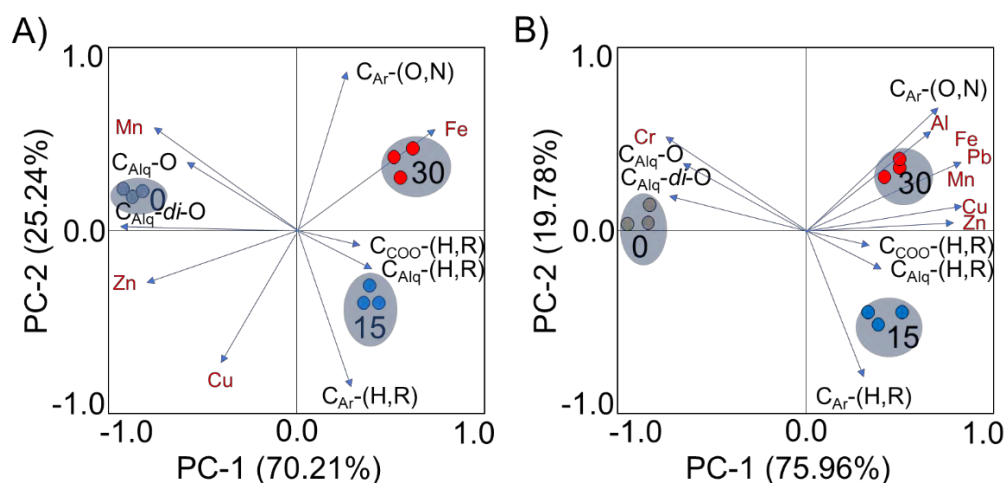


Figure 10. Principal component analysis biplot, where points correspond to poultry litter samples at the tested composting times and variable vectors correspond to (A) carbon structures and water-soluble fractions of elements present in the poultry litter; (B) carbon structures and F4 fractions of the elements. Fonte: The Unscrambler X.

The leachate predominantly contains labile structures, which are able to form soluble complexes with transition metals observed in the ^1H NMR spectrum (Figure 7A), which may indicate the presence of soluble organic complexes that were removed from the compost. The strong presence of aliphatic structures from carbohydrate and protein fragments observed in the leachate's 2D HSQC spectrum (Figure 7B) is related to the decrease in $\text{C}_{\text{Alq-O}}$ and $\text{C}_{\text{Alq-di-O}}$ structures, observed in the compost's CP MAS ^{13}C NMR spectra (Figure 6B and Table 2), which are carbons of carbohydrates such as cellulose. The components were transferred from the solid material (compost) to the leachate. The heavy metal contents lost from the poultry litter compost to the leachate are outlined in Table B3 (Anexo B). The leachate resulting from the compost may be an environmental problem due to its high Pb and Ni concentrations (CHATTERJEE et al., 2013). However, given its high nutrient content, a leachate treatment and subsequent agricultural use it is a possibility (JARECKI et al., 2005).

Considering the labile fraction the sum of the water-soluble (F1) and acid-soluble (F2) fractions, it is observed in Figure 9 that Mn have this fraction as the one with the highest percentage of participation in the total contents of the uncomposted poultry litter, being this percentage approximately 67.5%. The Mn, Pb and Zn were the elements that presented the highest participation of this fraction up to 30 d of composting, being 65.5%, 20% and 28%, respectively. The labile fractions of Fe and Pb increased during the initial composting period. Although the labile fraction of Fe was still low (1.8%) in this initial phase of composting. These fractions are relatively labile and easily available for plants (NOMEDA et al., 2008). While labile fraction of Pb increased, the Pb associated with the oxide fraction (F3) decreased during composting, although this metal was predominantly associated with the oxide fraction (F3) until day 30 of the composting. Figure 10B shows that Pb associated with the stable organic matter fraction accumulated over the composting time and was associated with structures preserved during compost maturation ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), corroborating the findings of Lv et al. (2016). These authors showed that during the decomposition and conversion of organic materials into stable salts and humified materials, Pb may be immobilized in more stable chemical forms during composting. The Al and Fe also increased its percentage in the organic matter bound fractions (F4) in the initial composting period. Humification, as well as lignin preservation, relatively increase the Al and Fe in organic matter bound fraction (F4) because this fraction is related to $\text{C}_{\text{Ar-O}}$, which is preserved in the structure during compost maturation (Figure 10B). At 30 d of composting, the sum of Al fractions F4 and F5 totaled 100%. The organic matter and residual

fractions are the most recalcitrant fractions, which explains the variation in total aluminum content over the composting time until day 30 of the composting (Figure 8B).

In the uncomposted poultry litter, Ni and Cr were initially predominantly associated with the residual fraction, accounting for 100% and 75% of their total contents, respectively. The Cr in organic matter bound fraction were reduced but Cr associated with residual fraction was raised of the total fraction of Cr during the composting process. The predominance of the residual fraction of Cr and Ni from initial to final composting showed the extremely low bioavailability of these elements in poultry litter compost. This behavior may be due to alkaline stabilization process, since Cr and Ni cation has less stability to form complex with organic ligands than Cu^{2+} in the transition metal cations (SINGH and KALAMDHAD, 2012).

For Cu, the sum of the percentages in the residual and organic matter bound fractions accounted for 85% of the total content in the uncomposted poultry litter. The organic matter bound fraction of Cu in the uncomposted poultry litter was 50.64% and this fraction of Zn was 0.65%. Composting contributed to increased percentages of Cu and Zn associated with humified organic matter (F4) (Figure 9). This fraction of Cu and Zn is related to structures preserved during mineralization (CAlk-H,R and CCOO-H,R) as shown in Figure 10B. In contrast, the labile fraction of the Cu and Zn decreased with the composting time. The water-soluble fractions of Cu and Zn are inversely related to CAR-O and CAlk-H,R and to CCOO-H,R, respectively (Figure 10A), contributing to the reduction of the labile fraction of these metals and making them less bioavailable. The decreased of Cu and Zn in labile fraction and the increased in organic matter bound fraction might be due interaction between functional groups of organic matter (mainly carboxylic and phenolic groups) and these metals during compost's humification, forming more stable interactions (KANG et al., 2011). Since the labile fraction is the fraction with the highest potential to adversely affect human health and the environment (QIAO et al., 2016), these results indicate that composting poultry litter for at least 30 d before use reduces the Cu and Zn toxicity potential, benefitting the environment and human health.

3.6 CONCLUSIONS

In the initial composting period the CAlk-O and CAlk-di-O structures decreased through intense mineralization and CAr-H,R structures decreased while CAr-O structures relative increase due to the compost maturation. The results indicated that the chemical transformation of poultry litter in the first 30 d of composting involves the most labile structures with the most aliphatic characteristics. The most recalcitrant structures are preserved, and the composted material's polarity decreases, indicating that the beginning of the most labile structures' transformations leads to their solubilization and subsequent production of leachate enriched in these structures. The structural characteristic of the poultry litter direct the metals speciation during composting. The association of the water-soluble fraction of Zn, Mn and Cu and the organic matter-bounded fraction of Cr with organic structures consumed during composting led to the reduction of these fractions in the compost. The association of the water-soluble fraction of Fe and the organic matter-bounded fraction of Al, Fe, Mn, Pb, Cu and Zn with the structures preserved during composting led to the increase of these fractions in the compost after 30 d of composting. The heavy metal solubility decreases due to the formation of more stable interactions with the most stable humified organic fraction during this initial composting phase, reducing the poultry litter's polluting potential.

4. CAPÍTULO II

ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS DA CAMA DE FRANGO DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM: CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO COMPOSTO DE CAMA DE FRANGO, DAS SUAS FRAÇÕES HÚMICAS E DAS SUAS FRAÇÕES HÚMICAS HIDROSSOLÚVEIS

4.1 RESUMO

A compostagem representa uma alternativa de tratamento de resíduos orgânicos que contribui para a estabilização e redução do volume dos resíduos, além de promover a reciclagem de nutrientes. Os benefícios oriundos da aplicação de compostos no solo, muito se deve a presença de estruturas húmicas que são formadas durante a compostagem. As características estruturais do composto e de suas substâncias húmicas irão definir as suas propriedades e funções, e assim, determinar o papel do composto nos processos agrícolas e ambientais. Portanto, o presente trabalho objetivou elucidar as transformações estruturais que ocorrem na cama de frango, nas suas frações húmicas e nas frações húmicas hidrossolúveis durante o processo de compostagem. A cama de frango foi compostada em pilhas durante 120 dias. Amostras representativas do composto foram coletadas aos 0, 7, 14, 21, 30, 60, 90 e 120 dias de compostagem e amostras para a extração das substâncias húmicas e substâncias húmicas solúveis em água foram coletadas aos 0, 30, 60, 90 e 120 dias de compostagem. A avaliação das características estruturais foi realizada mediante composição elementar, espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier e ^{13}C RMN CP-MAS. A caracterização estrutural mostrou que as estruturas C-metoxil, $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$, $\text{C}_{\text{OOH-H,R}}$, $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ são preservadas na cama de frango durante a compostagem. Os ácidos húmicos evoluem de uma estrutura com predomínio de $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ e $\text{C}_{\text{Alk-di-O}}$ e $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$, para estruturas com maior participação do $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ e redução do $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$. Os ácidos fúlvicos apresentam um incremento de $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$ e $\text{C}=\text{O}$. As frações solúveis em água apresentam uma maior participação de estruturas mais lábeis. Concluiu-se que o processo de estabilização envolve a incorporação e transformação constante de substâncias orgânicas entre AF e AH, com uma substituição de estruturas alifáticas e carboxílicas por compostos aromáticos nos ácidos húmicos, preservando compostos nitrogenados nessa estrutura, enquanto que os ácidos fúlvicos tornam-se mais funcionalizados e polarizados. A evolução das estruturas húmicas refletiu na preservação de estruturas nitrogenadas e na elevada presença de carboidratos na cama de frango ao final da compostagem, obtendo-se um composto com predominância de materiais hidrofóbicos lignocelulósicos e recalcitrantes.

Palavras-chave: Espectroscopia. Substâncias húmicas. Mecanismo de evolução estrutural.

4.2 ABSTRACT

Composting represents an alternative for the treatment of organic waste that contributes to the stabilization and reduction of the volume of waste, in addition to promoting the recycling of nutrients. The benefits from the application of compost in the soil are largely due to the presence of humic structures that are formed during composting. The structural characteristics of the compost and its humic substances will define its properties and functions, and thus, determine the role of the compost in agricultural and environmental processes. Therefore, this study aimed to elucidate the structural changes that occur in poultry litter, in its humic fractions and the soluble humic fractions during the composting process. The poultry litter was composted in piles for 120 days. Representative samples of the compost were collected at 0, 7, 14, 21, 30, 60, 90 and 120 days of composting and samples for the extraction of humic substances and water-soluble humic substances were collected with 0, 30, 60, 90 and 120 days of composting. The evaluation of the structural characteristics was performed using elemental composition, Fourier transform infrared spectroscopy and ^{13}C RMN CP-MAS. Structural characterization showed that the structures C-methoxy, $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$, $\text{C}_{\text{COOH-H,R}}$, $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ and $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ are preserved in poultry litter during composting. Humic acids evolve from a structure with a predominance of $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ e $\text{C}_{\text{Alk-di-O}}$ and $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$, to structures with a greater participation of $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ and $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ and reduction of $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$ and $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$. Fulvic acids show an increase in $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$ and CC=O . Water-soluble fractions have a higher participation of more labile structures. It was concluded that the stabilization process involves the constant incorporation and transformation of organic substances between AF and HA, with a replacement of aliphatic and carboxylic structures by aromatic compounds in humic acids, preserving nitrogenous compounds in this structure, while fulvic acids become more functionalized and polarized. The evolution of humic structures reflected in the preservation of nitrogenous structures and the high presence of carbohydrates in poultry litter at the end of composting, resulting in a compound with a predominance of lignocellulosic and recalcitrant hydrophobic materials.

Keywords: Spectroscopy. Humic substance. Structural evolution mechanism.

4.3 INTRODUÇÃO

Atualmente, uma das formas mais eficientes de produzir proteína animal para a alimentação humana é através da avicultura (OVIEDO-RONDÓN, 2008). O aumento da demanda mundial por proteína animal tem levado a uma expansão dos sistemas de produção confinados (CRIPPEN et al., 2016). Assim, o manejo dos resíduos orgânicos produzidos na avicultura torna-se um desafio ambiental global. A compostagem é uma opção atraente de tratamento de resíduos orgânicos por proporcionar a redução de volume do resíduo e promover a reciclagem de nutrientes, reduzindo o uso de fertilizantes minerais (LIM et al., 2016; XI et al., 2016; GUO et al., 2019). Durante a compostagem, a matéria orgânica é degradada e transformada em moléculas precursoras de substâncias húmicas (SH), como polifenóis, ácidos carboxílicos, aminoácidos e polissacarídeos. Esses precursores são polimerizados de várias maneiras, incluindo vias de proteína lignina, vias de polifenóis e reações de Maillard para formar as SH (STEVENSON, 1994; TAN, 2014; WU et al., 2017a). Ao mesmo tempo, esses compostos, facilmente degradáveis, podem ser completamente mineralizados pelos microrganismos e liberados na forma de CO₂, NH₃ e H₂O (MEHTA et al., 2014; ZHANG and SUN, 2017; ZHANG et al., 2019).

Um dos principais objetivos da compostagem é converter de forma eficiente a matéria orgânica não estabilizada em SH, constituindo um dos padrões mais importantes para avaliar o processo da compostagem (WU et al., 2017a). As SH apresentam-se como uma mistura heterogênea de moléculas unidas mediante forças de interação fracas com características hidrofóbicas, com elevada massa molecular, grupos funcionais distintos e recalcitrante (STEVENSON, 1994; PICCOLO, 2001; GARCÍA et al., 2018b). Essas supramoléculas são a principal fonte dos múltiplos benefícios apresentados pelo uso dos compostos (MORAL et al., 2009; CANELLAS et al., 2015). Grupos funcionais presentes na estrutura de ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF), incluindo grupamentos fenólicos, carboxílicos, hidroxilas e quinonas, fornecem várias funções agrônômicas ao composto, como aumento do crescimento das plantas, retenção de água e nutrientes e capacidade de supressão de doenças (GUO et al., 2016), além de outras funções ambientais como remediação de contaminantes do solo (CONTE et al., 2005). Essas funções das SH aumentam o potencial de utilização dos produtos da compostagem de resíduos orgânicos; no entanto, isso requer controle científico de vários parâmetros de compostagem e aplicação apropriada dos produtos finais (GUO et al., 2019).

A ação do composto, assim como das suas frações húmicas, está diretamente relacionada com as suas características estruturais, sendo o conhecimento das características estruturais fundamental e determinante para se entender as propriedades e funções que os compostos e suas SH possuem (GARCIA et al., 2014). Logo, uma caracterização molecular detalhada do composto e dos seus constituintes húmicos formados durante a compostagem constituem-se como requisitos para avaliar a estabilidade do material orgânico e entender o papel do composto nos processos agrícolas e ambientais (LARRÉ-LARROUY e THURIÈS, 2006; SPACCINI e PICCOLO, 2009). Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar, estruturalmente, através de técnicas químico-físicas e espectroscópicas (composição elementar, FTIR, CP-MAS ¹³C RMN) o composto de cama de frango e as suas frações humificadas obtidas em diferentes estágios de maturação durante a compostagem.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Obtenção do composto de cama de frango

Para a caracterização do composto de cama de frango em estágios de compostagem mais avançados, e das suas SHs extraíveis, a cama de frango foi compostada durante 120 dias em delineamento experimental inteiramente casualizado, para a obtenção de compostos em diferentes estados de maturação. A compostagem foi realizada na área experimental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, utilizando cama de frango oriunda de granjas da cidade de São José do Vale do Rio Preto. A homogeneização do composto foi feita através do revolvimento manual do composto de acordo com a temperatura da mesma. Uma maior caracterização do processo de compostagem encontra-se no Anexo A. Amostras representativas para a caracterização estrutural do composto foram coletadas aos 0, 7, 14, 21, 30, 60, 90 e 120 dias de compostagem e amostras para a extração de SH foram coletadas com 0, 30, 60, 90 e 120 dias de compostagem. Foram obtidas amostras compostas, a partir de amostras simples retiradas, aleatoriamente, de diferentes locais nas composteiras, do topo até o fundo.

4.4.2 Determinação do C-orgânico das substâncias húmicas formadas durante a compostagem

As substâncias húmicas (SH) foram extraídas seguindo o pressuposto de solubilidade diferencial estabelecido pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT, 1996), conforme a metodologia adaptada por Benites (2003). Para isso, uma massa de composto de cama de frango que possuía aproximadamente 30 mg de carbono orgânico total foi colocada em contato com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e, posteriormente, o sobrenadante acidificado com HCl 6 mol L⁻¹ para a separação das frações húmica e fúlvica. Após a obtenção das SH, cada fração foi submetida à titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,0125 mol L⁻¹, após oxirredução por via úmida.

4.4.3 Caracterização químico-física e espectroscópica do composto da cama de frango e dos seus materiais humificados

a) Extração e purificação dos ácidos húmicos e fúlvicos

Os ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) foram extraídos e purificados de acordo com a metodologia proposta pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1996). De acordo com essa metodologia, uma massa do composto de cama de frango foi colocada em agitação com uma solução de NaOH (0,1 mol L⁻¹) sob atmosfera de N₂ em uma relação 1:10 (m:v) durante 15 horas. O sobrenadante foi centrifugado a 10.000 rpm por 30 min, coletado e filtrado em papel filtro. Posteriormente, foi adicionado HCl (6 mol L⁻¹) ao sobrenadante até atingir pH 1,5 para a precipitação do AH, enquanto o AF permanece solúvel no sobrenadante. A solução foi então centrifugada para a separação das frações AF (sobrenadante) e AH (precipitado).

Buscando obter a fração do AH e AF solúvel em água (AHEA e AFEA, respectivamente), o composto foi colocado em contato com água destilada sob atmosfera de N₂ em uma relação 1:10 (m:v) e agitado durante 15 horas. Após esse tempo, o sobrenadante foi acidificado até o pH de 1,5, seguindo o mesmo procedimento realizado para a separação das frações AH e AF.

As frações AH e AHEA foram purificadas através de uma redissolução em solução de HCl:HF:H₂O em proporção 1:1:98 (v/v) sob agitação constante por 24 h para a remoção de

elementos minerais. Posteriormente, o AH e AHEA foram dialisados com água destilada utilizando membranas de diálise SPECTRA/POR® 10 kD, congelados em freezer a -80°C e liofilizados.

As frações AF e AFEA foram purificadas mediante passagem em coluna com resina Supelite™ DAX-8 (substituto comercial da resina tradicional XAD-8), onde fica retida. O AF e AFEA são removidos da coluna através da dissolução em NaOH (0,1 mol L⁻¹) e, posteriormente, colocados em contato com resina fortemente ácida (Amberlite IR120 hydrogen form) para eliminação de cátions. Para a armazenagem o AF e AFEA foram congelados em freezer a -80°C e liofilizado.

b) Composição elementar

A composição elementar (C, H, N) foi determinada utilizando o aparelho LECO TruSpec® CHN. O oxigênio (O) foi obtido por diferença sendo: %O = 100 - (%C + %H + %N). Foi utilizada uma massa de 0,2 g de cada amostra e as avaliações foram feitas em triplicata.

As razões atômicas foram obtidas pelas seguintes fórmulas: H/C = (%H/1) / (%C/12); O/C = (%O/16) / (%C/12); C/N = (%C/12) / (%N/14). Os Diagramas de van Krevelen (VAN KREVELEN, 1961) foram feitos a partir das razões atômicas H/C e O/C do composto e das SH utilizando o programa SigmaPlot 12.5.

Também foi obtido o seguinte índice a partir da composição elementar:

$$\text{Índice de polaridade (IP)} = (\%O + \%N) / \%C \text{ (TORRENTS et al., 1997)}$$

c) Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR foram obtidos na faixa de 4.000–400 cm⁻¹, em espectrômetro de infravermelho da marca NICOLET (FT-IR), modelo 6700, utilizando pastilhas de KBr (5 mg de amostra + 200 mg de KBr).

d) Ressonância magnética nuclear em estado sólido (CP MAS ¹³C-RMN)

A espectroscopia de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico CP MAS ¹³C-RMN foi realizada utilizando o aparelho Bruker AVANCE II RMN a 400 MHz, equipado com probe de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ¹³C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras dos materiais humificados e do composto foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de dióxido de zircônio (ZrO₂) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de mais de 2050 data points para igual número de scans a um tempo de aquisição de aproximadamente 34 ms e com recycle delay de 5 s. O tempo de contato para a sequência em rampa de 1H ramp foi de 2 ms. A coleta e elaboração espectral foi realizada utilizando o Software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um zero filling igual a 4 k e, posteriormente, um ajuste por função exponencial (line broadening) de 70 Hz.

Os espectros foram divididos em oito regiões de deslocamentos químicos. A área dessas regiões foram determinadas após a integração de cada região e expressas como porcentagens da área total. As regiões delimitadas no espectro foram: C-alquil (C_{Alk-H,R}): 0-46 ppm; C-metoxil e N-alquil (C_{Alk-O,N}): 46-59 ppm; O-alquil-C (C_{Alk-O}): 59-91 ppm; C-carboidratos (C-anoméricos; C alquil-di-O): 91-110 ppm; C-aromático (C_{Ar-H,R}): 110-142 ppm; C-O, N-aromático (C_{Ar-O,N}): 142-156 ppm; C-carboxilos (C_{COO-H,R}): 156-186 ppm e C-carbonil

(CC=O): 186-230 ppm (SONG et al., 2008; DE LA ROSA et al., 2011). A relação entre o índice de hidrofobicidade e índice de hidrofiliidade (HB/HI) foi calculado de acordo com Spaccini e Piccolo (2007) e Aguiar et al. (2013):

$$HB/HI = \frac{(0 \text{ ppm} - 46 \text{ ppm}) + (110 \text{ ppm} - 156 \text{ ppm})}{(46 \text{ ppm} - 110 \text{ ppm}) + (156 \text{ ppm} - 186 \text{ ppm})}$$

Os índices de aromaticidade e alifaticidade foram calculadas de acordo com Song et al. (2008):

$$\text{Aromaticidade} = \frac{C_{Ar-H,R} + C_{Ar-O,N}}{\text{Área total}} \times 100$$
$$\text{Alifaticidade} = (100 - \text{Aromaticidade})$$

4.4.4 Análise do lixiviado

O lixiviado formado durante o processo de compostagem foi coletado diariamente através do coletor presente nas composteiras (uma maior caracterização das composteiras encontra-se no Anexo A). Devido ao volume produzido, as amostras de lixiviado foram unificadas em amostras compostas de acordo com a data que o lixiviado foi produzido. Sendo assim, foram obtidas amostras compostas do lixiviado produzido nos primeiros 30 dias de compostagem (primeiro mês), no segundo mês de compostagem (entre os dias 30 e 60 de compostagem) e nos últimos 60 dias de compostagem (a partir de 90 dias de compostagem). O lixiviado foi caracterizado espectroscopicamente através 1H-RMN Protônico e 2D HSQC. A ressonância magnética nuclear protônica (1H RMN) e os espectros de 2D HSQC das amostras de lixiviado foram realizados em um espectrofotômetro Bruker Avance 500 MHz (Bruker Biospin GmbH Rheinstetten, Karlsruhe, Alemanha) utilizando D₂O como solvente, em tempo de aquisição de 2,0447 s, 20 °C, largura de varredura de 8012 Hz e um espectro offset de 2375.

4.4.5 Análise de dados e quimiometria

Análises multivariadas de componentes principais (PCA) foram aplicadas aos dados espectrais (quimiometria) utilizando o programa Unscrambler® X 10.3 software package (Camo Software AS Inc., Oslo, Norway).

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Caracterização quantitativa

a) Composição elementar

Na Figura 11, são apresentadas as alterações nos teores de carbono (C), nitrogênio (N), oxigênio (O) e na relação C/N do composto de cama de frango e das suas frações húmicas durante os 120 dias de compostagem. Observa-se, nas Figuras 11A e 11B, respectivamente, que o AH e o AHEA foram os que apresentaram os maiores teores de carbono e nitrogênio na sua estrutura. O C da cama de frango, do AF e do AFEA apresentaram uma redução com a evolução do tempo de compostagem, sendo essa redução de 21,66% no composto, de 64,71% no AF e de 45,20% no AFEA. O tempo de compostagem também contribuiu para a redução do N presente nas estruturas fúlvicas, reduzindo 66,49% no AF e 36,87% no AFEA. Entretanto, o tempo de compostagem contribuiu para um incremento no N do AH de 24,65%. Assim, a partir de 21 dias de compostagem também é observado um incremento progressivo no N do composto até 120 dias (2,15% para 2,68%).

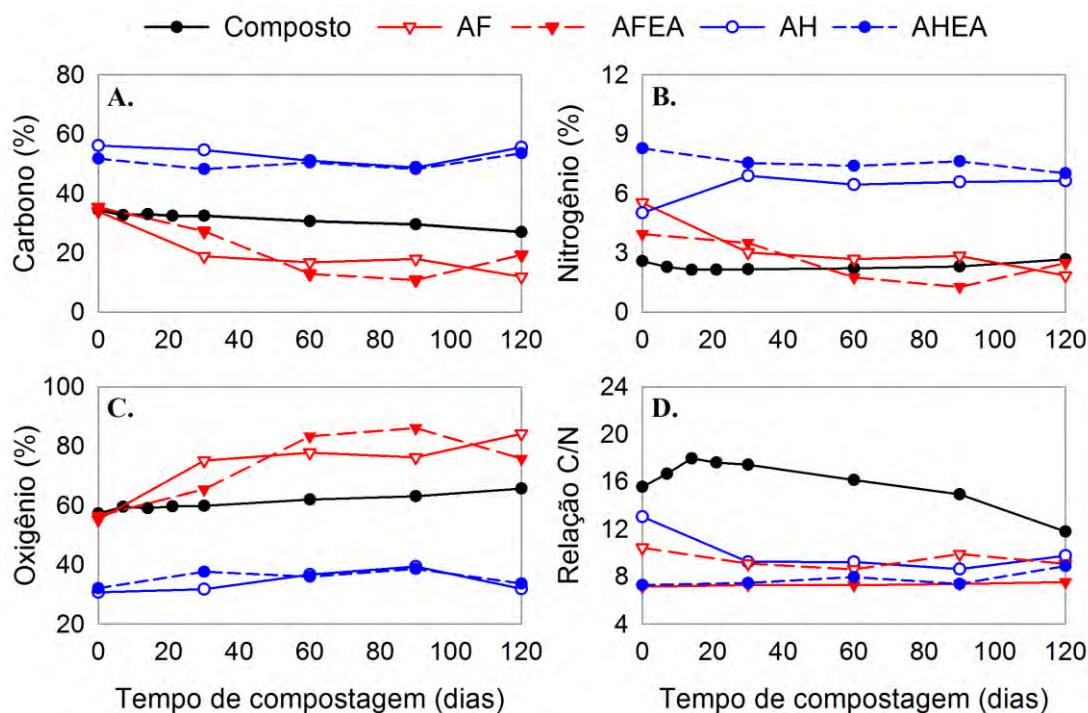


Figura 11. Composição de carbono (A), nitrogênio (B), oxigênio (C) e relação C/N (D) do composto de cama de frango e das SH extraídas do mesmo. Fonte: SigmaPlot.

Os AF foram os que apresentaram maiores teores de oxigênio em sua estrutura, quando comparados com os AH e o composto (Figura 11C). A compostagem contribuiu para a oxidação das estruturas de AF, AFEA e do composto, com um aumento de 34,31%, 25,48% e 12,83% do teor de oxigênio nessas estruturas, respectivamente.

A relação C/N é um dos principais fatores que influencia o desenvolvimento da compostagem (WANG et al., 2015b). Sendo a relação C/N na faixa de 25 a 30 ideal para iniciar a compostagem, a baixa relação C/N inicial da cama de frango (15,56) favoreceu uma intensa perda de N nos primeiros 14 dias (Anexo A Figura A6), contribuindo para o aumento da relação C/N até esta data (18,0) (Figura 11D) (KUMAR et al., 2010; SILVA et al., 2014). Logo, após

14 dias, a relação C/N reduziu até 11,8 no final da compostagem. Para a assimilação de cada N pelos microrganismos são necessários cerca de 30 C (BISHOP e GODFREY, 1983). Logo, como a taxa de assimilação do carbono é maior que a do nitrogênio, a relação C/N reduz durante a compostagem (GUO et al., 2019), indicando a evolução do processo de compostagem e a estabilização do material. Com relação às SH e SHEA, após 30 dias de compostagem, a relação C/N tende ao equilíbrio não apresentando variações expressivas, o mesmo foi observado por Spaccini e Piccolo (2009) indicando a estabilidade dessas estruturas.

A partir do Diagrama de van Krevelen obtido pela análise elementar do composto da cama de frango nos 120 dias de compostagem (Figura 12A), observa-se um aumento da relação H/C até 21 dias de compostagem (de 1,95 para 2,08), indicando um aumento na alifaticidade das estruturas desse resíduo. A intensa mineralização e degradação da matéria orgânica pelos microrganismos na fase inicial da compostagem (fase termofílica) contribui para a fragmentação do material e, conforme observado, pode estar contribuindo para o aumento da alifaticidade da estrutura. Entretanto, entre 21 e 30 dias observou-se uma redução da relação H/C (2,02), indicando aumento na aromaticidade da estrutura, provavelmente, pela preservação de estruturas fenólicas durante o processo de maturação do composto, conforme indicado por Souza et al. (2019). Esses resultados estão de acordo com o observado por Souza et al. (2019) nos primeiros 30 dias de compostagem e são confirmados pelos resultados de volume específico e densidade do composto demonstrado na Figura 13B e 13C, onde observa-se a partir de 30 dias de compostagem uma contínua redução do volume específico de 0,53 para 0,46 cm³ e um aumento da densidade de 1,88 para 2,16 g.cm⁻³.

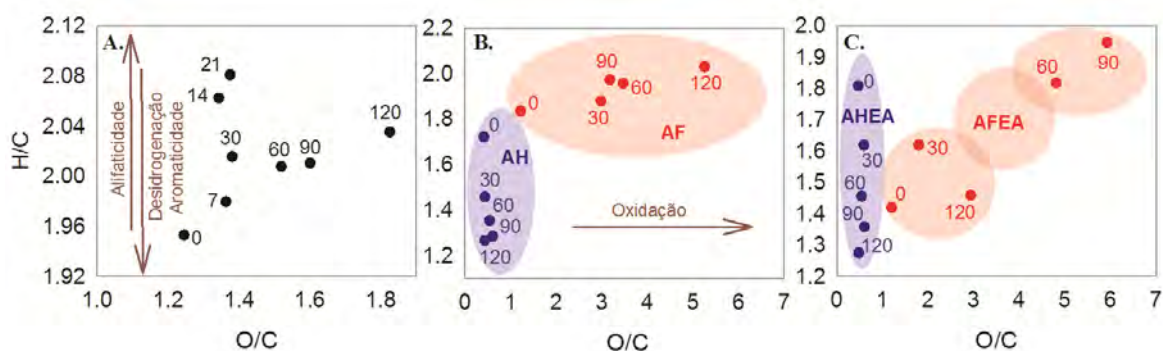


Figura 12. Diagrama de van Krevelen (A) do composto de cama de frango, (B) das substâncias húmicas e (C) das SH extraídas com água do composto de cama de frango. Fonte: SigmaPlot.

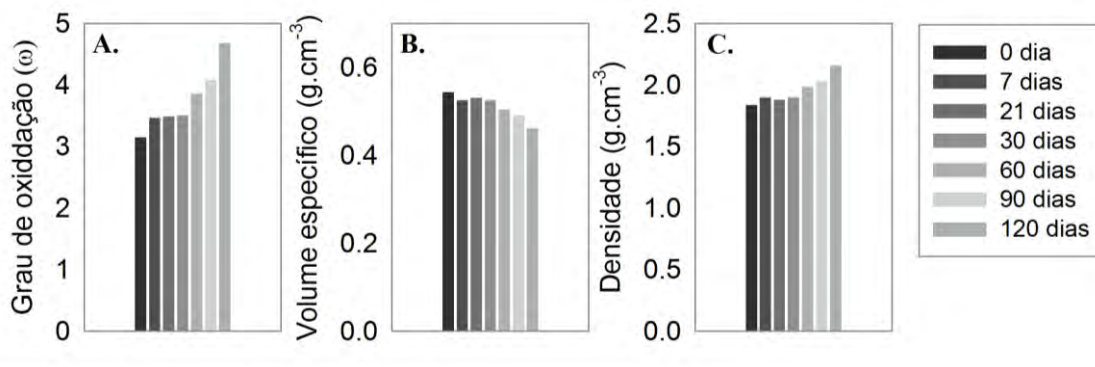


Figura 13. Grau de oxidação (A), volume específico aparente (B) e densidade (C) da cama de frango compostada por 120 dias. Fonte: SigmaPlot.

Após 30 dias de compostagem, ocorre um expressivo aumento da relação O/C (1,38 para 1,82) e do grau de oxidação do composto (3,51 para 4,69) (Figura 12A e 13A), indicando que a oxidação da estrutura orgânica é a alteração mais marcante na cama de frango nesse período. O aumento da oxidação, indicado pela razão O/C e pelo grau de oxidação, reflete a maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, como COOH e OH (STEELINK, 1985).

O Diagrama de van Krevelen das substâncias húmicas (Figura 12B) mostra que a compostagem provocou um aumento na razão O/C (1,22 para 5,26) e H/C (1,84 para 2,03) das estruturas de ácido fúlvico e uma redução na razão H/C (1,72 para 1,27) das estruturas de ácido húmico, indicando um aumento na alifaticidade e uma oxidação e funcionalização dos ácidos fúlvicos, e um aumento na aromaticidade e/ou condensação dos ácidos húmicos. A oxidação e funcionalização dos ácidos fúlvicos pode ser confirmada pelo aumento expressivo do grau de oxidação demonstrado na Figura 14A. Ademais, observa-se que durante os primeiros 90 dias de compostagem ocorreu um aumento da razão O/C dos AH (0,41 para 0,61), reduzindo para 0,43 até 120 dias. Ademais, durante esse mesmo período observa-se um aumento de 0,95 para 1,51 no grau de oxidação do AH (Figura 14A). Esse resultado indica uma oxidação inicial da estrutura do AH, provavelmente, pela formação dos ácidos húmicos através da incorporação dos ácidos fúlvicos.

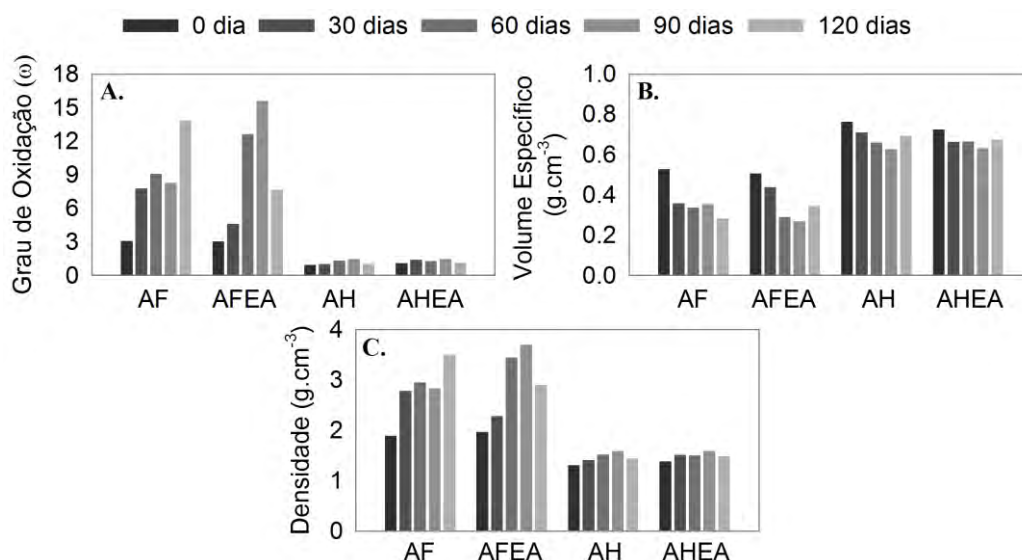


Figura 14. Grau de oxidação (A), volume específico aparente (B) e densidade das SH e SHEA obtidas da cama de frango compostada por 120 dias. Fonte: SigmaPlot.

As SH extraídas com água apresentaram alterações nas razões atômicas H/C e O/C semelhantes aquelas extraídas com solução extratora alcalina (Figura 12C). A fração orgânica extraída com água representa a fração mais ativa dos resíduos orgânicos, tendo vista que a maior parte das interações com contaminantes, microrganismos e com as raízes das plantas ocorre na fase solúvel em água (LV et al., 2013). Além disso, observou-se um aumento na alifaticidade e na oxidação das estruturas dos AFEA durante 90 dias de compostagem, com aumento das razões H/C (1,42 para 1,95) e O/C (1,20 para 5,92). Entretanto, após 90 dias de compostagem, os AFEA tornaram-se mais condensados e menos funcionalizados, com valores de H/C de 1,46, O/C de 2,93 e redução do grau de oxidação de 15,63 para 7,69 (Figura 12C e 14A). Observa-se que a fração AFEA apresentou uma variação da razão H/C maior do que a do AF durante a compostagem, com valores mínimo e máximo de 1,42 e 1,95, enquanto que a razão H/C do AF variou de 1,84 para 2,03 (Figura 12C e 12D), indicando que alterações mais expressivas foram observadas no AFEA do que no AF com o tempo de compostagem. Com relação ao AHEA, observou-se uma redução progressiva na relação H/C com o tempo de compostagem (1,81 para 1,28), indicando que a compostagem contribuiu para o aumento da condensação e/ou aromaticidade dos AHEA.

O aumento da densidade e redução do volume específico das SH formadas durante a compostagem da cama de frango, conforme observado nas Figuras 14B e 14C, podem ser explicados pela condensação e polimerização dessas estruturas promovidas durante a humificação, contribuindo para aumentar a complexidade dessas moléculas (MORAL et al., 2009; GUO et al., 2019).

b) C-orgânico das substâncias húmicas formadas durante a compostagem

Na Figura 15A pode-se observar os gráficos de regressão do teor de carbono orgânico presente nas SH formadas durante os 120 dias de compostagem e, na Figura 15B, as regressões do teor de carbono orgânico das SH que são extraídas com água durante esse tempo de compostagem, indicando as quantidades de SH formadas durante a compostagem e o quanto é extraído na fração hidrossolúvel. Observa-se que as SH e as suas frações extraídas com água seguem o mesmo padrão, a quantidade de AF e AFEA reduzem, estabilizando em 60 dias de compostagem, e a quantidade de AH e AHEA aumentam durante a compostagem. A síntese de AF é um processo inicial e preliminar que sustenta a formação de AH. Logo, um elevado conteúdo de AF reflete um baixo grau de maturidade e humificação do composto (ZHOU et al., 2014). Assim, a redução da quantidade de AF e aumento da quantidade de AH indicam a estabilidade e maturação do composto de cama de frango (GUO et al., 2019). Isso é confirmado pelo crescimento linear do grau de humificação do composto da cama de frango durante os 120 dias de compostagem (Figura 15C). A regressão da relação AH/AF pelo tempo de compostagem (Figura 15C) demonstra o aumento linear da humificação do composto durante os 120 dias.

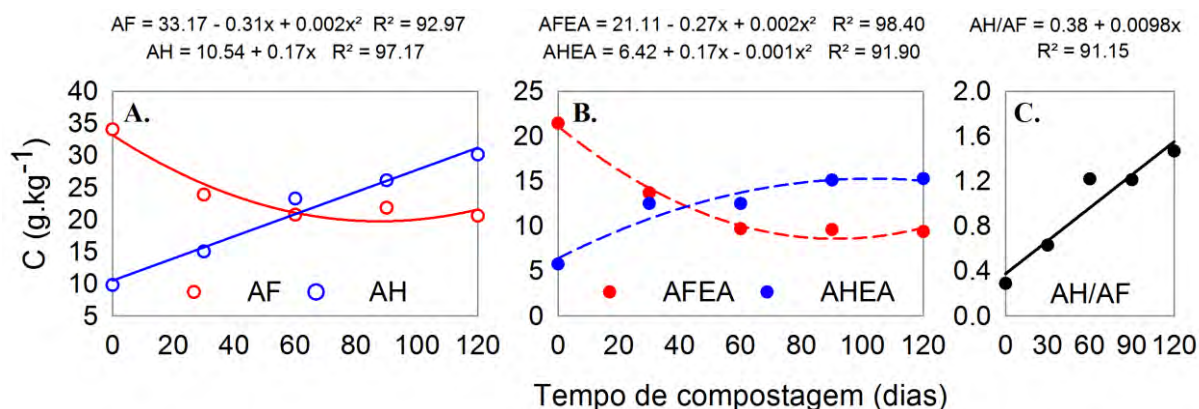


Figura 15. Gráfico de regressão da quantidade (g.kg^{-1}) de (A) AF e AH, (B) de AFEA e AHEA formados durante a compostagem da cama de frango e (C) do grau de humificação do composto de cama de frango durante 120 dias de compostagem. Fonte: SigmaPlot.

Ademais, observa-se que a quantidade de AH formados aumenta de forma linear durante a compostagem, enquanto que os AHEA apresentam um aumento quadrático, apresentando uma pequena inflexão da curva em 90 dias de compostagem (Figura 15A e 15B). O arranjo supramolecular das SH apresenta em sua estrutura moléculas menores e heterogêneas associadas por interações hidrofóbicas fracas (interações de van der Waals, interações π - π e CH- π) e ligações de hidrogênio (PICCOLO, 2001; GARCÍA et al., 2018b). Isso possibilita dizer que as SHEA representam aquela fração das SH que estão associada à supramolécula húmica por interações fracas o suficiente para serem removidas pela água. Observa-se que a quantidade de SHEA tende ao equilíbrio próximo de 90 dias de compostagem, mesmo com o crescimento linear do conteúdo de AH no composto até 120 dias de compostagem, indicando que a estrutura das SH atingiu um equilíbrio dinâmico onde, apesar da contínua síntese de SH (humificação) e formação de AH, a quantidade de estruturas mais externas da supramolécula que estão associadas mediante interações mais fracas estabilizou.

4.5.2 Caracterização estrutural

a) Composto

Os espectros de FTIR obtidos do composto de cama de frango em estágios crescentes de maturação são mostrados na Figura 16. As mesmas bandas de absorção são observadas nos compostos com até 120 dias de compostagem, variando a intensidade desses sinais. As bandas de absorção em $\sim 3268 \text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de vibrações de estiramentos (ν) $-\text{OH}$ e/ou $-\text{NH}$ (álcoois, ácidos carboxílicos e amidas). As bandas em $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ e 2851 cm^{-1} correspondem a estiramentos simétricos e assimétricos de $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_3$, respectivamente. A banda em $\sim 1633 \text{ cm}^{-1}$ indica estiramento de grupamentos $\text{C}=\text{C}$ aromáticos, $\text{C}=\text{O}$ de amidas I e vibração simétrica de $-\text{COO}-$. Bandas em ~ 1542 são associadas à ligações amida II do material peptídico (ADANI et al., 2006). Bandas em 1323 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$ e CH_3 assim como a estiramento $-\text{CO}$ de fenóis. As bandas intensas em 1028 cm^{-1} e 1007 cm^{-1} são características de estiramentos $-\text{OH}$ de alcoois alifáticos e polissacarídeos, confirmando a presença de carboidratos (ZACCHEO et al., 2002).

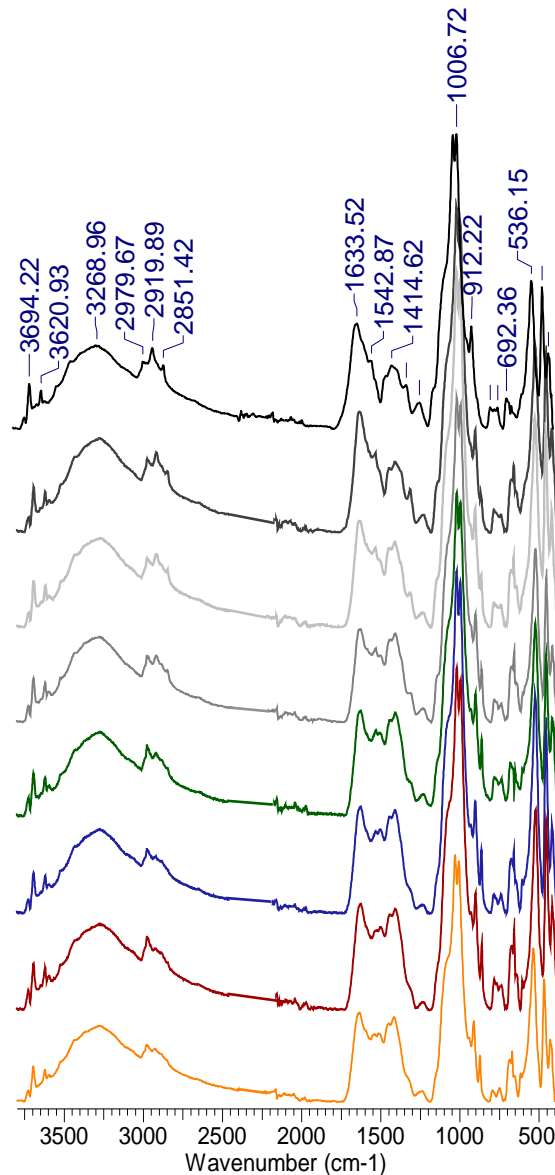


Figura 16. Espectro FTIR da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 7, 14, 21, 30, 60, 90 e 120 dias (de cima para baixo). Fonte: ACD/Lab.

As principais alterações observadas nos espectros de FTIR do composto de cama de frango com a evolução da compostagem foram reduções das bandas associadas a estiramento de grupamentos -OH, e CH₂/CH₃ alifáticas em ~ 2920 e 2851 cm⁻¹, indicando redução de cadeias hidroxiladas alifáticas durante a compostagem. O sinal na região polissacarídica em ~ 1007 cm⁻¹ permaneceu com elevada intensidade, indicando a preservação de estruturas, principalmente, de polissacarídeos na compostagem. Além disso, as bandas na faixa de comprimento de onda em ~ 1475-1633 cm⁻¹ alteraram de conformação, tornando-se mais pronunciadas. Bandas na faixa de 1475-1633 cm⁻¹ podem estar associadas à vibrações e estiramento de carbono aromático e de amida (STEVENSON e GOHR, 1971; STEVENSON, 1994; WANDER e TRAINA, 1996), que associado à redução das regiões alifáticas, indicam um aumento da aromaticidade da estrutura da cama de frango durante a compostagem, com preservação do nitrogênio nessas estruturas.

Os espectros de CPMAS ¹³C-RMN obtidos do composto de cama de frango em estágios crescentes de maturação apresentaram predomínio de picos em ~ 19, 29, 52, 61, 68, 79, 101, 133, 149 e 170 ppm (Figura 17). Os picos em 19-29 ppm indicam a presença de C de -CH₃

terminal de cadeias alifáticas de polipeptídeos e/ou CH₂ pertencentes à compostos lipídicos, ceras vegetais, ácidos graxos (HUANG et al., 1998; DESHMUKH et al., 2005). Picos em 52 e 61 ppm reafirmam presença de C de -O-CH₃ e C_α de polipeptídeo (R-C=O-*CH-NH). O pico 68-79 ppm é atribuído à presença de C do grupo carbinol (C-OH) correspondentes a celulose e hemicelulose, assim como também C de O-alkil presentes em fragmentos de lignina. Os picos em 101 ppm são atribuídos à presença de C anomérico de carboidratos e a C₂ em estruturas de guaiacyl e siringil. O pico em 133 ppm pertence a C aromáticos procedentes do C₁ de siringil e guaiacyl. Em 149 ppm aparecem os picos pertencentes à presença de C aromático O/N-substituído. O pico em 170 ppm se atribui à presença de grupos carboxilas (Figura 17) (SPACCINI e PICCOLO, 2008).

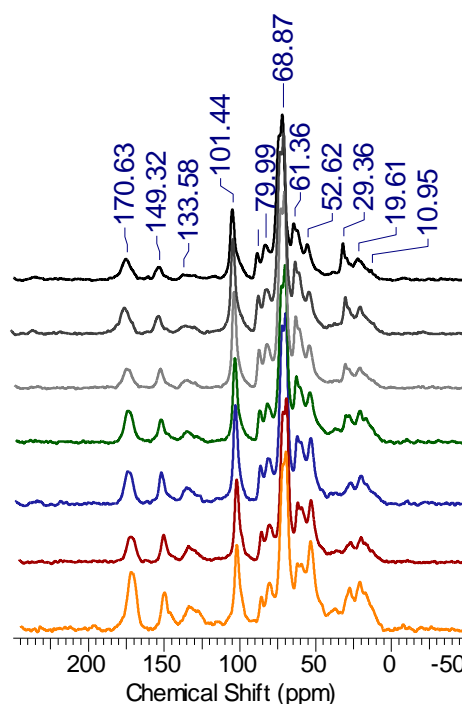


Figura 17. Espectro ¹³C-RMN da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 7, 21, 30, 60, 90 e 120 dias (de cima para baixo). Fonte: ACD/Lab.

A quantidade relativa de estruturas obtidas a partir da espectroscopia ¹³C NMR CP MAS (Figura 18) mostra predomínio de fragmentos alifáticos atribuíveis a estruturas de lipídeos, peptídeos e carboidratos (C_{Alk-H,R}, C_{Alk-O,N}, C_{Alk-O} e C_{Alk-di-O}). O aumento das estruturas de C_{Alk-O} e C_{Alk-di-O} nos primeiros 21 dias de compostagem explica o incipiente aumento da alifaticidade observado pela relação H/C (Figura 18), reduzindo o índice de aromaticidade e de hidrofobicidade do composto nesse período (Figura 19). Essa tendência pode ser confirmada a partir da PCA realizada com os espectros de RMN puros (96% da variação total explicada) mostrada na Figura 20. A PC-1 (86% do total de variância explicada) separou as amostras de cama de frango compostadas até 21 dias (valores positivos) daqueles compostos obtidos com 30, 60, 90 e 120 dias de compostagem (valores negativos) (Figura 20A). Os carregamentos positivos da PC-1 demonstram que a separação entre os primeiros 21 dias de compostagem para os dias posteriores é a predominância dos C_{Alk-O} e C_{Alk-di-O}. O aumento relativo das estruturas C_{Alk-O} e C_{Alk-di-O} sugere que a intensa mineralização no estágio inicial da compostagem (fase termofílica) levam à degradação de estruturas mais lábeis como carboidratos, liberando uma variedade de compostos orgânicos mais simples e reduzindo a complexidade estrutural do composto (AMIR et al., 2010).

Após 21 dias de compostagem, os polissacarídeos mais simples liberados no composto são utilizados como fonte de carbono e energia no processo de humificação e também podem estar sendo perdidos por lixiviação. Em virtude disso, observa-se uma redução expressiva dos C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$ até o final da compostagem. Entretanto, mesmo ao término da compostagem, a soma da quantidade relativas dessas estruturas alifáticas características de polissacarídeos do tipo celulose e hemicelulose, e também de fragmentos de lignina, representam cerca de 42% (C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$). Este resultado corrobora com o observado nos espectros de FTIR e sugere que essas estruturas, a partir de alterações sofridas pelo processo de compostagem, tornam-se precursores das SH que são então polimerizadas no processo de humificação e preservadas no composto (Wu et al., 2017a).

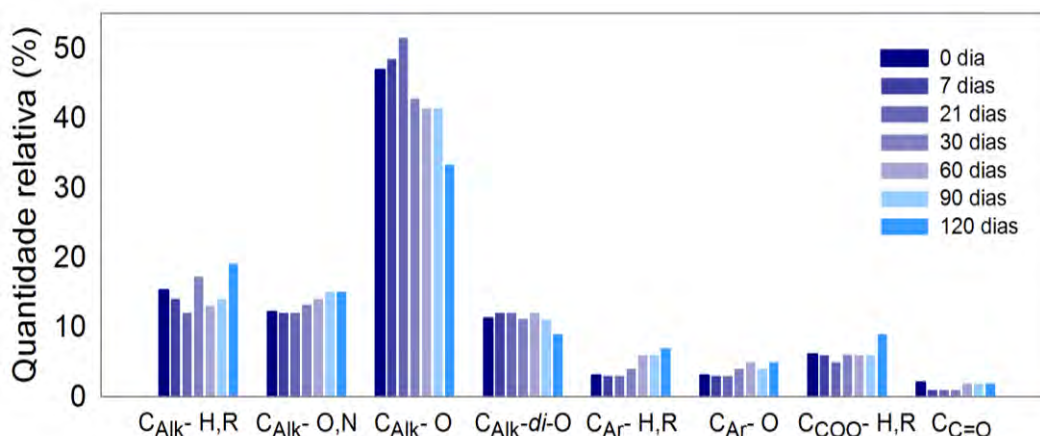


Figura 18. Quantidade relativa (%) de tipos de carbonos nas estruturas da cama de frango não compostada e em diferentes tempos de compostagem. Fonte: SigmaPlot.

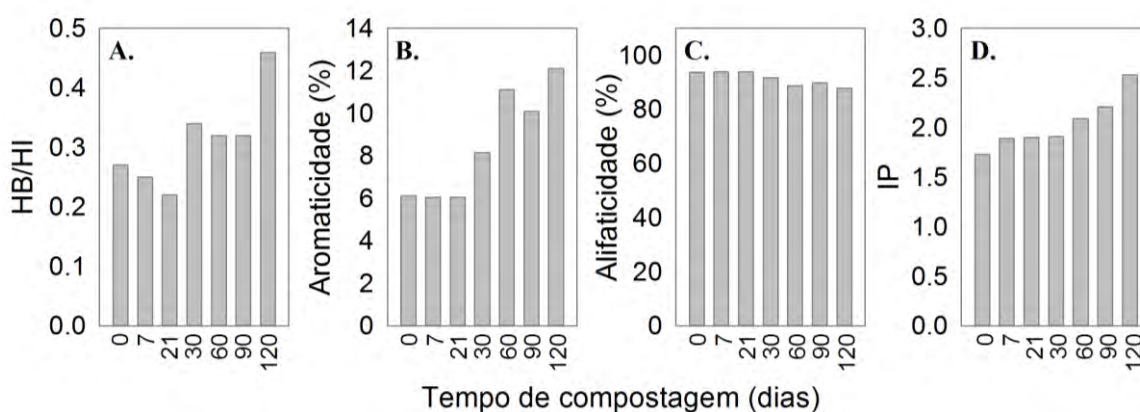


Figura 19. Índice de hidrofobicidade (HB/HI) (A), aromaticidade (B), alifaticidade (C) e índice de polaridade (IP) (D) do composto de cama de frango durante 120 dias de compostagem. Fonte: SigmaPlot.

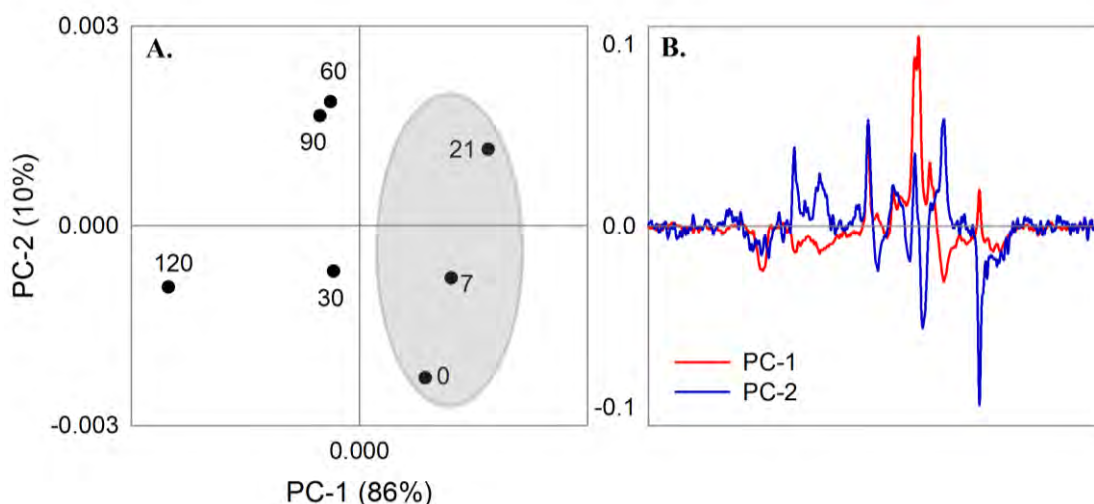


Figura 20. Scores (A) e carregamentos (B) da análise de componentes principais (PCA) realizada com espectros ^{13}C NMR CP/MAS da cama de frango não compostada (C0) e compostada por 7 (7), 21 (21), 30 (30), 60 (60), 90 (90) e 120 (120) dias de compostagem. Fonte: The Unscrambler X.

Em função da intensificação do processo de humificação observa-se um aumento relativo de estruturas recalcitrantes típicas de ácidos graxos ($\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{OOH-H,R}}$) e de carbonos aromáticos ($\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{Ar-O}}$) (Figura 17 e Figura 18), conferindo um aumento na aromaticidade e na hidrofobicidade do composto (Figura 19) e confirmando o observado nos espectros FTIR (Figura 16) e no Diagrama de van Krevelen (Figura 12). A PCA realizada com os espectros de RMN puros (Figura 20) evidencia que de 30 até 120 dias de compostagem ocorre uma redução progressiva dos carregamentos negativos da PC-1. O carregamento negativo da PC-1 apresenta regiões de $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$, $\text{C}_{\text{OOH-H,R}}$, $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{Ar-O}}$, corroborando com o aumento relativo de estruturas alifáticas recalcitrantes e de carbonos aromáticos a partir de 30 dias de compostagem. O carregamento negativo na região do $\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$ é justificado pelo aumento do pico de aminoácido (52,62 ppm) até 120 dias de compostagem, indicando a preservação de estruturas nitrogenadas nesse período e corroborando com o incremento progressivo de N observado a partir de 21 dias de compostagem (Figura 11B) e com o incremento de bandas associadas à vibrações e estiramento de amidas observado nos espectros de FTIR (Figura 16).

b) Substâncias húmicas (SH) e substâncias húmicas extraídas com água (SHEA)

Na Figura 21 observa-se os espectros FTIR das SH e das SHEA extraídas da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 30, 60, 90 e 120 dias. Observa-se que os espectros dessas frações apresentaram bandas comuns entre si, sendo elas: 3262-3281 cm^{-1} indicando a presença de vibrações de estiramentos $-\text{OH}$ e/ou $-\text{NH}$ (álcoois, ácidos carboxílicos e amidas); 2930-2850 cm^{-1} correspondentes a estiramentos simétricos e assimétricos de $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_3$; 1630-1581 cm^{-1} indicando estiramento de grupamentos $\text{C}=\text{C}$ aromáticos, $\text{C}=\text{O}$ de amidas I e vibração simétrica de $-\text{COO}^-$; 1548-1531 cm^{-1} associadas à ligações amida II do material peptídico (ADANI et al., 2006) e estiramento $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático (NOVOTNY, 2002); 1386-1320 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2$ e CH_3 assim como a estiramento $-\text{CO}$ de fenóis; 1260-1220 cm^{-1} indicando estiramento $\text{C}-\text{O}$ e deformação $\text{O}-\text{H}$ de COOH ; 1124-1028 cm^{-1} característico de estiramento $-\text{OH}$ de álcoois alifáticos e polissacarídeos (ZACCHEO et al., 2002). A presença de bandas comuns nos espectros FTIR

das estruturas húmicas indica uma similaridade na existência dos grupos funcionais em ambas as frações, sendo diferenciadas principalmente pela intensidade em que essas bandas ocorrem.

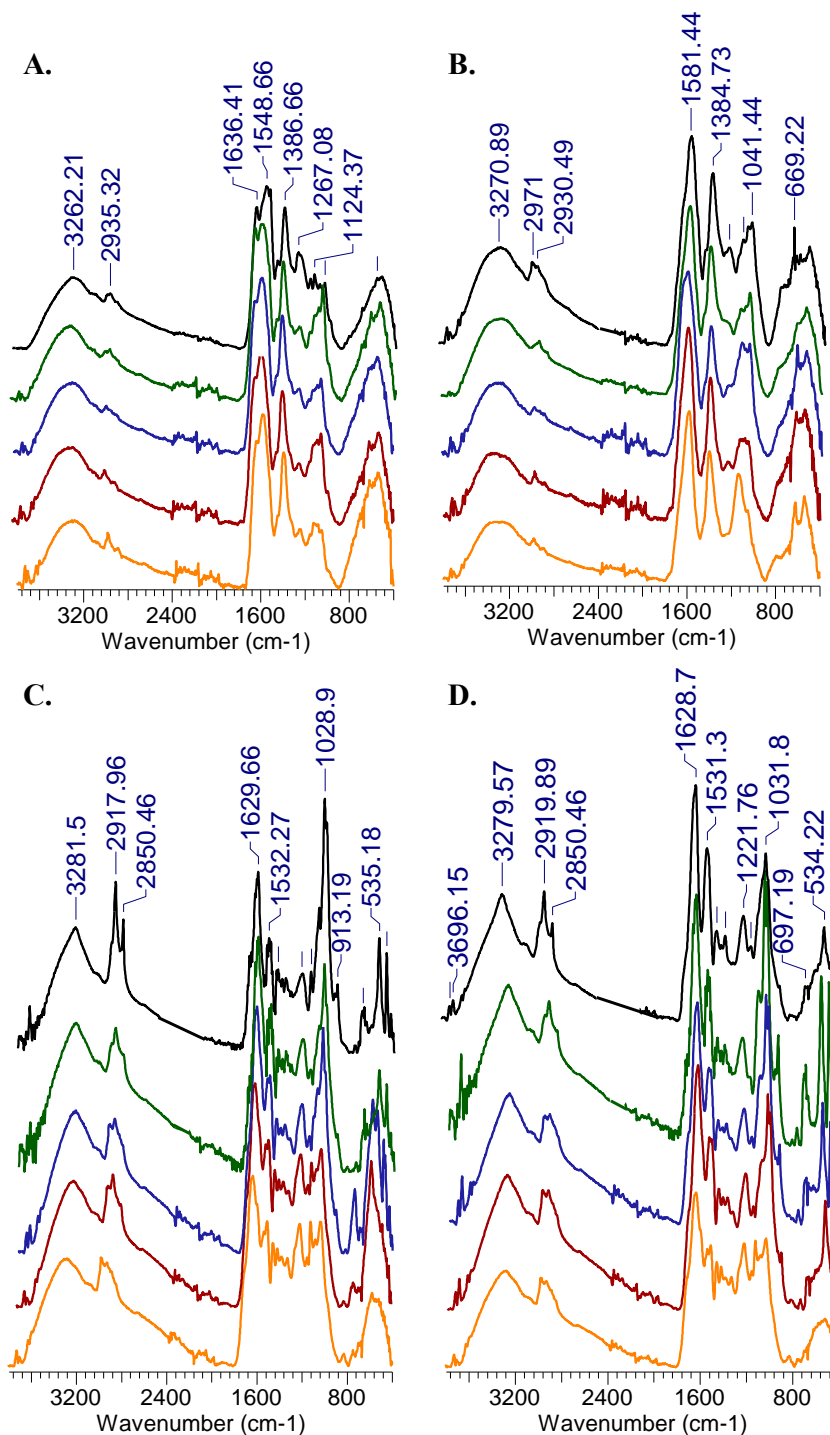


Figura 21. Espectro FTIR do (A) AF, (B) AFEA, (C) AH, (D) AHEA e da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 30 (verde), 60 (azul), 90 (vermelho) e 120 (laranja) dias. Fonte: ACD/Lab.

Observa-se na Figura 21A e 21B que o AFEA da cama de frango não compostada apresentou as bandas em $\sim 2930\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 1124\text{-}1028\text{ cm}^{-1}$ mais pronunciada que do

AF, indicando que os AFEA possuem uma estrutura mais alifática hidroxilada, com uma maior presença de álcoois alifáticos e polissacarídeos, quando comparado com o AF, conferindo uma característica mais lábil aos AFEA. A humificação promovida durante a compostagem contribuiu para a redução progressiva das bandas em $\sim 1260-1220 \text{ cm}^{-1}$ e $1124-1028 \text{ cm}^{-1}$ no AF, sugerindo uma redução no conteúdo de carboidratos. Entretanto, no AFEA, apesar da redução das bandas em $\sim 2930-2850 \text{ cm}^{-1}$, indicando uma condensação na evolução estrutural desse material, as bandas em $\sim 1124-1028 \text{ cm}^{-1}$ foram preservadas, demonstrando que essa fração, até 120 dias, é composta por estruturas mais lábeis e funcionalizadas quando comparada com o AF.

Os espectros FTIR das estruturas de AH e AHEA extraídas da cama de frango não compostada (Figura 21C e 21D) demonstraram um elevado conteúdo de estruturas alifáticas e de carboidratos nessa fração, confirmado pelas acentuadas bandas em $\sim 2930-2850 \text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 1124-1028 \text{ cm}^{-1}$. O elevado conteúdo alifático também inclui a presença de longas cadeias alquílicas de compostos lipídicos ($\sim 2930-2850 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$) e cadeias alquílicas de ácidos graxos ($\sim 1221 \text{ cm}^{-1}$ e presença de ombro na banda $\sim 1629 \text{ cm}^{-1}$) (SPACCINI e PICCOLO, 2009). A presença de bandas definidas em $\sim 1532 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1629 \text{ cm}^{-1}$ indica ligações de amida do material peptídico presente nessas estruturas húmicas (ADANI et al., 2006), que estão sendo preservado até os 120 dias de compostagem. Além disso, observa-se uma redução das bandas em $\sim 1124-1028 \text{ cm}^{-1}$ durante a compostagem, sugerindo uma diminuição no conteúdo de carboidratos e polissacarídeos. Porém, o conteúdo de lipídeos e ácidos graxos foram preservados durante a compostagem. Essas estruturas alifáticas recalitrantes, associado a preservação de bandas de vibrações de ligações de amidas e de carbono aromático ($\sim 1630-1581 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1548-1531 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1320 \text{ cm}^{-1}$) sugerem o desenvolvimento de estruturas húmicas mais hidrofóbica e recalitrante associadas a porções proteicas estáveis.

Os espectros de ^{13}C -RMN das SH e das SHEA extraídas da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 30, 60, 90 e 120 dias são mostrados na Figura 22. A distribuição relativa do carbono obtida pela integração das regiões do espectro (Figura 23) mostra um predomínio de $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O}}$, $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$ nas estruturas fúlvicas obtidas da cama de frango não compostada. $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ pertencem a estruturas do tipo $(\text{CH}_2)_n$ com grupos CH_3 terminais que fazem parte de estruturas lipídicas de plantas (SONG et al., 2011). Associado à essas estruturas, o $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$ indica elevado teor de ácidos graxos. O predomínio de grupamentos metoxilas ($\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$) e anéis aromáticos ($\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$) pertencem à unidades estruturais de Guaiacil e Siringila, sugerindo também elevado teor de lignina nessas estruturas fúlvicas (AGUIAR et al., 2013). O AFEA apresentou uma maior participação do $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ e $\text{C}_{\text{Alk-di-O}}$ em sua estrutura quando comparado com o AF (Figura 23), confirmando o observado nos espectros de FTIR, isto é, maior presença de álcoois alifáticos e polissacarídeos nos AFEA, quando comparado com o AF, conferindo uma menor hidrofobicidade à essas estruturas (Figura 24).

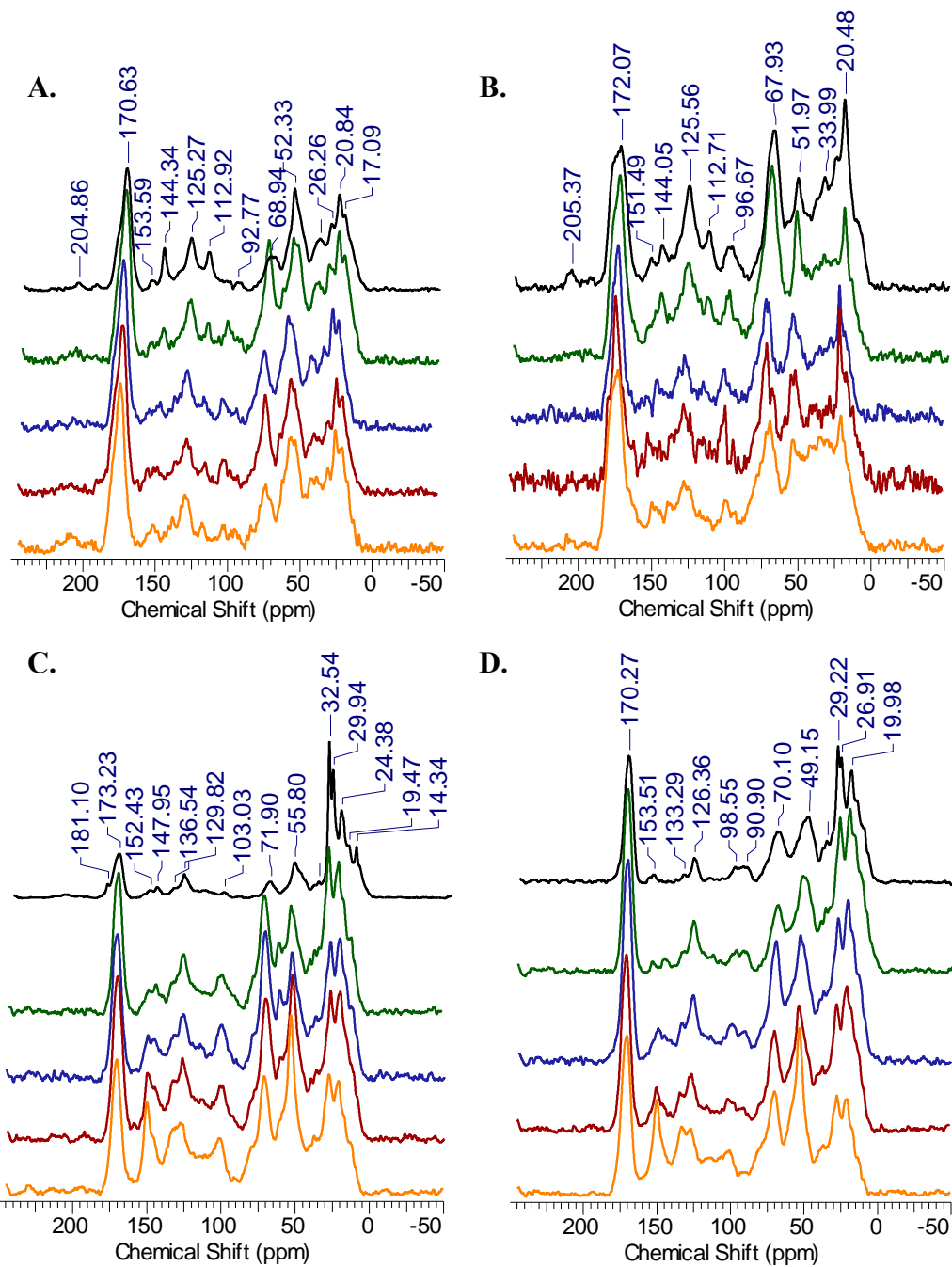


Figura 22. Espectro de ^{13}C -RMN CP MAS do (A) AF, (B) AFEA, (C) AH, (D) AHEA e da cama de frango não compostada (preto) e compostada por 30 (verde), 60 (azul), 90 (vermelho) e 120 (laranja) dias. Fonte: ACD/Lab.

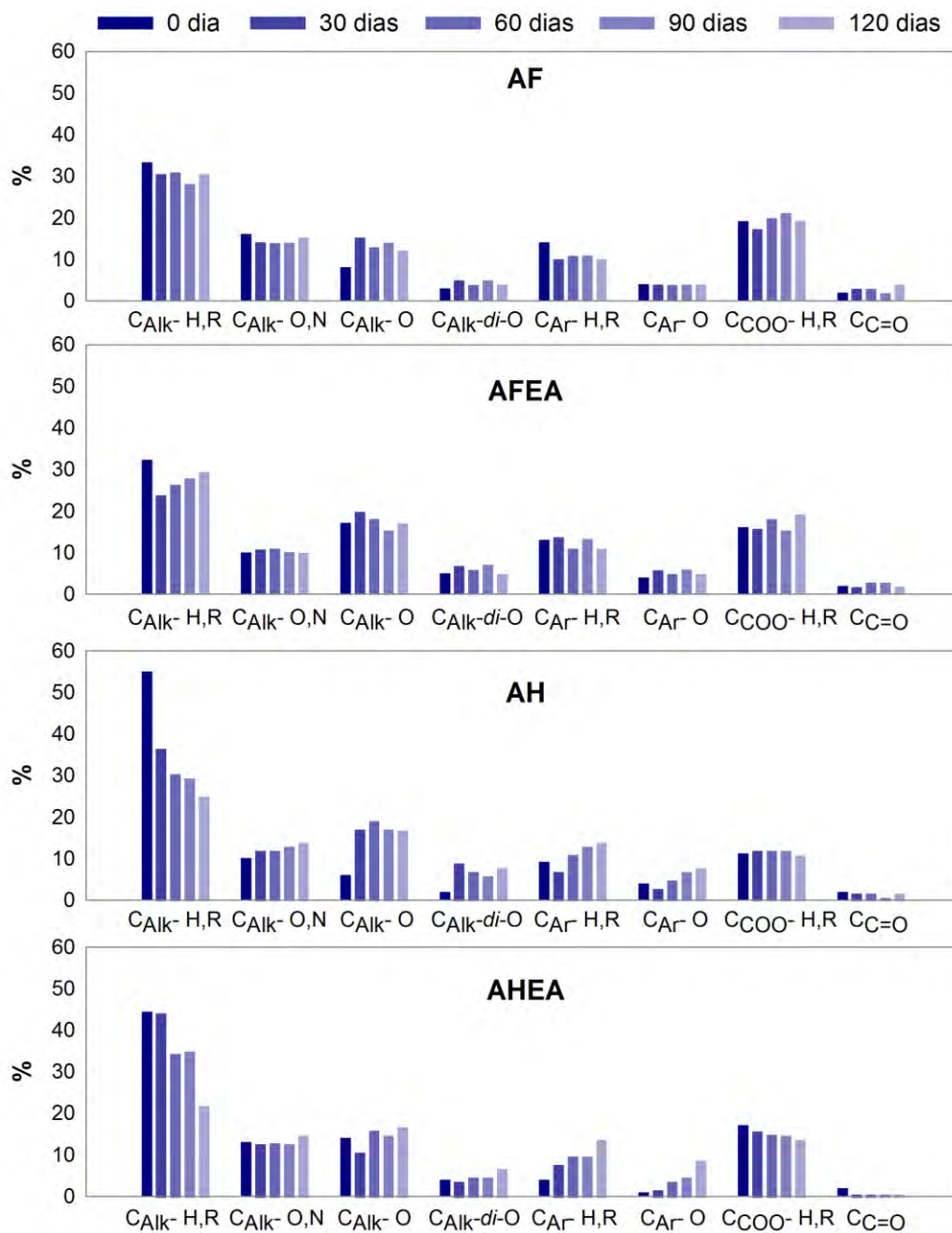


Figura 23. Quantidade relativa (%) de tipos de carbonos nas estruturas do AF, AFEA, AH e AHEA extraídos da cama de frango a diferentes tempos de compostagem. Fonte: SigmaPlot.

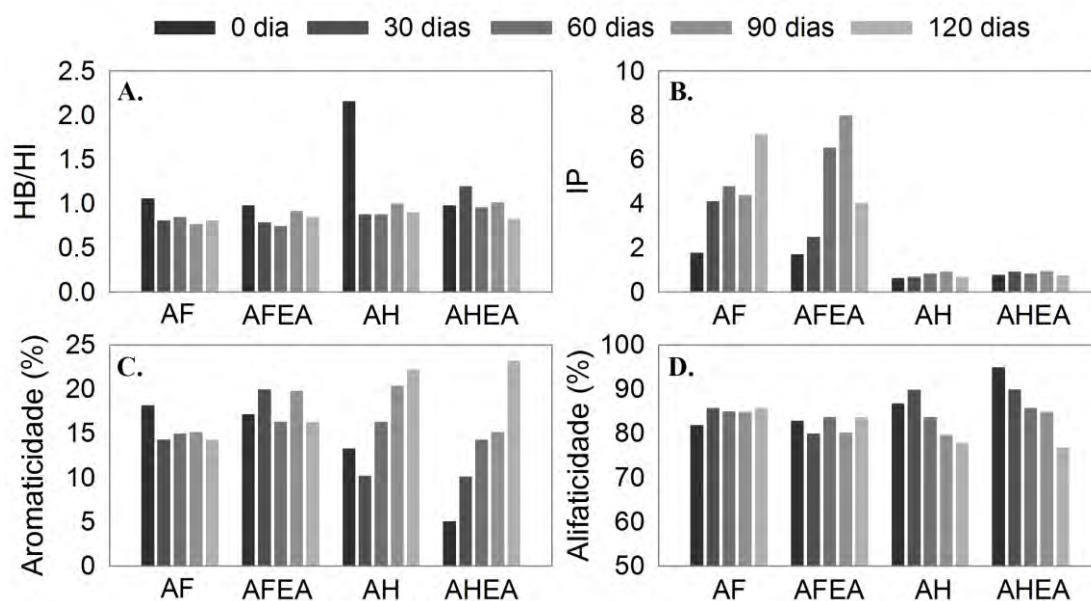


Figura 24. Índice de hidrofobicidade (HB/Hi) (A), aromaticidade (B), alifaticidade (C) e índice de polaridade (IP) (D) das SH e das SHEA de cama de frango durante 120 dias de compostagem. Fonte: SigmaPlot.

Corroborando com as alterações elucidadas pelo Diagrama de van Krevelen (Figura 12), observa-se que a evolução do processo de humificação contribuiu para redução de carbonos aromáticos não substituídos ($C_{Ar-H,R}$) e um aumento de carbonos alifáticos oxigenados (C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$), carbonos carboxílicos ($C_{COO-H,R}$) e carbonilas ($C_{C=O}$) nas estruturas fúlvicas, resultando em um aumento da alifaticidade e redução da hidrofobicidade (Figura 23 e 24). A partir dos resultados de RMN- ^{13}C , verifica-se que a distingue redução da relação O/C dos AFEA em 120 dias foi devido a reduções dos carbonos $C_{Alk-di-O}$, C_{Ar-O} e $C_{C=O}$. O AFEA representa uma fração do AF que está associada à supramolécula húmica através de atrações mais fracas, podendo ser removida com água. Logo, a redução dessas estruturas no AFEA aos 120 dias sugerem uma evolução da supramolécula húmica para ácidos fúlvicos com interações mais forte entre essas estruturas, tornando a molécula mais complexa e estável, apesar de ainda possuir uma fração de AFEA com crescente $C_{COO-H,R}$, isto é, elevada funcionalidade e labilidade.

O AH obtidos da cama de frango não compostada (Figura 22 e 23) mostrou um predomínio das estruturas $C_{Alk-H,R}$, $C_{Alk-O,N}$ e $C_{COO-H,R}$, indicando uma notável participação de lipídios recalcitrantes, como ácidos graxos, e peptídeos (SPACCINI e PICCOLO, 2009) na estrutura inicial dos AH, conferindo uma elevada alifaticidade à essa estrutura (Figura 24). O AHEA extraído da cama de frango não compostada, pelo seu caráter mais hidrofílico, além de elevada participação dos lipídeos recalcitrante e polipeptídeos, ainda apresenta em sua estrutura uma maior participação de estruturas polissacarídeas (C_{Alk-O}), corroborando com os resultados dos espectros de FTIR. A humificação durante a compostagem contribuiu para o aumento da aromaticidade da estrutura (Figura 24), resultante do aumento do $C_{Ar-H,R}$ e C_{Ar-O} (Figura 23). Apesar disso, assim como observado no AF, também observa-se um expressivo aumento das estruturas C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$ nos AH extraídos da cama de frango compostada em comparação com o AH extraído da cama de frango não compostada, corroborando que essas estruturas podem estar atuando como precursoras das SH e, assim, estar sendo imobilizadas na estrutura das SH mediante o processo de humificação e contribuindo para a manutenção dessas estruturas na cama de frango em quantidades expressivas até o final da compostagem.

A preservação do material peptídico durante os 120 dias de compostagem é confirmado pelo aumento das estruturas de $C_{Alk-O,N}$ (Figura 23), explicando o aumento do teor de N nessa fração durante a compostagem (Figura 11). Compostos nitrogenados, como proteínas e aminoácidos, atuam, diretamente, na polimerização e condensação das SH durante a humificação (SÁNCHEZ-MONEDERO et al., 1999). Assim, sugere-se que os compostos nitrogenados presentes na cama de frango estão sendo preservadas nas estruturas húmicas pela atuação desses compostos na evolução e polimerização das SH durante a humificação, promovida durante a compostagem.

A análise de componentes principais das estruturas de carbonos das SH (Figura 25A) extraídas da cama de frango em diferentes tempos de compostagem testifica que as alterações provocadas na estrutura do AH pelo processo de humificação durante a compostagem são reduções na alifaticidade e hidrofobicidade, principalmente, por reduções do $C_{Alk-H,R}$ proveniente de lipídeos, e um aumento da aromaticidade pela polimerização e concentração de $C_{Ar-H,R}$ e C_{Ar-O} , além da preservação de estruturas C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$, típicas de polissacarídeos, nas estruturas húmicas. Gao et al. (2019) demonstraram que compostos de baixo peso molecular, como polissacarídeos e aminoácidos, são fatores-chave na humificação. O aumento dos C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$ na estrutura dos ácidos húmicos durante a compostagem evidencia que as estruturas de polissacarídeos, como celulose e hemicelulose, apesar de lábeis, são preservadas nas estruturas húmicas através da polimerização estrutural por atuarem como um precursor das SH (WU et al., 2017), explicando a preservação dessas estruturas na cama de frango após 120 dias de compostagem. Os precursores das SH são formados, principalmente, na etapa termofílica da compostagem, sendo polimerizados na etapa de maturação (WU et al., 2017). Assim, o processo de estabilização na compostagem envolve a incorporação de compostos biolábeis, como peptídeos e polissacarídeos, na supraestrutura húmica (SPACCINI e PICCOLO, 2009).

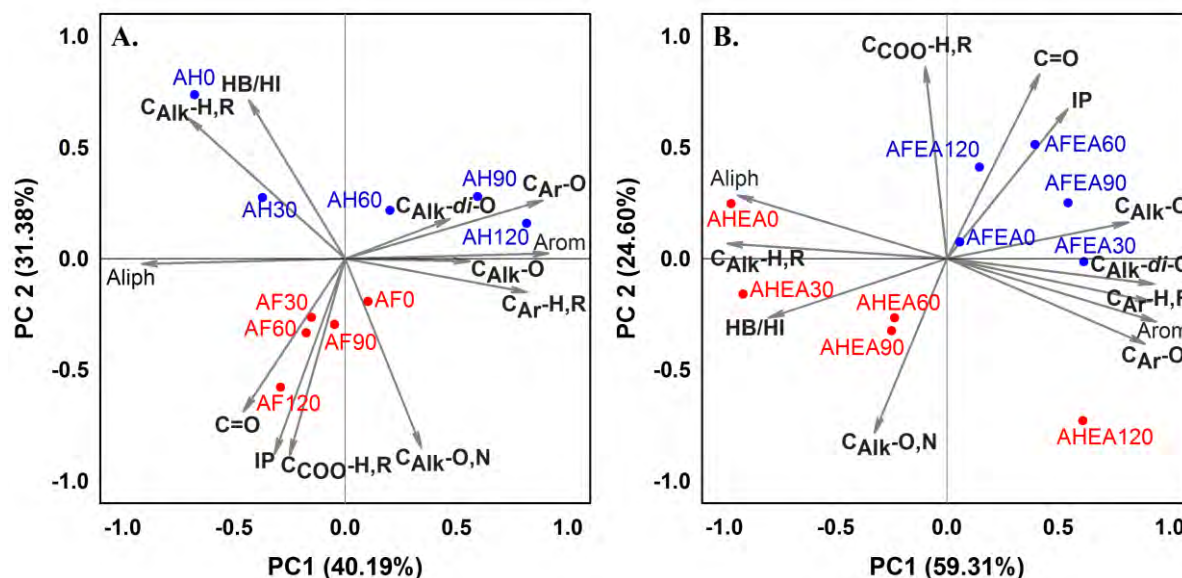


Figura 25. Análise de componentes principais, onde os pontos correspondem as SH (A) e SHEA (B) obtidas das amostras de cama de frango nos diferentes tempos de compostagem avaliados e os vetores correspondem às estruturas dos AH e AF extraídos da cama de frango, determinado por espectroscopia de CP MAS ^{13}C NMR. Fonte: SigmaPlot.

As alterações estruturais do AF durante a compostagem é explicada, principalmente, na PC-2 e indica um incremento na funcionalização das estruturas à partir do $C_{COO-H,R}$ e $C_{C=O}$, contribuindo para o aumento do índice de polaridade (IP) do material (Figura 25A e 24). Observa-se que as estruturas iniciais de AH (AH0 e AH30) assemelham-se aos AF pela PC-1 e distinguem-se pela PC-2, isto é, assemelham-se aos AF pela elevada alifaticidade, entretanto, distinguem-se pela sua elevada hidrofobicidade. A semelhança estrutural de AH incipientes com estruturas fúlvicas, associado à incorporação e preservação de estruturas lábeis de polissacarídeos em estruturas húmicas, sugerem a formação de estruturas húmicas a partir de estruturas fúlvicas. A Curva de Resolução Multivariada (CRM) obtida a partir dos espectros de AH e AHEA (Figura 26) demonstra a presença nos ácidos húmicos de dois domínios distintos. Um domínio apresenta características alifáticas e oxigenadas, com predomínio das estruturas $C_{Alk-H,R}$, $C_{Alk-O,N}$, C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$ (C-Alifáticos) e $C_{COO-H,R}$ (carboxilas), sugerindo uma estrutura de caráter fúlvico (linha vermelha) (WANG et al., 2014; DE MELO et al., 2016). O outro domínio (linha azul) apresenta o predomínio de estruturas aromáticas ($C_{Ar-H,R}$ e C_{Ar-O}) e polissacarídeos (C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$), com redução das carboxilas, caracterizando a estrutura dos ácidos húmicos desenvolvida durante a compostagem da cama de frango (Figura 22C). Observa-se na Figura 26 que o tempo de compostagem contribuiu para a substituição do domínio de caráter fúlvico pelo de caráter húmico nas estruturas de AH e AHEA, confirmando o desenvolvimento das características húmicas a partir de características fúlvicas, e sugerindo a formação de estruturas húmicas na compostagem de cama de frango a partir de ácidos fúlvicos.

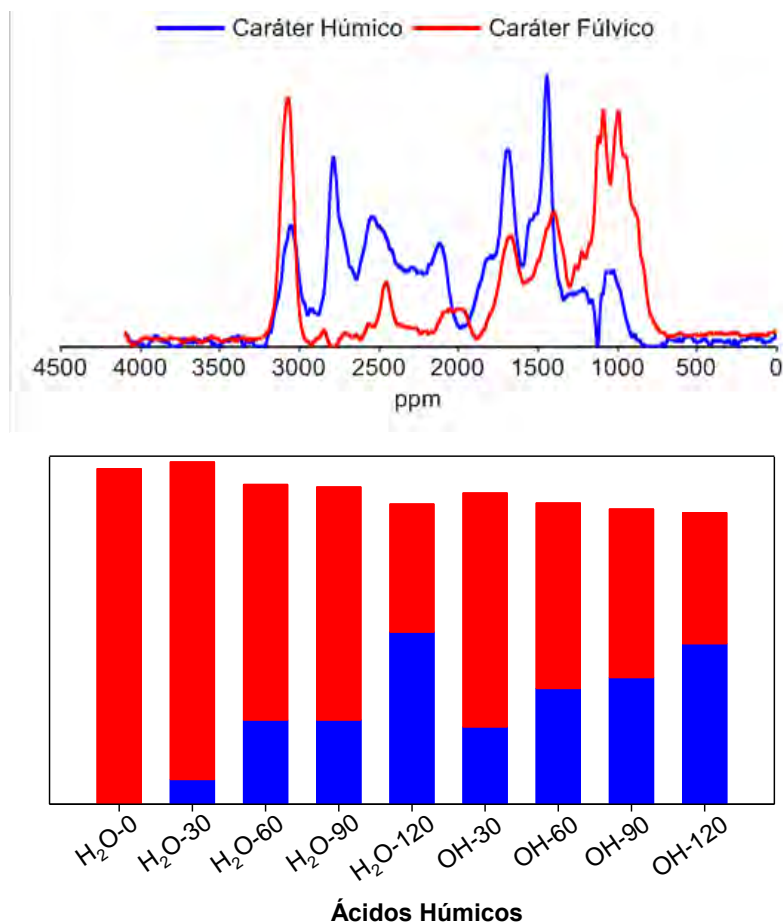


Figura 26. Curva de Resolução Multivariada (CRM) obtida a partir dos espectros de AH e AHEA. Fonte: The Unscrambler X.

A cama de frango é um resíduo muito heterogêneo, pois diversos fatores podem influenciar a sua composição física e química. Dentre esses fatores, o número de lotes criados na mesma cama e o tipo e qualidade do material utilizado como substrato são de extrema importância. Além desses fatores, a idade de abate dos animais, a densidade de confinamento, a conversão alimentar, o tipo de alimento dos frangos, a umidade do material absorvente, o tipo de piso e as condições climáticas ocorridas durante a criação também podem influenciar a composição da cama de frango (EDWARD e DANIEL, 1992; HAHN, 2004). O mecanismo de formação das substâncias húmicas durante a compostagem da cama de frango, com a produção de precursores de SH a partir da síntese compostos de baixo peso molecular, como polissacarídeos e aminoácidos, e a formação de ácidos húmicos a partir de ácidos fúlvicos, (WU et al., 2017), revela a importância da característica inicial desse resíduo na compostagem. Além disso, conforme demonstrado nos resultados apresentados, o tempo de maturação do composto de cama de frango utilizado será determinante nas características estruturais desse material e, assim, nas propriedades e funções que ele vai apresentar no meio que será aplicado (GARCIA et al., 2014).

4.5.3 Caracterização espectroscópica do lixiviado por ressonância magnética nuclear de prótons (^1H RMN) e coerência quântica única heteronuclear 2D (^1H - ^{13}C HSQC)

Com o objetivo de fechar o ciclo de compreensão das transformações estruturais e dos mecanismos de compostagem, o lixiviado produzido durante o processo foi caracterizado mediante ^1H RMN (Figura 27A, 27B, 27C e 27D) e ^1H - ^{13}C HSQC (Figura 27E).

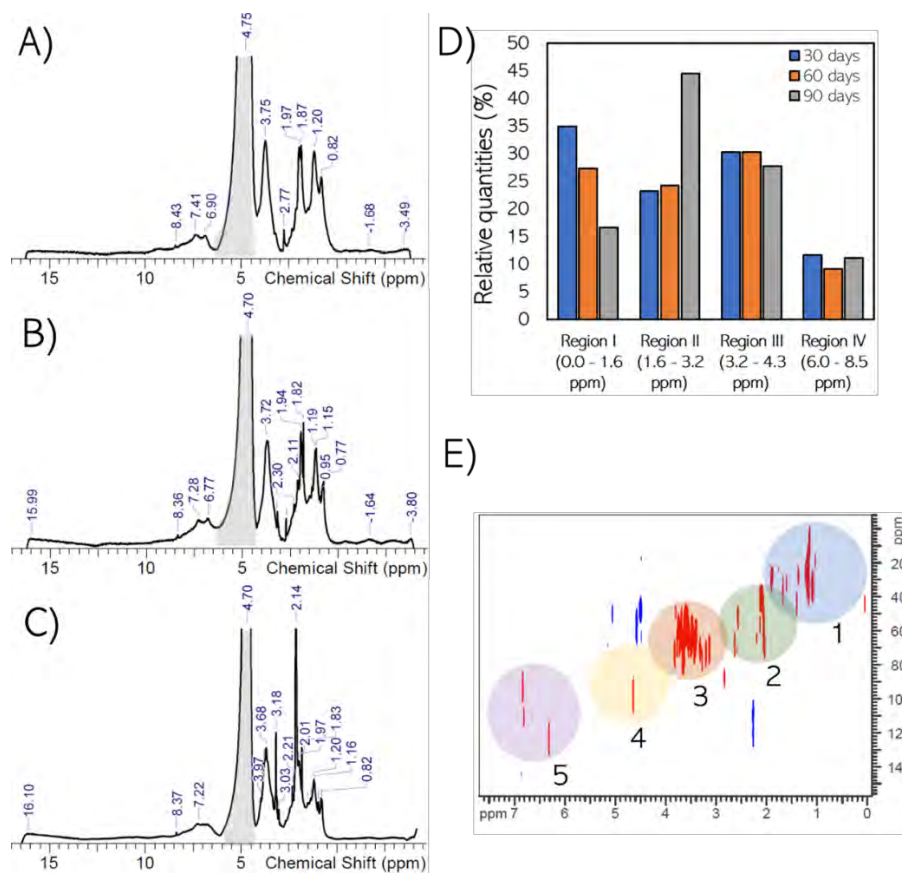


Figura 27. Caracterização do lixiviado por ^1H RMN e ^1H - ^{13}C HSQC. Lixiviado gerados nos primeiros 30 dias (A), entre 30 e 60 dias (B) e a partir de 60 dias (C) de compostagem. Quantidade relativa de hidrogênio no lixiviado durante a compostagem (D). Espectros de ^1H - ^{13}C HSQC (E). Fonte: ACD/Lab e The Unscrambler X.

Os espectros ^1H RMN do lixiviado produzido nos primeiros 30 dias (coletado aos 30 dias de compostagem), entre 30 e 60 dias (coletado aos 60 dias de compostagem) e a partir de 60 dias de compostagem (coletado aos 120 dias de compostagem) permitiu detectar a presença de H pertencentes a estruturas alifáticas de metil e metilenos; H pertencentes a $\text{C}\alpha$ de anéis aromáticos, grupos carboxílicos; éster e aminoácidos; H de carbonos ligados -OH, éster, éter e diretamente ligados a oxigênio e nitrogênio; H aromáticos pertencentes a quinonas, fenóis (PICCOLO et al., 2002) (Figura 27A, 27B, 27C). O lixiviado produzido nos primeiros 30 dias de compostagem apresentou um pico em 0,82 ppm, indicando a presença de $-\text{CH}_3$ terminais, estes picos estão também presentes no lixiviado produzidos entre os dias 30 e 60 (0,77-0,95 ppm) e após 60 dias (0,82 ppm). Os picos em 1,15, 1,19; 1,20; 1,82; 1,83; 1,87; 1,94 e 1,97 ppm no lixiviado coletado aos 30, 60 e 120 dias de compostagem mostraram presença de estruturas $-\text{CH}_2-$, lipídeos, graxas e cutículas. Aos 60 e 120 dias de compostagem, o lixiviado coletado mostrou presença de H pertencentes a cadeias laterais de amino ácidos (2,11; 2,14; 2,21; 2,30 ppm), no entanto, os picos que respondem a essas estruturas não estão presentes no lixiviado coletado aos 30 dias de compostagem, indicando menor presença destes compostos (PICCOLO et al., 2002; SIMPSON et al., 2003; CONSELVAN et al., 2018) (Figura 27C).

Os espectros ^1H RMN do lixiviado coletado aos 30 e 60 dias de compostagem apresentou picos aos 3,75 e 3,72 ppm, respectivamente, correspondente com H de carboidratos, H β em peptídeos, ligninas e ésteres (Figura 27A, 27B). O espectro do lixiviado coletado aos 120 dias de compostagem mostrou que essas estruturas são mais presentes nesse momento, indicado

pelos picos em 3,03; 3,18; 3,68; 3,97 ppm (PICCOLO et al., 2002; SIMPSON et al., 2003; CONSELVAN et al., 2018) (Figura 27C).

O lixiviado coletado aos 30, 60 e 120 dias de compostagem apresentaram H pertencentes a estruturas -CH=CH-, aromáticos, aminoácidos e ligninas, detectados nos picos de 6,90; 7,41; 6,77; 7,22 ppm. Também houve presença de H pertencentes a amidas e estruturas aromáticas no lixiviado dos três tempos de compostagem, detectados a partir da presença dos picos 8,43; 8,36 e 8,37 ppm (PICCOLO et al., 2002; SIMPSON et al., 2003; CONSELVAN et al., 2018) (Figura 27A, 27B e 27C).

A quantidade relativa de H nos diferentes momentos mostrou que no decorrer da compostagem, entre 15% e 35% de estruturas alifáticas são solubilizadas e lixiviadas na forma de húmus líquido e essa quantidade de estruturas alifáticas diminui até os 120 dias de compostagem (Figura 27D). O progresso da compostagem mostra que até os 120 dias uma quantidade de 45% das estruturas correspondentes a lipídeos e aminoácidos, assim como uma quantidade de até 30% de fragmentos de carboidratos são solubilizados e lixiviados. Da mesma forma, foi obtido que a menor quantidade de estruturas que se solubiliza e é lixiviado é de natureza aromática (PICCOLO et al., 2002; SIMPSON et al., 2003; CONSELVAN et al., 2018) (Figura 27D).

O espectro ^1H - ^{13}C HSQC confirmou as estruturas presentes nos fragmentos solubilizados e lixiviados do composto. Os espectros mostraram que no final da compostagem, estruturas, principalmente, alifáticas correspondentes a fragmentos de aminoácidos (região 1 e 2), assim como uma elevada quantidade de fragmentos carboidratos (região 3 e 4) e em menor quantidade fragmentos aromáticos (região 5), são os principais compostos que se decompõem, solubilizam e lixiviam (PICCOLO et al., 2002; SIMPSON et al., 2003; CONSELVAN et al., 2018) (Figura 27E).

Diante dos resultados apresentados, evidencia-se que as estruturas solubilizadas e lixiviadas durante a compostagem são, predominantemente, estruturas alifáticas que possuem uma maior área de exposição de nuvens eletrônicas e projeção de grupos funcionais, correspondendo, principalmente, à fragmentos de carboidratos e aminoácidos. A característica estrutural dessas moléculas, ao mesmo tempo que favorece a sua solubilidade, também irá propiciar uma maior interação com os metais pesados presentes na cama de frango. A interação dessas estruturas lábeis com metais pesados, mediante formação de complexos solúveis, de elevada constante de estabilidade, poderá reduzir a interação com a superfície dos colóides do solo, seja ela orgânica ou mineral, e inclusive dificultar a precipitação dos metais, fazendo com que esses elementos permaneçam em solução (PICCOLO, 1996). Assim, fica evidente a possível influência do lixiviado formado durante a compostagem na mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados presentes na cama de frango.

4.6 CONCLUSÕES

Durante a compostagem da cama de frango estruturas de metoxilo (C-metoxil), carbono alifático não substituído ($C_{Alk-H,R}$), carboxilo ($C_{OOH-H,R}$) e carbonos aromáticos ($C_{Ar-H,R}$ e C_{Ar-O}) são preservadas e, ao final da compostagem, o composto apresenta predominância de materiais hidrofóbicos lignocelulósicos e recalcitrantes.

O processo de estabilização envolve incorporação e transformação constantes dos AF nos AH. Os AH formados durante a compostagem da cama de frango evoluíram de uma estrutura de caráter fúlvico, com predomínio dos carbonos $C_{Alk-H,R}$, $C_{Alk-O,N}$, C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$ (C-Alifáticos) e $C_{COO-H,R}$, para estruturas com maior participação do $C_{Ar-H,R}$ e C_{Ar-O} e redução do $C_{Alk-H,R}$ e $C_{COO-H,R}$. Assim, a humificação promoveu a substituição de estruturas alifáticas e carboxílicas por compostos aromáticos, preservando compostos nitrogenados na estrutura húmica durante esse processo. Os AF evoluíram para estruturas mais funcionalizadas e com maior polaridade pelo incremento de $C_{COO-H,R}$ e $C_{C=O}$. As frações AHEA e AFEA apresentaram uma maior participação de estruturas mais lábeis, típicas de polissacarídeos e álcoois alifáticos.

A evolução das estruturas húmicas durante a humificação refletiram em características químicas do composto, como a preservação de estruturas nitrogenadas e a elevada presença de carboidratos na cama de frango ao final da compostagem.

A maior quantidade de estruturas que são solubilizadas e passam a compor o lixiviado são de natureza alifática. Os principais compostos que se decompõem, solubilizam e lixiviam são estruturas alifáticas correspondentes a fragmentos de aminoácidos, assim como uma elevada quantidade de fragmentos de carboidratos e, em menor quantidade, fragmentos aromáticos.

5. CAPÍTULO III

ALTERAÇÕES NA SOLUBILIDADE DE METAIS PESADOS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM DE CAMA DE FRANGO: RELAÇÃO COM AS ESTRUTURAS DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

5.1 RESUMO

A mineralização da matéria orgânica durante a compostagem promove um enriquecimento de metais pesados no composto. Entretanto, devido às diversas interações dos metais com a matéria orgânica, a compostagem também promove alterações na especiação química desses elementos. O conhecimento da relação das alterações estruturais da matéria orgânica com as formas químicas dos metais no composto torna-se fundamental para o entendimento do impacto da aplicação do composto no solo. Portanto, o presente trabalho objetivou determinar os teores totais e extraíveis sequencialmente dos metais Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn presentes na cama de frango durante 120 dias de compostagem e, determinar de que forma a mudança estrutural da matéria orgânica durante a compostagem interfere na biodisponibilidade dos metais pesados no meio ambiente. Para a determinação dos teores totais foi utilizado o método de digestão EPA 3050B e o fracionamento químico dos metais foi realizado segundo o método BCR. As relações entre os elementos nas frações hidrossolúveis e frações associadas à matéria orgânica da cama de frango nos diferentes estágios de maturação com as estruturas obtidas a partir da espectroscopia ^{13}C NMR CP MAS foram verificadas mediante análise de componentes principais (PCA). Os resultados demonstraram que a compostagem promoveu o enriquecimento dos metais Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn na cama de frango. Os metais analisados, de uma maneira geral, apresentaram um aumento percentual nas formas químicas mais recalcitrantes durante a compostagem devido à afinidade com as estruturas oxidadas das substâncias húmicas (SH) formadas durante a compostagem. A compostagem favoreceu a preservação do Fe, Cr e Al em formas químicas recalcitrantes não disponíveis, totalizando 99,41%, 99,86% e 97,11%, respectivamente, nas frações oxidada (OXI) e residual (RES) ao final da compostagem. Além disso, a compostagem reduziu a participação do Cu, Mn e Zn em frações mais lábeis (hidrossolúvel e trocável) e aumentou a participação em frações mais recalcitrantes (OXI+RES), sendo esse aumento de 54,58% para 89,67% para o Cu, de 42,31% para 46,85% para o Mn e de 33,28% para 54,75% para o Zn. Entretanto, a associação do Pb com as estruturas $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ e $\text{C}_{\text{Alk-di-O}}$ das SH formadas durante a compostagem contribuiu para o aumento da fração hidrossolúvel desse metal de 3,17% para 15,30% ao final da compostagem. Assim, apesar da compostagem alterar a especiação química da maioria dos metais para formas mais recalcitrantes, a afinidade do Pb por estruturas da matéria orgânica humificada de elevada labilidade e hidrofiliabilidade contribuiu para a sua preservação em formas lábeis, de maior mobilidade e biodisponibilidade, durante toda a compostagem.

Palavras-chave: Espectroscopia. Matéria orgânica. Especiação química.

5.2 ABSTRACT

The mineralization of organic matter during composting promotes an enrichment of heavy metals in the compost. However, due to the various interactions of metals with organic matter, composting also promotes changes in the chemical speciation of these elements. The knowledge of the relationship of structural changes in organic matter with the chemical forms of metals in the compost becomes fundamental for understanding the impact of the compost on the environment. Therefore, the present work aimed to determine the total and sequentially extractable contents of the metals Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn present in poultry litter during 120 days of composting and to determine how the structural change of the organic matter during composting alters the availability of heavy metals in the environment. To determine the total contents, the EPA 3050B digestion method was used and the chemical fractionation of the metals was carried out according to the BCR method. The relationships between the elements in the water-soluble fractions and fractions associated with organic matter from the poultry litter at different stages of maturation with the structures obtained from ^{13}C NMR CP MAS spectroscopy were verified by principal component analysis (PCA). The results showed that composting promoted the enrichment of metals Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in poultry litter. The analyzed metals showed an increase in the most recalcitrant organic chemical forms during composting due to their affinity with the oxidized structures of humic substances (HS) formed during composting. Composting favored the preservation of Fe, Cr and Al in non-available recalcitrant chemical forms, totaling 99.41%, 99.86% and 97.11%, respectively, in the oxidized (OXI) and residual (RES) fractions at the end of the compost. In addition, composting reduced the participation of Cu, Mn and Zn in more labile fractions (water-soluble and exchangeable) and increased the participation in more recalcitrant fractions (OXI+RES), with this increase from 54.58% to 89.67% for Cu, from 42.31% to 46.85% for Mn and from 33.28% to 54.75% for Zn. However, the association of Pb with the $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ and $\text{C}_{\text{Alk-di-O}}$ structures of the HS formed during composting contributed to the increase in the water-soluble fraction of this metal from 3.17% to 15.30% at the end of composting. Thus, although composting changes the chemical speciation of most metals to more recalcitrant forms, the affinity of Pb for structures of humified organic matter of high lability and hydrophilicity contribute to its preservation in labile forms during the entire composting.

Keywords: Spectroscopy. Organic matter. Chemical speciation.

5.3 INTRODUÇÃO

Apesar do principal destino dado ao resíduo cama de frango ser a sua aplicação em áreas agrícolas como adubo orgânico, estudos demonstram que esse resíduo pode conter quantidades variáveis de metais pesados em sua composição oriundos de produtos sanitários, veterinários (*i.e.* vacinas e antibióticos) e aditivos alimentares utilizados na ração durante o ciclo de produção de aves ou até mesmo, pela abrasão de gaiolas e de contaminação da cama por poluição ambiental (McBRIDE e SpIERS, 2001; FIRDEVS, 2005; SAGER, 2007; LU et al., 2015; YANG et al., 2017). Parente et al. (2019a) identificaram elevados teores de Mn, Cu e Zn na cama de frango, além de menores concentrações de Cd e Cr. Jackson et al. (2003) também detectaram a presença de Ni e As na cama de frango, apresentando relativa e elevada solubilidade, respectivamente. Além desses metais, Pb, Fe e Al também já foram identificados na composição da cama de frango (SOUZA et al., 2019).

Como os metais pesados não são degradados durante a compostagem, esse processo promove um enriquecimento desses elementos no composto devido a mineralização da matéria orgânica (SOUZA et al., 2019). Entretanto, as alterações químicas e estruturais que ocorrem durante a compostagem podem influenciar na especiação dos metais pesados, imobilizando em frações mais recalcitrantes aqueles metais que estavam associados, inicialmente, a frações mais lábeis (HE et al., 2009a). A mobilidade, biodisponibilidade e fitotoxicidade de metais pesados estão relacionadas com as suas formas químicas específicas (TAM e WONG, 1996; FLYHAMMAR, 1998). Assim, essas alterações promovidas durante a compostagem apresentam o potencial de reduzir os riscos ambientais da cama de frango.

Miaomiao et al. (2009) verificaram que, durante a compostagem de dejetos suínos, os metais Cu e Zn associados às frações trocável e óxido reduzida diminuíram, havendo um aumento nas frações mais recalcitrantes. Meng et al. (2017b) demonstram que essas frações são transformadas em formas ligadas à matéria orgânica e residual, de modo que a biodisponibilidade de Cu e Zn nos dejetos suínos são reduzidas durante o processo de compostagem.

As alterações na matéria orgânica durante a compostagem direcionam a especiação química dos metais pesados (SOUZA et al., 2019). As substâncias húmicas (SH) formadas durante o processo de compostagem regulam a mobilidade e biodisponibilidade dos metais na cama de frango pois apresentam na sua composição estruturas ricas em grupamentos funcionais tipo carboxilas (-COOH), hidroxilas fenólicas (Aryl-OH), carbonilas (-C=O), Amino (-NH) e sulfidrilas (-SH), capazes de doar elétrons para a formação de compostos complexos ou criar sítios de interação para espécies metálicas catiônicas (TAN, 2014). Alguns estudos demonstram a influência das SH na biodisponibilidade de metais, indicando que existem uma afinidade diferenciada dos metais por frações diferentes das SH (KANG et al., 2011). Porém, ainda existem poucos estudos que relacionem as características estruturais das SH formadas durante todo o processo de compostagem com a solubilidade dos metais no composto final.

Entender a relação entre as características estruturais das SH, formadas durante a compostagem, com a solubilidade dos metais pesados poderá possibilitar uma aplicação segura da cama de frango. Portanto, o presente trabalho objetivou caracterizar a composição química da cama de frango nos diferentes estágios de decomposição através da quantificação dos teores totais e extraíveis, sequencialmente, para os elementos Zn, Al, Pb, Cu, Mn, Fe, Cr e Cd e determinar de que forma a mudança estrutural da matéria orgânica, durante a compostagem, altera a biodisponibilidade de metais pesados no meio ambiente.

5.4 MATERIAL E MÉTODOS

5.4.1 Composto de cama de frango

Foram utilizados no estudo do presente capítulo a cama de frango não compostada e compostada por 7, 14, 21, 30, 60, 90 e 120 dias, obtidas conforme descrito no capítulo 2. Sumariamente, a cama de frango foi compostada durante 120 dias em delineamento inteiramente casualizado. A compostagem foi realizada na área experimental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, utilizando o resíduo de cama de frango oriunda do polo avícola da cidade de São José do Vale do Rio Preto-RJ. A homogeneização do composto foi feita através do revolvimento manual de acordo com a temperatura da mesma. Uma maior caracterização do processo de compostagem encontra-se no Anexo A. As amostras compostas foram obtidas a partir de amostras simples coletadas, aleatoriamente, de diferentes pontos nas composteiras, do topo até o fundo, e depois foram secas ao ar e moídas para homogeneização do material.

5.4.2 Teores totais de metais pesados no composto e no lixiviado

Nas amostras obtidas da cama de frango nos tempos 0, 7, 14, 21, 30, 60, 90 e 120 dias foram determinados os teores totais dos seguintes elementos: Zn, Al, Pb, Cu, Mn, Fe, Cr e Cd. Foi utilizado o método de digestão 3050B proposto pela USEPA (1996) e a concentração dos elementos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica, em equipamento modelo Varian 55B com capacidade sequencial rápida e correção com lâmpada de deutério.

A amostra de lodo industrial “NIST 2782 – Industrial Sludge”, certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2011), foi o material de referência utilizado para a validação do método analítico. Os resultados obtidos de recuperação a partir do material de referência certificado estavam dentro dos intervalos aceitos pelo NIST como normal para amostras de resíduos orgânicos e estão demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3. Taxa de recuperação dos metais pesados e nutrientes em amostra certificada NIST - 2782 industrial reference sludge (Industrial Sludge), obtida pelo método USEPA 3050.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado ¹	Recuperado (Digestão) ²	NIST Recuperado ³	LD ⁴
	-----mg kg ⁻¹ -----		----- % -----		mg.L ⁻¹
Cu	2118,47	2594 ± 52	81,7	94,0	0,074
Fe	240494,13	269000 ± 7000	89,4	94,0	0,59
Ni	132,42	154,1 ± 3,1	85,9	62,0	0,083
Co	44,65	66,3 ± 4,8	67,3	82,0	0,079
Cr	80,65	109 ± 6,0	74,0	61,0	0,049
Pb	521,83	574 ± 11	90,9	97,0	0,085
Cd	2,18	4,17 ± 0,09	52,4	ND	0,03
Zn	1230,88	1254 ± 196	98,2	93,0	0,61
Mn	209,70	300	69,9	86,0	0,051
Al	1001,83	13700 ± 900	7,3	11,0	0,98

¹ Valor certificado pelo NIST dos elementos em relação aos teores totais. ² Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao total = (valor determinado/valor certificado total) x 100. ³ Valor recuperado pelo NIST - 2782. ⁴ Limite de detecção (LD). ND- Não detectado.

A concentração dos metais Cu, Mn, Fe, Zn, Pb, Cr, Al e Cd foram também determinadas no lixiviado produzido durante os 120 dias de compostagem. De acordo com o volume gerado, foi coletado o lixiviado produzido nos primeiros 30 dias, no período entre 30 e 60 dias, e após 60 dias de compostagem e armazenado em freezer. A digestão do lixiviado foi realizada em micro-ondas de acordo com o método de digestão 3015A proposto pela USEPA (2007a). A determinação dos elementos foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica, em equipamento modelo Varian 55B com capacidade sequencial rápida e correção com lâmpada de deutério.

5.4.3 Extração sequencial

A metodologia utilizada para a extração sequencial foi a BCR (*Community Bureau of Reference*), baseada no método descrito por Ure et al. (1993), com modificações na fração hidrossolúvel (Tabela 4). Após cada extração, os teores dos elementos Cu, Fe, Mn, Cr, Zn, Al e Pb foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela 4. Extratores e condições de extração utilizada no fracionamento químico.

Fração	Extrator	Condições de Extração
Hidrossolúvel - HIDRO	Água (H ₂ O)	Agitação por 1 hora; centrifugação; lavagem do resíduo.
Trocável – EXC ⁽¹⁾	Ácido acético (CH ₃ COOH) a pH 5,0	Agitação por 16 horas. Centrifugação; lavagem do resíduo.
Reduzida – RED ⁽²⁾	Cloridrato de hidroxilamina (NH ₂ OH·HCl)	Agitação por 20 horas; centrifugação; lavagem do resíduo
Oxidada – OXI ⁽³⁾	Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂) + Acetato de amônio (NH ₄ CH ₃ CO ₂)	Banho Maria a 85°C; agitação por 20 horas, centrifugação, filtração

Trocável a pH 5,0 e precipitado na forma de carbonatos. ⁽²⁾ Adsorvido especificamente (esfera interna) nos óxidos de Fe, Al e Mn. ⁽³⁾ Ocluídos ou complexados especificamente nos colóides orgânicos.

5.4.4 Análise de dados

Todos os dados gerados foram submetidos à análise da variância ($p \leq 0,05$); e sendo significativos, estes foram comparados pelo teste de Tukey a 5% ou testados por modelos de regressão polinomial. A escolha dos modelos foi baseada na significância estatística (teste F) e no ajuste do coeficiente de determinação (R^2). A partir da caracterização estrutural da cama de frango nos diferentes estágios de maturação realizada no capítulo 2, realizou-se Análise de Componentes Principais (PCA) para verificar a relação entre os elementos nas frações hidrossolúveis e frações associadas à matéria orgânica da cama de frango nos diferentes estágios de maturação com as estruturas obtidas a partir da espectroscopia ¹³C NMR CP MAS, utilizando-se o R software (R Core Team, version 3.2).

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1 Teores totais de metais pesados na cama de frango em diferentes tempos de compostagem

As alterações nos teores totais de metais pesados ocorridas durante os 120 dias de compostagem da cama de frango são apresentadas na Figura 28. Considerando a cama de frango fresca, *i.e.* sem compostar, observam-se variações nos teores totais de metais pesados quando comparado com os valores obtidos, previamente, em Souza et al. (2019). As variações nos teores de Zn (272,93-297,12 mg.kg⁻¹), Al (5942,67 – 7853,5 mg.kg⁻¹), Pb (3,75 – 9,42 mg.kg⁻¹), Cu (176,64 – 360,45 mg.kg⁻¹), Mn (254,70 – 434,62 mg.kg⁻¹), Fe (8350,22 – 8940,28 mg.kg⁻¹), Cr (5,80 – 22,97 mg.kg⁻¹) e Cd (<LD – 0,20 mg.kg⁻¹) refletem a heterogeneidade desse resíduo por compor uma matriz integradora de produtos sanitários e aditivos alimentares utilizados no ciclo de produção avícola (KPOMBLEKOU-A e MORTLEY, 2016; PARENTE et al., 2019a; PARENTE et al., 2020). No entanto, observa-se que o Cu (176,64 mg.kg⁻¹), Zn (297,12 mg.kg⁻¹), Fe (8940,28 mg.kg⁻¹) e Mn (434,62 mg.kg⁻¹), por serem adicionados, deliberadamente, nas rações com a função de promover uma melhor taxa de crescimento animal e otimizar a produção avícola (OYEWUMI e SCHREIBER, 2017), apresentam elevadas concentrações na cama de frango. Essa tendência é confirmada em diversos trabalhos que também identificam esses elementos como os mais abundantes na composição da cama de frango (STEPHENSON et al., 1990; WHITESIDE, 1996; WOOD et al., 1996; KPOMBLEKOU-A e MORTLEY, 2016). Dentre esses metais, destaca-se o Fe por apresentar uma concentração de, aproximadamente, 21, 30 e 51 vezes superior aos teores de Mn, Zn e Cu, respectivamente.

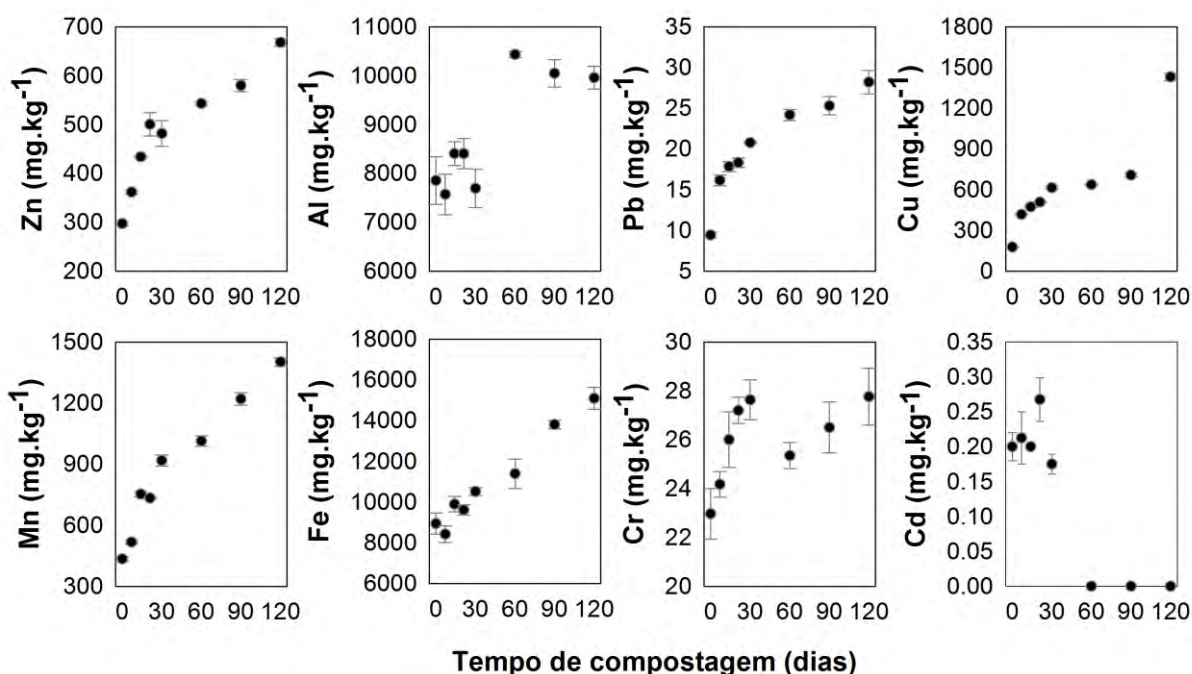


Figura 28. Influência do tempo de compostagem (120 dias) nos teores totais dos metais pesados Zn, Al, Pb, Cu, Mn, Fe, Cr e Cd na cama de frango. Fonte: SigmaPlot.

Além da presença desses metais adicionados, voluntariamente na ração, observa-se a presença de Al (7853,5 mg.kg⁻¹), Pb (9,42 mg.kg⁻¹), Cr (22,97 mg.kg⁻¹) e Cd (0,20 mg.kg⁻¹) na cama de frango não compostada (Figura 28). A origem desses metais está nas impurezas dos ingredientes utilizados nos aditivos alimentares (ração), ou até mesmo, originam-se da abrasão de gaiolas e da contaminação da cama por poluição ambiental (McBRIDE e SPIERS, 2001; LI e CHEN, 2005; FIRDEVIS, 2005; SAGER, 2007). Assim, como observado em estudo anterior (SOUZA et al., 2019) o Al destaca-se dentre os elementos pelo seu elevado teor (aproximadamente 342, 834 e 39267 vezes superior que o Cr, Pb e Cd, respectivamente). Os elevados teores de Al na cama de frango podem ser explicados pela utilização do sulfato de alumínio como aditivo aplicado para reduzir a volatilização da amônia e, conseqüentemente, reduzir a incidência de doenças respiratórias nas aves e no ser humano (OLIVEIRA et al., 2003; SHAH et al., 2006b).

Verifica-se que o processo de compostagem promoveu uma concentração expressiva dos metais Zn, Al, Pb, Cu, Mn, Fe e Cr na cama de frango (Figura 28) pela perda do carbono e, conseqüentemente, de massa no processo de mineralização da matéria orgânica, durante a compostagem (LU et al., 2014). A ação concentradora da compostagem nos teores de metais promoveu um aumento de 124,75% de Zn, 26,79% de Al, 199,18% de Pb, 709,42% de Cu, 222,64% de Mn, 68,76% de Fe e 20,88% de Cr na cama de frango após 120 dias de compostagem. Entretanto, a mineralização da matéria orgânica também promove a perda através do lixiviado daqueles metais que estavam, previamente, imobilizados na fração orgânica e são então disponibilizados para a formação de complexos orgânicos solúveis (SOUZA et al., 2019). Os valores da concentração dos metais pesados no lixiviado produzido durante os 120 dias de compostagem podem ser verificados na Tabela 5. Observa-se que, apesar da alta concentração de Al e Fe na cama de frango não compostada, o baixo incremento desses metais no resíduo durante a compostagem, comparado com os outros metais analisados, está associado à maiores perdas desses metais por lixiviação. Além disso, diante do exposto e associado à baixa concentração inicial do Cd, sugere-se que a redução dos teores de Cd na cama de frango durante a compostagem ocorre pela sua perda através da lixiviação.

Tabela 5. Concentração de metais pesados no lixiviado produzido durante os 120 dias de compostagem da cama de frango.

Metal Pesado	0-30 dias ¹	30-60 dias ²	60-120 dias ³
	-----mg/L-----		
Cu	6,396	7,662	7,725
Mn	0,983	0,850	0,854
Fe	20,855	13,367	13,535
Zn	12,709	5,161	5,243
Pb	<LD ⁴	<LD ⁴	<LD ⁴
Cr	0,085	0,069	0,074
Al	17,285	12,665	12,645
Cd	0,011	0,009	0,005

¹ Lixiviado produzido nos primeiros 30 dias de compostagem. ² Lixiviado produzido entre os dias 30 e 60 de compostagem. ³ Lixiviado produzido a partir de 60 dias de compostagem. ⁴ Concentração abaixo do limite de detecção (<LD).

5.5.2 Relação entre a especiação química dos metais pesados na cama de frango e as SH formadas em diferentes tempos de compostagem

A biodisponibilidade dos metais em um composto é influenciada, principalmente, pelas formas químicas dos elementos e pelos mecanismos de complexação com a matéria orgânica, com menor influência dos seus teores totais (SU e WONG, 2004; ZHELJAZKOV e WARMAN, 2004; HE et al., 2009b). As variações na distribuição dos elementos Cu, Fe, Mn, Cr, Zn, Al e Pb nas diferentes formas químicas na cama de frango, durante os 120 dias de compostagem, são apresentados na Figura 29. Considerando as frações OXI e RES aquelas de maior estabilidade, observa-se que durante todo o processo de compostagem a somas dessas frações foram majoritárias para o Fe, Cr e Al, apresentando uma variação de 99,7% – 99,41%, 98,07% – 99,86% e 95,45% – 97,11%, respectivamente, durante os 120 dias. Esse resultado indica que a compostagem não alterou de forma expressiva a especiação química desses metais, preservando-os em formas recalcitrantes e não biodisponíveis. Comportamento similar foi observado por esses metais em estudo anterior utilizando cama de frango de origem diferente compostada por 30 dias (SOUZA et al., 2019), onde demonstra-se que a soma dessas frações representou mais de 95% do total em todos os tempos de compostagem.

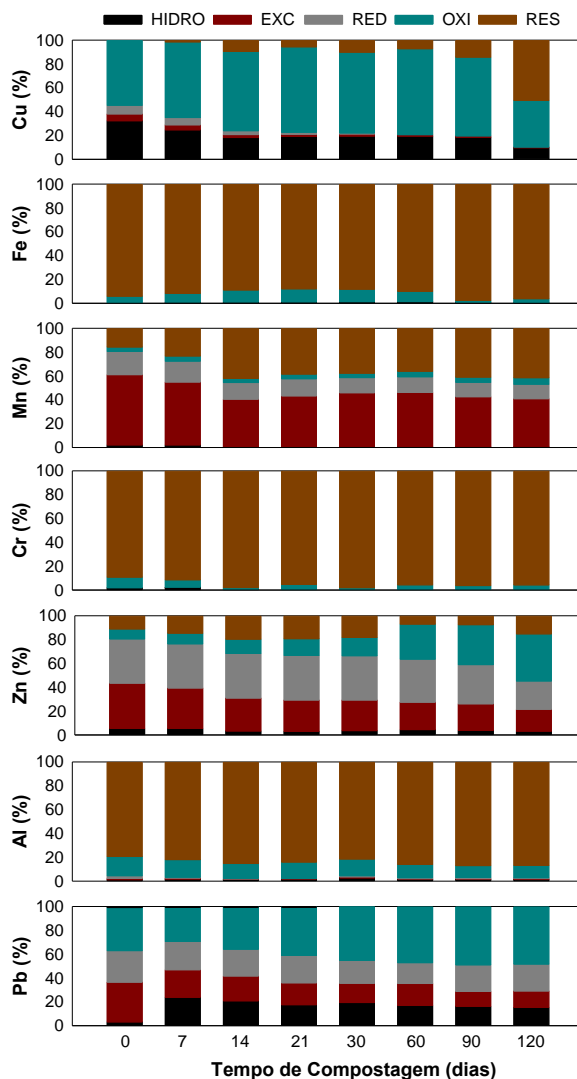


Figura 29. Influência do tempo de compostagem (120 dias) na especiação química dos metais Pb, Al, Zn, Cr, Mn, Fe e Cu na cama de frango. Fonte: SigmaPlot.

Todavia, o processo de compostagem alterou a distribuição das frações químicas do Cu, Mn, Zn e Pb (Figura 29). Observa-se uma contínua redução na fração HIDRO e na fração EXC do Cu, Mn e Zn durante todo o processo de compostagem. Entretanto, o Pb apresentou um aumento da fração HIDRO, passando de 3,17% para 15,30% ao final da compostagem. Ressalta-se que como a compostagem promove um enriquecimento na concentração desse metal na cama de frango, o aumento da porcentagem da fração HIDRO torna-se ainda mais representativo. Assim, foi observado um aumento na concentração de Pb na fração HIDRO de 0,3 para 4,3 mg.kg⁻¹. Salienta-se que as frações HIDRO e EXC representam as frações lábeis e mais biologicamente ativas dos metais (SINGH e KALAMDHAD, 2012; QIAO et al., 2016).

Investigações sobre a interação de metais pesados com as SH formadas durante a compostagem auxiliam no entendimento dos mecanismos envolvidos na alteração da disponibilidade de metais (KANG et al., 2011). Baseado na caracterização estrutural das SH formadas durante a compostagem, apresentada no Capítulo 2, a PCA que relaciona a fração hidrossolúvel desses metais com os tipos de carbono presentes na estrutura dos AH (Figura 30A) e AF (Figura 30B) demonstra uma estreita relação da fração hidrossolúvel do Pb com as estruturas C_{Alk-O} e C_{Alk-di-O} de ambas as frações húmicas (AH e AF). Essas estruturas (C_{Alk-O} e C_{Alk-di-O}) são características de polissacarídeos e apresentam elevada hidrofiliabilidade e labilidade. Apesar disso, por atuarem como precursoras das SH durante a humificação da cama de frango, esses tipos de carbono são preservados na estrutura dos AH e AF após 120 dias de compostagem (Capítulo 2). A elevada afinidade do Pb por estruturas orgânicas hidrofílicas e lábeis favorece a formação de complexos solúveis com elevada constante de estabilidade, o que possibilita a permanência desse metal em solução à valores de pH em que este poderia estar precipitado. Assim, observa-se que mesmo com o elevado valor de pH do composto durante a compostagem, variando de 8,33 à 10,35 ao final do processo (Anexo A), o aumento da fração hidrossolúvel, nessas condições, ratifica a hipótese que o Pb estava em solução mediante a formação de complexos com estruturas solúveis da matéria orgânica, de elevada estabilidade, que dificulta a sua precipitação nesses valores elevados de pH. Logo, sugere-se que a afinidade do Pb por estruturas da matéria orgânica humificada de elevada labilidade e hidrofiliabilidade, do tipo C_{Alk-O} e C_{Alk-di-O}, contribuem para a sua preservação em formas lábeis durante toda a compostagem, favorecendo a sua mobilidade e biodisponibilidade.

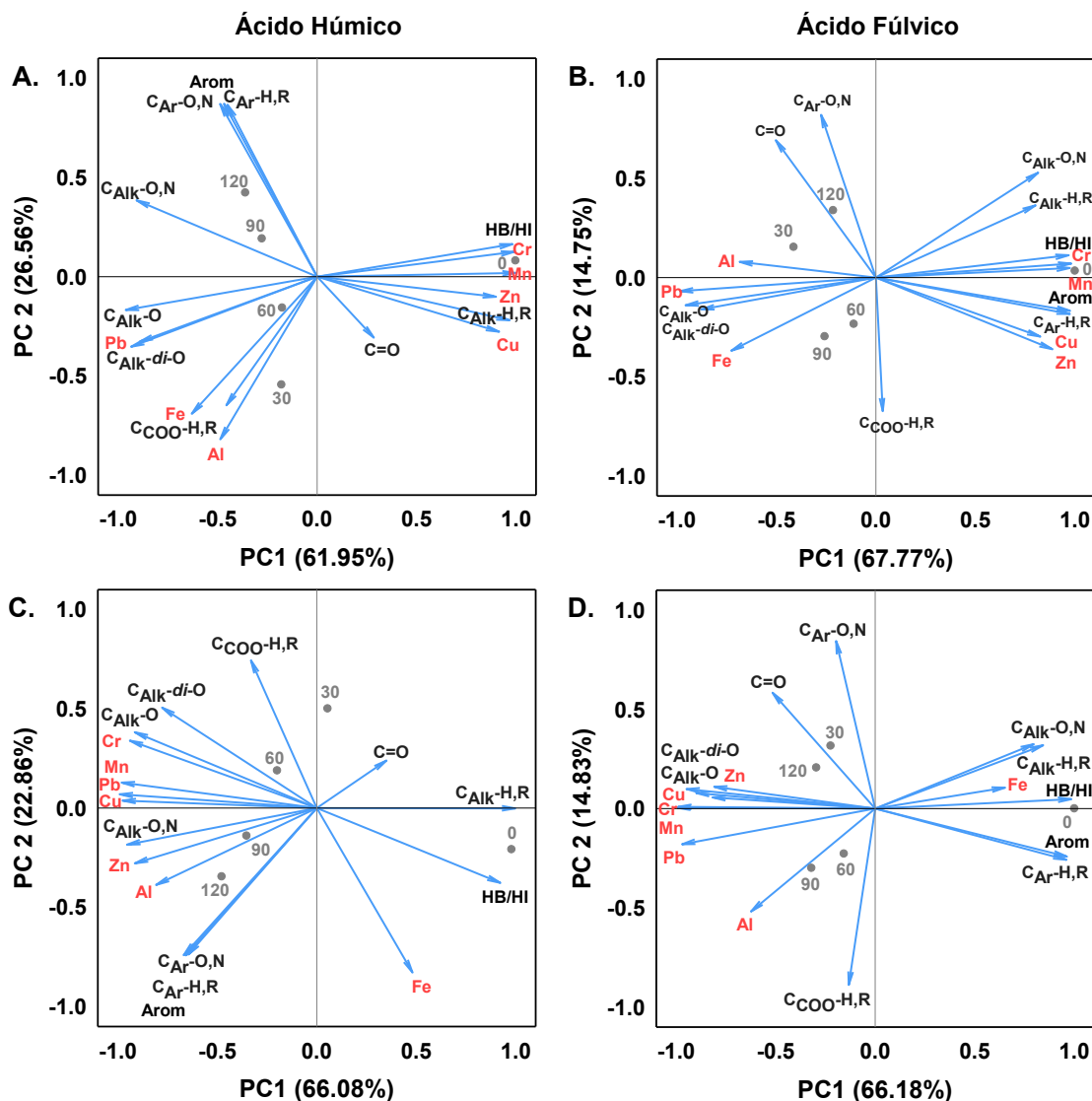


Figura 30. Análise de componentes principais, onde os pontos correspondem às amostras de cama de frango nos diferentes tempos de compostagem avaliados e os vetores correspondem às estruturas dos AH e AF extraídos da cama de frango, determinado por espectroscopia de CP MAS ^{13}C NMR, e a quantificação dos metais Cr, Mn, Pb, Cu, Zn, Al e Fe nas frações hidrossolúvel (A e B) e nas frações orgânicas recalcitrantes (F4+F5) (C e D) (porcentagem). Fonte: SigmaPlot.

Pela cama de frango se tratar de uma matriz, essencialmente orgânica, considera-se que a fração RES representa uma fração orgânica, extremamente recalcitrante, que não chegou a ser oxidada no fracionamento químico. Assim, considera-se a soma das frações OXI e RES formas orgânicas de elevada recalcitrância (OXI+RES). A PCA que relaciona a fração OXI+RES dos metais analisados com os tipos de carbono presentes na estrutura dos AH (Figura 30C) e AF (Figura 30D) demonstra que essa fração dos metais analisados está relacionada, principalmente, com aquelas estruturas oxidadas e funcionalizadas. Liu et al. (2018a) relatam que os metais apresentam uma afinidade mais forte com grupos funcionais que contêm oxigênio no composto. Diante disso, observa-se um aumento na participação dessa fração orgânica recalcitrantes para todos os metais analisados (Figura 29). A redução da fração HIDRO e EXC do Cu, Mn e Zn durante todo o processo de compostagem é acompanhada de um aumento nas frações OXI+RES. O Cu nas frações HIDRO+EXC reduziu de 38,12% para 10,33%, enquanto que a participação da fração OXI+RES aumentou de 54,58% para 89,67%. Lu et al. (2014) apontam

que a redução das frações EXC e RED de Cu é decorrente do aumento da humificação do carbono orgânico durante a compostagem. A afinidade do Cu com os AH aumenta com a evolução da compostagem, contribuindo para a estabilização desse metal no composto (KANG et al., 2011). Assim, o Cu que estava, previamente, ligado à matéria orgânica por interações fracas, a partir do processo de humificação, torna-se fortemente ligado à matriz húmica, podendo formar complexos de alta estabilidade (FARRELL e JONES, 2009). O Zn e o Mn, diferentemente do Cu, apresentaram um aumento menos expressivo das frações OXI+RES durante a compostagem, com 54,74% do Zn e 46,84% do Mn nessas frações ao final dos 120 dias de compostagem. Oyewumi e Schreiber (2017) demonstram uma menor extensão de complexação do Zn com estruturas orgânicas quando comparado com o Cu. O Zn possui uma menor afinidade com os AH do que o Cu, apresentando uma menor complexação com essas estruturas, o que contribui para sua maior labilidade (KANG et al., 2011), sendo comportamento similar observado para o Mn.

5.6 CONCLUSÕES

O processo de compostagem aumentou a participação de todos os metais em formas químicas orgânicas mais recalcitrantes (frações OXI e RES) pela afinidade desses metais com as estruturas oxidadas e funcionalizadas das SH formadas durante a compostagem.

Os elementos Fe, Cr e Al são preservados em formas químicas recalcitrantes não disponíveis durante a compostagem.

A compostagem reduz a participação do Cu, Mn e Zn em frações mais lábeis (HIDRO e EXC) e aumenta a participação desses metais em frações mais recalcitrantes (OXI+RES) devido à interação com a matriz húmica.

A associação do Pb com estruturas hidrofílicas e de elevadas labilidade (C_{Alk-O} e $C_{Alk-di-O}$) presentes na estruturas de SH formadas durante a humificação do composto contribui para o aumento da fração HIDRO desse metal durante a compostagem.

6. CAPÍTULO IV

RELAÇÃO ENTRE ADSORÇÃO DE CHUMBO E COBRE E AS ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM DA CAMA DE FRANGO

6.1 RESUMO

A persistência de metais pesados em solos e a sua bioacumulação tornam urgente a recuperação de ecossistemas através de técnicas de remediação. As técnicas de remediação natural assistidas através da adsorção utilizando materiais orgânicos biossorbentes tem demonstrado eficiência no sequestro de poluentes e melhoram as propriedades físico-químicas e biológicas do solo. A compostagem pode alterar as características e os mecanismos de adsorção de materiais orgânicos devido às alterações nos grupos funcionais e estruturas na superfície. Portanto, o presente trabalho objetivou selecionar os modelos mais adequados para descrever o fenômeno de adsorção de Cu e Pb na cama de frango com diferentes graus de maturidade, identificar o tipo de adsorção entre os metais e os compostos com diferentes graus de maturação estudados e avaliar a influência da estrutura dos compostos obtidos com diferentes tempos de compostagem na adsorção desses metais. O estudo do fenômeno de adsorção foi realizado através do Método Batch de Laboratório adaptado. Os parâmetros das isotermas de sorção foram obtidos pelo programa IsoFit. Para comparação do ajuste dos modelos, foram analisados o Coeficiente de Correlação, Coeficiente de Determinação, o Critério de Informação de Akaike Corrigido (AIC_c), Variação de AIC_c (ΔAIC_c) e a Ponderação de AIC_c (AIC_{cw}). A estrutura orgânica dos compostos foi caracterizada mediante ^{13}C NMR CP MAS e a sua influência na adsorção do Cu e Pb foi verificada mediante análise de componentes principais (PCA). O modelo linear foi selecionado como o que melhor descreve a adsorção de Cu e Pb em cama de frango não compostada e compostada por até 120 dias. Os valores de K_d fornecidos pelo modelo indicaram que a cama de frango não compostada apresentou uma maior afinidade pelo Pb, enquanto que a cama de frango compostada apresentou maior afinidade pelo Cu. A adsorção do Cu e do Pb na cama de frango não compostada e compostada ocorreu, predominantemente, de forma específica. Porém, a cama de frango não compostada apresentou uma maior parte do Pb sorvido de forma específica, enquanto que a cama de frango com maior tempo de compostagem apresentou uma maior parte do Cu sorvido de forma específica. Esses resultados para o Cu, podem ser atribuídos a uma maior afinidade pelas estruturas aromáticas e hidrofóbicas da cama de frango, enquanto que para o Pb a maior relação com as estruturas alifáticas e lábeis. Portanto, compostos de cama de frango com maior grau de maturação apresentam uma maior capacidade de adsorção específica pelo Cu, entretanto a cama de frango menos humificada apresenta maior adsorção pelo Pb.

Palavras-chave: Metal pesado. Mecanismos de adsorção. Matéria orgânica.

6.2 ABSTRACT

The persistence of heavy metals in soils and their bioaccumulation make it urgent to restore ecosystems through remediation techniques. The techniques of natural remediation assisted by adsorption using organic biosorbent materials have been shown to be efficient in the sequestration of pollutants and improve the physical, chemical and biological properties of the soil. Composting can alter the characteristics and mechanisms of adsorption of organic materials due to changes in functional groups and structures on the surface. Therefore, the present work aimed to select the most appropriate models to describe the phenomenon of adsorption of Cu and Pb in compounds present in the composition of poultry litter with different degrees of maturity, to identify the type of bond between metals and composts with different degrees maturation periods studied and evaluate the influence of the structure of the composts obtained with different composting times on the adsorption of these metals. The study of the adsorption phenomenon was carried out using the adapted Laboratory Batch Method. Sorption isotherm parameters were obtained by the IsoFit program. To compare the fit of the models, the Correlation Coefficient, Coefficient of Determination, Corrected Akaike Information Criterion (AICc), AICc Variation (Δ AICc) and AICc Weighting (AICcw) were analyzed. The organic structure of the compost was characterized by ^{13}C NMR CP MAS and its influence on the adsorption of Cu and Pb was verified by principal component analysis (PCA). The linear model was selected as the one that best describes the adsorption of Cu and Pb in non-composted and composted poultry litter for up to 120 days. The K_d values provided by the model indicated that the non-composted poultry litter showed a greater affinity for Pb, while the composted poultry litter showed greater affinity for Cu. The adsorption of Cu and Pb in non-composted and composted poultry litter occurred, predominantly, in a specific way. However, the non-composted poultry litter showed a greater part of the Pb sorbed in a specific way, while the poultry litter with a longer composting time presented a greater part of the Cu sorbed in a specific way. These results for Cu, can be attributed to a greater affinity for the aromatic and hydrophobic structures of the poultry litter, while for Pb it can be attributed to a greater relationship with the aliphatic and labile structures. Therefore, poultry litter compost with a higher degree of maturation have a greater capacity for specific adsorption of Cu, however, the less humidified poultry litter has a greater adsorption by Pb.

Keywords: Heavy metal. Adsorption mechanisms. Organic matter.

6.3 INTRODUÇÃO

Os metais pesados, em contraste com outros poluentes orgânicos, não são elementos biodegradáveis e o seu acúmulo no solo ameaça a manutenção dos serviços ambientais prestados por esse recurso ambiental e também a saúde humana através da introdução desses elementos na cadeia alimentar (LIU et al., 2019c). Assim, a contaminação do solo por metais pesados tornou-se uma preocupação ambiental no mundo todo (KARER et al., 2015).

Os metais, frequentemente, estão presentes em solos e águas contaminadas devido às atividades industriais e agrícolas como a aplicação massiva de agroquímicos, mineração, metalurgia, fabricação de produtos químicos e combustão de combustível fóssil (BEIYUAN et al., 2017; LIU et al., 2019a, 2019b; TANG et al., 2020). Diante do exposto, os solos contaminados por metais precisam de restauração ecológica através das chamadas técnicas de remediação que recuperem as suas funções, como o crescimento de plantas (PARK et al., 2011; JIANG et al., 2016; LIU et al., 2018a). No entanto, esses solos contaminados, além de serem ricos em metais pesados, possuem comumente a sua estrutura física e nutricional prejudicadas (BEESLEY et al., 2014). A remediação de solos contaminados por metais pesados utilizando técnicas como os métodos eletroquímicos e lavagem do solo, apresentam como desvantagem o alto investimento, a destruição da estrutura do solo e a geração de resíduos contendo substâncias perigosas (LAWAL et al., 2010; ANASTOPOULOS et al., 2013). Nesse cenário, as técnicas de remediação natural assistidas através da adição de biossorventes no solo vêm se destacando por reduzir a mobilidade e a fração lábil dos metais no solo, além de melhorar as propriedades físico-químicas e biológicas (LIANG et al., 2017). O composto, resultante do processo de compostagem, é uma das substâncias com esse potencial, que se caracteriza pelo alto teor de matéria orgânica, além de ser abundante em macro e micronutrientes (ZHAO et al., 2013; KULIKOWSKA et al., 2015).

A compostagem é uma técnica de tratamento de resíduos orgânicos por meio de um processo aeróbico controlado, termofílico, mediado por microrganismos, levando à produção de matéria orgânica humificada e estabilizada, que são substâncias eficazes para melhorar as propriedades do solo (SHARMA et al., 1997; ZAPATA, 2009; FÜLEKY; BENEDEK, 2010; JURADO et al., 2015; LIU et al., 2018b). Na compostagem, o conteúdo de metais solúveis no resíduo diminui e o de formas estáveis do metal aumenta (SOUZA et al., 2019). As alterações químicas e estruturais da matéria orgânica durante a compostagem influenciam a especiação dos metais pesados, imobilizando em frações mais recalcitrantes aqueles metais que estavam antes em frações mais lábeis (HE et al., 2009). O processo de mineralização e humificação durante a compostagem promovem a redução de estruturas lábeis, como de polissacarídeos, e um aumento relativo de estruturas aromáticas, aumentando o grau de condensação e a estabilidade da estrutura (HUANG et al., 2006). Além disso, o processo oxidativo promovido pelos microrganismos levam ao aumento do conteúdo de grupos funcionais na estrutura, como de hidroxilas fenólicas e carboxilas, que atuam como sítios de adsorção pela complexação de metais pesados (HSU e LO, 1999; VEEKEN et al., 2000). Portanto, através da alteração estrutural promovida durante a compostagem, as propriedades de adsorção dos materiais orgânicos podem ser aumentadas, melhorando a eficiência de adsorção dos biossorventes. No entanto, são poucas as pesquisas sobre a relação entre o grau de maturidade do composto, alterações estruturais durante a compostagem e a adsorção de metais pesados.

O objetivo do trabalho foi selecionar os modelos mais adequados para descrever o fenômeno de adsorção de Cu e Pb em compostos de cama de frango com diferentes graus de maturidade, identificar o tipo de adsorção entre o Cu e Pb e os diferentes compostos estudados e avaliar a influência da estrutura dos compostos obtidos com diferentes tempos de compostagem na adsorção desses metais.

6.4 MATERIAL E MÉTODOS

6.4.1 Obtenção do composto de cama de frango

Foram utilizados no estudo do presente capítulo a cama de frango não compostada e compostada por 30, 60, 90 e 120 dias, obtidas conforme descrito no Capítulo II. A cama de frango foi compostada durante 120 dias adotando um delineamento experimental inteiramente casualizado com quatro repetições. A compostagem foi realizada na área experimental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, utilizando o resíduo de cama de frango oriundo de granjas do polo avícola localizado na cidade de São José do Vale do Rio Preto, principal centro produtor do estado do Rio de Janeiro. A homogeneização do composto foi feita através do revolvimento manual das leiras de acordo com a temperatura da mesma. A temperatura foi, continuamente, monitorada durante o processo utilizando um termômetro de bulbo de mercúrio. A umidade do composto foi mantida em torno de 60% através da adição de água destilada. Uma maior caracterização do processo de compostagem encontra-se no Anexo A. Amostras representativas foram coletadas com 0, 30, 60, 90 e 120 dias de compostagem. Estas foram coletadas como amostras compostas, retiradas, aleatoriamente, de diferentes subamostras nas leiras do topo até o fundo, e depois foram secas em estufa de circulação forçada de ar e moídas para homogeneizar o material.

6.4.2 Caracterização das alterações estruturais da cama de frango durante a compostagem

As informações estruturais utilizadas para as análises estatísticas e de componentes principais foram as obtidas a partir dos resultados obtidos no Capítulo II. Os parâmetros quantitativos foram obtidos utilizando técnicas de determinação da composição elementar (CHN) e ^{13}C RMN CP-MAS descritos anteriormente no Capítulo II, mas também descritos sucintamente a seguir.

A composição elementar (C, H, N) foi determinada utilizando o aparelho LECO TruSpec® CHN, e o oxigênio (O) foi obtido por diferença. As razões atômicas foram: $\text{H/C} = (\% \text{H}/1) / (\% \text{C}/12)$; $\text{O/C} = (\% \text{O}/16) / (\% \text{C}/12)$; $\text{C/N} = (\% \text{C}/12) / (\% \text{N}/14)$. Também foram obtidos o índice de polaridade (IP) a partir da seguinte fórmula: $(\text{IP}) = (\% \text{O} + \% \text{N}) / \% \text{C}$ (TORRENTS et al., 1997).

A espectroscopia de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (CP MAS ^{13}C -RMN) foi realizada utilizando o aparelho Bruker AVANCE II RMN a 400 MHz, equipado com probe de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ^{13}C a 100.163 MHz. Os espectros foram divididos em oito regiões de deslocamentos químicos, onde as áreas dessas regiões foram determinadas após a integração de cada região e expressas como porcentagens da área total. As regiões delimitadas no espectro foram: C-alquil ($\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$): 0-46 ppm; C-metoxil e N-alquil ($\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$): 46-59 ppm; O-alquil-C ($\text{C}_{\text{Alk-O}}$): 59-91 ppm; C-carboidratos (C-anoméricos; C alquil-*di*-O): 91-110 ppm; C-aromático ($\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$): 110-142 ppm; C-O, N-aromático ($\text{C}_{\text{Ar-O,N}}$): 142-156 ppm; C-carboxilos ($\text{C}_{\text{COO-H,R}}$): 156-186 ppm e C-carbonil ($\text{C}_{\text{C=O}}$): 186-230 ppm (SONG et al., 2008; DE LA ROSA et al., 2011). A relação entre o índice de hidrofobicidade e índice de hidrofiliidade (HB/HI) foi calculado de acordo com Spaccini e Piccolo (2007) e Aguiar et al. (2013). Os índices de aromaticidade e alifaticidade foram calculadas de acordo com Song et al. (2008).

6.4.3 Método Batch de construção de isothermas

Para a realização do estudo de adsorção dos metais, soluções de Cu e Pb foram preparadas com concentrações crescentes de: 0; 30; 60; 120; 200; 280, e 360 mg L⁻¹ utilizando os sais de CuCl₂ e Pb(NO₃)₂. Todas as soluções utilizadas no estudo foram preparadas usando água deionizada. O pH das amostras foi ajustado para próximo de 6 utilizando HCl 0,15M. O ensaio foi conduzido na forma de “batelada” em tubos tipo falcon, onde 0,5 g da cama de frango, seca em estufa até peso constante, nos diferentes tempos de compostagem foram adicionados 20 mL de solução de cada metal e agitado em um agitador rotativo a 120 rpm por 20 h em temperatura ambiente, seguidos de 15 minutos de centrifugação a 3000 rpm. Após esta etapa, com a finalidade de determinar o tipo de adsorção estabelecidas entre os metais e a cama de frango com diferentes tempos de compostagem, um ensaio de dessorção foi realizado adicionando-se 20 mL de KCl 1 mol L⁻¹ à massa de resíduo remanescente nos tubos. Assim, como na primeira etapa, a solução de KCl foi agitada em um agitador rotativo a uma rotação de 120 rpm por 20 h em temperatura ambiente, seguidos de 15 minutos de centrifugação a 3000 rpm. Os sobrenadantes foram filtrados e a determinação dos teores de Cu e Pb foi realizada por espectrometria de absorção atômica marca Variam SpectrAA 55B.

6.4.4 Isothermas de adsorção e seleção de modelos

As isothermas de adsorção mono-metálica foram feitas, separadamente, com três repetições para cada tempo de compostagem e concentração do metal. A concentração de equilíbrio do metal adsorvido no composto durante os ensaios foi calculada como a diferença entre a concentração da solução inicial e a concentração após o procedimento de adsorção em lote usando as equações de balanço de massa:

$$q_1 = (V(C_0 - C_{e1}))/m \quad (1)$$

Onde:

q_1 é a quantidade de íons metálicos adsorvidos no resíduo (mg kg⁻¹); m é a massa do resíduo (g); C_0 é a concentração inicial de íons metálicos (mg L⁻¹); C_{e1} é a concentração de equilíbrio de íons metálicos (mg L⁻¹); V é o volume da solução a partir da qual ocorre a adsorção (mL).

Na segunda etapa, foi determinado o teor de metal adsorvido especificamente, ou seja, formando complexos de esfera interna (q_2), a partir da equação:

$$q_2 = (V(C_0 - C_{e3}))/m \quad (2)$$

Onde C_0 é a concentração da solução no início da primeira etapa da análise; C_{e3} é $C_{e1} + C_{e2}$, e C_{e2} é o teor de metais detectado na solução de equilíbrio após uma etapa de dessorção dos metais.

O teor de metal adsorvido de forma não específica (através de complexos de esfera externa) foi calculado a partir da diferença entre a adsorção total e a adsorção específica.

Com o objetivo de definir o modelo mais adequado para descrever a adsorção de Cu e Pb em composto de cama de frango com diferentes graus de humificação, foram determinados os parâmetros de oito diferentes equações isotérmicas por meio do software “IsoFit” versão 1.2 (MATTOT e RABIDEAU, 2008).

Os modelos de adsorção testados no trabalho foram:

a) Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir baseia-se nos pressupostos que a adsorção máxima ocorre quando toda a superfície é preenchida por íons, que são adsorvidos em uma única camada; que a adsorção ocorre em sítios específicos, havendo apenas um íon por sítio; que os sítios de ligação são homogêneos entre si e a energia de adsorção é constante; que as espécies adsorvidas não interagem e atinge-se o equilíbrio (ALLEONI et al., 2009). A partir da equação de Langmuir é possível estimar a capacidade máxima de adsorção de metais pesados por um solo (Q_0), bem como a energia de ligação entre adsorvente e adsorbato (b).

O modelo de Langmuir é expresso pela equação:

$$q = \frac{Q_0 b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (3)$$

Onde:

q = quantidade do íon adsorvido na fase sólida (mg kg^{-1});

Q_0 = capacidade máxima de adsorção (estima a quantidade de sítios reativos em uma monocamada (mg kg^{-1});

C_e = concentração do íon na solução de equilíbrio (mg L^{-1});

b = constante relacionada com a afinidade do adsorvente pelo adsorbato.

b) Isoterma BET

O modelo de BET admite a existência de inúmeras camadas de sítios de ligação, os quais são equivalentes energeticamente. Este modelo baseia-se nos seguintes pressupostos: a superfície do adsorvente é homogênea, desconsiderando possíveis distorções no potencial da superfície gerado por impurezas e defeitos; o número de sítios e tamanho da superfície são constantes para cada camada; cada molécula da primeira camada pode adsorver uma molécula da segunda camada, a qual pode adsorver molécula da terceira camada e assim por diante; e em equilíbrio, as taxas de evaporação e condensação são as mesmas para cada camada individual (GREGG e SING, 1982; ERBIL, 2006).

A equação de BET é dada por:

$$q = \frac{Q_0 K C_e}{(C_s - C_e) [1 + (K - 1) (C_e / S_w)]} \quad (4)$$

Onde:

K está relacionado com a saturação em todas as camadas;

S_w é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas.

Os demais parâmetros possuem o mesmo significado apresentado nos modelos anteriores.

c) Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich relaciona a quantidade de íon adsorvido à massa adsorvente e a concentração de íon na solução de equilíbrio. Segundo este modelo, a superfície de adsorção é heterogênea, ou seja, existem diferenças nos sítios de ligação, e a energia de ligação entre adsorvente e adsorbato diminui conforme os sítios são ocupados (SOARES, 2004). O modelo também avalia a distribuição energética dos sítios ativos da superfície, além da adsorção em multicamadas, diferente do modelo de Langmuir (ANAIA, 2008). Uma limitação deste modelo é que ele não estima a capacidade máxima de adsorção do solo.

O modelo de Freundlich é expresso pela seguinte equação:

$$q = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde:

q = quantidade do íon adsorvido na fase sólida (mg kg^{-1});

K_f = constante de Freundlich, que está relacionada à capacidade de adsorção;

C_e = concentração do íon na solução de equilíbrio (mg L^{-1});

n = inclinação da reta. Indica a afinidade entre adsorvente e adsorbato.

d) Isoterma Linear

O modelo linear é baseado na equação de Freundlich, quando a inclinação da reta (n) assume o valor 1 (um), indicando alta afinidade entre o adsorvente e o adsorbato. Esse tipo de isoterma gera uma curva tipo C e apresenta o K_d (Modelo do Coeficiente Linear). Embora simples, por analisar somente uma variável (K_d), este modelo permite estimar quantidades do metal dissolvida na solução e a previsão de sua mobilidade, assim como possíveis perdas por lixiviação. Baixos valores de K_d indicam maior parte do adsorbato presente na solução, e os altos valores indicam grande afinidade do adsorvente pelo adsorbato (SOARES et al., 2004).

A equação linear é dada por:

$$K_d = q / C_e \quad (6)$$

e) Isoterma Generalizada Langmuir – Freundlich (GLF)

O modelo Langmuir-Freundlich une a equação de Langmuir com o modelo de Freundlich. O modelo GLF permite variar a função de densidade para sistemas heterogêneos, utilizando um índice de heterogeneidade (JEPPU e CLEMENT, 2012). Quando em baixas concentrações assume o comportamento do modelo Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, já em altas concentrações, se baseia no modelo de Langmuir, considerando um momento de saturação (DEBRASSI; LARGURA; RODRIGUES, 2011).

A equação GLF é expressa por:

$$q = \frac{Q_0 (b C_e)^{(1/ng)}}{1 + (b C_e)^{(1/ng)}} \quad (7)$$

Onde:

n_g é o índice de heterogeneidade, que varia entre 0 e 1 ($0 < n_g \leq 1$).

O valor de n_g para um material homogêneo é igual a 1 e menor que 1 para materiais heterogêneos.

Matematicamente, quando n_g é definido como 1 a isoterma GLF reduz-se à expressão de Langmuir (TURIEL et al., 2003).

f) Isotherma Toth

O modelo de Toth considera a superfície de sorção heterogênea. O grau desta heterogeneidade é descrito pelo parâmetro de heterogeneidade, n_T . Este modelo é representado pela seguinte equação:

$$q = \frac{Q_0 b C}{(1 + (b C)^{n_T})^{1/n_T}} \quad (8)$$

Onde:

Q_0 e b tem o mesmo significado que na isoterma de Langmuir;

n_T é o parâmetro de heterogeneidade, que varia 0 a 1;

Quando $n_T = 1$, indica uma superfície homogênea, tornando a isoterma de Toth idêntica a isoterma de Langmuir (CAVAZZANI et al., 2002).

g) Isothermas com Particionamento Linear

As isothermas de Langmuir e Freundlich com particionamento linear podem ser expressas como uma formulação de modo duplo, onde se incorporam as respectivas equações à isoterma Linear, sendo estas expressas por diferentes equações:

h) Isotherma de Langmuir com Particionamento Linear (LP)

$$q = \frac{Q_0 b C_e}{(1 + b C_e)} + K_d C_e \quad (9)$$

i) Isotherma de Freundlich com Particionamento Linear (FP)

$$q = K_f C_e^{1/n} + K_d C_e \quad (10)$$

Para a comparação dos modelos de isothermas foram utilizados como critérios: o coeficiente de correlação (r); o coeficiente de determinação (R^2); Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc), variação de Akaike ($\Delta AICc$) e Ponderação do Akaike (AIC_w) (MATTOT e RABIDEAU, 2008). O r é uma medida de associação linear entre as variáveis e o R^2 representa a proporção da variação de uma variável dependente em relação à variável independente. Os modelos que apresentam valores de r e R^2 mais próximos de 1 são considerados os mais adequados para descrever a adsorção de determinado elemento ao composto (COUTINHO, 2014). O Critério de Informação de Akaike (AIC), proposto por Akaike (1974), baseia-se na verossimilhança e na informação de Kullback-Leibler (K-L), que representa a informação perdida pela distância entre um modelo e uma situação real

(EMILIANO, 2009). Ao analisar uma pequena quantidade de dados, com número de observações menor que dez vezes o número de parâmetros, utiliza-se o Critério de Informação de Akaike Corrigido (AICc) em vez do AIC (SANTOS, 2010). Como neste trabalho foram analisadas apenas 7 concentrações, adotou-se o AICc como critério de seleção dos modelos de adsorção. Logo, o modelo que descreve a adsorção da forma mais adequada apresenta valores de r e R^2 próximos a 1 e os menores valores de AICc. Os valores de $\Delta AICc$ e a AIC_w , ao contrário do R^2 e do AICc, não são fornecidos pelo ISOFIT, sendo calculados através da equação 3, proposta por Burnham e Anderson (2002):

$$\Delta AIC_c = AIC_{cj} - AIC_{cmin} \quad (11)$$

Onde:

AIC_{ci} corresponde ao valor de AICc gerado para cada modelo;

AIC_{cmin} é o menor valor de AIC obtido para o tempo de compostagem em questão.

Os modelos que apresentarem $\Delta AIC \leq 2,0$ são considerados semelhantes ao modelo selecionado como mais adequado, podendo ser utilizado da mesma forma (BURNHAM e ANDERSON, 2001).

$$AIC_w (M_i | X, \{M_j\}) = \frac{e^{-1/2 (AIC_j - AIC_{min})}}{\sum_i e^{-1/2 (AIC_j - AIC_{min})}} \quad (12)$$

Onde:

AIC_{min} corresponde ao menor AIC dentre os modelos comparados;

AIC_j corresponde ao valor de AIC de cada modelo.

Os pesos de Akaike são interpretados como o peso de evidência a favor do melhor modelo dentre os comparados (AIC_w), os valores do peso de Akaike variam entre 0 e 1, sendo que 1 representa o melhor ajuste possível (ARKHIPKIN e ROA-URETA, 2005).

j) Caracterização morfológica dos compostos de cama de frango mediante Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para obtenção das imagens utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) Zeiss, modelo EVO, em 15kV, acoplado ao aparelho de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As amostras foram fixadas em stubs, com fita carbono adesivo e metalizadas aplicando um fino filme de ouro pelo método de sputtering para tornar a superfície das amostras condutora. Foram analisadas amostras da cama de frango não compostada (fresca) e compostada por 90 e 120 dias com aproximação de 1000x.

k) Análise de dados

Com a finalidade de compreender as características estruturais do composto de cama de frango que mais influenciam no fenômeno de adsorção do Cu e Pb, foi realizada Análise de Componentes Principais (PCA) entre os coeficientes de adsorção obtidos dos modelos de adsorção selecionados, a adsorção específica para Cu e Pb e as estruturas das cadeias de carbono da cama de frango avaliadas por espectroscopia CP MAS ¹³C. Todas as análises foram realizadas através do R software (R Core Team, version 3.2).

6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.5.1 Seleção de modelos e caracterização da superfície de adsorção

Nas Tabelas 6 e 7 estão demonstrados os critérios utilizados para a seleção dos modelos de adsorção do Cu e do Pb em compostos de cama de frango com diferentes graus de humificação, respectivamente. Observa-se que, para as isotermas de Cu, os valores do coeficiente de determinação (R^2) variaram de 0,867 a 0,998, enquanto que para o Pb a variação foi de 0,777 a 0,990. Apesar do R^2 ser utilizado em diversos trabalhos como critério de seleção de modelos de adsorção, Coutinho et al. (2020) apontam que a pequena diferenciação dos valores de R^2 , conforme observado, dificulta o seu uso como critério de escolha de modelos.

Tabela 6. Comparação dos modelos de adsorção de Cu.

		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
Cama de frango não compostada	R^2	0,995	0,995	0,995	0,995	0,998	0,995	0,995	0,995
	AICc	85,000	84,694	94,694	84,959	79,932	79,694	79,694	94,985
	AICw	0,001	0,002	0,001	0,001	0,985	0,005	0,005	0,001
	$\Delta AICc$	5,306	5,000	15,000	5,265	0,239	0,000	0,000	15,291
Composto 30 dias	R^2	0,964	0,965	0,965	0,964	0,995	0,965	0,965	0,965
	AICc	93,919	93,761	103,761	93,917	88,104	88,761	88,761	93,761
	AICw	0,001	0,001	0,000	0,001	0,990	0,003	0,003	0,001
	$\Delta AICc$	5,815	5,657	15,657	5,812	0,000	0,657	0,657	5,657
Composto 60 dias	R^2	0,956	0,957	0,957	0,956	0,990	0,957	0,957	0,956
	AICc	94,778	94,641	104,641	94,787	92,273	89,641	89,641	104,642
	AICw	0,005	0,005	0,002	0,005	0,952	0,015	0,015	0,002
	$\Delta AICc$	5,137	5,000	15,000	5,146	2,632	0,000	0,000	15,001
Composto 90 dias	R^2	0,867	0,868	0,868	0,867	0,935	0,868	0,868	0,868
	AICc	99,885	99,821	109,821	99,887	102,709	94,821	94,821	109,821
	AICw	0,044	0,045	0,017	0,044	0,585	0,124	0,124	0,017
	$\Delta AICc$	5,064	5,000	15,000	5,066	7,888	0,000	0,000	15,000
Composto 120 dias	R^2	0,913	0,913	0,913	0,913	0,927	0,913	0,913	0,913
	AICc	97,009	96,929	106,929	97,010	103,139	106,929	91,929	106,933
	AICw	0,105	0,109	0,040	0,104	0,266	0,040	0,296	0,040
	$\Delta AICc$	5,080	5,000	15,000	5,081	11,210	15,000	0,000	15,004

A partir dos valores de AIC_c gerados para cada modelo de adsorção de Cu (Tabela 6), obtidos nos diferentes tempos de compostagem, observou-se que o modelo linear foi o que melhor se ajustou para a cama de frango em todos os tempos avaliados por ter apresentado os menores valores de AIC_c . A equação de Langmuir com Particionamento Linear se ajustou para a cama de frango não compostada e compostada para os tempos de 30, 60 e 90 dias, enquanto que a equação Generalizada Langmuir – Freundlich se ajustou para a cama de frango não compostada e compostada por 30 e 60 dias. Contudo, como em alguns tempos de compostagem da cama de frango os valores de AIC_c referentes a diferentes modelos foram muito próximos entre si, foram utilizados dois critérios para ratificar o ajuste dos modelos às condições experimentais: a Variação do Critério de Akaike Corrigido (ΔAIC_c) e a Ponderação do Critério de Akaike Corrigido (AIC_w). Assim, a partir dos valores de AIC_w verifica-se que a equação Generalizada Langmuir – Freundlich foi a que melhor se ajustou para todos os tempos de

compostagem da cama de frango. De acordo com o mesmo critério, o modelo linear também se ajustou para a cama de frango compostada por 120 dias. O ajuste do modelo linear pode ser confirmado a partir dos valores de ΔAIC_c , que apresentaram valores inferiores à 2 para a cama de frango em todos os tempos de compostagem analisados. Sendo assim, com base nos critérios analisados, selecionou-se, inicialmente, o modelo linear, como de melhor ajuste aos dados experimentais, e em segundo o generalizado Langmuir – Freundlich, como os modelos que melhor descrevem os fenômenos de adsorção do Cu na cama de frango com diferentes tempos de compostagem. O ajuste do modelo linear para descrever a adsorção de Cu ao composto de cama de frango indica uma alta afinidade entre o metal e o composto. O modelo linear é um caso especial do modelo de Freundlich, no qual a inclinação da reta assume o valor de 1 gerando uma isoterma tipo C, indicando elevada afinidade entre o adsorvente e adsorbato (RODRIGUES et al., 2017). Segundo o modelo de Freundlich, a superfície de adsorção é heterogênea, ou seja, existem diferenças nos sítios de ligação, e a energia de ligação entre adsorvente e adsorbato diminui conforme os sítios são ocupados, uma vez que os sítios com maior afinidade são ocupados primeiro com maior força adsortiva (MUDHOO et al., 2012). O modelo Langmuir-Freundlich une a equação de Langmuir com o modelo de Freundlich, sendo capaz de assumir os comportamentos do modelo de Freundlich (JEPPU e CLEMENT, 2012) sugerindo, mais uma vez, que a adsorção de Cu no composto de cama de frango ocorre em superfície com sítios heterogêneos. Wei et al. (2019) identificaram que a adsorção de Cu em compostos orgânicos extraídos de substâncias poliméricas extracelulares do lodo (EPS), como ácidos húmicos (AH), proteínas e polissacarídeos, ocorre de forma heterogênea na superfície. Tratando-se de resíduos orgânicos, Kosasih et al. (2010) verificaram que a adsorção do Cu em casca de mandioca também pode ocorrer de forma heterogênea.

De acordo com os valores de AIC_c para a seleção do modelo de adsorção de Pb (Tabela 7), observa-se que o modelo linear apresentou bom ajuste em todos os tempos de compostagem da cama de frango, sendo que a equação de Langmuir com Particionamento Linear se ajustou para a cama de frango compostada nos tempos de 90 e 120 dias. Os valores de AIC_w demonstraram que o ajuste do modelo linear nos tempos de 30, 60, 90 e 120 dias de compostagem, porém a equação generalizada Langmuir – Freundlich se ajustou melhor para a cama de frango não compostada. Entretanto, a seleção do modelo linear foi confirmada pelos valores de ΔAIC_c , que demonstrou que esse modelo foi o que melhor descreveu a adsorção de Pb na cama de frango “fresca” e compostada por 30, 60, 90 e 120 dias. Logo, baseado nos critérios apresentados na Tabela 7, o modelo linear foi o que melhor se ajustou, sugerindo que o composto de cama de frango também apresenta elevada afinidade ao Pb (RODRIGUES et al., 2017). Ademais, tendo em vista que o modelo linear é baseado na equação de Freundlich, a adsorção de Pb no composto ocorre em uma superfície com sítios de adsorção heterogêneos, onde alguns sítios apresentam maior afinidades a esse metal do que outros (MUDHOO et al. 2012; RODRIGUES et al., 2017). Rozman et al. (2020), avaliando a adsorção de Pb em resíduos de biomassa fúngica, concluíram que a adsorção desse metal ocorre de forma heterogênea na superfície. Da mesma forma, Gong et al. (2005) identificaram que a adsorção do Pb em biomassa de *Spirulina máxima* também ocorre de forma heterogênea na superfície.

Tabela 7. Comparação dos modelos de adsorção de Pb.

		BET	Freundlich	Freundlich-Partition	Langmuir	Langmuir-Freundlich	Langmuir-Partition	Linear	Toth
	R ²	0,970	0,970	0,970	0,970	0,967	0,970	0,970	0,970
Cama de frango não compostada	AICc	113,792	96,035	106,035	96,167	98,886	106,037	91,035	106,035
	AICw	0,000	0,053	0,019	0,050	0,695	0,019	0,144	0,019
	ΔAICc	22,757	5,000	15,000	5,133	7,851	15,002	0,000	15,001
	R ²	0,974	0,974	0,974	0,974	0,981	0,974	0,974	0,974
Composto 30 dias	AICc	84,802	84,712	79,712	84,827	91,516	79,712	79,712	94,712
	AICw	0,067	0,070	0,191	0,066	0,128	0,191	0,191	0,026
	ΔAICc	5,091	5,000	0,000	5,115	11,804	0,000	0,000	15,000
	R ²	0,881	0,881	0,881	0,881	0,886	0,881	0,881	0,881
Composto 60 dias	AICc	94,214	94,181	104,181	94,216	103,660	104,181	89,181	104,181
	AICw	0,133	0,135	0,050	0,133	0,064	0,050	0,367	0,050
	ΔAICc	5,033	5,000	15,000	5,036	14,480	15,000	0,000	15,000
	R ²	0,828	0,829	0,829	0,828	0,869	0,829	0,829	0,777
Composto 90 dias	AICc	97,581	97,543	107,543	97,590	105,333	92,543	92,543	112,696
	AICw	0,096	0,098	0,036	0,096	0,109	0,266	0,266	0,003
	ΔAICc	5,038	5,000	15,000	5,047	12,790	0,000	0,000	20,153
	R ²	0,981	0,982	0,982	0,981	0,990	0,982	0,982	0,982
Composto 120 dias	AICc	81,729	81,398	76,398	81,635	89,564	76,398	76,398	91,412
	AICw	0,064	0,076	0,206	0,067	0,070	0,206	0,206	0,028
	ΔAICc	5,332	5,000	0,000	5,237	13,166	0,000	0,000	15,014

A Figura 31, mostra o comportamento gráfico das isotermas de adsorção representativas da adsorção de Cu e Pb pela cama de frango não compostada e compostada por 30, 60, 90 e 120 dias. Os formatos das curvas das isotermas fornecem informações importantes a respeito do modelo matemático que representa (TAGLIAFERRO et al., 2011). A seleção do modelo linear para a adsorção de ambos os metais analisados (Cu e Pb) justifica-se pela alta afinidade da cama de frango aos metais estudados. O modelo linear, conforme verificado na Figura 31, possui uma curva tipo C, caracterizando uma alta afinidade pelo adsorbato, independente do aumento em sua concentração (RODRIGUES et al., 2017). As isotermas tipo C (partição constante) se caracterizam por uma inclinação inicial que permanece inalterada com o aumento da concentração do adsorbato, até que a adsorção máxima seja atingida (SPOSITO, 2008; ALLEONI et al., 2009; MEURER et al., 2010).

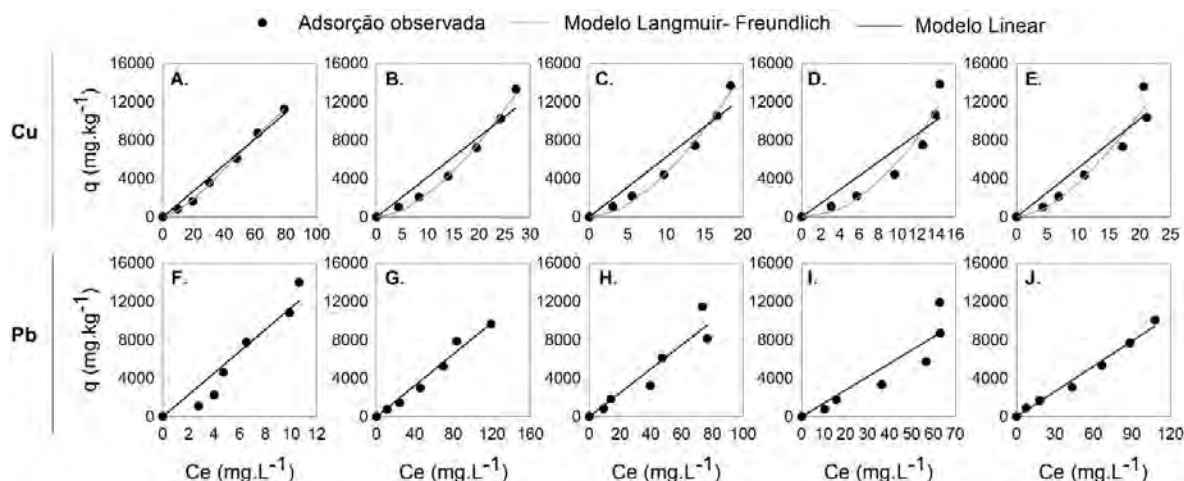


Figura 31. Valores experimentais observados e modelos de isotermas de Langmuir-Freundlich e Linear para a adsorção de Cu e Pb por cama de frango não compostadas (A,F), compostada por 30 dias (B,G), compostada por 60 dias (C,H), compostada por 90 dias (D, I) e compostada por 120 dias (E, J). Fonte: SigmaPlot.

6.5.2 Parâmetros das isotermas de adsorção dos metais

A Tabela 8 apresenta os parâmetros gerados pelo IsoFit para os modelos selecionados como mais adequados para estudos de adsorção de Cu e Pb na cama de frango em diferentes tempos de compostagem. Observa-se que, considerando o modelo de Langmuir-Freundlich para o Cu, a cama de frango compostada por 90 dias apresenta a capacidade máxima de adsorção de Cu ($753625,40 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto que a cama de frango não compostada apresenta a menor capacidade de adsorção desse metal ($36417,13 \text{ mg kg}^{-1}$). Figueira (2020), ao avaliar a capacidade de adsorção do Cu em resíduos orgânicos gerados a partir da extração das SH da cama de frango, demonstrou um aumento na capacidade máxima de adsorção do Cu em resíduos obtidos de cama de frango compostadas por um maior tempo ($26110,48 \text{ mg kg}^{-1}$ em resíduo de 120 dias de compostagem). Considerando os modelo Linear para o Cu, observa-se que os valores de K_d aumentam, progressivamente, até 90 dias de compostagem da cama de frango (de 135,82 para 719,65), entretanto apresenta uma ligeira redução no composto de 120 dias (510,00). O valor do coeficiente K_d é baseado na fração do teor total de metal que pode realmente ser adsorvido da solução (STAUNTON, 2001; ALLEONI et al., 2009). Assim, o aumento dos valores de K_d para o Cu até 90 dias de compostagem sugerem que as alterações estruturais promovidas durante esse período aumentaram a afinidade entre esse metal e os constituintes (grupos funcionais) da superfície adsorvente e favoreceram a adsorção do Cu na cama de frango (SOARES, 2004; RODRIGUES et al., 2017). Enquanto que a cama de frango não compostada apresentou o menor valor de K_d , confirmando a menor capacidade de adsorção desse resíduo quando não humificado. Entretanto, o oposto é observado para o Pb, que apresentou o maior valor de K_d na cama de frango não compostada (1135,50). Figueira (2020) também observou uma redução nos valores de K_d para Pb em resíduos orgânicos obtidos da extração da substâncias húmicas de cama de frango compostada por 30 dias (1963,31) para 120 dias (314,22). O elevado valor de K_d para o Pb na cama de frango não compostada (1135,50), quando comparado com o valor de K_d para o Cu (135,82), indica que a cama de frango que não passou pelo processo de compostagem (fresca) apresenta uma maior afinidade pelo Pb do que pelo Cu. Enquanto que, a cama de frango que foi compostada, independente do tempo, apresenta maiores valores de K_d para o Cu do que para o Pb, sugerindo que as alterações estruturais promovidas pela humificação durante a compostagem favorecem a adsorção do Cu. Além disso, essas alterações estruturais também reduzem a capacidade de adsorção do Pb,

conforme pode ser verificado pelos menores valores de K_d para o Pb em todos os tempos de compostagem em comparação com o da cama de frango não compostada.

Diante desses resultados, evidencia-se, de forma clara, que a redução da adsorção do Pb e aumento da formação de complexos de esfera externa, decorrente das alterações estruturais durante a compostagem da cama de frango, favorece as formas químicas do Pb que se associam à matéria orgânica mais lábil, resultando em um aumento da concentração Pb na fração hidrossolúvel, conforme verificado no Capítulo III.

Tabela 8. Parâmetros de isotermas de Cu e Pb gerados pelo IsoFit.

	Cu			Pb	
	Langmuir-Freudlinch			Linear	Linear
	Q0	b	1/n	Kd	Kd
Cama de frango fresca	36417,13	0,01	1,53	135,82	1135,50
Composto 30 dias	299294,20	0,01	1,70	418,57	81,63
Composto 60 dias	265526,60	0,01	1,77	625,70	124,36
Composto 90 dias	753625,40	0,01	2,00	719,65	138,53
Composto 120 dias	87555,02	0,02	1,75	510,00	87,49

6.5.3 Caracterização da superfície de adsorção mediante MEV

A caracterização da morfologia de superfície da cama de frango não compostada e compostada por 90 e 120 dias, na ausência de contaminação (controle) e na dose mais alta de contaminação por Cu e Pb (360 mg L^{-1}), determinada por imagens de MEV, estão apresentadas nas Figuras 32 e 33, respectivamente. A cama de frango não compostada e compostada por 120 dias foram selecionadas por representarem os tratamentos com o mínimo e máximo de humificação, respectivamente. Além disso, a cama de frango não compostada foi a que apresentou maior capacidade de adsorção do Pb, conforme discutido, anteriormente (Tabela 8). Enquanto que a cama de frango compostada por 90 dias foi selecionada por representar o tratamento que apresentou a maior capacidade de adsorção do Cu (Tabela 8). As imagens de MEV da cama de frango não compostada e compostada por 90 e 120 dias revelaram uma superfície heterogênea, com textura rugosa e padrão irregular (Figuras 32 e 33). Logo, a heterogeneidade da superfície de adsorção, preconizada pelos modelos de adsorção ajustados para o Cu e Pb na cama de frango (Tabela 6 e 7), é corroborada pelas imagens de MEV demonstradas nas Figuras 32 e 33. Rozman et al. (2020), avaliando a adsorção de metais pesados em resíduos de biomassa de fungos, também verificaram a heterogeneidade da superfície de sorção, preconizada pelo modelo de isoterma selecionado, a partir da textura rugosa e irregular observada nas imagens de MEV. Essas características morfológicas contribuem para a penetração do íon metálico no corpo do bioissorvente e são, portanto, favoráveis para o processo de bioissorção (SAHA et al., 2017).

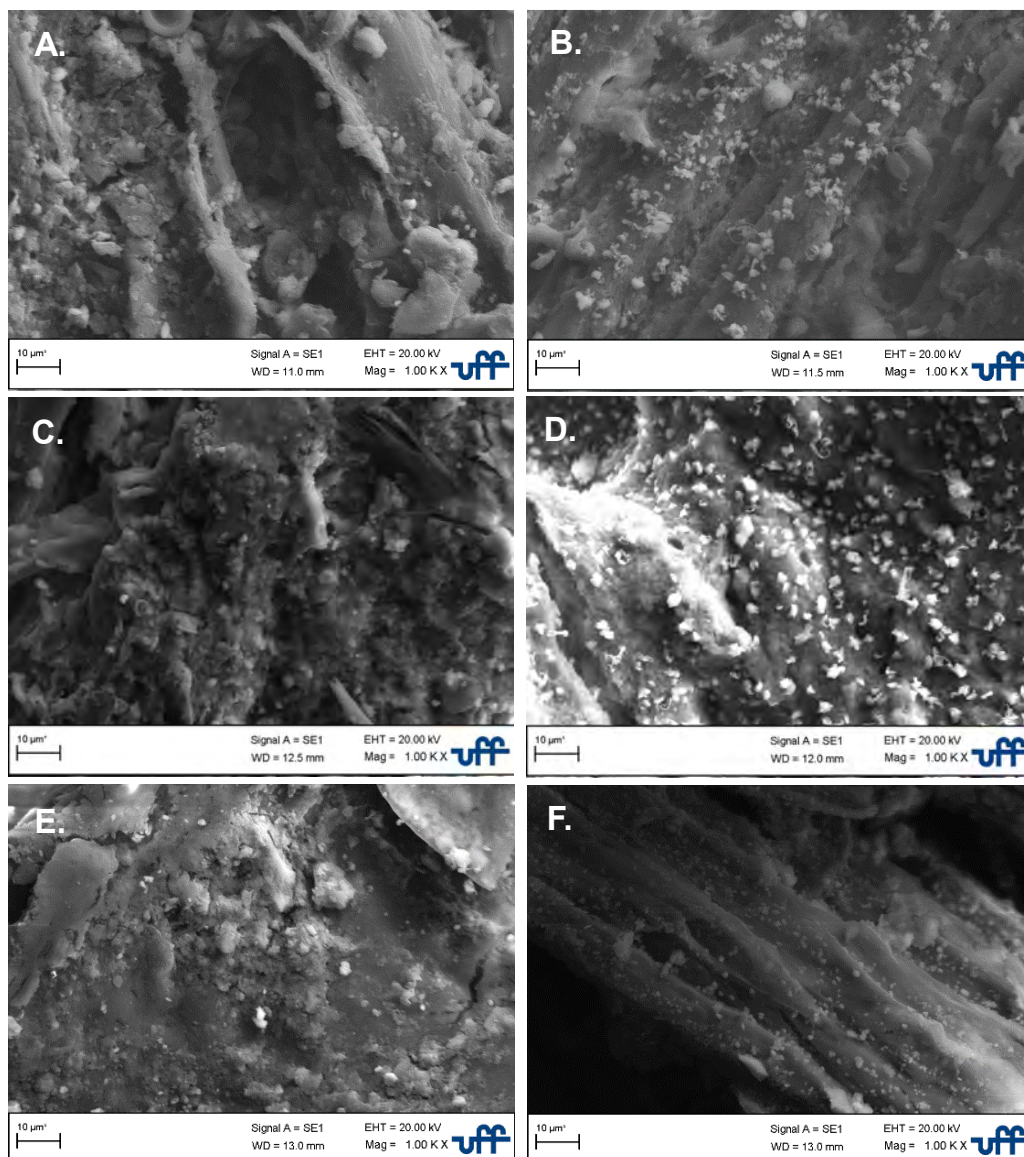


Figura 32. MEV Cu cama de frango não tratada com 0 (A), 90 (C), e 120 (E) dias de compostagem e tratada com 360 mg L⁻¹ de solução de Cu com 0 (B), 90 (D) e 120 (F) dias de compostagem.

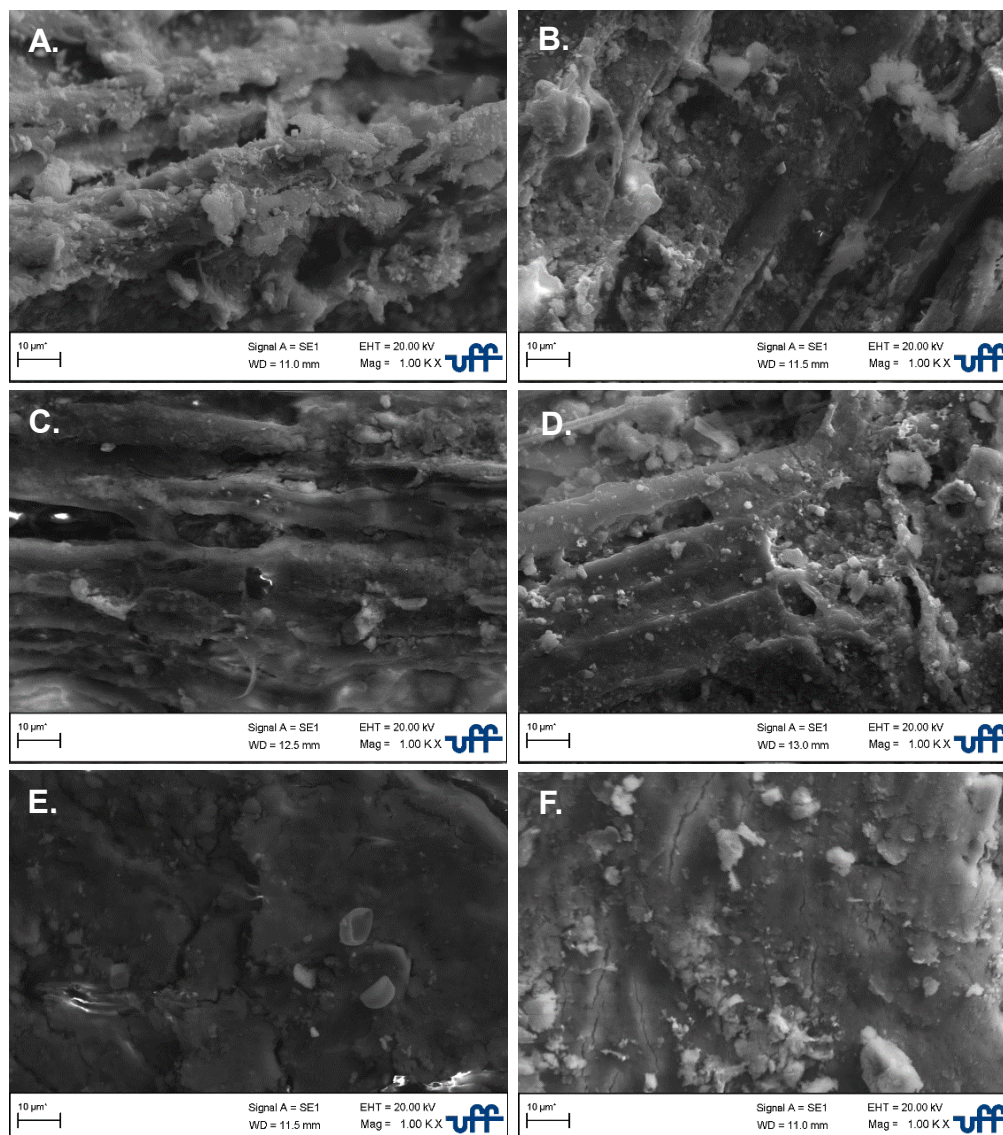


Figura 33. MEV Pb cama de frango não tratada com 0 (A), 90 (C), e 120 (E) dias de compostagem e tratada com 360 mg L⁻¹ de solução de Pb com 0 (B), 90 (D) e 120 (F) dias de compostagem.

Observam-se nas Figuras 32 e 33 que a compostagem promoveu alterações na morfologia de superfície da cama de frango, i.e, a superfície rugosa com padrão irregular diminuiu, tornando-se mais lisa e homogênea aos 120 dias de compostagem, quando comparada com a cama de frango não compostada. Essas mudanças nas fotomicrografias da cama de frango antes e depois do processo de compostagem sugerem a ocorrência de mudanças estruturais na superfície desse biossorvente (TUNALI AKAR et al., 2012). Nas imagens de MEV também são observadas pequenas protuberâncias e grânulos, com presença mais marcante nas amostras contaminadas. A formação de grânulos na superfície, observados nas fotomicrografias, estão, possivelmente, associados à formação de complexos entre os grupos funcionais de superfície e os metais (YEY et al., 2011; PLAZA CAZÓN et al., 2013). A cama de frango, por ser um resíduo de origem orgânica, possui grupos funcionais distribuídos de forma heterogênea em sua superfície, que formam diferentes tipos de ligações com os metais, imobilizando-os em sua estrutura (RODRIGUES et al., 2017). Assim, as mudanças estruturais na superfície promovidas pela compostagem alteraram a capacidade de adsorção do Cu e Pb pela cama de frango. Observa-se na Figura 32 que as camas de frango compostadas contaminadas com Cu (Figuras

32D e 32F) apresentaram uma maior concentração de grânulos na superfície quando comparadas com a cama de frango não compostada contaminada (Figura 32B). Entretanto, observa-se na Figura 33 que a cama de frango não compostada contaminada com Pb (Figura 33B) apresentou uma presença mais marcante de grânulos na superfície, principalmente, um grande aglomerado localizado na parte esquerda da imagem, quando comparado com as camas de frango compostadas contaminadas (Figura 33D e 33F). Esses resultados corroboram com o observado na Tabela 8 e sugerem que as características estruturais iniciais da superfície da cama de frango favorecem a formação de complexos com o Pb, enquanto que as alterações estruturais promovidas pela compostagem favorecem a formação de complexos com o Cu. Suñe et al. (2007) evidenciam que o principal processo envolvido na biossorção de metais por biomassa é a formação de complexos externos e internos.

6.5.4 Natureza das ligações estabelecidas entre os metais e a cama de frango compostada por até 120 dias

A Figura 34 apresenta a quantidade relativa (%) de Cu e Pb que foram adsorvidos de forma específica e não específica na cama de frango não compostada e compostada por até 120 dias. Observa-se que para ambos os metais, e para todos os graus de humificação da cama de frango, a adsorção específica dos metais na superfície foram superiores a 90%, sugerindo uma predominância na formação de complexos de esfera interna entre esses metais e os compostos presentes na cama de frango. Os complexos de esfera interna são formados quando é estabelecida uma ligação covalente entre grupos funcionais da superfície e íons presentes na solução do solo, sem existência de moléculas de água interpostas entre adsorvente e adsorbato. Esse resultado evidencia o potencial de utilização da cama de frango para a remediação de Cu e Pb, uma vez que a adsorção específica envolve ligações de alta energia e estabilidade que reduzem a mobilidade e biodisponibilidade desses metais (SPARKS, 1995; SILVEIRA e ALLEONI, 2003). Devido à força e estabilidade das ligações, este fenômeno é quase irreversível (SPARKS, 2019).

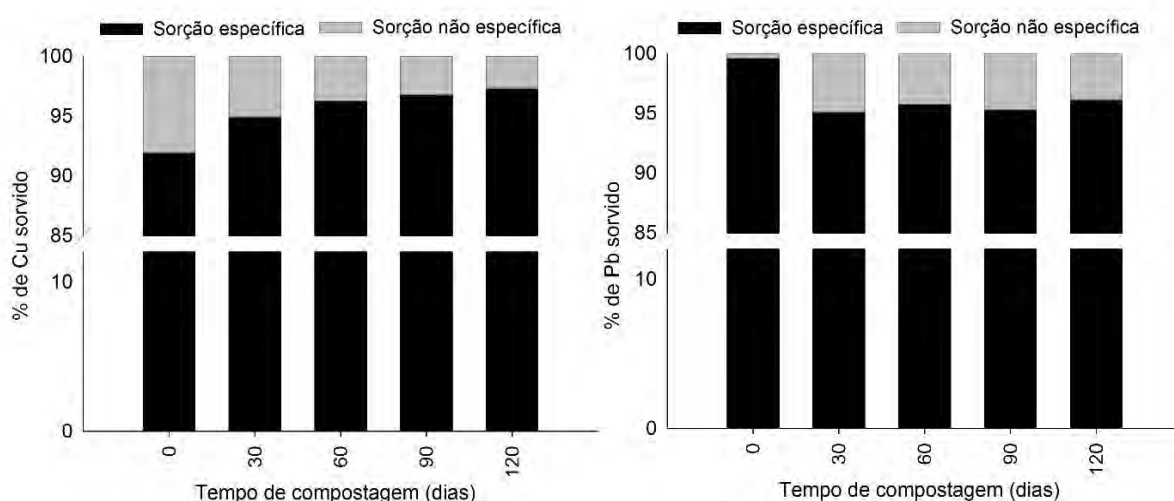


Figura 34. Média de Cu e Pb adsorvido de forma específica e não específica. Fonte: SigmaPlot.

Apesar de ambos os metais estarem, majoritariamente, sorvidos de forma específica, ressalta-se que o Pb adsorvido de forma específica na cama de frango não compostada apresentou uma maior porcentagem do que o Cu (99,63% e 91,96%, respectivamente). Entretanto, a compostagem da cama de frango levou a um aumento do Pb adsorvido de forma

não específica (de 0,37% para 4,88%), formando complexos de esfera externa. Assim, quando a cama de frango é compostada, em comparação à cama de frango não compostada, uma maior parte do Pb encontra-se envolvido em ligações de natureza eletrostática, que são facilmente reversíveis e, por isso, os complexos podem ser facilmente desfeitos de acordo com as condições do meio (RUŽIČIĆ, 2019) aumentando a solubilidade desse metal e os riscos de mobilidade e biodisponibilidade desse metal pesado. Isto pode ser verificado no trabalho de Santos et al. (2021), no qual foi demonstrado que a aplicação de cama de frango compostada, associada com escória de aciaria, no cultivo de brócolis (*Brassica oleracea* var. *italica*) favoreceu uma maior absorção e translocação do Pb para a inflorescência da planta, em comparação com o uso da cama de frango não compostada. Sousa et al. (2020) também demonstraram que a aplicação de cama de frango no cultivo de tomate (*Solanum lycopersicum*) favoreceu a absorção e translocação do Pb para o fruto. O oposto é observado para o Cu, no qual o tempo de compostagem levou à redução do metal sorvido de forma não específica (de 8,04% para 2,68%) (Figura 34). Logo, sugere-se que as alterações estruturais promovidas durante a compostagem, além de aumentar a capacidade de adsorção do Cu na cama de frango, favoreceram a formação de complexos de esfera interna. Entretanto, essas mesmas alterações estruturais, além de reduzir a capacidade de adsorção do Pb na cama de frango, favoreceram a formação de complexos de esfera externa.

Para avaliar a influência da característica estrutural do composto de cama de frango na adsorção do Cu e Pb, foi realizada uma análise de componentes principais da informação estrutural obtida pela espectroscopia ^{13}C NMR CP MAS com parâmetros de adsorção obtidos da cama de frango não compostada (fresca) e compostada por 30, 60, 90 e 120 dias (Figura 35).

A distribuição relativa (porcentagem) dos tipos de carbono obtidos a partir de espectros de ^{13}C NMR CPMAS da cama de frango com diferentes tempos de compostagem encontra-se no capítulo 2. Observa-se na análise de componentes principais dos parâmetros de adsorção do Cu e do Pb com as características estruturais do composto de cama de frango que a PC1 (58,46% do total da variância explicada) separou as amostras de cama de frango menos humificadas, isto é, obtidas com menor tempo de compostagem (não compostada e compostada por 30 dias) (valores positivos), daqueles compostos obtidos com 60, 90 e 120 dias de compostagem (valores negativos). Os carregamentos positivos da PC1 demonstram que o composto com até 30 dias de compostagem apresenta uma propriedade mais alifática e lábil pela presença das estruturas $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ e $\text{C}_{\text{Alk-di-O}}$, e a presença dessas estruturas estão correlacionadas com os valores de Kd e a adsorção específica do Pb. As estruturas oxigenadas de grupamentos funcionais conferem labilidade e reduzem a hidrofobicidade do resíduo orgânico. Assim, a cama de frango não compostada, por apresentar uma maior participação dessas estruturas e, portanto, uma maior alifaticidade e labilidade, apresenta também uma maior afinidade pelo Pb, explicando o elevado valor de Kd para esse metal (1135,50) e a maior participação da adsorção específica nessa cama de frango quando comparada com as outras compostadas. Entretanto, os carregamentos negativos da PC1 demonstram que o tempo de compostagem aumenta a aromaticidade e a hidrofobicidade (HB/HI) da cama de frango, decorrente do aumento das estruturas $\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{Ar-O}}$, $\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$, $\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$. Ademais, os carregamentos negativos da PC1 demonstram que a maior participação dessas estruturas na cama de frango com maior tempo de compostagem está correlacionada com os valores de Kd, a adsorção máxima e a adsorção específica do Cu. Portanto, é evidenciado que as alterações estruturais promovidas pela compostagem aumentam a afinidade da cama de frango com o Cu, favorecendo a adsorção de forma específica com esse metal e promovendo a formação de complexos mais estáveis.

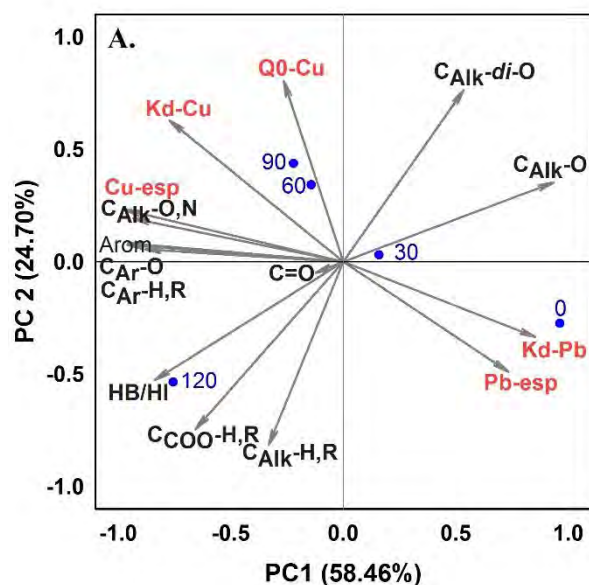


Figura 35. Biplot da análise de componentes principais, em que os pontos correspondem aos as amostras de cama de frango nos diferentes tempos de compostagem avaliados, e os vetores variáveis correspondem aos coeficientes de adsorção, a adsorção específica para Cu e Pb e as estruturas da cama de frango avaliadas por espectroscopia CP MAS ^{13}C . Onde: $Q_0\text{-Cu}$ = capacidade máxima de adsorção do Cu (Modelo Langmuir-Freundlinch); $K_d\text{-Cu}$ = Coeficiente de determinação do Cu (Modelo Linear); $K_d\text{-Pb}$ = Coeficiente de determinação do Pb (Modelo Linear); Cu-esp e Pb-esp = Adsorção específica do Cu e Pb. Fonte: SigmaPlot.

A maior afinidade do Pb por estruturas mais alifáticas e funcionalizadas da matéria orgânica e do Cu por estruturas mais aromáticas e recalcitrantes também foi demonstrado por Coutinho et al. (2020) ao estudar o padrão adsorptivo desses metais em Organossolos. Borůvka e Drábek (2004) observaram que o Pb liga-se, predominantemente, aos AF de Neossolos Flúvicos altamente contaminados, isto é, à estruturas altamente funcionalizadas e lábeis. Liu et al. (2018), ao avaliarem a capacidade de adsorção de metais em compostos com diferentes maturidades, relatam que compostos com maior estabilidade e presença de estruturas mais recalcitrantes apresentaram maior capacidade de adsorver o Cu, sendo a complexação desse metal o principal mecanismo de adsorção. Hu et al. (2019) também relatam maior afinidade de ligação do Cu com moléculas hidrofóbicas quando comparado com hidrofílicas. Portanto, compostos de cama de frango com maior grau de maturação apresentam uma maior afinidade pelo Cu e maior capacidade de adsorver, especificamente, esse metal por apresentarem uma estrutura mais aromática e hidrofóbica, isto é, com maiores conteúdos de $C_{Ar}\text{-H,R}$ e $C_{Ar}\text{-O}$, $C_{Alk}\text{-O,N}$, $C_{Alk}\text{-H,R}$ e $C_{COO}\text{-H,R}$. Enquanto que a cama de frango menos humificada apresenta maior afinidade pelo Pb com elevada capacidade de adsorver especificamente esse metal por apresentar uma estrutura mais alifática e lábil, com maiores conteúdos de $C_{Alk}\text{-O}$ e $C_{Alk}\text{-di-O}$. Evidencia-se, assim, que esses metais apresentam afinidades distintas à diferentes estruturas da matéria orgânica, resultando em um padrão adsorptivo diferenciado desses metais pela cama de frango com diferentes graus de humificação. Assim, sugere-se que o metal de interesse que irá determinar a característica estrutural desejada e, portanto, o tempo de compostagem necessário para se obter melhor capacidade de adsorção e maior potencial de adsorver o metal de forma específica.

6.6 CONCLUSÕES

A adsorção do Cu e do Pb na cama de frango com diferentes tempos de compostagem ocorre em superfície de adsorção heterogênea explicada pelo modelo linear para ambos os metais e, também, pelo modelo Langmuir – Freundlich para o Cu.

A cama de frango possui elevada afinidade pelo Cu e pelo Pb. Contudo, a cama de frango não compostada apresenta maior afinidade pelo Pb, enquanto que a cama de frango compostada apresenta maior afinidade pelo Cu.

A adsorção do Cu e do Pb na cama de frango não compostada e compostada ocorre, majoritariamente, de forma específica. Porém, a cama de frango não compostada apresenta uma maior parte do Pb adsorvido de forma específica, enquanto que a cama de frango com maior tempo de compostagem apresenta uma maior parte do Cu sorvido de forma específica. As alterações estruturais promovidas durante a compostagem, além de aumentar a capacidade de adsorção do Cu na cama de frango, favorecem a formação de complexos de esfera interna. Enquanto que, essas mesmas alterações estruturais, além de reduzir a capacidade de adsorção do Pb na cama de frango, favorecem a formação de complexos de esfera externa.

O Cu e o Pb apresentam afinidades distintas à diferentes estruturas da matéria orgânica, resultando em um padrão adsorptivo diferenciado desses metais pela cama de frango com diferentes graus de humificação. Compostos de cama de frango que apresentam uma estrutura mais aromática e hidrofóbica, isto é, com maior grau de maturação, apresentam maior afinidade pelo Cu. Compostos de cama de frango que apresentam uma estrutura mais alifática e lábil, isto é, menos humificada, apresentam maior afinidade pelo Pb.

7. CAPÍTULO V

ALTERAÇÕES NA BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS DURANTE O PROCESSO DE COMPOSTAGEM DE CAMA DE FRANGO

7.1 RESUMO

A presença de metais pesados na cama de frango gera preocupações sobre a introdução desses elementos na cadeia alimentar por meio das culturas às quais esses resíduos são aplicados como adubo orgânico. A compostagem, apesar de promover um enriquecimento de metais pesados no composto, também promove alterações na especiação química desses elementos, apresentando potencial para reduzir a biodisponibilidade desses elementos às plantas. O presente trabalho objetivou determinar a transferência desses elementos à planta de rúcula (*Eruca sativa*) quando a mesma é adubada com a cama de frango em diferentes estágios de compostagem. Foi realizado um experimento em delineamento experimental de blocos casualizados, no qual o tratamento foi composto pelo solo adubado com a cama de frango não compostada, compostada por 30 dias e por 60 dias, acrescido do controle (sem aplicação de cama de frango). Para a determinação dos teores de metais no solo foi realizado o método de digestão 3050B e nas plantas foi utilizado o método 3050, ambos propostos pela USEPA. A resposta fisiológica da rúcula foi avaliada através da cinética de emissão da fluorescência transiente da clorofila *a*. A compostagem não alterou a biodisponibilidade do Cr, Fe e Al para as plantas de rúcula, mantendo-os indisponíveis. A cama de frango não compostada e compostada reduziu a extração e translocação de Mn pela rúcula, reduzindo a concentração desse metal na planta. A maior afinidade do Pb por estruturas de elevada labilidade, contribuiu para o seu incremento na rúcula adubada com cama de frango, sendo esse aumento mais expressivo na raiz das plantas adubadas com cama de frango compostada por 60 dias. O aumento das frações hidrossolúvel e trocável do Zn no solo decorrente da aplicação de cama de frango, independente do tempo de compostagem, também favoreceu o aumento dos teores de Zn na rúcula. Apesar da aplicação da cama de frango aumentar os teores de Cu na rúcula em todos os tempos de compostagem, a aplicação de cama de frango pouco humificada (CF e C30) reduziu a habilidade da planta em bioacumular Cu. Além disso, a cama de frango mais humificada reduziu o risco à saúde pela ingestão de metais pesados através do consumo de rúcula e promoveu o melhor incremento no índice de desempenho fotoquímico da rúcula, melhorando a funcionalidade da cadeia transportadora de elétrons da planta, a eficiência do complexo de evolução de oxigênio e a conectividade entre os intersistemas. Assim, evidenciou-se que maiores tempos de compostagem contribuíram para a redução dos riscos ambientais da aplicação da cama de frango na cultura da rúcula, além de favorecer o desempenho fotossintético da planta.

Palavras-chave: Fator de bioacumulação na planta. Fluorescência transiente da clorofila *a*. *Eruca sativa*.

7.2 ABSTRACT

The presence of heavy metals in poultry litter raises concerns about the introduction of these elements into the food chain through the cultures to which these residues are applied as organic fertilizer. Composting, despite promoting an enrichment of heavy metals in the compost, also promotes changes in the chemical speciation of these elements, with potential to reduce the bioavailability of these elements to plants. This study aimed to determine the transfer of these elements to the arugula plant (*Eruca sativa*) when it is fertilized with poultry litter at different stages of composting. An experiment was carried out in a randomized block design, in which the treatment consisted of soil fertilized with non-composted poultry litter, composted for 30 days and for 60 days, plus the control (without application of poultry litter). The 3050B digestion method was used to determine the metal contents in the soil and the 3050 method was used in the plants, both proposed by the USEPA. The physiological response of arugula was evaluated through the emission kinetics of the transient fluorescence of chlorophyll *a*. Composting did not change the bioavailability of Cr, Fe and Al for arugula plants, keeping them unavailable. The uncomposted and composted poultry litter reduced the extraction and translocation of Mn by the arugula, reducing the concentration of this metal in the plant. The greater affinity of Pb for structures of high lability contributed to its increase in arugula plant fertilized with poultry litter, with this increase being more expressive in the roots of plants fertilized with poultry litter composted for 60 days. The increase in the water-soluble and exchangeable fractions of Zn in the soil resulting from the application of poultry litter, regardless of the composting time, also favored the increase in Zn contents in the plant. Although the application of poultry litter increased the Cu contents in arugula at all composting times, the application of poorly humified poultry litter (CF and C30) reduced the plant's ability to bioaccumulate Cu. In addition, the more humified poultry litter reduced the health risk from heavy metal ingestion through the consumption of arugula and promoted the best increase in the arugula photochemical performance index, improving the functionality of the plant's electron transport chain, efficiency of the oxygen evolution complex and the connectivity between the intersystems. Thus, it was evidenced that longer composting times contributed to the reduction of environmental risks of the application of poultry litter in the arugula crop, in addition to favoring the plant's photosynthetic performance.

Keywords: Bioaccumulation factor in the plant. Transient fluorescence of chlorophyll *a*. *Eruca sativa*.

7.3 INTRODUÇÃO

A cama de frango, é considerada uma efetiva fonte de nitrogênio, fósforo e potássio, e vêm sendo, largamente, usada para melhorar a fertilidade do solo, contribuindo para a redução da aplicação de fertilizantes minerais e dando um destino, aparentemente, adequado aos resíduos da avicultura (OYEWUMI e SCHREIBER, 2017; CELESTINA et al., 2018; VOLLÚ et al., 2018). Entretanto, a presença de contaminantes na cama de frango, como os metais pesados, representa um grande desafio para a sua utilização como adubo orgânico (KPOMBLEKOU-A e MORTLEY, 2016). Apesar de, inicialmente, parecer ambientalmente benéfico a aplicação de adubos orgânicos como a cama de frango em áreas agrícolas, a ausência de um tratamento prévio à utilização desses resíduos pode levar a contaminação do solo por metais pesados, aumentar a mobilidade e biodisponibilidade desses elementos tóxicos, causando riscos de contaminação das águas subsuperficiais e à contaminação dos alimentos produzidos (SIMS e WOLF, 1994; KPOMBLEKOU-A e MORTLEY, 2016; DALÓLIO et al., 2017).

Estudos realizados em áreas de produção de hortaliças na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro demonstraram que o manejo do solo adotado, com a aplicação intensiva de adubos orgânicos, influenciou na biodisponibilidade de metais pesados no solo (FRANCO, 2019). O principal adubo orgânico utilizado na produção agrícola dessa região é a cama de frango oriunda de granjas da cidade de São José do Vale do Rio Preto que, inicialmente, é armazenada em pilhas a céu aberto e, posteriormente, vendida como adubo orgânico e aplicada ao solo sem tratamento prévio (CRIPPEN et al., 2016; PARENTE et al., 2019b; 2020). Outro estudo realizado na mesma região evidenciou que, devido à elevada taxa de aplicação da cama de frango, esse resíduo contribuiu, substancialmente, para o aporte de metais pesados no solo (GONÇALVES, 2019). A contaminação de metais pesados no solo, associado às alterações na matéria orgânica do solo, alteram a dinâmica desses elementos podendo favorecer a sua mobilidade e transferência para a planta. No mesmo estudo realizado por Gonçalves (2019) demonstrou-se que a aplicação desordenada de cama de frango levou à contaminação de mais de 90% das plantas de couve manteiga (*Brassica oleracea* var. *acephala*) por Pb e Cd com teores de até 9,2 e 3,8 vezes acima do limite permitido pela Anvisa, respectivamente. Sousa et al. (2020), também estudando áreas de produção intensiva de hortaliças na Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, identificou que a aplicação massiva de adubos orgânicos, sendo o principal deles a cama de frango, favoreceu a absorção e translocação do Pb para as folhas e frutos do tomate (*Solanum lycopersicum*), contribuindo para que 80% das amostras de frutos frescos apresentassem contaminação por Pb.

A compostagem representa uma alternativa de tratamento prévio desses resíduos orgânicos. Durante a compostagem, diferentes estruturas da matéria orgânica são, simultaneamente, decompostas e transformadas, convertendo de forma eficiente a matéria orgânica não estabilizada em estruturas húmicas de elevada estabilidade (WU et al., 2007b). Essas alterações estruturais da matéria orgânica durante a compostagem direcionam mudanças na especiação química dos metais presentes no resíduo (SOUZA et al., 2019). As estruturas húmicas formadas apresentam em sua superfície um elevado número de grupamentos funcionais oxigenados que geram cargas negativas favorecendo a interação dessas estruturas com os metais, podendo levar a formação de complexos estáveis. De acordo com a característica estrutural da substância húmica (SH) envolvida nos complexos metálicos, o metal pode ser imobilizado em frações mais recalcitrantes e ter sua mobilidade reduzida ou aumentar a sua mobilidade mediante a formação de complexos solúveis (HE et al., 2009a; SOUZA et al., 2019).

As SH, devido ao seu efeito quelatante e bioestimulante, podem favorecer a absorção e translocação de metais pelas plantas, principalmente, quando trata-se daquelas estruturas mais hidrossolúveis e lábeis (ZANIN et al., 2019). Bocanegra et al. (2006) demonstraram que as SH,

mediante formação de complexos solúveis com o Fe, influenciaram a absorção desse metal pela planta não apenas aumentando a sua biodisponibilidade no solo e na rizosfera, mas também atuando nos mecanismos envolvidos em sua absorção e translocação dentro da planta. Furtado e Silva et al. (2017) evidenciaram que a característica estrutural dos ácidos húmicos provenientes de dejetos líquidos de suínos, com predominância de cadeias alifáticas contendo grupamentos carboxílicos e hidroxílicos, potencializa a sua atuação como agentes quelantes aumentando a mobilidade desses metais no solo e facilitando a absorção pelas plantas.

Assim, o conhecimento da natureza dos ligantes orgânicos que formam complexos com metais pesados, e das propriedades dos complexos formados, proporcionam uma melhor compreensão dos fatores que afetam a dinâmica e biodisponibilidade de metais pesados às plantas (CHEN, 1996). Entender a relação entre as características estruturais das SH, formadas durante a compostagem, com a biodisponibilidade desses elementos à planta poderá possibilitar uma aplicação segura da cama de frango.

Portanto, o presente capítulo objetivou determinar a transferência desses elementos à planta quando a mesma é adubada com a cama de frango, em diferentes estágios de compostagem, e a relação entre as características estruturais das SH.

7.4 MATERIAL E MÉTODOS

7.4.1 Composto de cama de frango

Foram utilizados no estudo do presente capítulo a cama de frango não compostada e compostada por 7, 14, 21, 30, 60, 90 e 120 dias, obtidas conforme descrito no capítulo 2. Sumariamente, a cama de frango foi compostada durante 120 dias em delineamento inteiramente casualizado. A compostagem foi realizada na área experimental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, utilizando o resíduo de cama de frango oriunda do polo avícola da cidade de São José do Vale do Rio Preto-RJ. A homogeneização do composto foi feita através do revolvimento manual de acordo com a temperatura da mesma. Uma maior caracterização do processo de compostagem encontra-se no Anexo A. As amostras foram coletadas como amostras compostas, retiradas, aleatoriamente, de diferentes subamostras nas pilhas do topo até o fundo, e depois foram secas ao ar e moídas para homogeneizar o material.

7.4.2 Ensaio de transferência de metais pesados à planta

Com a finalidade de determinar a transferência de metais pesados à planta em solo tratado com cama de frango fresca e compostada, foi realizado um experimento em vasos em delineamento experimental de blocos casualizados com quatro repetições, em casa de vegetação localizada na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. O tratamento foi composto pelo solo adubado com a cama de frango não compostada, compostada por 30 dias e por 60 dias, acrescido do controle (sem aplicação de cama de frango). Estes tratamentos foram definidos em função dos resultados discutidos, anteriormente, onde verificou-se que as transformações mais intensas na estrutura da matéria orgânica do composto ocorrem até 60 dias de compostagem. Os tratamentos com cama de frango foram aplicados na ocasião do transplante incorporando-se 400 g do material por vaso (vasos de 8 L), em base seca, o que equivalente a 11,11 t.ha⁻¹. A análise química do solo utilizado para a incubação foi realizada, no Laboratório de Análise de Solo, Planta e Resíduos do Departamento de Solos da Universidade Federal de Rural do Rio de Janeiro e encontra-se na Tabela 9.

Tabela 9. Análise química do solo utilizado no experimento com planta de rúcula.

Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	S	T	V	m	n	pH _{água}	Corg	P	K
----- cmol _c / dm ³ -----											1:2,5	%	-- mg/L --	
0,046	1,6	0,6	0,18	0,6	0,0	2,42	2,98	81	0	2	6,5	0,53	68	69

A espécie vegetal utilizada no experimento foi a rúcula (*Eruca sativa*) por apresentar conhecida capacidade de bioacumular metais pesados (KUMAR et al., 2017) e por ser, comumente, cultivada na região que utiliza a cama de frango produzida no principal polo avícola do estado do Rio de Janeiro.

Após o ciclo da rúcula, isto é, 45 dias após a semeadura, foi realizada avaliação da cinética de emissão da fluorescência transiente da clorofila *a* e a coleta das plantas para determinação dos teores de metais pesados no seu tecido vegetal. Após a coleta, a planta foi separada em parte aérea e raiz, seca em estufa de circulação forçada de ar até peso constante e moída. O solo, após a coleta, foi seco ao ar, destorroado e peneirado para a determinação dos teores pseudototais de metais pesados e das suas frações hidrossolúvel e trocável a pH 5,0.

a) Análises de solo

Para a determinação dos teores pseudototais de Pb, Zn, Cu, Mn, Cr e Fe nas amostras de solo, foi realizado digestão utilizando a metodologia da USEPA 3050B, proposta pela USEPA (1996). A fração hidrossolúvel de Pb, Zn, Cu, Mn, Cr e Fe foi obtida através da extração com água e agitação por cerca de uma hora, e a fração trocável a pH 5,0 foi obtida utilizando ácido acético a pH 5,0 como extrator e agitação por 16 horas, baseado no método descrito por Ure et al. (1993). Os extratos foram analisados para determinação das concentrações de metais pesados em aparelho de espectrofotometria de absorção atômica, em equipamento modelo Varian 55B com capacidade sequencial rápida e correção com lâmpada de deutério.

A amostra certificada “SRM 2709 - San Joaquin Soil”, certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2003), foi o material de referência utilizado para a validação do método analítico para a determinação dos teores pseudototais. Os resultados obtidos de recuperação a partir do material de referência certificado estavam dentro dos intervalos aceitos pelo NIST como normal para amostras de solo e estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Taxa de recuperação dos metais pesados e nutrientes em amostra certificada SRM 2709a - San Joaquin Soil, obtida pelo método USEPA 3050B.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado ¹		Taxa de recuperação		LD ⁴
		Total	Lixiviado	Total ²	Lixiviado ³	
		-----mg kg ⁻¹ -----		-----%-----		mg L ⁻¹
Pb	15,00	17,30 ± 0,10	9,20	86,71	163,04	0,08
Zn	96,71	103,0 ± 4,00	79,00	93,89	122,42	0,07
Cu	23,87	33,90 ± 0,70	27,00	70,41	88,41	0,01
Mn	433,50	529,0 ± 18,00	420,00	81,95	103,21	0,00
Cr	32,2	130,00 ± 4,00	53,00	24,77	60,75	0,01
Fe	20337,4	33600,00 ± 1600,00	16000,00	60,53	127,11	0,72

¹ Valor certificado pelo NIST dos elementos em relação aos teores totais e lixiviados; ² Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao total = (valor determinado/valor certificado total) x 100; ³ Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao lixiviado = (valor determinado/valor certificado lixiviado) x 100; ⁴ Limite de detecção (LD).

b) Análise de planta

Para a determinação dos elementos Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Cr e Al na parte aérea e na raiz das plantas foi utilizado o método de digestão 3050 proposto pela USEPA (1996). A concentração desses elementos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica em equipamento modelo Varian 55B com capacidade sequencial rápida e correção com lâmpada de deutério.

A amostra certificada “1573a - Tomato Leaves”, certificada pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 1993), foi o material de referência utilizado para a validação do método analítico para a determinação dos teores pseudototais. Os resultados obtidos de recuperação a partir do material de referência certificado estavam dentro dos intervalos aceitos pelo NIST como normal para amostras de resíduos orgânicos e estão demonstrados na Tabela 11.

Tabela 11. Taxa de recuperação dos metais pesados e nutrientes em amostra certificada 1573a - Tomato Leaves, obtida pelo método USEPA 3050.

Elemento	Valor Determinado	Valor Certificado ¹	Recuperado (Digestão) ²	NIST Recuperado ³	LD ⁴
	-----mg kg ⁻¹ -----		----- % -----		mg.L ⁻¹
Pb	0,67	ND	-	-	0,08
Zn	28,71	30,09 ± 0,70	95,41	98	0,07
Cu	4,71	4,70 ± 0,14	100,18	87	0,01
Mn	200,33	246,00 ± 8,00	81,43	78	0,02
Fe	251,99	368,00 ± 7,00	68,48	87	0,72
Cr	2,17	1,99 ± 0,06	108,88	82	0,01
Mg	16221,67	ND	-	-	2,29
Al	277,92	598,00 ± 12,00	46,47	47	0,08

¹ Valor certificado pelo NIST dos elementos em relação aos teores totais; ² Taxa de recuperação do valor determinado em relação ao total = (valor determinado/valor certificado total) x 100; ³ Valor recuperado pelo NIST – 2782; ⁴ Limite de detecção (LD); ND - Não detectado.

A fluorescência transiente da clorofila *a* foi medida em folhas adaptadas ao escuro utilizando-se um fluorômetro portátil HandyPEA (Plant Efficiency Analyzer, Hansatech Instruments Ltd, UK). Foram realizadas 6 medições para cada tratamento utilizando cliques colocados no terço médio de folhas jovens, completamente expandidas. As medições foram realizadas no período da manhã após adaptação das folhas ao escuro por 30 min. A emissão de fluorescência foi induzida em uma área de 4mm de diâmetro da folha pela exposição da amostra a um pulso de luz saturante numa intensidade de 3.000 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, e medida durante o primeiro segundo de iluminação (10 μs a 1 s). A curva de emissão de fluorescência transiente OJIP foi calculada conforme descrito por Strasser et al. (2004) e Tsimilli-Michael e Strasser (2008). A partir da curva de emissão de fluorescência transiente obtida, as intensidades determinadas a 50 μs (fluorescência inicial - F₀), 100, 300 μs , 2 (F_J) e 30 (F_I) ms e F_M (fluorescência máxima), foram utilizadas para o cálculo dos parâmetros estabelecidos pelo Teste JIP (STRASSER e STRASSER, 1995) (Tabela 12). Além disso, a diferença cinética de dados de fluorescência variável relativa também foi calculada de acordo com Yusuf et al. (2010).

Tabela 12. Principais parâmetros do Teste JIP (Adaptada de: STRASSER et al., 2004 e YUSUF et al., 2010).

Parâmetros de fluorescência calculados a partir dos dados primários obtidos	
$F_V = F_M - F_0$	Fluorescência variável
F_V/F_M	Rendimento quântico máximo do FSII
V_t	Fluorescência variável relativa em um tempo "t"
V_j	Fluorescência variável relativa em relação ao nível J
V_i	Fluorescência variável relativa em relação ao nível I
$M_0 = 4(F_{300\mu\text{s}} - F_0)/(F_M - F_0)$	Declive inicial aproximado (em ms^{-1}) da fluorescência transiente $V = f(t)$
$S_s = V_j/M_0$	Área total normalizada complementar correspondente apenas a fase OJ (reflete um único volume de eventos de redução de Q_A)
$S_m = (\text{Área})/(F_M - F_0)$	Área total normalizada complementar acima da curva OJIP (reflete múltiplos eventos de redução Q_A)
$N = S_m/S_s$	Número total de elétrons transferidos para a cadeia de transporte de elétrons entre o tempo de 0 et (necessário para atingir F_M)

Continua...

Continuação da **Tabela 12.**

Atividade específica por centro de reação (RC)	
$ABS/RC = M_0 (1/V_j) (1/\phi P_0)$	Medida do tamanho aparente do sistema antena ou o fluxo de absorção por RC
$TR_0/RC = M_0 (1/V_j)$	Máxima taxa pela qual um éxciton é capturado pelo RC resultando em uma redução da plastoquinona (Q_A^-)
$ET_0/RC = M_0 (1/V_j) \Psi_0$	Reoxidação da Q_A^- via transporte de elétrons em um RC ativo
$DI_0/RC = (ABS/RC) - (TR_0/RC)$	Razão de dissipação total de energia de excitação não capturada do total de RC, sendo a dissipação neste caso à perda de energia na forma de calor
RE_0/RC	Redução do acceptor final de elétrons no lado do acceptor de elétrons do FSI por RC
Rendimentos energéticos ou taxas de fluxo	
$\phi P_0 = TR_0/ABS = F_v/F_M$	Rendimento quântico máximo fotoquímico
$\phi_{E0} = ET_0/ABS$	Rendimento quântico de transporte de elétrons de Q_A^- para o intersistema de aceptores de elétrons
$\phi_{D0} = 1 - \phi P_0 = (F_0/F_M)$	Rendimento quântico para dissipação de energia
$\phi_{R0} = RE_0/ABS$	Rendimento quântico de transporte de elétrons de Q_A^- para o acceptor final de elétrons do FSI
Eficiências	
$\psi E_0 = ET_0/TR_0$	Eficiência com que um éxciton capturado no RC pode mover um elétron de Q_A^- para o intersistema de aceptores de elétrons
$\rho_0 = RE_0/TR_0$	Eficiência com que um éxciton capturado no RC pode mover um elétron dentro da cadeia de transporte de elétrons de Q_A^- para os aceptores finais de elétrons do FSI
$\delta R_0 = RE_0/ET_0$	Eficiência com que um elétron pode mover o intersistema de aceptores de elétrons reduzidos no intersistema para o acceptor final de elétrons do FSI
Índices de desempenho	
$PI_{ABS} = \frac{RC}{ABS} B \left(\frac{\phi P_0}{10S\phi P_0} \right) 0Si \left(\frac{\Psi_0}{10\Psi_0} \right)$ $= \frac{RC}{ABS} B \frac{TR_0}{DI_0} \times \frac{ET_0}{1TSET_0}$	Índice de desempenho fotossintético (conservação de energia a partir do éxciton para a redução dos aceptores de elétrons do intersistema)
$PI_{total} = PI_{ABS} BS \frac{\delta_0}{1B\delta_0}$	Índice de desempenho fotossintético total (conservação de energia a partir de éxciton para a redução de aceptores finais do FSI)

7.4.4 Análise de dados

O fator de bioacumulação na planta (BCF) dos metais pesados foi calculado para a parte aérea (BCF-PA) e raiz (BCF-raiz) relacionando a concentração do metal do solo com a concentração em cada parte da planta (PHAENARK et al., 2009; CHEN et al., 2016; MUHAMMAD et al., 2019; RAHMAN et al., 2019), de acordo com a seguinte fórmula:

$$BCF = C_{planta} / C_{solo}$$

Onde C_{planta} é a concentração do metal na parte aérea da planta para BCF-PA e do metal na raiz da planta para BCF-raiz ($mg.kg^{-1}$); C_{solo} é a concentração do metal no solo ($mg.kg^{-1}$).

O fator de transferência (FT) (YOON et al., 2006; USMAN e MOHAMED, 2009; RAHMAN et al., 2019) foi calculado, de acordo com a seguinte fórmula:

$$FT = C_{PA} / C_{raiz}$$

Onde C_{PA} é a concentração do metal na parte aérea da planta ($mg.kg^{-1}$); C_{raiz} é a concentração do metal na raiz da planta ($mg.kg^{-1}$).

Para avaliar o risco à saúde dos consumidores de rúcula com metais pesados provenientes da aplicação de cama de frango foi calculado o quociente de risco (HQ) (CHARY et al., 2008; MEHMOOD et al., 2019) através da seguinte fórmula:

$$HQ = W_{planta} \times \frac{M_{planta}}{RfD \times B}$$

HQ<1 é considerado seguro, enquanto que HQ≥1 indica que o alimento pode representar risco para a saúde.

Na equação anterior W_{planta} é o peso seco do material vegetal consumido por dia ($\text{kg} \cdot \text{dia}^{-1}$); M_{planta} é a concentração do metal na hortaliça ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$); RfD é a dose de referência alimentar do metal (a dose oral máxima aceitável de uma substância tóxica) ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$); B é a massa do corpo humano, considerado 68 kg para adulto, segundo Chary et al. (2008). Os valores de RfD para Pb, Zn, Cu, Mn, Fe, Cr e Al obtidos do U.S. EPA Integrated Risk Information System foram 0,00357; 0,3; 0,04; 0,14; 0,7; 0,003; 1,0 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{dia}^{-1}$, respectivamente (USEPA, 2007b). O valor de W_{planta} para adultos foi 0,345 $\text{kg} \cdot \text{dia}^{-1}$ por pessoa (FAN et al., 2017).

Todos os dados gerados foram submetidos à análise da variância ($p \leq 0,05$); e sendo significativos, estes foram comparados pelo teste de Tukey a 5%.

7.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.5.1 Biodisponibilidade e transferência de metais pesados à planta

Nenhum método de extração química aplicado, individualmente, pode representar verdadeiramente a fitodisponibilidade de metais pesados em compostos aplicados em solos (TANDY et al., 2005; MENZIES et al., 2007). Assim, considerando que as principais alterações químicas e estabilização do composto de cama de frango ocorreram durante os primeiros 60 dias de compostagem, são apresentados na Tabela 13 os teores de metais pesados na raiz e parte aérea (PA) da rúcula cultivada em solo adubado com cama de frango compostada por até 60 dias. Observa-se que a concentração de Cr e Fe na PA da rúcula que recebeu cama de frango não compostada (CF) e compostada por 30 (C30) e 60 (C60) dias não apresentaram diferença significativa da testemunha, e o teor de Al na PA apresentou apenas uma redução naquelas plantas que receberam C60 (369,00 mg.kg⁻¹ para 121,00 mg.kg⁻¹). A concentração desses metais na raiz das plantas que receberam a CF, C30 e C60 reduziu, significativamente, quando comparado com a testemunha. Farrel e Jones (2009) verificaram que a acumulação de metais pesados nas plantas *Lolium perenne* L. (azevém) e *Trifolium repens* L. (trevo branco) não foi influenciada pela aplicação de composto derivado de resíduos sólidos urbanos (RSU), demonstrando que os metais não estavam disponíveis para as plantas. O Cr, Fe e Al apresentaram a soma das frações químicas OXI+RES majoritárias durante todo o processo de compostagem (Capítulo III). Assim, corroborando com a especiação química desses metais na cama de frango, evidencia-se que a compostagem preservou o Cr, Fe e Al em formas recalcitrantes e não biodisponíveis à planta. Ademais, os elevados valores de pH do composto, variando de 8,33 à 10,20 nos primeiros 60 dias de compostagem (conforme ilustrado no Anexo A), contribui para a elevação do pH do solo e, conseqüentemente, para a remoção desses metais da solução do solo mediante a formação, principalmente, de carbonatos metálicos (SPOSITO et al., 1982).

Tabela 13. Concentração de metais na parte aérea (P.A.) e na raiz (RAIZ) das plantas de rúcula.

Cama de Frango	Planta	Pb	Zn	Cu	Mn	Fe	Cr	Al
		mg.kg ⁻¹						
Testemunha	P.A.	0,45 ab	147,11 c	2,84 d	192,58 a	187,39 ab	2,00 ^{NS}	369,00 a
Cama de frango	P.A.	0,75 a	226,98 b	15,98 c	38,31 c	167,63 b	1,43	370,83 a
Composto 30 dias	P.A.	0,55 ab	305,46 a	22,7 b	52,27 c	147,13 b	0,70	440,58 a
Composto 60 dias	P.A.	0,17 b	136,86 c	35,08 a	79,52 b	226,47 a	0,58	121,00 b
Testemunha	RAIZ	0,17 b	<L.D.	10,64 c	38,06 a	1086,45 a	14,68	749,20 a
Cama de frango	RAIZ	0,17 b	<L.D.	36,43 b	36,47 a	617,50 b	<L.D.	570,50 b
Composto 30 dias	RAIZ	0,20 b	<L.D.	66,49 a	27,39 b	565,79 b	<L.D.	502,14 c
Composto 60 dias	RAIZ	2,15 a	95,69	74,28 a	32,93 ab	574,07 b	<L.D.	535,21 bc

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. NS = não significativo na ANOVA a 5% de probabilidade. <L.D. = abaixo do limite de detecção.

Os teores de Mn na PA das plantas de rúcula que receberam CF, C30 e C60 reduziram para 38,31 mg.kg⁻¹, 52,27 mg.kg⁻¹ e 79,52 mg.kg⁻¹, respectivamente, com relação a testemunha (192,58 mg.kg⁻¹). Os teores de Mn na raiz das plantas que receberam CF e C60 não se diferenciaram, significativamente, da testemunha, porém aquelas que receberam C30 também apresentaram redução significativa desse metal na raiz (38,06 mg.kg⁻¹ para 27,39 mg.kg⁻¹). Na Tabela 14, são apresentados os teores pseudototais, hidrossolúveis e na fração trocável a pH 5,0 dos metais no solo em que a rúcula foi cultivada. Observa-se que a aplicação de CF, C30 e C60

aumentou os teores de Mn no solo, porém, menores valores desse metal foram observados na planta cultivada com cama de frango e composto. A média do fator de bioacumulação dos metais na raiz (BCF-raiz) e PA (BCF-PA) estão demonstrados na Figura 36 e indica a habilidade da rúcula em fitoextrair o metal para a sua raiz e PA, respectivamente. Observa-se uma redução do BCF-raiz e BCF-PA de Mn na planta que recebeu cama de frango não compostada e compostada, indicando uma redução na extração de Mn pela raiz da planta. Além disso, o fator de transferência (FT) de Mn, que representa a capacidade da planta de transportar o elemento do sistema radicular para a parte aérea, representado na Figura 37, também reduziu significativamente quando comparado a testemunha. Assim, evidencia-se que a aplicação de cama de frango, não compostada e compostada, apesar de aumentar os teores de Mn no solo (Tabela 14), reduzem a extração e translocação desse metal pela rúcula, reduzindo a concentração desse metal na planta, possivelmente, pela complexação desse metal pelas SH do composto, como também, pelo aumento do pH do solo favorecido pela aplicação do composto com elevado valor de pH (Anexo A).

Tabela 14. Teor-pseudototal, hidrossolúvel e extraído com ácido acético do solo cultivado com rúcula adubada com cama de frango não compostada e compostadas por 30 e 60 dias.

		Total	Água	Ácido Acético
Pb	Testemunha	2.88 b	0.00NS	0.00NS
	Composto 0 dia	5.50 a	0.00	0.00
	Composto 30 dias	4.70 ab	0.00	0.00
	Composto 60 dias	5.00 a	0.00	0.00
Zn	Testemunha	49.94 b	0.01 c	1.26 c
	Composto 0 dia	52.06 ab	0.14 b	9.26 b
	Composto 30 dias	52.19 ab	0.16 b	11.69 a
	Composto 60 dias	53.20 a	0.31 a	9.94 b
Cu	Testemunha	2.32 c	0.00 c	0.00 d
	Composto 0 dia	19.03 b	0.48 b	1.33 a
	Composto 30 dias	25.60 a	0.67 a	1.18 b
	Composto 60 dias	23.56 a	0.61 a	0.80 c
Mn	Testemunha	10.87 c	0.00 b	2.88 c
	Composto 0 dia	21.74 b	0.01 b	10.06 b
	Composto 30 dias	25.78 a	0.05 ab	12.47 a
	Composto 60 dias	23.41 ab	0.08 a	11.66 ab
Cr	Testemunha	0.54 a	0.00NS	0.00NS
	Composto 0 dia	0.01 b	0.00	0.00
	Composto 30 dias	0.00 b	0.00	0.00
	Composto 60 dias	0.00 b	0.00	0.00
Fe	Testemunha	760.32 b	18.66 a	1.88 d
	Composto 0 dia	780.83 ab	10.01 b	24.78 a
	Composto 30 dias	838.00 ab	7.67 b	18.78 b
	Composto 60 dias	854.54 a	10.34 b	11.39 c

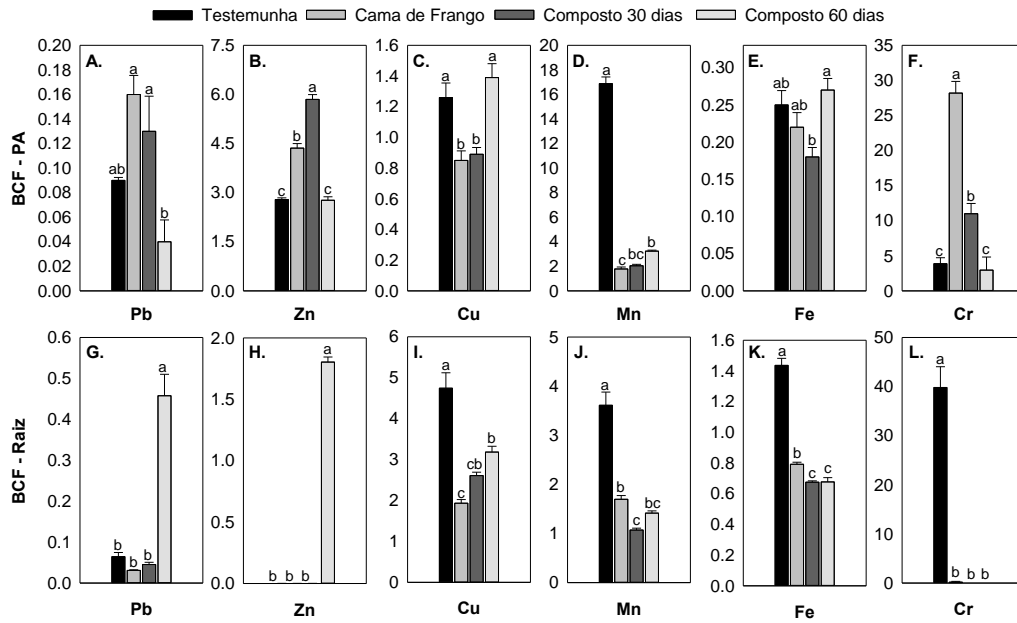


Figura 36. Fator de bioacumulação de metais na parte aérea (BCF-PA) (A, B, C, D, E, F) e na raiz (BCF – Raiz) (G, H, I, J, K, L) da planta de rúcula. Médias seguidas de mesma letra para um mesmo metal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Fonte: SigmaPlot.

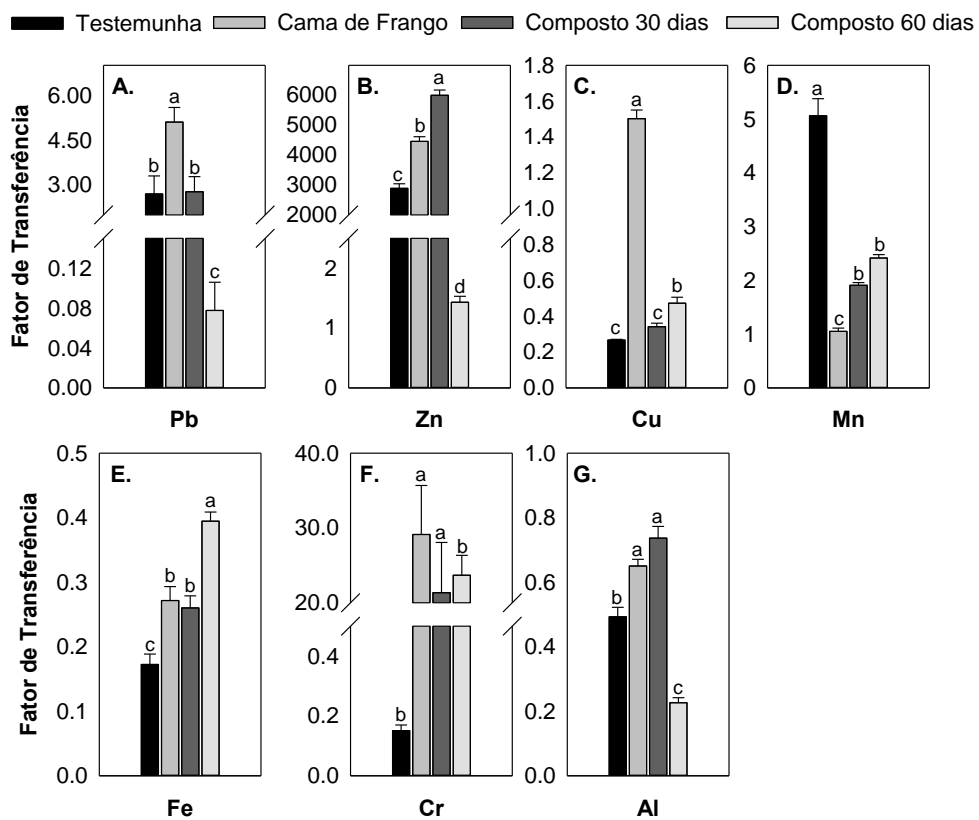


Figura 37. Fator de transferência de metais na planta de rúcula. Médias seguidas de mesma letra para um mesmo metal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Fonte: SigmaPlot.

Contudo, diferente do Mn, verifica-se que a aplicação de CF e C30 levou a um aumento significativo de Zn na PA da rúcula quando comparado com a testemunha (aumento de 54,29% e 107,64%, respectivamente) (Tabela 13). Observa-se na Tabela 14 que a aplicação da cama de frango no solo eleva a concentração desse metal nas frações hidrossolúvel e trocável, o que favorece a sua absorção pela planta. Observa-se na Tabela 13 que a aplicação de CF também promoveu um aumento da concentração de Pb na PA da rúcula, apesar desse aumento não ter sido, estatisticamente, significativo. Porém, vale lembrar que a rúcula apresenta um ciclo de cultivo curto (45 dias) e, por isso, apesar de ter sido observado uma tendência à acumulação de Pb na PA quando aplicada CF, pode ser necessário experimentos utilizando culturas com ciclos maiores de cultivo para uma melhor representação. Apesar disso, observa-se que a aplicação de CF e C30 aumentou, significativamente, o fator de bioacumulação desses metais na parte aérea da rúcula (BCF-PA) (Figura 36), indicando um incremento na habilidade da rúcula em fitoextrair esses metais para sua PA.

O teor de Pb e Zn na PA da rúcula que recebeu o C60 não apresentou diferença significativa da testemunha, entretanto, o enriquecimento por esses metais foi observado de forma expressiva na raiz, tendo sido observado um aumento de 0,17 para 2,15 mg.kg⁻¹ de Pb e de não detectável para 95,69 mg.kg⁻¹ de Zn. O expressivo incremento desses metais na planta de rúcula pode ser evidenciado pelo aumento significativo do BCF-raiz de Pb e Zn observado na Figura 36. Brunetti et al. (2012) relatam que a aplicação de composto em *Brassicaceae* induzem a acumulação de metais nos tecidos vegetais pela presença de complexos organometálicos que interferem na biodisponibilidade dos metais. Os resultados do capítulo 3 demonstraram que a compostagem aumentou a fração hidrossolúvel do Pb possivelmente devido à sua afinidade por estruturas de elevada labilidade presentes nas SH (C_{Alk-O} e C_{Alk-di-O}). Substâncias húmicas, especialmente AH e AF, são conhecidas por sua influência significativa na mobilidade e biodisponibilidade de metais pesados nos solos (LABORDA et al., 2008). A mineralização e humificação durante a compostagem da CF faz com que essas estruturas de elevada labilidade (C_{Alk-O} e C_{Alk-di-O}) atuem como precursoras das SH, imobilizando-as nas estruturas de AF e AH e contribuindo para a manutenção dessas estruturas na CF em quantidades expressivas até o final da compostagem (Capítulo 2). Conforme demonstrado no capítulo 3, essas alterações estruturais promovidas durante a compostagem da CF reduziu a capacidade de adsorção do Pb e aumentou a sua adsorção de forma não específica. Assim, a adsorção não específica, indicando interações mais fracas do Pb com o composto, mediante interações eletrostáticas, pode estar favorecendo a absorção desse metal pela planta de rúcula.

A aplicação da CF também contribuiu para aumentar a concentração de Cu na PA e raiz da rúcula (462,68% e 142,39% em relação à testemunha, respectivamente), como consequência do aumento do teor desse metal no solo pela aplicação da CF (Tabela 13). Apesar da compostagem ter contribuído para a transferência do Cu para formas mais recalcitrantes no composto de cama de frango (Capítulo 3), observa-se que a aplicação do C30 e C60 provocaram um aumento ainda mais expressivo nos teores de Cu na PA (699,30% e 1135,21% em relação à testemunha, respectivamente) e na raiz (524,91% e 598,12% em relação à testemunha, respectivamente) (Tabela 14). Ressalta-se que a compostagem contribuiu para o enriquecimento dos metais na cama de frango e, nesses tempos de compostagem o composto ainda apresenta cerca de 20% do Cu na fração lábil (HIDRO+EXC) (Capítulo 3). Assim, a aplicação da cama de frango não compostada e compostada contribuiu para o aumento de Cu no solo em frações mais lábeis e mais recalcitrante, refletindo no aumento dos teores desse metal em todos os tratamentos. Porém, a aplicação de CF e C30 reduziram em 32,54% e 29,37% o BCF-PA e em 59,37% e 45,05% o BCF-raiz de Cu na rúcula em comparação à testemunha (Figura 36 e 37), demonstrando que a aplicação de cama de frango pouco humificada reduz a habilidade da planta em acumular Cu em seus tecidos vegetais. Diante da característica do Cu apresentar maior

afinidade com estruturas de caráter húmico (KANG et al., 2011; OYEWUMI e SCHREIBER, 2017), observa-se que a aplicação de cama de frango menos humificada, isto é, com uma maior relação AF/AH, exerce para o Cu um efeito contrário daquele observado com o Pb e Zn na rúcula.

Apesar do fracionamento químico da cama de frango indicar sobre a especiação dos metais, observa-se que uma investigação mais detalhada da interação desses metais com a matéria orgânica é necessária para entender a fitodisponibilidade de metais em resíduos. Um dos mecanismos de tolerância a metais pesados em plantas, principalmente em plantas hiperacumuladoras como a rúcula (SZCZYGLÓWSKA et al., 2011; KUMAR et al.; 2017), é a formação de complexos de elevada estabilidade entre os metais e os peptídeos tiólicos sintetizados pela planta chamados fitoquelatinas (PC), por meio de uma ligação ao S livre presente na cisteína (KUMAR et al., 2017; SANTOS et al., 2018). Figueroa et al. (2008) demonstram que a produção e indução de PCs vai depender da absorção de metais pesados pela planta. Contudo, esses autores evidenciam que a absorção de metais pesados pelas plantas é controlada pela associação desses elementos com as SH dos solos. As características estruturais apresentadas pelas SH, como tipos de carbono (sp^2 e sp^3), grupamentos funcionais (-COOH, -OH, -NH₂, -C=O), interações entre fragmentos estruturais (π - π , CH- π , van der Waals, ponte de H) determinam as propriedades que geram e definem as suas diferentes interações com metais pesados, que são favorecidas nessas estruturas pela elevada presença de grupos funcionais oxigenados (COOH, C=O, OH), permitindo a formação de complexos organo-metálicos de alta estabilidade (BERBARA e GARCIA, 2014). Assim, a variabilidade estrutural das SH formadas durante a compostagem e as alterações promovidas na matéria orgânica do solo com a aplicação de resíduos orgânicos com diferentes graus de humificação interfere na absorção dos metais pelas plantas. A degradação do composto no solo pode levar à uma redistribuição dos metais pesados, podendo retornar para formas mais lábeis ou permanecer em formas mais recalcitrantes (ZHELJAZKOV e WARMAN, 2004). Portanto, evidencia-se a necessidade de monitoramento de longo prazo sobre o destino dos metais pesados ligados a compostos após a sua aplicação no solo.

7.5.2 Potencial risco à saúde de metais pesados em rúcula adubada com cama de frango

De acordo com o nível máximo admissível de Pb e Cu nos alimentos visando proteger a saúde humana (ANVISA, 2013; FAO, 2019), todas as amostras de rúcula adubada com cama de frango e composto apresentaram concentrações abaixo do limite máximo permitido no Brasil (ANVISA, 2013) e na União Européia (FAO, 2019) (Tabela 15). Entretanto, observa-se que o valor médio e máximo de Pb na massa fresca da rúcula (“*in natura*”) que foi adubada com CF já representam 26,7% e 43,3% do limite máximo permitido pela Anvisa e pela FAO. Considerando que o solo utilizado no experimento não apresentava histórico de contaminação por metais e que a cama de frango foi aplicada apenas uma vez no solo, esse resultado evidencia que a aplicação continuada, várias vezes ao longo do ano e por muitos anos, como é feito na região Serrana do estado do Rio de Janeiro, potencializa o risco de contaminação do alimento produzido por metais, principalmente por Pb ao aplicar a cama de frango não compostada conforme verificado em várias hortaliças cultivadas nessa região (FRANCO, 2019; GONÇALVES, 2019; SOUSA et al., 2020; SANTOS et al., 2021).

Tabela 15. Valores de média, máximo e mínimo dos teores de Pb e Cu na massa fresca da parte aérea da rúcula, e os limites máximos desse permitidos pela legislação brasileira e pela União Europeia.

	Testemunha	Cama Fresca	Composto 30 dias	Composto 60 dias	
mg.kg ⁻¹ massa fresca					
Pb	Média	0,06	0,08	0,06	0,01
	Máx	0,09	0,13	0,09	0,02
	Min	0,03	0,03	0,03	0,00
	Desvio Padrão	0,03	0,03	0,03	0,01
	Anvisa ¹	0,30 mg.kg ⁻¹ massa fresca			
	FAO ²	0,30 mg.kg ⁻¹ massa fresca			
Cu	Média	0,35	1,64	2,62	2,39
	Máx	0,37	1,84	3,08	2,95
	Min	0,33	1,44	2,21	2,01
	Desvio Padrão	0,01	0,13	0,37	0,42
	Anvisa ³	10,0 mg.kg ⁻¹ massa fresca			
	FAO ⁴	-			

¹Valor estabelecido de acordo com Anvisa (2013); ²Valor estabelecido de acordo com FAO (2019).

Com a finalidade de também caracterizar o risco à saúde por consumir hortaliças, o quociente de risco (HQ) tem sido, amplamente, utilizado para avaliar os riscos à saúde pela ingestão individual de metais pesados pela parte comestível de vegetais (HOUGH et al., 2004; USEPA, 2007b; HU et al., 2013; YANG et al., 2014; XU et al., 2015). Assim, a Figura 38 demonstra o potencial risco à saúde de metais pesados presentes na rúcula adubada com cama de frango compostada por até 60 dias, calculado a partir do HQ de cada metal. Observa-se que os valores de HQ para todos os tratamentos foram inferiores a 1, em todos os metais analisados, indicando que não há risco potencial à saúde pela ingestão da rúcula adubada com cama de frango quando analisado cada metal individualmente. Entretanto, verifica-se que a aplicação de C60 reduziu, significativamente, o HQ da rúcula para praticamente todos os metais analisados quando comparado à testemunha. Com exceção do Cu, a aplicação de C60 reduziu o HQ do Pb, Zn, Mn, Fe, Cr e Al em 75%, 48,39%, 74,71%, 35,29%, 83,33% e 81,82% em relação à testemunha, respectivamente. Logo, sugere-se que a aplicação de cama de frango mais humificada (C60) reduz o risco à saúde pela ingestão de metais pesados através do consumo da rúcula.

Além disso, observa-se que a aplicação de CF e C30 aumentou o HQ do Pb (37,5% e 12,5% em relação à testemunha, respectivamente) e Zn (29,03% e 93,55% em relação à testemunha, respectivamente) (Figura 38). Apesar desse aumento não representar risco a saúde, ressalta-se que o solo utilizado no cultivo da rúcula não apresentava histórico de contaminação por metais. Logo, diante do observado, deve-se ter atenção ao cultivo dessa hortaliça utilizando cama de frango pouco humificada (CF e C30) em solos com histórico de aplicação de resíduos com metais pesados. Pois, nessas condições, poderá haver o favorecimento ao aumento do HQ, representando um risco à saúde pela ingestão de hortaliças adubadas com cama de frango pouco humificada.

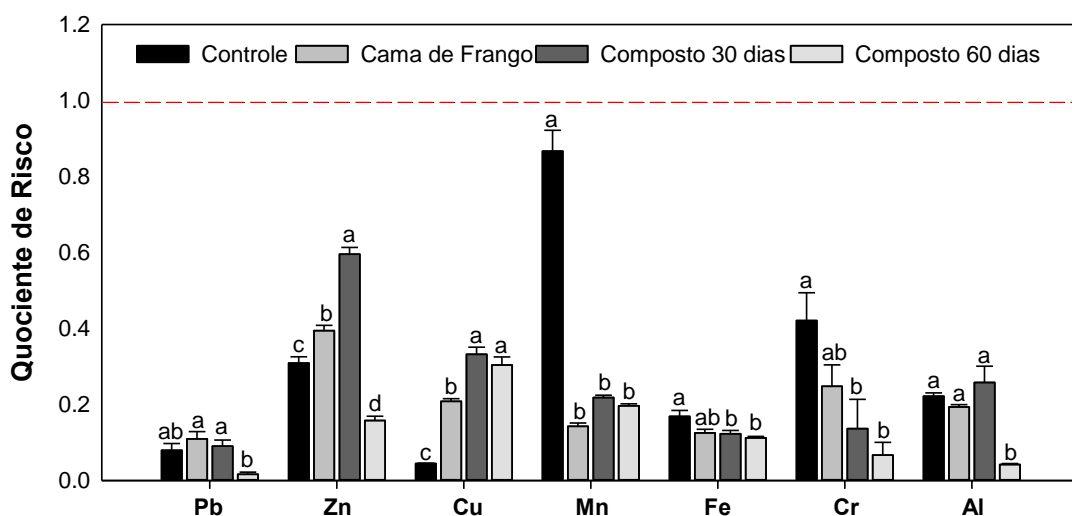


Figura 38. Quociente de risco de metais pesados na planta de rúcula. Médias seguidas de mesma letra para um mesmo metal não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Fonte: SigmaPlot.

7.5.3 Resposta fisiológica da *Eruca sativa* cultivada em solo tratado com cama de frango fresca e compostada

A avaliação da fluorescência transiente da clorofila *a* representa uma ferramenta importante na análise do estado fisiológico da planta, sendo capaz de determinar respostas fotossintéticas diretas a condições ambientais adversas e avaliar as influências do estresse nas plantas (KUCKENBERG et al., 2009). Apesar da aplicação de resíduos orgânicos, como a cama de frango, na adubação de hortaliças proporcionar melhorias no desenvolvimento vegetal, a presença de metais pesados na composição dos resíduos pode afetar as respostas fisiológicas da planta. Os efeitos dos metais pesados nas plantas são conhecidos por prejudicar a fotossíntese, afetando complexos de proteína-pigmento através da inibição da biossíntese de clorofila, e afetando a cadeia transportadora de elétrons através da interação com o lado doador do PSII (fotossistema II) (PRASAD e STRZAŁKA, 1999; ARENA et al., 2017; FIGLIOLI et al., 2019).

Os parâmetros fotossintéticos obtidos pela análise do teste JIP da fluorescência transiente da clorofila *a*, normalizados usando como referência a testemunha, das plantas de rúcula cultivadas em solos adubados com cama de frango não compostada e compostada por 30 e 60 dias são demonstrados na Figura 39A. Observa-se que a aplicação da cama de frango, não compostada e compostada por 30 e 60 dias, promoveram um aumento no índice de desempenho fotossintético na conservação de energia de excitação para redução dos aceptores de elétrons do intersistema (PI_{ABS}) e do índice de desempenho na conservação de energia de excitação para redução dos aceptores finais do PSI (fotossistema I) (PI_{TOTAL}), sendo esse aumento mais pronunciado com a aplicação da cama de frango compostada por 60 dias. O incremento de ambos os índices de desempenho fotossintético (PI_{ABS} e PI_{TOTAL}) indicam um aumento da funcionalidade da cadeia de transportadores de elétrons da planta. Assim, também observa-se um aumento do parâmetro de rendimento quântico de transporte de elétrons da QA⁻ para o receptor final de elétrons do FSI (ϕRo) e do parâmetro de eficiência com que um elétron é transferido dos aceptores de elétrons do intersistema para os aceptores finais de elétrons do FSI (δRo). Considerando que os processos de emissão de fluorescência, dissipação de calor e produção fotoquímica ocorrem em competição direta (KRAUSE e WEIS, 1991), o aumento do desempenho fotossintético levou a uma redução da perda de energia na forma de calor (DIo/RC) e do tamanho aparente do sistema antena (ABS/RC). O aumento do quenching fotoquímico

também contribuiu para uma redução de outras atividades específicas por centro de reação (RC), como a captura de elétrons por RC (TR_O/RC), o fluxo de captura de energia por RC ativo, capaz de levar a uma redução de quinona A (Q_A^-) (ET_O/RC) e o fluxo de elétrons até aceptores finais do PSI por RC (RE_O/RC).

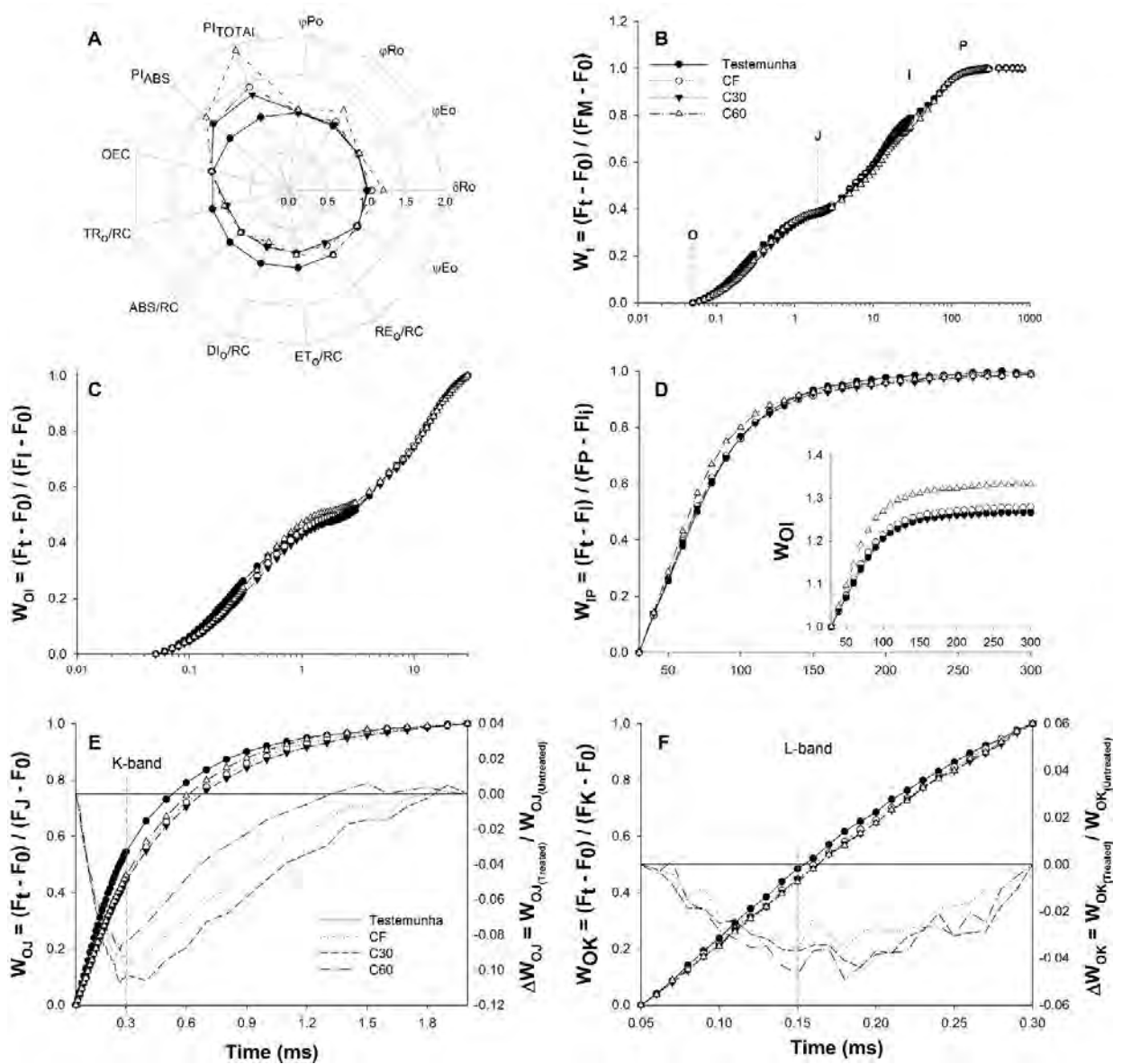


Figura 39. Fluorescência transiente da clorofila *a* de folhas adaptadas ao escuro de *E. sativa* cultivadas em solo tratado com cama de frango não compostada e compostada por 30 e 60 dias. Fonte: SigmaPlot.

(A) Parâmetros fotossintéticos deduzidos pela análise do teste JIP de transientes de fluorescência normalizados usando como referência a testemunha. (B) Fluorescência variável relativa entre as etapas O e P (W_t) na escala de tempo logarítmica. (C) Fluorescência variável relativa entre as etapas O e I (W_{oi}) na escala de tempo logarítmica. (D) Fluorescência variável relativa entre as etapas I e P (W_{ip}) e W_{oi} na inserção. (E) Fluorescência variável relativa entre as etapas O e J (W_{oj} ; eixo vertical esquerdo e gráfico com símbolos) e cinética média (eixo vertical direito e gráfico sem símbolos) representada entre as etapas O e J (ΔW_{oj}), revelando a banda K. (F) Fluorescência variável relativa entre as etapas O e K (W_{ok} ; eixo vertical esquerdo e gráfico com símbolos) e cinética média (eixo vertical direito e gráfico sem símbolos)

representada entre as etapas O e K (ΔW_{OK}), revelando a banda L. ms = milissegundos; CF = Cama de frango não compostada; C30 = Cama de frango compostada por 30 dias; C60 = Cama de frango compostada por 60 dias.

A fluorescência transiente da clorofila a demonstrada na Figura 39B exibiu uma típica curva transiente polifásica OJIP (Wt) (os pontos O50 μ s, J2ms, I30ms, e P1s estão marcadas no gráfico) para todos os tratamentos, não tendo sido observado expressiva diferença entre os tratamentos e a testemunha. Da mesma forma, o gráfico de fluorescência variável relativa normalizados entre os pontos O50 μ s e I30ms (WOI) não apresentou diferença entre os tratamentos e a testemunha (Figura 39C). Por outro lado, o gráfico de fluorescência variável relativa normalizado entre os pontos I30ms e P1s (WIP) (com seu respectivo gráfico de inserção) demonstra que a aplicação da cama de frango mais humificada (C60) promoveu um aumento expressivo na sequência de eventos de transferência de elétrons a partir do PSI (começando em PQH2) para os aceptores finais desse fotossistema da planta (Figura 39D). As avaliações de cinética demonstraram a presença de bandas-K (ΔW_{OK}) e bandas-L (ΔW_{OJ}) (Figura 38E e 38F, respectivamente). A banda-K (ΔW_{OK}) é associada com a atividade do complexo de evolução do oxigênio (OEC) (AYYAZ et al., 2020). Observa-se valores negativos da banda-K nas plantas que receberam os tratamentos de cama de frango quando comparado com a testemunha, sendo a amplitude desses valores crescentes na seguinte ordem: C30, CF e C60 (Figura 39E). Logo, todos os tratamentos promoveram melhoras na eficiência do OEC, sendo a cama de frango com 60 dias de compostagem o que promoveu a melhor eficiência do OEC. Enquanto que os valores negativos da banda-L para todos os tratamentos de cama de frango (CF, C30 e C60), comparado com a testemunha, indica elevada conectividade energética entre os intersistemas (ΔW_{OJ}) (Figura 39F) (YUSUF et al., 2010; AYYAZ et al., 2020).

Os resultados de fluorescência transiente da clorofila a demonstram que os metais pesados presentes na cama de frango não prejudicaram o aparato fotossintético da rúcula, provavelmente, por essas plantas não terem absorvido os metais em quantidades suficientes para apresentarem elevados teores de desses metais no seu tecido vegetal. Entretanto, a aplicação de cama de frango promove uma melhoria no desempenho fotossintético da rúcula, sendo a cama de frango mais humificada (C60) a que promove um melhor desempenho fotoquímico na rúcula. Assim, demonstra-se que, dentre os tratamentos aplicados no cultivo da rúcula, a melhor alternativa para o desenvolvimento da planta e para a segurança alimentar é a utilização de cama de frango compostada por 60 dias.

7.6 CONCLUSÕES

A compostagem alterou a biodisponibilidade de metais pesados presentes na cama de frango para as plantas de rúcula, modificando a absorção e translocação dos metais pela planta. A participação majoritária das formas químicas recalcitrantes do Cr, Fe e Al na cama de frango durante a compostagem tornaram esses metais não biodisponíveis para as plantas. A cama de frango não compostada e compostada reduziram a extração e translocação de Mn pela rúcula, reduzindo a concentração desse metal na planta. Tratando-se do Pb, a maior afinidade por estruturas de elevada labilidade que são preservadas no composto mediante incorporação nas SH durante a humificação, contribuiu para o seu incremento na rúcula adubada com CF, sendo esse aumento mais expressivo na raiz quando adubada com C60. Apesar da aplicação da cama de frango aumentar os teores de Cu na rúcula em todos os tempos de compostagem, a aplicação de cama de frango pouco humificada (CF e C30) reduziu a habilidade da planta em bioacumular Cu.

A aplicação de cama de frango mais humificada, isto é, com 60 dias de compostagem reduziu o risco à saúde pela ingestão de metais pesados através do consumo de rúcula.

A aplicação de cama de frango não compostada e compostada por 30 e 60 dias promoveram um aumento no índice de desempenho fotoquímico da rúcula, melhorando a funcionalidade da cadeia transportadora de elétrons da planta, a eficiência do complexo de evolução de oxigênio e a conectividade entre os intersistemas.

Dentre os tratamentos aplicados, o que promoveu as melhores respostas foi a cama de frango compostada por 60 dias.

8. CONCLUSÕES GERAIS

A mineralização e maturação da M.O. no estágio inicial da compostagem (primeiros 30 dias) promove a preservação de estruturas recalcitrantes e a redução de estruturas lábeis na matriz da cama de frango, que são perdidas por lixiviação. As alterações estruturais na cama de frango promovidas pela compostagem direcionam as formas químicas predominantes dos metais na fase inicial da compostagem. A maior afinidade dos metais pesados pelas estruturas preservadas durante a compostagem reduz a solubilidade desses elementos e, conseqüentemente, o potencial poluidor da cama de frango.

Apesar da compostagem favorecer a preservação de estruturas recalcitrantes na cama de frango, durante a compostagem estruturas alifáticas de polissacarídeos e fragmentos de lignina atuam como precursoras das SH. Essas estruturas são preservadas nos AH até o final da compostagem através da incorporação de estruturas fúlvicas pela polimerização estrutural. A característica estrutural das SH desenvolvidas na compostagem refletem nas características químicas do composto. As estruturas nitrogenadas e a elevada presença de carboidratos na cama de frango ao final da compostagem são preservadas nas estruturas húmicas pela atuação desses compostos na evolução e polimerização das SH durante a humificação, promovida durante a compostagem.

O processo de compostagem, apesar de promover a concentração dos teores de metais pesados na cama de frango, faz com que esses metais sejam imobilizados em frações orgânicas mais recalcitrantes. Assim, o composto mais humificado representa a melhor alternativa para o desenvolvimento da planta e para a segurança alimentar. Entretanto, devido à elevada afinidade do Pb por estruturas hidrofílicas de elevadas labilidade, como carboidratos, esse metal permanece em frações lábeis após a compostagem e a sua associação com essas estruturas de caráter fúlvico favorece a sua absorção e translocação nas plantas de rúcula.

A adsorção do Cu e do Pb na cama de frango ocorre com alta afinidade em superfície de adsorção heterogênea. Assim, a adsorção ocorre, majoritariamente, de forma específica, sugerindo a formação de complexos de esfera interna e demonstrando o elevado potencial da cama de frango na utilização como biossorvente para esses metais. Entretanto, a alteração estrutural promovida durante o processo de compostagem reduz a afinidade das SH da cama de frango pelo Pb, reduzindo a sua adsorção (kd), aumentando a fração desse metal adsorvido de forma não específica, e aumentando a concentração na fração hidrossolúvel, e a sua biodisponibilidade, dessa forma conferindo relevantes riscos ambientais.

A preservação de estruturas aromáticas e hidrofóbicas durante a compostagem aumenta a afinidade da cama de frango pelo Cu, aumentando a fração desse metal adsorvido de forma específica.

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As práticas de manejo intensivo com a aplicação de cama de frango em áreas agrícolas contribuem para a alteração das características estruturais das SH do solo que, associado ao duplo papel assumido pelas SH, como agentes quelantes e bioestimulantes, podem favorecer a absorção e transporte de metais pesados para o alimento produzido. A compostagem da cama de frango, como tratamento prévio à sua aplicação agrícola, demonstrou-se uma tecnologia de tratamento de resíduos capaz de alterar a capacidade de interação do resíduo com os metais pela alteração estrutural promovida na humificação da matéria orgânica. Apesar de, durante a compostagem, a maior parte dos metais pesados passarem para formas químicas mais estáveis, o mesmo não é observado para o Pb.

Conforme demonstrado no mecanismo proposto abaixo (Figura 40), durante a compostagem da cama de frango, estruturas de elevada labilidade, típicas de polissacarídeos (CAlk-O e CAlk-di-O), atuam como precursoras das SH e, com isso, são imobilizadas nas estruturas de AF e AH contribuindo para a manutenção dessas estruturas no composto em elevada quantidade até o final da compostagem. A elevada afinidade do Pb por essas estruturas de elevada labilidade (CAlk-O e CAlk-di-O) favorece a formação de complexos solúveis de elevada estabilidade, reduzindo a sua adsorção de forma não específica ao resíduo (Capítulo IV) e aumentando a fração hidrossolúvel desse metal (capítulo 3), o que pode favorecer a sua absorção e translocação pela planta. Este tipo de interação do Pb com estruturas lábeis das SH irá conferir sérios riscos a qualidade de alimentos produzidos em áreas tratadas com esse resíduo, mesmo compostado, conforme já verificado em várias hortaliças.

Um mecanismo de alteração da solubilidade do Pb, em comparação com o Cu, durante a compostagem é proposto na Figura 40.

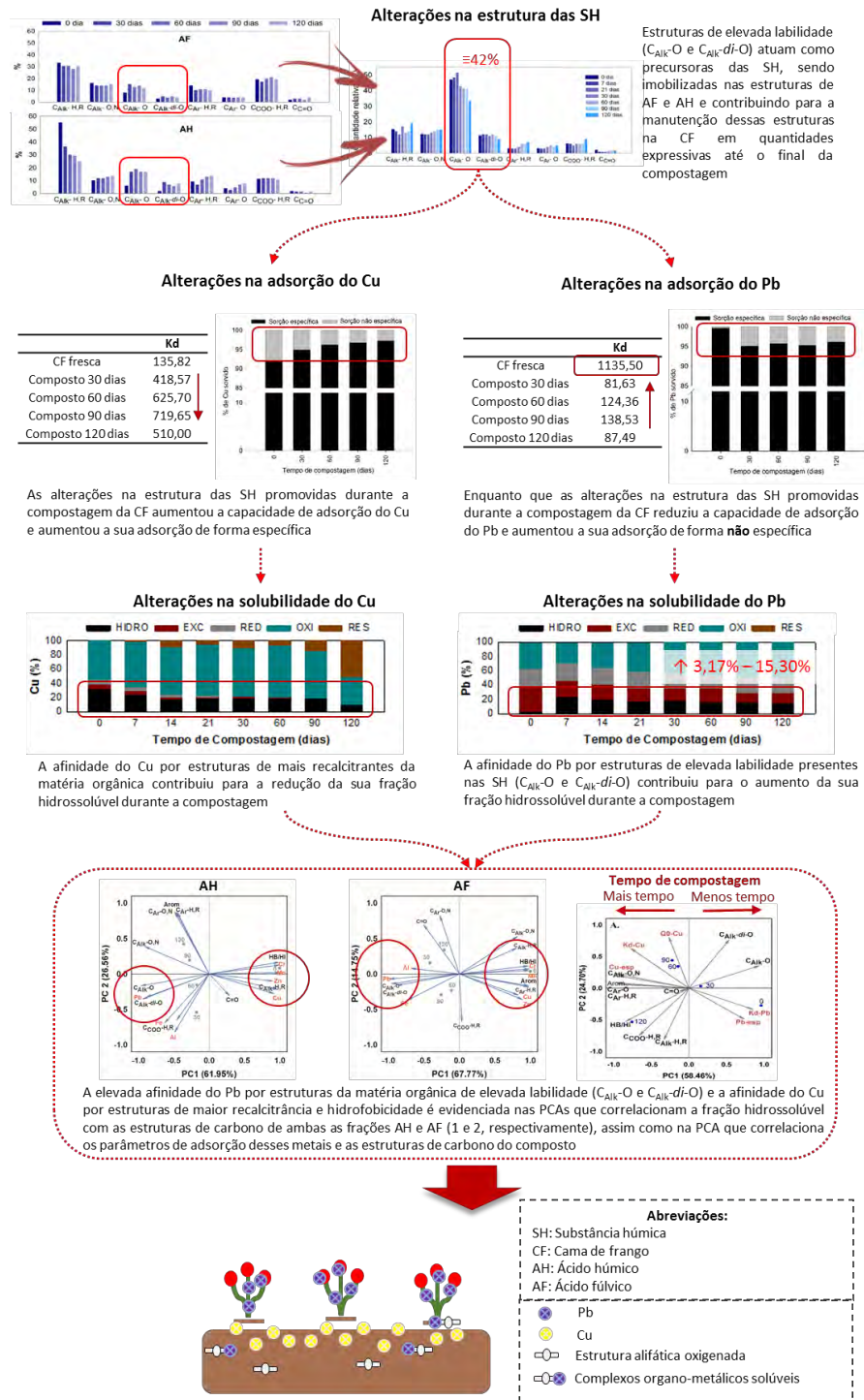


Figura 40. Proposta de mecanismo de alteração da solubilidade do Cu e do Pb durante o processo de compostagem.

Também é importante considerar que a ação do composto e de suas frações húmicas na absorção e transporte de metais pesados nas plantas precisa ser estudado com mais detalhe mediante realização de experimento utilizando culturas com maior ciclo, uma vez que a rúcula apresenta um ciclo muito curto (45 dias).

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. ABDOLALI, W.S. GUO, H.H. NGO, S.S. CHEN, N.C. NGUYEN, K.L. TUNG, Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review, **Bioresour. Technol.** 160 (2014) 57-66.
- ABPA - Associação Brasileira de Proteína Animal. **Relatório Anual 2018**. 176p. Disponível em: <www.abpa-br.com.br>. Acesso em: 30 set. 2020.
- ADANI, A.; GENEVINI, P.; TAMBONE, F.; MONTONERI, E. Compost effect on soil humic acid: A NMR study. **Chemosphere**, v. 65, p. 1414-1418, 2006.
- ADELI, A.; SHANKLE, M. W.; TEWOLDE, H.; SISTANI, K R.; ROWE, D. E. Nutrient Dynamics from Broiler Litter Applied to No-Till Cotton in an Upland Soil. **Agronomy Journal**, v. 100, p. 564-570, 2008.
- ADENIYI, A. G.; IGHALO, J. O. Biosorption of pollutants by plant leaves: an empirical review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, p. 103100, 2019.
- AGUIAR, N.O.; NOVOTNY, E.H.; OLIVEIRA, A.L.; RUMJANEK, V.M.; OLIVARES, F.L.; CANELLAS, L.P. Prediction of humic acids bioactivity using spectroscopy and multivariate analysis. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, p. 95-102, 2013.
- AL-FAIYZ, Y. S. S. CPMAS ¹³C NMR characterization of humic acids from composted agricultural Saudi waste. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S839-S853, 2017.
- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (eds.). **Química e Mineralogia do Solo, Parte II - Aplicações**. Voçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 69-130.
- ALSCHER, R. G.; HESS, J. L. **Antioxidants in Higher Plants**. Boca Ranton: CRC Press, 1993.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (eds.). **Química e Mineralogia do Solo. Parte II - Aplicações**. Viçosa, MG: SBCS, 2016. p. 249-312.
- AMIR, S.; JOURAIPHY, A.; MEDDICH, A.; EL GHAROUS, M.; WINTERTON, P.; HAFIDI, M. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 524-529, 2010.
- AMIR, S.; HAFIDI, M.; LEMEE, L.; MERLINA, G.; GUIRESSE, M.; PINELLI, E.; REVEL, J.-C.; BAILLY, J.-R.; AMBLES, A. Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis–gas chromatography–mass spectrometry. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 410-422, 2006.
- ANAIA, G. C. **Determinação de íons metálicos por FI-FAAS após separação e concentração em fase sólida**: avaliação crítica de adsorventes. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008.

ANASTOPOULOS, I.; MASSAS, I.; EHALIOTIS, C. Composting improves biosorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} by renewable lignocellulosic materials. Characteristics and mechanisms involved. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, n. 17, p. 245-254, 2013.

ANGELO, J. C.; GONZALES, E. G.; KONDO, N.; ANZAI, N. H.; CABRAL, M. M. Material de cama: qualidade, quantidade e efeito sobre o desempenho de frangos de corte. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 1, n. 26, p. 121-130, 1997.

ANVISA (20113) **RDC nº 42**, de 29 de Agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/2568070/rdc0042_29_08_2013.pdf/c5a17d2d-a415-4330-90db-66b3f35d9fbd. Acesso em: 25 de março de 2020.

ARENA, C.; SANTORUFO, L.; CATALETTO, P. R.; MEMOLI, V.; SCUDIERO, R.; MAISTO, G. Eco-physiological and antioxidant responses of holm oak (*Quercus ilex* L.) leaves to Cd and Pb. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, p. 459, 2017a.

ARKHIPKIN, A. I.; ROA-URETA, R. Identification of ontogenetic growth models for squid. **Marine and Freshwater Research**, v. 56, p. 371-386, 2005.

AVISITE. A cadeia avícola analisada do ovo ao consumidor. Disponível em: <<https://www.avisite.com.br/index.php>>. Acesso em: 01 de nov. de 2018.

AWASTHI, M. K.; PANDEY, A. K.; KHAN, J.; BUNDELA, P. S.; WONG, J. W. C.; SELVAM, A. Evaluation of thermophilic fungal consortium for organic municipal solid waste composting. **Bioresource Technology**, v. 168, p. 214-221, 2014.

AYYAZ, A.; AMIR, M.; UMER, S.; IQBAL, M.; BANO, H.; GUL, H.S.; NOOR, Y.; KANWAL, A.; KHALID, A.; JAVED, M.; ATHAR, H. R.; ZAFAR, Z. U.; FAROOQ, A. Melatonin induced changes in photosynthetic efficiency as probed by OJIP associated with improved chromium stress tolerance in canola (*Brassica napus* L.). **Heliyon**, v. 6, p. e04364, 2020.

BEESELEY, L.; INNEH, O. S.; NORTON, G. J.; MORENO-JIMENEZ, E.; PARDO, T.; CLEMENTE, R.; DAWSON, J. J. C. Assessing the influence of compost and biochar amendments on the mobility and toxicity of metals and arsenic in a naturally contaminated mine soil. **Environmental Pollution**, v. 186, p. 195-202, 2014.

BEIYUAN, J.; LI, J. S.; TSANG, D. C.; WANG, L.; POON, C. S.; LI, X. D.; FENDORF, S. Fate of arsenic before and after chemical-enhanced washing of an arsenic-containing soil in Hong Kong. **Science of the Total Environment** v. 599, p. 679-688, 2017.

BENITES, V. M.; BEZERRA, F. B.; MOUTA, R. O.; ASSIS, I. R.; SANTOS, R. C.; CONCEIÇÃO, M.; ANDRADE, A. G. **Produção de adubos orgânicos a partir da compostagem dos resíduos da manutenção da área gramada do Aeroporto Internacional do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2004. 21p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento nº 50).

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Comunicado Técnico 16).

BERBARA, R. L. L.; GARCÍA, A. C. Humic Substances and Plant Defense Metabolism. In: AHMAD, P.; WANI, M.R. (eds.). **Physiological Mechanisms and Adaptation Strategies in Plants Under Changing Environment.** Volume 1. New York: Springer Science+Business Media, 2014.

BERNAL, M. P.; NAVARRO, A. F.; ROIG, A.; CEGARRA, J.; GARCIA, D. Carbon and nitrogen transformations during composting of sweet sorghum bagasse. **Biology and Fertility Soils**, v. 22, p. 141-148, 1996.

BERNAL, M. P.; ALBURQUERQUE, J. A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5444-5453, 2009.

BERTAGNOLI, B. G. P.; OLIVEIRA, J. F.; BARBOSA, G. M. C.; COLOZZI FILHO, A. Poultry litter and liquid swine slurry applications stimulate glomalin, extraradicular mycelium production, and aggregation in soils. **Soil and Tillage Research**, v. 202, p. 104657, 2020.

BISHOP, P. L.; GODFREY, C. Nitrogen transformation during sewage composting. **Biocycle**, v. 24, p. 34-39, 1983.

BOCANEGRA, M. P.; LOBARTINI, J. C.; ORIOLI, G. A. Plant uptake of iron chelated by humic acids of different molecular weights. *Commun. Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, v. 37, p. 239-248, 2006.

BORŮVKA, L.; DRÁBEK, O. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. **Plant, Soil and Environment**, v. 50, n. 8, p. 339-345, 2004.

BRASIL. **Instrução Normativa SDA N° 17** de 21 de maio de 2007. Métodos Analíticos Oficiais para Análise de Substratos e Condicionadores de Solos. Brasília, DF: Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento (MAPA), Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA), 2007. Disponível em: <<http://extranet.agricultura.gov.br/sislegis-consulta/consultarLegislacao.do?jsessionid=0f23b8d11096cc7b234d025b1cebc1f66c3dc0f47942a0ddc6d0d9017a0246d7.e3uQb3aPbNeQe3yLaxuLahqOai0?operacao=visualizar&id=17762>>. Acesso em: 19 setembro de 2015.

BRUNETTI, G.; FARRAG, K.; SOLER-ROVIRA, P.; FERRARA, M.; NIGRO, F.; SENESI, N. The effect of compost and *Bacillus licheniformis* on the phytoextraction of Cr, Cu, Pb and Zn by three brassicaceae species from contaminated soils in the Apulia region, Southern Italy. **Geoderma**, v. 170, p. 322-330, 2012.

BUDZIAK, C. R. **Grupos ácidos e capacidade de oxidação de ácidos húmicos como método de avaliação de processos de compostagem.** 2002. 139 f. Dissertação (Mestrado Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V.K. Adsorption of heavy metals on

conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: a review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 702-712, 2018.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. Kullback–Leibler information as a basis for strong inference in ecological studies. **Wildlife Research**, v. 28, p.111-119, 2001.

BURNHAM, K. P.; ANDERSON, D. R. **Model Selection and Multimodel Inference: a Practical Information-theoretic Approach**, second ed. New York: Springer-Verlag, 2002.

CAI, L.; GAO, D.; CHEN, T. B.; LIU, H. T.; ZHENG, G. D.; YANG, Q.W. Moisture variation associated with water input and evaporation during sewage sludge bio-drying. **Bioresource Technology**, v. 117, p. 13-19, 2012.

CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; AGUIAR, N. O.; JONES, D. L.; NEBBIOSO, A.; MAZZEI, P.; PICCOLO, A. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. **Scientia Horticulturae**, v. 196, p. 15-27, 2015.

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

CANELLAS, L. P.; PICCOLO, A.; DOBBSS, L. B.; SPACCINI, R.; OLIVARES, F. L.; ZANDONADI, D. B.; FAÇANHA, A. R. Chemical composition and bioactivity properties of size-fractions separated from a vermicompost humic acid. **Chemosphere**, v. 78, p. 457-466, 2010.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes: CCTA, UENF, 2005. 309 p.

CANELLAS, L. P.; MENDONÇA, E. S.; DOBBSS, L. B.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (orgs.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais & subtropicais**. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p.45-63.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MORAES, A.; RUMJANEK, V. M. Adsorção de Cu_2^+ e Cd_2^+ em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Ciência Rural**, v. 29, n.1, p. 21-26, 1999.

CAREY, F. A.; SUNDBERG, J. **Advanced organic chemistry – structure and mechanisms**. New York: Plenum Press, 1990.

CASTRO, S. V.; LOBO, C. H.; FIGUEIREDO, J. R.; RODRIGUES, A. P. R. Proteínas de choque termico hsp 70: Estrutura e atuação em resposta ao estresse celular. **Acta Veterinaria Brasilica**, v. 7, p. 261, 2014.

CAVAZZINI, A.; FELINGER, A.; KACZMARSKI, K.; SZABELSKI, P.; GUIOCHON, G.; Study of the adsorption equilibria of the enantiomers of 1-phenyl-1-propanol on cellulose tribenzoate using microbore column. **Journal of Chromatography A**, v.953, p.55-66, 2002.

CCQC (California Compost Quality Council). **Compost Maturity Index**, Technical Report, 2001.

CELESTINA, C.; MIDWOOD, J.; SHERRIFF, S.; TRENGOVE, S.; HUNT, J.; TANG, C.; SALE, P.; FRANKS, A. Crop yield responses to surface and subsoil applications of poultry litter and inorganic fertilizer in south-eastern Australia. **Crop & Pasture Science**, v. 69, p. 303-316, 2018.

CELI, M.; SCHNITZER, M.; NÉGRE, M. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. **Soil Science**, v. 162, n. 3, p. 189-197, 1997.

CESTONARO, T.; ABREU, P. G.; ABREU, V. M. N.; COLDEBELLA, A.; TOMAZELLI, I. L.; HASSEMER, M. J. Desempenho de diferentes substratos na decomposição de carcaça de frango de corte. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, n.12, p.1318-1322, 2010.

CHAKRABORTY, R.; ASTHANA, A.; SINGH, A. K.; JAIN, B.; SUSAN, A. B. H. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 00, p. 1-38, 2020.

CHARY, N. S.; KAMALA, C.; RAJ, D.S.S. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 69, p. 513-524, 2008.

CHATTERJEE, N., FLURY, M., HINMAN, C., COGGER, C. G. **Chemical and Physical Characteristics of Compost Leachates. A Review**. Washington: Technical Report for Washington State Department of Transportations, 2013.

CHEN, Y. Organic Matter Reactions Involving Micronutrients in Soils and Their effect on Plants. In: PICCOLO, A. (Ed.). *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996. p. 507-530.

CHEN, L.; DE HARO, M. M.; MOORE, A.; FALEN, C. **The Composting Process: Dairy Compost Production and Use in Idaho** CIS 1179. Moscow: University of Idaho, 2011.

CHEN, R.; WANG, Y.; WANG, W.; WEI, S.; JING, Z.; LIN, X. N₂O emissions and nitrogen transformation during windrow composting of dairy manure. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 121-127, 2015.

CHEN, H.; YUAN, X.; LI, T.; HU, S.; JI, J.; WANG, C. Characteristics of heavy metal transfer and their influencing factor sin different soil-op systems of the industrialization region, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 193-201 2016.

CONSELVAN, G. B.; FUENTES, D.; MERCHANT, A.; PEGGION, C.; FRANCIOSO, O.; CARLETTI, P. Effects of humic substances and indole-3-acetic acid on Arabidopsis sugar and amino acid metabolic profile. **Plant Soil**, v. 426, p. 17-32, 2018.

CONTE, P.; AGRETTO, A.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils. **Environmental Pollution**, v. 135, p. 515-522, 2005.

COUTINHO, I. B. **Sorção de zinco, cádmio, cobre e chumbo em Organossolos**. Dissertação (Curso de Pós-Graduação em Agronomia). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

COUTINHO, I. B.; SOUZA, C. C. B.; LIMA, E. S. A.; GARCÍA, A. C.; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Roles of Soil Organic Matter and Humic Substance Structure in Cu and Pb Adsorption in Histosols. **Soil and Sediment Contamination**, v. 30, p. 148-162, 2020.

CRIPPEN, T. L.; SHEFFIELD, C. I.; BYRD, J. A.; ESQUIVE, J. F.; BEIER, R. C.; YEATER, K. Poultry litter and the environment: Physiochemical properties of litter and soil during successive flock rotations and after remote site deposition. **Science of the Total Environment**, v. 553, p. 650-661, 2016.

CURI, N.; LARACH, J. O. I.; KÄMPF, N.; MONIZ, A. C.; FONTES, L. E. P. **Vocabulário em ciência do solo**. Campinas, SP: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993.

DAI PRÁ, M. A. **Desenvolvimento de um sistema de compostagem para o tratamento de dejetos de suínos**. 2006. (Mestrado em Zootecnia) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas, 2006.

DALÓLIO, F. S.; SILVA, J. N.; OLIVEIRA, A. C. C.; TINÔCO, I. F. F.; BARBOSA, R. C.; RESENDE, M. O.; ALBINO, L. F. T.; COELHO, S. T. Poultry litter as biomass energy: a review and future perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 941-949, 2017.

DAS, K.; KEENER, H. M. Moisture effect on compaction and permeability in composts. **Journal of Environmental Engineering**, v. 123, p. 275-281, 1997.

DE BERTOLDI, M.; VALLINI, G.; PERA, A. The biology of composting: a review. **Waste Management & Research**, v. 1, p. 157-176, 1983.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorption of congo red dye by hydrophobic O-carboxymethyl chitosan derivatives. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764-770, 2011.

DE LA ROSA, J. M.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; KNICKER, H.; ARAÚJO, M. F. Molecular composition of sedimentary humic acids from South West Iberian Peninsula: a multi-proxy approach. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 791-802, 2011.

DE MELO, B. A.; MOTTA, F. L.; SANTANA, M. H. Humic acids: structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. **Materials Science and Engineering C**, v. C 62, p. 967-974, 2016.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 220-229, 2008.

DESHMUKH, A. P.; SIMPSON, A. J.; HADAD, C. M.; HATCHER, P.G. Insights into the structure of cutin and cutan from Agave americana leaf cuticle using HRMAS NMR spectroscopy. **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 1072-1085, 2005.

DE SOUZA, L. A.; DE ANDRADE, S. A. L.; DE SOUZA, S. C. R.; SCHIAVINATO, M. A. Tolerância e potencial fitorremediador de *Stizolobium aterrimum* associada ao fungo micorrízico arbuscular *Glomus etunicatum* em solo contaminado por chumbo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1441, 2011.

DONAGEMMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

EDWARDS, D. R; DANIEL, T. C. Environmental impacts of on-farm poultry waste disposal — A review. **Bioresource Technology**, v. 41, p. 9-33, 1992.

EMBRAPA. **Central de inteligência aves e suínos**: Estatística. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas>>. Acesso em: 26 de mar. de 2021.

EMBRAPA. **Soluções tecnológicas**: Fertilizante Organomineral Granulado obtido a partir de cama de frango, 2013. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-solucoes-tecnologicas/-/produto-servico/1300/fertilizante-organomineral-granulado-obtido-a-partir-de-cama-de-frango>. Acesso em: 26 de março de 2021.

EMILIANO, P. C. **Fundamentos e aplicações dos Critérios de Informação: Akaike e Bayesiano**. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Estatística e Experimentação Agropecuária). Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.

EPSTEIN, E. **The science of composting**. Lancaster: Technomic Publishing, 1997. 493 p.

ERBIL, H. Y. **Surface chemistry of solid and liquid interfaces**. Oxford, Malden, MA: Blackwell Pub., 2006.

FAN, Y.; LI, H.; XUE, Z.; ZHANG, Q.; CHENG, F. Accumulation characteristics and potential risk of heavy metals in soil-vegetable system under greenhouse cultivation condition in Northern China. **Ecological Engineering**, v. 102, p. 367-373, 2017.

FAO - WORLD HEALTH ORGANIZATION FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Codex alimentarius commission**: procedural manual. Rome, 2019.

FARREL, M.; JONES, D. I. Heavy metal contamination of a mixed waste compost: metal speciation and fate. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4423-4432, 2009.

FERNANDES, F.; SILVA, S. M. C. P. **Manual prático para a compostagem de biossólidos**. 1ª ed. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L.; MILOEF, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; NETO, L. M. Monitoramento químico e físico do processo de compostagem de diferentes resíduos orgânicos. In: **Relatório Técnico**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005.

FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. Characterization of organic matter from composting of different residues by

physicochemical and spectroscopic methods. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1927-1934, 2010.

FIGLIOLI, F.; SORRENTINO, M. C.; MEMOLI, V.; ARENA, C.; MAISTO, G.; GIORDANO, S.; CAPOZZI, F.; SPAGNUOLO, V. Overall plant responses to Cd and Pb metal stress in maize: growth pattern, ultrastructure, and photosynthetic activity. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 1781-1790, 2019.

FIGUEROA, J. A. L.; WROBEL, K.; AFTON, S.; CARUSO, J. A.; CORONA, J. F. G.; WROBEL, K. Effect of some heavy metals and soil humic substances on the phytochelatin production in wild plants from silver mine areas of Guanajuato, Mexico. **Chemosphere**, v. 70 p. 2084-2091, 2008.

FIRDEVIS, M. Cadmium and lead in livestock feed and cattle manure from four agricultural areas of Bursa, Turkey. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 87, n. 3, p. 329-334, 2005.

FLAIG, W. Introductory review on humic substances aspects of research on their genesis, their physical and chemical properties, and their effect on organisms. In: POVOLEDO, D.; GOLTEMAN, H. L. (orgs.) **Humic substances: their structure and function in the biosphere** proceedings of an international meeting. Wageningen: Centre for Agricultural Publishing and Documentation, 1975. p. 19-42.

FERNANDES, M. R.; MCCULLOCH, J. A.; VIANELLO, M. A.; MOURA, Q.; PÉREZ-CHAPARRO, P. J.; ESPOSITO, F.; SARTORI, L.; DROPA, M.; MATTÉ, M. H.; LIRA, D. P. A.; MAMIZUKA, E. M.; LINCOPAN, N. First report of the globally disseminated IncX4 plasmid carrying the mcr-1 gene in a colistin-resistant Escherichia coli ST101 isolated from a human infection in Brazil. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 60, p. 6415-6417, 2016.

FLAIG, W. Generation of model chemical precursors. In: FRIMMEL, F.H.; CHRISTMAN, F. (orgs.) **Humic substances and their role in the environment**. New York: Wiley, 1988. p. 75-92.

FLYHAMMAR, P. Use of sequential extraction of heavy metals on anaerobically municipal solid waste. **Science of Total Environment**, v. 212, p. 203-215, 1998.

FONTENOT, J. P.; SMITH, L. W.; SUTTON, A. L. Alternative utilization of animal wastes. **Journal of Animal Science**, v. 57 (suppl. 2), p. 221-233, 1983.

FRANCO, T. **Metais Pesados em Solos de Áreas de Produção Intensiva de Hortaliças em Petrópolis – RJ**. 2019. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2019.

FRAZÃO, J. J.; BENITES, V. M.; RIBEIRO, J. V. S.; PIEROBON, V. M.; LAVRES, J. Agronomic effectiveness of a granular poultry litter-derived organomineral phosphate fertilizer in tropical soils: Soil phosphorus fractionation and plant responses. **Geoderma**, v. 337, p. 582-593, 2019.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.

FUENTES, M.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; GARCÍA-MINA, J. M. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 1949-1959, 2006.

FUKUSHIMA, M.; YAMAMOTO, M.; KOMAI, T.; YAMAMOTO, K. Studies of structural alterations of humic acids from conifer bark residue during composting by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry using tetramethylammonium hydroxide (TMAH-py-GC/MS). **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, p. 200-206, 2009.

FÜLEKY, G.; BENEDEK, S. Composting to recycle biowaste. In: LICHTFOUSE, E. (ed.). **Sociology, Organic Farming, Climate Change and Soil Science**. Netherlands: Springer, 2010. p. 319-346.

FURTADO E SILVA, J. A. M.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GARCÍA, A. C.; PANDOLFO, C. M.; VEIGA, M. Mitigation of Heavy Metal Contamination in Soil via Successive Pig Slurry Application. **Soil and Sediment Contamination**, v. 28, p. 1-16, 2017.

GAJALAKSHMI, S.; ABBASI, S. A. Solid waste management by composting: state of the art. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 311-400, 2008.

GAMBLE, D. S.; SCHNITZER, M. Trace metals and metal and organic interactions in Natural waters. In: SINGER, P. C. (orgs.). **Trace Metals and Metal organic interactions in natural waters**. Michigan: Ann Arbor Science, 1973. p. 265-302.

GAO, M.; LIANG, F.; YU, A.; LI, B.; YANG, L. Evaluation of stability and maturity during forced-aeration composting of chicken manure and sawdust at different C/N ratios. **Chemosphere**, v. 78, p. 614-619, 2010a.

GAO, X.; TAN, W.; ZHAO, Y.; WU, J.; SUN, Q.; QI, H.; XIE, X.; WEI, Z. Diversity in the Mechanisms of Humic Formation during Composting with Different Materials. **Environmental Science & Technology**, v. 53, p. 3653-3662, 2019.

GARCÍA, A. C.; GARCÍA-MINA, J. M.; TAVARES, O. C. H.; SANTOS, L. A.; BERBARA, R. L. L. Substâncias húmicas e seus efeitos sobre a nutrição de plantas. In: FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. (eds.). **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2018b. p. 227-277.

GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H.; BALMORI, D. M.; ALMEIDA, V. S.; GARCÍA, A. C.; IZQUIERDO, F. G.; BERBARA, R. L. L. Effects of Humic Materials on Plant Metabolism and Agricultural Productivity. In: AHMAD, P. (ed.). **Emerging Technologies and Management of Crop Stress Tolerance**, Volume 1. New York: Elsevier, 2014. p. 449-466.

GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H.; BALMORI, D. M.; ALMEIDA, V. S.; CANELLAS, L. P.; GARCÍA-MINA, J. M.; BERBARA, R. L. L. Structure-function relationship of vermicompost humic fractions for use in agriculture. **Journal of Soils and Sediments**, v. 18, p. 1365-1375, 2016.

GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H.; BALMORI, D. M.; ALMEIDA, V. S.; CANELLAS, L. P.; GARCÍA-MINA, J. M.; BERBARA, R. L. L. Structure-function relationship of vermicompost humic fractions for use in agriculture. **Journal of Soils and Sediments**, v.18, p.1365-1375, 2018a.

GHABBOU, E. A.; DAVIES, G. **The Royal Society of Chemistry**, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 OW, UK Registered Charity No. 207890, 2001.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.47, p.755-765, 1974

GONÇALVES, R. G. M. **Fatores de Transferência de Metais Pesados do Solo para Plantas de Couve Manteiga (*Brassica oleracea* var. *acephala*) Cultivadas na Microbacia do Rio Jacó, Petrópolis – RJ**. 2019. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2019.

GONG, R.; DING, Y.; LIU, H.; CHEN, Q.; LIU, Z. Lead biosorption and desorption by intact and pretreated spirulina maxima biomass. **Chemosphere**, v. 58, p. 125-130, 2005.

GOUVÊA, R.; SANTOS, F. F.; AQUINO, M. H. C.; PEREIRA, V. L. A. Fluoroquinolones in industrial poultry production, bacterial resistance and food residues: a review. **Brazilian Journal of Poultry Science**, v.17 (1), p.1-10. 2015.

GREGG S. J.; SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Academic Press, London, v. 4, 1982.

GUIMARÃES, M. D. A.; SANTANA, T. A.; SILVA, E. V.; ZENZEN, I. L.; LOUREIRO, M. E. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica-Ciências Agrárias e Biológicas**, v. 1, n. 3, p. 58-68, 2008.

GUO, X-X.; LIU, H-T.; WU, S-B. Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions. **Science of the Total Environment**, 662, 501-510, 2019.

GUO, X.; HUANG, J.; LU, Y.; SHAN, G.; LI, Q. The influence of flue gas desulphurization gypsum additive on characteristics and evolution of humic substance during cocomposting of dairy manure and sugarcane pressmud. **Bioresource Technology**, v. 219, n. 169-174, 2016.

HAHN, L. **Processamento da cama de aviário e suas implicações nos agroecossistemas**. 2004. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Agroecossistemas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

HALL, J. L. Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. **Journal of Experimental Botany**, v. 53, p. 1-11, 2002.

HASHEM, M. A. Adsorption of lead ions from aqueous solution by okra wastes. **International Journal of Physical Sciences**, v. 2, p. 178-184, 2007.

HAUG, R. T. **Compost Engineering Principles e Practice**. Michigan, USA: Ann Arbor Science, 1980.

HE, M.; TIAN, G.; LIANG, X. Phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 671–677, 2009a.

HE, M.; LI, W.; LIANG, X.; WU, D.; TIAN, G. Effect of composting process on phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead in sewage sludge and swine manure. **Waste Management**, v. 29, p. 590-597, 2009b.

HE, Z.; TAZISONG, I. A.; YIN, X.; WATTS, D. B.; SENWO, Z. N.; TORBERT, H. A. Long-Term Cropping System, Tillage, and Poultry Litter Application Affect the Chemical Properties of an Alabama Ultisol. **Pedosphere**, v. 29, p. 180-194, 2019.

HO, Y. B.; ZAKARIA, M. P.; LATIF, P. A.; SAARI, N. Simultaneous determination of veterinary antibiotics and hormone in broiler manure, soil and manure compost by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1262, p. 160-168, 2012.

HOUGH, R. L.; BREWARD, N.; YOUNG, S. D.; CROUT, N. M. J.; TYE, A. M.; MOIR, A. M.; THORNTON, I. Assessing potential risk of heavy metal exposure from consumption of home-produced vegetables by urban populations. **Environmental Health Perspectives**, v. 112, p. 215-221, 2004.

HSU, J.; LO, S. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformations during composting of pig manure. **Environmental Pollution**, v. 104, p. 189–196, 1999.

HSU, J-H.; LO, S-L. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 119-127, 2001.

HU, Y.; ZHOU, J.; DU, B.; LIU, H.; ZHANG, W.; LIANG, J.; ZHANG, W.; YOU, L.; ZHOU, J. Health risks to local residents from the exposure of heavy metals around the largest copper smelter in China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 171, p. 329-336, 2019.

HU, W.; HUANG, B.; SHI, X.; CHEN, W. P.; ZHAO, Y. C.; JIAO, W. T. Accumulation and health risk of heavy metals in a plot-scale vegetable production system in a peri-urban vegetable farm near Nanjing, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 98, p. 303-309, 2013.

HUANG, G.F.; WU, Q.T.; WONG, J.W.; NAGAR, B.B. Transformation of organic matter during co-composting of pig manure with sawdust. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 834-1842, 2006.

HUANG, Y., STANKIEWICZ, B.A., EGLINTON, G., SNAPE, C.E., EVANS, B., LATTER, P.M., INESON, P. Monitoring biomacromolecular degradation of *Calluna vulgaris* in a 23 year field experiment using solid state ¹³C-NMR and pyrolysis-GC/MS. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 30, p. 1517-1528, 1998.

IANNOTTI, D. A.; PANG, T.; TOTH, B. L.; ELWELL, D. L.; KEENER, H. M.; HOITINK, H. A. J. A quantitative respirometric method for monitoring compost stability. **Compost Sci. Util.**, v. 1, p. 52-65, 1993.

IBGE. **Produção Pecuária Municipal, 2017.** Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/sao-jose-do-vale-do-rio-preto/pesquisa/24/76693>. Acesso em: 09 de junho de 2020.

IBGE. **Indicadores IBGE. Levantamento Sistemático da Produção Agrícola. Estatística da Produção agrícola.** Publicado em 08/01/2020. Disponível em: https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/periodicos/2415/epag_2019_dez.pdf. Acesso em: 12 de julho de 2021.

INÁCIO, C. T.; MILLER, P. R. M. **Compostagem: ciência e prática para a gestão de resíduos orgânicos.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009.

IQBAL, M. K.; NADEEM, A.; SHERAZI, F.; KHAN, R. A. Optimization of process parameters for kitchen waste composting by response surface methodology. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 5, p. 1759-1768, 2015.

IRVING, H.; WILLIAMS, R. P. J. Order of stability of metal complexes. **Nature**, v. 162, p. 746-747, 1948.

JACKSON, B. P.; BERTSCH, P. M.; CABRERA, M. L.; CAMBERATO, J. J.; SEAMAN, J. C.; WOOD, C.W. Trace Element Speciation in Poultry Litter. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, p. 535-540, 2003.

JAHNEL, M. C.; MELLONI, R.; CARDOSO, E. J. B. N. Maturidade do composto de lixo. **Scientia Agricola**, v. 56, p. 301-304, 1999.

JARECKI, M. K.; CHONG, C.; VORONEY, R.P. Evaluation of compost leachates for plant growth in hydroponic culture. **Journal of Plant Nutrition**, v. 28, n. 4, p. 651-667, 2005.

JEPPU, G. P.; CLEMENT, T. P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 129-130, p. 46-53, 2012.

JIANG, S. S.; HUANG, L. B.; NGUYEN, T. A. H.; OK, Y. S.; RUDOLPH, V.; YANG, H.; ZHANG, D. K. Copper and zinc adsorption by softwood and hardwood biochars under elevated sulphate-induced salinity and acidic pH conditions. **Chemosphere**, v. 142, n. 7, p. 64-71, 2016.

JINDO, K.; SONOKI, T.; MATSUMOTO, K.; CANELLAS, L.; ROIG, A. Influence of biochar addition on the humic substances of composting manures. **Waste Management**, v. 49, p. 545-552, 2016.

JOSEPH, L.; JUN, B. M.; FLORA, J. R. V.; PARK, C. M.; YOON, Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: a review. **Chemosphere**, v. 229, p. 142-159, 2019.

JURADO, M. M.; SUÁREZ-ESTRELLA, F.; LÓPEZ, M. J.; VARGAS-GARCÍA, M. C.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. A.; MORENO, J. Enhanced turnover of organic matter fractions by microbial stimulation during lignocellulosic waste composting. **Bioresource Technology**, v. 186, p. 15-24, 2015.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soil and Plants**. Boca Ranton, Florida: CRC Press, 1985.

KANG, J.; ZHANG, Z.; WANG, J. Influence of humic substances on bioavailability of Cu and Zn during sewage sludge composting. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 8022-8026, 2011.

KARER, J.; WAWRA, A.; ZEHETNER, F.; DUNST, G.; WAGNER, M.; PAVEL, P.B.; PUSCHENREITER, M.; FRIESL-HANL, W.; SOJA, G. Effects of biochars and compost mixtures and inorganic additives on immobilisation of heavy metals in contaminated soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 226, n. 10, p.342, 2015.

KELLEHER, B. P.; LEAHY, J. J.; HENIHAN, A. M.; O'DWYER, T. F.; SUTTON, D.; LEAHY, M. J. Advances in poultry litter disposal technology – a review. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 27-36, 2002.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres Ltda, 1985.

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem: maturação e qualidade do composto**. Piracicaba, 2004.

KINGERY, W. L.; WOOD, C. W.; DELANEY, D. P.; WILLIAMS, J. C.; MULLINS, G. L., Impact of long-term land application of broiler litter on environmentally related soil properties. **Journal of Environmental Quality**, v. 23, p. 139–147, 1994.

KONONOVA, M. M. **Soil organic matter**. Oxford: Pergamon Press, 1961.

KOSASIH, A. N.; FEBRIANTO, J.; SUNARSO, J.; JU, Y. H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Sequestering of Cu(II) from aqueous solution using cassava peel (*Manihot esculenta*). **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 366-374, 2010.

KPOMBLEKOU-A, K.; MORTLEY, D. Organic fertilizers in Alabama: composition, transformations, and crop response in selected soils of the southeast United States. In: LARRAMENDY, M. L.; SOLONESKI, S. (eds.). **Organic Fertilizers - from Basic Concepts to Applied Outcomes**. Croatia: IntechOpen, 2016. p. 25-50.

KRAUSE, G. H.; WEIS, E. Chlorophyll fluorescence and photosynthesis: The basis. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 42, p. 313-349, 1991.

KUANA, S. L. Limpeza e desinfecção de instalações avícolas. In: JÚNIOR, A. B.; SILVA, E. N.; FÁBIO, J. DI.; SESTI, L.; ZUANAZE, M. A. A. **Doenças das aves**. 2ª ed. Campinas: Facta, 2009. 1.104 p.

KUCKENBERG, J.; TARTACHNYK, I.; NOGA, G. Temporal and spatial changes of chlorophyll fluorescence as a basis for early and precise detection of leaf rust and powdery mildew infections in wheat leaves. **Precision Agriculture**, v. 10, n. 1, p. 34-44, 2009.

KULIKOWSKA, D.; GUSIATIN, Z. M.; BULKOWSKA, K.; KLIK, B. Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 882-891, 2015.

KUMAR, V.; SHARMA, A.; DHUNNA, G.; CHAWLA, A.; BHARDWAJ, R.; THUKRAL, A. K. A tabulated review on distribution of heavy metals in various plants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 2210-2260, 2017.

KUMAR, M.; OU, Y. L.; LIN, J. G. Co-composting of green waste and foodwaste at low C/N ratio. **Waste Management**, v. 30, p. 602-609, 2010.

LABORDA, F.; BOLEA, E.; GORRIZ, M. P.; GÓRRIZ, M. P.; MARTÍN-RUIZ, M. P.; RUIZ-BEGUERÍA, S.; CASTILLO, S. A speciation methodology to study the contributions of humic-like and fulvic-like acids to the mobilization of metals from compost using size exclusion chromatography-ultraviolet absorption-inductively coupled plasma mass spectrometry and deconvolution analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, p. 1-8, 2008.

LARRÉ-LARROUY, M. C.; THURIÈS, L. Does the methoxyl group content of the humic acid-like fraction of composts provide a criterion to evaluate their maturity? **Soil Biology & Biochemistry**, v. 38, p. 2976-2979, 2006.

LASAT, M. M. **Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms.** **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 1, p. 109-120, 2002.

LAWAL, O. S.; SANNA, A. R.; AJAYI, I. A.; RABIU, O. O. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead(II) ions onto the seed husk of *Calophyllum inophyllum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 829-835, 2010.

LAZCANO, C.; GÓMEZ-BRANDÓN, M.; DOMÍNGUEZ, J. Comparison of the effectiveness of composting and vermicomposting for the biological stabilization of cattle manure. **Chemosphere**, v. 72, p. 1013-1019, 2008.

LEAL, M. A. de A.; GUERRA, J. G. M.; PEIXOTO, R. T. dos G.; SANTOS, S. da S. **Processo de compostagem a partir da mistura entre capim elefante e crotalária.** Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2011. (Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 77).

LEAL, R. M. P.; FIGUEIRA, R. F.; TORNISIELO, V. L.; REGITANO, J. B. Occurrence and sorption of fluoroquinolones in poultry litters and soils from São Paulo State, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 432, p. 344-349, 2012.

LEAL, M. A. de A. **Método de avaliação da estabilidade de materiais orgânicos por meio de emissões potenciais de CO₂ e de NH₄.** Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2020.

LEITA, L.; DE NOBILI, M. Water-soluble fractions of heavy metals during composting of municipal solid waste. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, p. 73-78, 1991.

LI, Y. X.; CHEN, T. B. Concentrations of additive arsenic in Beijing pig feeds and the residues in pig manure. **Resources, Conservation & Recycling**, v. 45, p. 356-367, 2005.

LIANG, J.; YANG, Z.; TANG, L.; ZENG, G.; YU, M.; LI, X.; WU, H.; QIAN, Y.; LI, X.; LUO, Y. Changes in heavy metal mobility and availability from contaminated wetland soil remediated with combined biochar-compost. **Chemosphere**, v. 181, p. 281-288, 2017.

LIM, S. L.; LEE, L. H.; WU, T. Y. Sustainability of using composting and vermicomposting technologies for organic solid waste biotransformation: recent overview, greenhouse gases emissions and economic analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 111, p. 262-278, 2016.

LIM, S. L.; WU, T. Y. Characterization of matured vermicompost derived from valorization of palm oil mill byproduct. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 64, n. 8, p. 1761-1769, 2016.

LIU, J.; LI, N.; ZHANG, W.; WEI, X.; TSANG, D. C.; SUN, Y.; LUO, X.; BAO, Z.; ZHENG, W.; WANG, J.; XU, G.; HOU, L.; CHEN, Y.; FENG, Y. Thallium contamination in farmlands and common vegetables in a pyrite mining city and potential health risks. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 906-915, 2019a.

LIU, J.; LUO, X.; SUN, Y.; TSANG, D. C.; QI, J.; ZHANG, W.; LI, N.; YIN, M.; WANG, J.; LIPPOLD, H.; CHEN, Y.; SHENG, G. Thallium pollution in China and removal technologies for waters: A review. **Environment International**, v. 126, p. 771-790, 2019b.

LIU, J.; YIN, M.; LUO, X.; XIAO, T.; WU, Z.; LI, N.; WANG, J.; ZHANG, W.; LIPPOLD, H.; BELSHAW, N.; FENG, Y.; CHEN, Y. The mobility of thallium in sediments and source apportionment by lead isotopes. **Chemosphere**, v. 219, p. 864-874, 2019c.

LIU, L.; GUO, X.; ZHANG, C.; LUO, C.; XIAO, C.; LI, R. Adsorption behaviours and mechanisms of heavy metal ions' impact on municipal waste composts with different degree of maturity. **Environmental Technology**, v. 40:22, p. 2962-2976, 2018a.

LIU, L.; GUO, X.; WANG, S.; LI, L.; ZENG, Y.; LIU, G. Effects of wood vinegar on properties and mechanism of heavy metal competitive adsorption on secondary fermentation based composts. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 150, p. 270-279, 2018b.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. A.; SUÁREZ-ESTRELLA, F.; VARGAS-GARCÍA, M. C.; LÓPEZ, M. J.; JURADO, M. M.; MORENO, J. Dynamics of bacterial microbiota during lignocellulosic waste composting: studies upon its structure, functionality and biodiversity. **Bioresource Technology**, v. 175, p. 406-416, 2015.

LU, Q.; ZHAO, Y.; GAO, X.; WU, J.; ZHOU, H.; TANG, P.; WEI, Q.; WEI, Z. Effect of tricarboxylic acid cycle regulator on carbon retention and organic component transformation during food waste composting. **Bioresource Technology**, v. 256, p. 128-136, 2018.

LU, X. M.; LU, P. Z.; CHEN, J. J.; ZHANG, H.; FU, J. Effect of passivator on Cu form transformation in pig manure aerobic composting and application in soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. R22, p. 14727-14737, 2015.

LU, D. A.; WANG, L. X.; YAN, B. X.; OU, Y.; GUAN, J. N.; BIAN, Y.; ZHANG, Y. B. Speciation of Cu and Zn during composting of pig manure amended with rock phosphate. **Waste Management**, v. 34, n. 8, p. 1529-1536, 2014.

LV, B.; XING, M.; YANG, J. Speciation and transformation of heavy metals during vermicomposting of animal manure. **Bioresource Technology**, v. 209, p. 397-401, 2016.

LV, B.; XING, M.; YANG, J.; QI, W.; LI, Y. Chemical and spectroscopic characterization of water extractable organic matter during vermicomposting of cattle dung. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 320-326, 2013.

MAGUIRRE, M.; SLAVECK, J.; VIMPANY, I.; HIGGINSON, F. R.; PICKERING, W. F. Influence of pH on copper and zinc uptake by soil clays. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 19, p. 217-229, 1981.

MAHESHWARI, S., Environmental impacts of poultry production. **Poultry, Fisheries & Wildlife Sciences**, v. 1, 2013.

MAIA, C. M. B. F.; FUKAMACHI, C. R. B.; PICCOLO, S.; MANGRICH, A. S. EPR and DRIFT spectroscopic characterization of humic fractions during composting of sawdust and paper mill sludge. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 32, p. 117-122, 2012.

MAILLARD, L. C. A synthesis of humic matter by effect of amine acids on sugar reducing agents. **Annales de Chimie**, v. 5, p. 258-316, 1916.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo, Produquímica, 153 p. 1994.

MAPA. **Instrução Normativa n-15** de 17 de julho de 2001. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, ano 138, 18 jul. 2001.

MAPA. **Projeções do Agronegócio: Brasil 2017/18 a 2027/28 projeções de longo prazo** / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. – Brasília: MAPA/ACE, 2018. 112 p. Disponível em: <www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 01 jan. 2019.

MATHEW, B. B.; JAISHANKAR, M.; BIJU, V. G.; BEEREGOWDA, K. N. Role of bioadsorbents in reducing toxic metals. **Journal of Toxicology**, v. 2016, 2016.

MATTIAS, J. L. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina**. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Pós-Graduação em Ciência do Solo, Santa Maria – RS, 2006.

MARTIN, S. A.; MCCANN, M. A.; WALTMAN, W. D. Microbiological survey of Georgia poultry litter. **Journal of Applied Poultry Research**, v. 7, p. 90-98, 1998.

MARTINS, C. A. S.; NOGUEIRA, N. O.; RIBEIRO, P. H.; RIGO, M. M.; CANDIDO, A. O. A dinâmica de metais-traço no solo. **Revista Brasileira de Agrocência**, v. 17, p. 383-391, 2011.

MARTÍN-MATA, J.; LAHOZ-RAMOS, C.; BUSTAMANTE, M. A.; MARHUENDA-EGEA, F. C.; MORAL, R.; SANTOS, A.; SÁEZ, J. A.; BERNAL, M. P. Thermal and spectroscopic analysis of organic matter degradation and humification durin composting of pig slurry in

different scenarios. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 17357-17369, 2016.

MARTINEZ-BALMORI, D.; SPACCINI, R.; AGUIAR, N. O.; NOVOTNY, E. H.; OLIVARES, F. L.; CANELLAS, L.P. Molecular characteristics of humic acids isolated from vermicomposts and their relationship to bioactivity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, p. 11412-11419, 2014.

MATTOT, L. S.; RABIDEAU, A. J. ISOFIT - A program for fitting sorption isotherms to experimental data. **Environmental Modelling & Software**, v.23, p.670-676, 2008.

MCBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.32, p. 139-156, 2001.

McGRATH, S.; MAGUIRE, R. O.; TACY, B. F.; KIKE, J. H. Improving soil nutrition with poultry litter application in low input forage systems. **Agronomy Journal**, v. 102, p. 48-54, 2009.

MEHMOOD, A.; RAZA, W.; KIM, K. H.; RAZA, N.; LEE, S. S.; ZHANG, M.; LEE, J. H.; SARFRAZ, M. Spatial distribution of heavy metals in crops in a wastewater irrigated zone and health risk assessment. **Environmental Research**, v. 168, p. 382-388, 2019.

MEHTA, C. M.; PALNI, U.; FRANKE-WHITTLE, I. H.; SHARMA, A. K. Compost: its role, mechanism and impact on reducing soil-borne plant diseases. **Waste Management**, v. 34, p. 607-622, 2014.

MENG, F.; YUAN, G.; WEI, J.; BI, D.; SIK OK, Y. Humic substances as a washing agent for Cd-contaminated soils. **Chemosphere**, v. 181, p. 461-467, 2017a.

MENG, J.; WANG, L.; ZHONG, L.; LIU, X.; BROOKES, P.C.; XU, J.; CHEN, H. Contrasting effects of composting and pyrolysis on bioavailability and speciation of Cu and Zn in pig manure. **Chemosphere**, v. 180, p. 93-99, 2017b.

MENZIES, N. W.; DONN, M. J.; KOPITTKE, P. M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 121-130, 2007.

MEURER, E. J.; RHENHEIMER, D.; BISSANI, C. A. Fenômenos de sorção em solos. In: MEURER, E. J. (ed.). **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Evangraf, 2010. p. 108-148.

MIAOMIAO, H.; WENHONG, L.; XINQIANG, L.; DONGLEI, W.; GUANGMING, T. Effect of composting process on phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead in sewage sludge and swine manure. **Waste Management**, v. 29, p. 590-597, 2009.

MIKKELSEN, R. L.; GILLIAM, J. W. Animal waste management and edge of field losses, In: STEELE, K. (Ed). **Animal waste and the land-water interface**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1995. p. 57-68.

MILLER, F. C. Composting as a process based on the control of ecologically selective factors. In: METTING JR., F. B. (org.). **Soil Microbial Ecology, Applications in Agricultural and Environmental Management**. New York: CRC Press, 1992. p. 515-544.

MIRZA, N.; MAHMOOD, Q.; MAROOF, S. M.; PERVEZ, A.; SULTAN, S. Plants as Useful Vectors to Reduce Environmental Toxic Arsenic Content. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1-11, 2014.

MORAL, R.; PEREZ-MURCIA, M. D.; PEREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J.; PAREDES, C.; RUFETE, B. Salinity, organic content, micronutrients and heavy metals in pig slurries from South-eastern Spain. **Waste Management**, v. 28, n. 2, p. 367–371, 2008.

MORAL, R.; PAREDES, C.; BUSTAMANTE, M. A.; MARHUENDA-EGEA, F.; BERNAL, M. P. Utilisation of manure composts by high-value crops: Safety and environmental challenges. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5454-5460, 2009.

MORALES-GUTIERREZ, F. J.; BARBOSA, J.; BARRON, D. Metabolic study of enrofloxacin and metabolic profile modifications in broiler chicken tissues after drug administration. **Food Chemistry**, v. 172, p. 30-39, 2015.

MUDHOO, A.; RAMASAMY, D. L.; BHATNAGAR, A.; USMAN, M.; SILLANPÄÄ, M. An analysis of the versatility and effectiveness of composts for sequestering heavy metal ions, dyes and xenobiotics from soils and aqueous milieus. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 197, p. 110587, 2020.

MUDHOO, A.; GARG, V. K.; WANG, S. Removal of heavy metals by biosorption. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, p. 109-117, 2012.

MUHAMMAD, S.; ULLAH, R.; JADOON, I. A. K. Heavy metals contamination in soil and food and their evaluation for risk assessment in the Zhob and Loralai valleys, Baluchistan province, Pakistan. **Microchemical Journal**, v. 149, p. 103971, 2019.

MUKHERJEE, S.; HALDER, G. A review on the sorptive elimination of fluoride from contaminated wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1257-1270, 2018.

MUSTAFA, G.; KOMATSU, S. Toxicity of heavy metals and metal-containing nanoparticles on plants. **Biochim Biophys Acta.**, v. 1864, n. 8, p. 932-44, 2016.

NAKASAKI, K.; SASAKI, M.; SHODA, M.; KUBOTA, H. Change in microbial numbers during thermophilic composting of sewage sludge with reference to CO₂ evolution rate. **Appl. Environmental Microbiology**, v. 49, n. 1, p. 37-41, 1985.

NARDI, S.; PIZZEGHELLO, D.; MUSCOLO, A.; VIANELLO, A. Physiological effects of humic substances on higher plants. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 34, p. 1527-1536, 2002.

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

NEUMANN, D.; LICHTENBERGER, O.; GÜNTHER, D.; TSCHIRSCH, K.; NOVER, L. Heat-shock proteins induce heavy-metal tolerance in higher plants. *Planta*, v. 194, p. 360, 1994.

NGUYEN, T. A. H.; NGO, H. H.; GUO, W.S.; ZHANG, J.; LIANG, S.; YUE, Q.Y.; LI, Q.; NGUYEN, T. V. Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, v. 148, p. 574-585, 2013.

NIST - National Institute of Standards and Technology. **Standard Reference Materials - SRM 1573a - Tomato leaves. Baseline Trace Element Concentrations.** Certificate Issue Date: 19 Oct 1993.

NIST - National Institute of Standards and Technology. **Standard Reference Materials - SRM 2709 - San Joaquin Soil. Baseline Trace Element Concentrations.** Certificate Issue Date: 18 July 2003.

NIST - National Institute of Standards and Technology. **Standard Reference Materials - SRM 2782 - Industrial Sludge. Baseline Trace Element Concentrations.** Certificate Issue Date: 09 September 2011.

NOMEDA, S.; VALDAS, P.; CHEN, S. Y.; LIN, J. G. Variations of metal distribution in sewage sludge composting. *Waste Management*, v.28, n. 9, p. 1637-1644, 2008.

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

OLAETXEA, M.; DE HITTA, D.; GARCIA, C. A.; FUENTES, M.; BAIGORRI, R.; MORA, V. Hypothetical framework integrating the main mechanisms involved in the promoting action of rhizospheric humic substances on plant root and shoot-growth. *Applied Soil Ecology*, v. 123, p. 521-537, 2018.

OLIVEIRA, E. A. G.; LEAL, M. A. A.; ROCHA, M. S.; GUERRA, J. G. M.; RIBEIRO, R. L. D. **Avaliação da estabilidade de materiais orgânicos por meio de incubação e da captura conjunta das emissões de CO₂ e de NH₃.** Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2014. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento nº 97).

OLIVEIRA, M. C.; ALMEIDA, C. V.; ANDRADE, D. O.; RODRIGUES, S. M. M. Teor de Matéria Seca, pH e Amônia Volatilizada da Cama de Frango Tratada ou Não com Diferentes Aditivos. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 32, n. 4, p. 951-954, 2003.

OLIVEIRA, C. C.; LOPES, E. S.; BARBOSA, D. R.; PIMENTA, R. L.; SOBRINHO, N. M. B. A.; COELHO, S. M. O.; SOUZA, M. M. S.; COELHO, I. S. Occurrence of the colistin resistance mcr-1 gene in soils from intensive vegetable production and native vegetation. *European Journal of Soil Science*, v. 70, p. 876-881, 2019.

ONWOSI, C. O.; IGBOKWE, V. C.; ODIMBA, J. N.; EKE, I. E.; NWANKWOALA, M. O.; IROH, I. N.; EZEUGU, L. I. Composting technology in waste stabilization: on the methods, challenges and future prospects. *Journal of Environmental Management*, v. 190, p. 140-157, 2017.

ORTOLANI, E. L.; BRITO, L. A. B. Enfermidades Causadas pelo uso Inadequado de "Cama de frango" na Alimentação de Ruminantes. **Revista do Conselho Federal de Medicina Veterinária, Suplemento Técnico**, n. 22, 2001.

ORRICO, A. C. A.; CENTURION, S. R.; FARIAS, R. M.; ORRICO JUNIOR, M. A. P.; GARCIA, R. G. Effect of different substrates on composting of poultry litter. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 41, n. 7, p. 1764-1768, 2012.

OVIDO-RONDÓN, E. O.; Tecnologias para mitigar o impacto ambiental da produção de frangos de corte. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.37, p.239-252, 2008.

OYEWUMI, O.; SCHREIBER, M. E. Using column experiments to examine transport of as and other trace elements released from poultry litter: implications for trace element mobility in agricultural watersheds. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 223-233, 2017.

PAIVA, E. C. R.; MATOS, A. T.; AZEVEDO, M. A.; BARROS, R. T. P.; COSTA, T. D. R. Avaliação da compostagem de carcaças de frango pelos métodos da composteira e de leiras estáticas aeradas. **Engenharia Agrícola**, v. 32, n. 5, p. 961-970, 2012.

PARENTE, C. E. T. **Exposição humana e contaminação ambiental por piretróides, antibióticos e metais pesados derivados da avicultura, RJ, Brasil**. 2019. 128 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas – (Biofísica), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

PARENTE, C. E. T.; LINO, A. S.; ARRUDA JUNIOR, E. R.; ZONTA, E.; DORNELES, P.R.; TORRES, J.P.M.; MEIRE, R.O.; MALM, O. Multi-temporal accumulation and risk assessment of available heavy metals in poultry litter fertilized soils from Rio de Janeiro upland region. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, p. 28, 2019a.

PARENTE, C. E. T.; AZEREDO, A.; VOLLÚ, R. E.; ZONTA, E.; AZEVEDO-SILVA, C. E.; BRITO, E. M. S.; SELDIN, L.; TORRES, J. P. M.; MEIRE, R. O.; MALM, O. Fluoroquinolones in agricultural soils: Multi-temporal variation and risks in Rio de Janeiro upland region. **Chemosphere**, v. 219, p. 409-417, 2019b.

PARENTE, C. E. T.; BRUSDZENSKI, G. S.; ZONTA, E.; LINO, A. S.; AZEVEDO-SILVA, C. E.; DORNELES, P. R.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M.; MEIRE, R. O.; MALM, O. Fluoroquinolones and trace elements in poultry litter: estimation of environmental load based on nitrogen requirement for crops. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 55, p. 1087-1098, 2020.

PARK, J. H.; CHOPPALA, G.; BOLAN, N.; CHUNG, J.; CHUASAVATHI, T. Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. **Plant Soil**, v. 348, n. 1-2, p. 439–451, 2011.

PAULINO, C. A. Antissépticos e desinfetantes. In: SPINOSA, H.; GORNIK, S.; BERNARDI, M. **Farmacologia aplicada a medicina veterinária**. 4ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006. p. 441-447.

PHAENARK, C.; POKETHITIYOOK, P.; KRUATRACHUE, M.; NGERNSANSARUAY, C. Cd and Zn accumulation in plants from the Padaeng zinc mine area. **International Journal of Phytoremediation**, v. 11, p. 479-495, 2009.

PEER, W. A.; BAXTER, I. R.; RICHARDS, E. L.; FREEMAN, J. L.; MURPHY, A. S. Phytoremediation and hyperaccumulator plants. In: TAMAS, M. J.; MARTINOIA, E. (eds.). **Molecular biology of metal homeostasis and de toxification**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. p. 299-340.

PEIXOTO, R. T. dos G. **Compostagem**: opção para o manejo orgânico do solo. Londrina: IAPAR, 1988. 48p. (IAPAR. Circular, 57).

PEREIRA NETO, J. T. Tratamento, reciclagem e impacto ambiental de dejetos agrícolas. In: Conferência sobre Agricultura e Meio Ambiente. Viçosa: **Anais...** UFV-NEPEMA, 1994. p. 61-74.

PEREIRA NETO, J. T. **Manual de Compostagem**. Belo Horizonte: UNICEF, 1996. p. 56.

PICCOLO, A. **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1996.

PICCOLO, A. The supramolecular structures of humic substances. **Soil Science**, v. 166, p.810-832, 2001.

PICCOLO, A. The Supramolecular Structure of Humic Substances: A Novel Understanding of Humus Chemistry and Implications in Soil Science. **Advances in Agronomy**, v. 75, p. 57-134, 2002.

PICCOLO, A.; CONTE, P.; TRIVELLONE, E.; VAN LAGEN, B.;BUURMAN, P. Reduced heterogeneity of a lignite humic acid by preparative HPSEC following interaction with an organic acid. Characterization of size-separates by PYRGC-MS and ¹H-NMR spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 76-84, 2002.

PLAZA CAZÓN, J.; VIERA, M.; DONATI, E.; GUIBAL, E. Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 423-434, 2013.

POTTER, P.; RAMANKUTTY, N.; BENNETT, E. M.; DONNER, S. D. Characterizing the spatial patterns of global fertilizer application and manure production. **Earth Interact**, v. 14, p. 1-22, 2010.

PRASAD, M. N. V.; STRZAŁKA, K. **Impact of heavy metals on photosynthesis**. **Heavy Metal Stress in Plants**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; DA 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, p. 1-13, 2011.

PROVENZANO, M. R.; MALERBA, A. D.; PEZZOLLA, D.; GIGLIOTTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. **Waste Management**, v. 34, p. 653–660, 2014.

QIAO, Y.; CROWLEY, D.; WANG, K.; ZHANG, H.; LI, H. Effects of biochar and Arbuscular mycorrhizae on bioavailability of potentially toxic elements in an aged contaminated soil. **Environmental Pollution**, v. 206, p. 636–643, 2016.

RAHMAN, M. S.; HOSSAIN, M. B.; BABU, S. M. O. F., RAHMAN, M.; AHMEDA, A. S. S.; JOLLYA, Y. N.; CHOUDHURYA, T. R.; BEGUMA, B. A.; KABIRA, J.; AKTERA, S. Source of metal contamination in sediment, their ecological risk, and phytoremediation ability of the studied mangrove plants in ship breaking area, Bangladesh. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, p. 137-146, 2019.

RASCIO, N.; NAVARI-IZZO, F. Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant Science**, v. 180, n. 2, p.169-81, 2011.

RICE, J. Humim. **Soil Science**, v. 166, p. 848-857, 2001.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. São Paulo: Editora Unesp, 2003.

RODRIGUES, A. C. D.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; SANTOS, F. S.; SANTOS, A. M.; PEREIRA, A. C. C.; LIMA, E. S. A. Biosorption of Toxic Metals by Water Lettuce (*Pistia stratiotes*) Biomass. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 228, p. 156, 2017.

RODRIGUES, A. C. D. **Avaliação do potencial da alface-d'água (*Pistia stratiotes*) na descontaminação de soluções contaminadas por metais pesados**. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solos). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016. 156p.

RODRIGUES, A. C. D.; SANTOS, A. M.; SANTOS, F. S.; PEREIRA, A. C. C.; SOBRINHO, N. M. B. A. Mecanismos de Respostas das Plantas à Poluição por Metais Pesados: Possibilidade de Uso de Macrófitas para Remediação de Ambientes Aquáticos Contaminados. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 1, p. 262-276, 2016.

ROSA, A. H.; SIMÕES, M. L.; OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, v.127, p. 1-10, 2005.

ROZMAN, U.; KALČÍKOVÁ, G.; MAROLT, G.; SKALAR, T.; GOTVAJN, A. Ž. Potential of waste fungal biomass for lead and cadmium removal: Characterization, biosorption kinetic and isotherm studies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100742, 2020.

RUŽIČIĆ, S. Sorption of metal ions on soils, batch experiments. *Encyclopedia Water*, 2019.

SÁ, J. M.; JANTALIA, C. P.; TEIXEIRA, P. C.; POLIDORO, J. C.; BENITES, V. M.; ARAÚJO. A. P. Agronomic and P recovery efficiency of organomineral phosphate fertilizer

from poultry litter in sandy and clayey soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 52, n. 9, p. 786-793, 2017.

SAGER, M. Trace and nutrient elements in manure, dung and compost samples in Austria. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, p. 1383-1390, 2007.

SAHA, G. C.; HOQUE, M. I. U.; MIAH, M. A. M.; HOLZE, R.; CHOWDHURY, D. A.; KHANDAKER, S.; CHOWDHURY, S. Biosorptive removal of lead from aqueous solutions onto Taro (*Colocasia esculenta* (L.) Schott) as a low cost bioadsorbent: Characterization, equilibria, kinetics and biosorption-mechanism studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2151-2162, 2017.

SAID-PULLICINO, D.; KAISER, K.; GUGGENBERGER, G.; GIGLIOTTI, G. Changes in the chemical composition of water-extractable organic matter during composting: distribution between stable and labile organic matter pools. **Chemosphere**, v. 66, p. 2166–2176, 2007.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; CEGARRA, J.; BERNAL, M. P. Relationships between water-soluble carbohydrate and phenol fractions and the humification indices of different organic wastes during composting. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 193–201, 1999.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; PAREDES, C.; BERNAL, M. P. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of composting mixtures. **Bioresource Technology**, v. 78, p. 301-308, 2001.

SANTOS, C. A.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GONÇALVES, R. G. M.; COSTA, T. G. A.; CARMOS, M. G. F. Toxic Metals in Broccoli by Combined Use of Acidity Correctives and Poultry Litter Under Mountain Tropical Conditions. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 80, p. 507-518, 2021.

SANTOS, A. M.; SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; PEREIRA, A. C. C. Mecanismos de tolerância de plantas a metais pesados. In: FERNANDES, M. S., SOUZA, S. R.; SANTOS, L. A. (eds.). **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 2018. p. 649-670.

SANTOS, H. C. **Cinética de sorção e disponibilidade de fósforo em função do tempo de contato do fósforo com o solo**. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Federal da Paraíba, Areia, PB, 2010. 56p.

SANTOS, F.S. **Remediação da Contaminação com Metais Pesados Provenientes da Disposição de Resíduos Perigosos da Produção de Zinco**. 2005. 85 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Agronomia Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.

SANTOS, T. M. B.; LUCAS JR, J. Utilização de resíduos da avicultura de corte para a produção de energia. In: ZOOTEC, 2003; **Anais... CONGRESSO NACIONAL DE ZOOTECNIA**, Uberaba, 2003. p. 131-141.

SCHNEIDER, I. A. “**Biossorção de Metais Pesados com a Biomassa de Macrófitos Aquáticos**”. 1995.

SCHNITZER, M. Humic Substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (orgs.). **Soil Organic Matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. p. 1-64.

SCHNITZER, M. Soil organic matter – The next 75 years. **Soil Science**, v. 151, p. 41-58, 1991.

SCHNITZER, M.; HANSEN, E. H. Organi-metallic interactions in soils: 8. An evaluation of methods for the determination of stability constants of metal-fulvic acid complexes. **Soil Science**, v. 109, p. 333-340, 1970.

SENESI, N.; LOFFREDO, E. Soil humic substances. In: STEINBÜCHEL, A. (org.). **Biopolymers**. Hoboken: Wiley, 2005.

SHAH, G. M.; UMM-E-AIMAN; IMRAN, M.; BAKHAT, H. F.; HAMMAD, H. M.; AHMAD, I.; RABBANI, F.; KHAN, Z. U. H. Kinetics and equilibrium study of lead bio-sorption from contaminated water by compost and biogas residues. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 3839-3850, 2019.

SHAH, S. B.; HUTCHISON, K. J.; HESTERBERG, D. L.; GRABOW, G. L.; HUFFMAN, R. L.; HARDY, D. H.; PARSONS, J. T. Leaching of nutrients and trace elements from stockpiled Turkey litter into soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 38, p. 1-13, 2006a.

SHAH, S.; WESTERMAN, P.; PARSONS, J. **Poultry Litter Amendments**. North Carolina: North Carolina Cooperative Extension Service, 2006b.

SHARMA, V.; CANDITELLI, M.; FORTUNA, F.; CORNACCHIA, G. Processing of urban and agro-industrial residues by aerobic composting. **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. 453-478, 1997.

SHOBAA, V. N.; CHUDNENKO, K. V. Ion Exchange Properties of Humus Acids. **Eurasian Soil Science**, v. 47, n. 8, p. 761-771, 2014.

SILVA, M. E. F.; DE LEMOS, L. T.; NUNES, O. C.; CUNHA-QUEDA, A. C. Influence of the composition of the initial mixtures on the chemical composition, physicochemical properties and humic-like substances content of composts. **Waste Management**, v. 34, p. 21-27, 2014.

SILVA, F. C. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S. Matéria Orgânica do Solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (orgs.). **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007. p. 275-374.

SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F. Copper adsorption in tropical oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 46, n. 4, p. 529-536, 2003.

SIMPSON, A. J.; KINGERY, W. L.; HATCHER, P. G. The identification of plant derived structures in humic materials using three-dimensional NMR spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 337-342, 2003.

SIMS, J. T.; WOLF, D. C. Poultry waste management: Agricultural and environmental issues. **Advances in Agronomy**, v. 52, p. 1-82, 1994.

SINGER, R. S.; WILLIAMS-NGUYEN, J. Human health impacts of antibiotic use in agriculture: a push for improved causal inference. **Current Opinion in Microbiology**, v. 19, p. 1-8, 2014.

SINGH, J.; KALAMDHAD, A. S. Concentration and speciation of heavy metals during water hyacinth composting. **Bioresource Technology**, v. 124, p. 169-179, 2012.

SINGH, B.; SINGH, B. P.; COWIE, A. L. Characterization and evaluation of biochars for their applications as a soil amendment. **Australian Journal of Soil Research**, v. 48, p. 516-525, 2010.

SOARES, M. R. **Coefficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do estado de São Paulo**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

SONG, G.; NOVOTNY, E. H.; SIMPSON, A. J.; CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B. Sequential exhaustive extraction of a Mollisol soil, and characterizations of humic components, including humin, by solid and solution state NMR. **European Journal of Soil Science**, v. 59, p. 505-516, 2008.

SONG, G.; HAYES, M. H. B.; NOVOTNY, E. H.; SIMPSON, A. J. Isolation and fractionation of soil humin using alkaline urea and dimethylsulphoxide plus sulphuric acid. **Naturwissenschaften**, v. 98, p. 7-13, 2011.

SOM, M. -P.; LEMÉE, L.; AMBLÉS, A. Stability and maturity of a green waste and biowaste compost assessed on the basis of a molecular study using spectroscopy, thermal analysis, thermodesorption and thermochemolysis. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 4404-4416, 2009.

SOUSA, F. F.; CARMO, M. G. F.; LIMA, E. S. A.; SOUZA, C. C. B.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Lead and Cadmium Transfer Factors and the Contamination of Tomato Fruits (*Solanum lycopersicum*) in a Tropical Mountain Agroecosystem. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 105, p. 325-331, 2020.

SOUZA, C. C. B.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; LIMA, E. S. A.; LIMA, J. O.; CARMO, M. G. F.; GARCÍA, A. C. Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals-nutrients solubility during composting. **Journal of Environmental Management**, v. 247, p. 291-298, 2019.

SOUZA, C. C. B.; BREDÁ, F. A. F.; LIMA, E. S. A.; GARCÍA, A. C.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. **Substâncias húmicas no processo de compostagem: Gênese, caracterização e aplicação**. Seropédica: Edur, 2021. No prelo.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular Characterization of Compost at Increasing Stages of Maturity. 2. Thermochemolysis-GC-MS and ¹³C-CPMAS-NMR. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 2303-2311, 2007.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Spectroscopic Characterization of Compost at Different Maturity Stages. **Clean**, v. 36, n. 2, p. 152-157, 2008.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 41, p. 1164–1172, 2009.

SPARKS, D. L. **Fundamentals of Soil Chemistry**. Encyclopedia Water, 2019.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2008.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989.

SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, A. C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. **Soil Sci. Soc Am. J.**, v. 46, p. 260-264, 1982.

STAUNTON, S. Usefulness and limitations of the distribution coefficient, K_d , in understanding and predicting the fate of trace metals in soil. In Symposium of environmental biogeochemistry. **Annals...** Wroclaw: Polish Society of Humic Substances (PTSH), 2001.

STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: AIKEN, G. R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MacCATHY, P. (eds.). **Humic substances in soil, sediment, and water. Geochemistry, isolation and characterization**. New York: Wiley, Interscience, 1985.

STEPHENSON, A. H.; MCCASKEY, T. A.; RUFFIN, B. G. A. Survey of broiler litter composition and potential value as a nutrient resource. **Biological Wastes**, v. 34, p. 1-9, 1990.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**, second ed. J. New York: Wiley, 1994.

STEVENSON, F. J. Nature of divalent transition metal complexes of humic acids as revealed by a modified potentiometric titration method. **Soil Science**, v. 123, p. 10-17, 1977.

STEVENSON, F. J. Stability Constants of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} Complexes with Humic Acids. **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, p. 665-672, 1976.

STEVENSON, F. J.; GOH, K. M. Infrared spectra of humic acids and related substances. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 35, p. 471-483, 1971.

STRASSER, R. J.; TSIMILLI-MICHAEL, M.; SRIVASTAVA, A. Analysis of the chlorophyll a fluorescence transient. In: PAPAGEORGIOU, G.C.; GOVINDJEE (eds.). **Advances in photosynthesis and respiration**, Vol. 19. Berlin: Springer, 2004. p. 321-362.

STRASSER, B. J.; STRASSER, R. J. Measuring fast fluorescence transients to address environmental question: The JIP test. In: MATHIS, P. (ed.). **Photosynthesis: From Light to Biosphere**. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, vol. V, 1995. p. 977-980.

STRAUS, E. L.; MENEZES L. V. T. Minimização de Resíduos, Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 17, Natal, 1993, **Anais...** Rio de Janeiro, ABES. 1993, v.2: p.212 - 225, 1993.

SU, D.; WONG, J. W. C. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. **Environment International**, v. 29, n. 7, p. 895-900, 2004.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6017–6027, 2008.

SUDHARSAN VARMA, V.; KALAMDHAD, A. S. Evolution of chemical and biological characterization during thermophilic composting of vegetable waste using rotary drum composter. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 2015-2024, 2014.

SUÑE, N.; SÁNCHEZ, G.; CAFFARATTI, S.; MAINE, M. A. Cadmium and chromium removal kinetics from solution by two aquatic macrophytes. **Environmental Pollution**, v. 145, p. 467-473, 2007.

SWIFT, R. **Organic matter characterization**. Madison: Soils Science Society of America, 1996. p. 1011-1069.

SYEDA, H. I.; SULTAN, I.; RAZAVI, K. S.; YAP, P-S. Biosorption of heavy metals from aqueous solution by various chemically modified agricultural wastes: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, p. 102446, 2022.

SZCZYGLÓWSKA, M.; PIEKARSKA, A.; KONIECZKA, P.; NAMEISNIK, J. Use of Brassica plants in the phytoremediation and biofumigation processes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, p. 7760-7771, 2011.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; ÁLVARES, L.; LÚCIA, M.; PINTO, C. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 43, p. 101-105, 2011.

TAM, N. F. Y.; WONG, Y. S. Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. **Environmental Pollution**, v. 94, p. 283-91, 1996.

TAN, K. H.; **Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies**. New York: CRC Press, 2014.

TANDY, S.; BARBOSA, V.; TYE, A.; PRESTON, S.; PATON, G.; ZHANG, H.; MCGRATH, S. Comparison of different microbial bioassays to assess metal-contaminated soils. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, p. 530-536, 2005.

TANG, J.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; REN, L.; ZHOU, Y.; ZHENG, Y.; LOU, L.; YANG, Y.; HUANG, H.; CHEN, A. Physicochemical features, metal availability and enzyme activity in heavy metal-polluted soil remediated by biochar and compost. **Science of the Total Environment**, v. 701, p. 134751, 2020.

TMECC. Organic and biological properties - 05.08 respirometry. In: THOMPSON, W. H., LEEGE, P. B.; MILLNER, P. D.; WILSON, M. E. (eds.). **Test Methods for the Examination of Composting and Compost United States Department of Agriculture, and Composting Council Research and Education Foundation**, Holbrook, NY, 2002. p. 05.08-1-05.07-24.

TORRENTS, A.; JAYASUNDERA, S.; SCHMIDT, W. J. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v. 45, p. 3320-3325, 1997.

TSIMILLI-MICHAEL, M.; STRASSER, R. J. In vivo assessment of plants vitality: applications in detecting and evaluating the impact of Mycorrhization on host plants. In: VARMA, A. (ed). **Mycorrhiza: state of the art, genetics and molecular biology, eco-function, biotechnology, eco-physiology, structure and systematics**, 3rd edn. Dordrecht: Springer, 2008. p. 679-703.

TUNALI AKAR, S.; ARSLAN, D.; ALP, T. Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate anchored *Symphoricarpus albus* biomass for lead (II) removal: Batch and column biosorption study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227-228, p. 107-117, 2012.

TURIEL, E.; PEREZ-CONDEA, C.; MARTIN-ESTEBAN, A. Assessment of the cross-reactivity and binding sites characterisation of a propazin imprinted polymer using the Langmuir-Freundlich isotherm. **The Analyst**, v. 128, p.137-141, 2003.

URE, A. M.; QUEVAUVILLER, P.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission of the European Communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, p. 135-151, 1993.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051A - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. Wasington, DC, 2007a. 30p.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Risk Information System (IRIS)**. Wasington, DC, 2007b.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B - Acid digestion of sediments, sludges, and soils**. Wasington, DC, 1996. 12p.

USMAN, A. R. A.; MOHAMED, H. M. Effect of microbial inoculation and EDTA on the uptake and translocation of heavy metal by corn and sunflower. **Chemosphere**, v. 76, p. 893-899, 2009.

VALENTE, B. S.; XAVIER, E. G.; MORSELLI, T.; JAHNKE, D. S. Fatores que afetam o desenvolvimento da compostagem de resíduos orgânicos. **Archivos de Zootecnia**, v. 58, n. 1, p. 59-85, 2009.

VAN DOORSLAER, X.V.; DEWULF, J.; LANGENHOVE, H.V.; DEMEESTERE, K. Fluoroquinolone antibiotics: an emerging class of environmental micropollutants. **Science of the Total Environment**, v. 500-501, p. 250-269. 2014.

VAN KREVELEN, D. W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. **Fuel**, v. 29, p. 269-284, 1961.

VASQUES ANDRESSA REGINA. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. p. 153, 2008.

VEEKEN, A.; NIEROP, K.; WILDE, V.D.; HAMELERS, B. Characterisation of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. **Bioresource Technology**, v. 72, p. 33-41, 2000.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, p. 4017-4029, 2007.

VOLLÚ, R. E.; COTTA, S. R.; JURELEVICIUS, D.; LEITE, D. C. A.; PARENTE, C. E. T.; MALM, O.; MARTINS, D. C.; RESENDE, A. V.; MARRIEL, I. E.; SELDIN, L. Response of the Bacterial Communities Associated With Maize Rhizosphere to Poultry Litter as an Organomineral Fertilizer. **Frontiers in Environmental Science**, v. 6, p. 118. 2018.

WAKSMAN, S. A. Contribution to our knowledge of the chemical nature and origin of humus: I. on the synthesis of the "Humus Nucleus". **Soil Science**, v. 34, p. 43-70, 1932.

WANDER, M. M.; TRAINA, S. J. Organic fractions from organically and conventionally managed soils: II Characterization. **Soil Science Society of America Journal**, v. 60, p.1087-1094, 1996.

WANG, K.; HE, C.; YOU, S.; LIU, W.; WANG, W.; ZHANG, R.; QI, H.; REN, N. Transformation of organic matters in animal wastes during composting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 745-753, 2015a.

WANG, X.; CUI, H.; SHI, J.; ZHAO, X.; ZHAO, Y.; WEI, Z. Relationship between bacterial diversity and environmental parameters during composting of different raw materials. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 395-402, 2015b.

WANG, C.; TU, Q.; DONG, D.; STRONG, P. J.; WANG, H.; SUN, B.; WU, W. Spectroscopic evidence for biochar amendment promoting humic acid synthesis and intensifying humification during composting. *J. Hazard. Mater.* **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 409-416, 2014.

WANG, H.; DONG, Y.; YANG, Y.; TOOR, G. S.; ZHANG, X. Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 2435-2442, 2013a.

WANG, L. M.; ZHANG, Y. M.; LIAN, J. J.; CHAO, J. Y.; GAO, Y. X.; FEI, Y.; ZHANG, L. L. Impact of fly ash and phosphatic rock on metal stabilization and bioavailability during sewage sludge vermicomposting. **Bioresource Technology**, v. 136, n. 5, p. 281-287, 2013b.

WEI, Z.; XI, B.; ZHAO, Y.; WANG, S.; LIU, H.; JIANG, Y. Effect of inoculating microbes in municipal solid waste composting on characteristics of humic acid. **Chemosphere**, v. 68, p. 368-374, 2007.

WEI, Y.; YUE, Z.; QIAN, L.; CAO, Z.; WEI, Z. Organophosphorus-degrading bacterial community during composting from different sources and their roles in phosphorus transformation. **Bioresource Technology**, v. 264, p. 277-284, 2018.

WEI, L.; LI, J.; XUE, M.; WANG, S.; LI, Q.; QIN, K.; JIANG, J.; DING, J.; ZHAO, Q. Adsorption behaviors of Cu_2^+ , Zn_2^+ and Cd_2^+ onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 291, p. 121868, 2019.

WHITESIDE, L.L. **Poultry litter land application rate study for Nacagdoches county, Texas**. 1996. 156 f. Tese (Doutorado) - Stephen F. Austin State University, Nacagdoches, 1996.

WICHUK, K. M.; McCARTNEY, D. Compost stability and maturity evaluation - a literature review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.8, n.5, p. 601-620, 2013.

WINARSO, S.; PANDUTAMA, M. H.; PURWANTO, L. D. Effectivity of humic substance extracted from palm oil compost as liquid fertilizer and heavy metal bioremediation. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 9, p. 146-157, 2016.

WOOD, B. H.; WOOD, C. W.; YOO, K. H.; YOON, K. S.; DELANEY, D. P. Nutrient accumulation and nitrate leaching under broiler litter amended corn fields. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27, p. 2875-2894, 1996.

WU, J.; ZHAO, Y.; ZHAO, W.; YANG, T.; ZHANG, X.; XIE, X.; CUI, H.; WEI, Z. Effect of precursors combined with bacteria communities on the formation of humic substances during different materials composting. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 191-199, 2017a.

WU, S.; SHEN, Z.; YANG, C.; ZHOU, Y.; LI, X.; ZENG, G.; AI, S.; HE, H. Effects of C/N ratio and bulking agent on speciation of Zn and Cu and enzymatic activity during pig manure composting. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 119, p. 429-436, 2017b.

WU, J.; ZHAO, Y.; QI, H.; ZHAO, X.; YANG, T.; DU, Y.; ZHANG, H. Identifying the key factors that affect the formation of humic substance during different materials composting. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1193-1196, 2017c.

XI, B. D.; ZHAO, X. Y.; HE, X. S.; HUANG, C. H.; TAN, W. B.; GAO, R. T.; ZHANG, H.; LI, D. Successions and diversity of humic-reducing microorganisms and their association with physical-chemical parameters during composting[J]. **Bioresource Technology**, v. 219, p. 204-211, 2016.

XIONG, X.; LI, Y. X.; YANG, M.; ZHANG, F. S.; LI, W. Increase in complexation ability of humic acids with the addition of ligneous bulking agents during sewage sludge composting. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 9650-9653, 2010.

XU, L.; LU, A. X.; WANG, J. H.; MA, Z. H.; PAN, L. G.; FENG, X. Y.; LUAN, Y. X. Accumulation status, sources and phytoavailability of metals in greenhouse vegetable production systems in Beijing, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 214-220, 2015.

YANG, F.; LI, G. X.; YANG, Q. Y.; LUO, W. H. Effect of bulking agents on maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. **Chemosphere**, v. 93, p. 1393–1399, 2013.

YANG, L.; HUANG, B.; HU, W.; CHEN, Y.; MAO, M. C.; YAO, L. P. The impact of greenhouse vegetable farming duration and soil types on phytoavailability of heavy metals and their health risk in eastern China. **Chemosphere**, v. 103, p. 121-130, 2014.

YANG, X.; LI, Q.; TANG, Z.; ZHANG, W.; YU, G.; SHEN, Q.; ZHAO, F. Heavy metal concentrations and arsenic speciation in animal manure compost in China. **Wast Management**, v. 64, p. 333-339, 2017.

YANG, G.; ZHU, G.; LI, H.; HAN, X.; LI, J.; MA, Y. Accumulation and bioavailability of heavy metals in a soil-wheat/maize system with long-term sewage sludge amendments. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 17, n. 8, p. 1861-1870, 2018.

YEH, T. Y.; LIN, C. L.; CHEN, C. W.; PAN, C. T. Heavy metal biosorption properties of four harvested macrophytes. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 15, p. 108-113, 2011.

YOON, J.; CAO, X.; ZHOU, Q.; MA, L. Q. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. **Science of the Total Environment**, v. 368, p. 456-464, 2006.

YUSUF, M. A.; KUMAR, D.; RAJWANSHI, R.; STRASSER, R.J.; TSIMILLIMICHAEL, M.; GOVINDJEE; SARIN, N. B. Overexpression of γ -tocopherol methyl transferase gene in transgenic Brassica juncea plants alleviates abiotic stress: Physiological and chlorophyll a fluorescence measurements. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1797, p. 1428-1438, 2010.

ZACCHEO, P.; CABASSI, G.; RICCA, G.; CRIPPA, L. Decomposition of organic residues in soil: experimental technique and spectroscopic approach. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 327-345, 2002.

ZANG, X.; VAN HEEMST, J. D. H.; DRIA, K. J.; HATCHER, P. G. Encapsulation of protein in humic acid from Histosols as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 679-695, 2000.

ZANIN, L.; TOMASI, N.; CESCO, S.; VARANINI, Z.; PINTON, R. Humic Substances Contribute to Plant Iron Nutrition Acting as Chelators and Biostimulants. **Frontiers in Plant Science**, v. 10, p. 1-10, 2019.

ZAPATA, R. D. El compostaje y los índices para evaluar su estabilidad. In: MARÍN, M.; ARCILA, P. J. (orgs.). **Materia Orgánica, Biología del Suelo y Productividad Agrícola**. Armenia: Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo, 2009. p. 33-42.

ZHANG, H. Animal Manure Can Raise Soil pH. **Production technology, Department of Plant and Soil Sciences**, v. 10, n. 7, 1998.

ZHANG, Y.; YUE, D.; MA, H. Darkening mechanism and kinetics of humification process in catechol-Maillard system. **Chemosphere**, v. 130, p. 40-45, 2015.

ZHANG, L.; SUN, X. Addition of fish pond sediment and rock phosphate enhances the composting of green waste. *Bioresource Technology*, v. 233, p. 116-126, 2017.

ZHANG, Z.; ZHAO, Y.; YANG, T.; WEI, Z.; LI, Y.; WEI, Y.; CHEN, X.; WANG, L. Effects of exogenous protein-like precursors on humification process during lignocellulose-like biomass composting: Amino acids as the key linker to promote humification process. *Bioresource Technology*, v. 291, p. 121882, 2019.

ZHAO, S. L.; SHANG, X. J.; DUO, L. Accumulation and spatial distribution of Cd, Cr, and Pb in mulberry from municipal solid waste compost following application of EDTA and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 2, p. 967-975, 2013.

ZHELJAZKOV, V. D.; WARMAN, P. R. Phytoavailability and fractionation of copper, manganese, and zinc in soil following application of two composts to four crops. *Environmental Pollution*, v. 131, p. 187-195, 2004.

ZHOU, Y.; SELVAM, A.; WONG, J. W. C. Evaluation of humic substances during co-composting of food waste, sawdust and Chinese medicinal herbal residues. *Bioresource Technology*, v. 168, p. 229-234, 2014.

ZIECHMANN, W. **Humic substances**. Mannheim: George August Universität Göttingen, Bibliographischer Institut, Wissenschaftsverlag, 1994.

ZUCCONI, F.; DE BERTOLDI, M. Compost specifications for the production and characterization of compost from municipal solid waste. In: DE BERTOLDI, M.; FERRANTI, M. P.; L'HERMITE, P.; ZUCCONI, F. (orgs.). **Compost: Production, Quality and Use**. Barking: Elsevier, 1987. p. 30-50.

11. ANEXOS

11.1 Anexo A - Descrição do processo de compostagem

A cama de frango foi compostada durante 120 dias em delineamento experimental inteiramente casualizado. A compostagem foi realizada na área experimental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, utilizando o resíduo de cama de frango oriunda do polo avícola da cidade de São José do Vale do Rio Preto-RJ, em composteiras de 98 litros ilustrada na Figura 41. O líquido produzido durante o processo de compostagem foi coletado a partir de um coletor presente na estrutura da composteira que possibilitou o escoamento e armazenamento do líquido durante o tempo de compostagem, ilustrado na Figura 41.

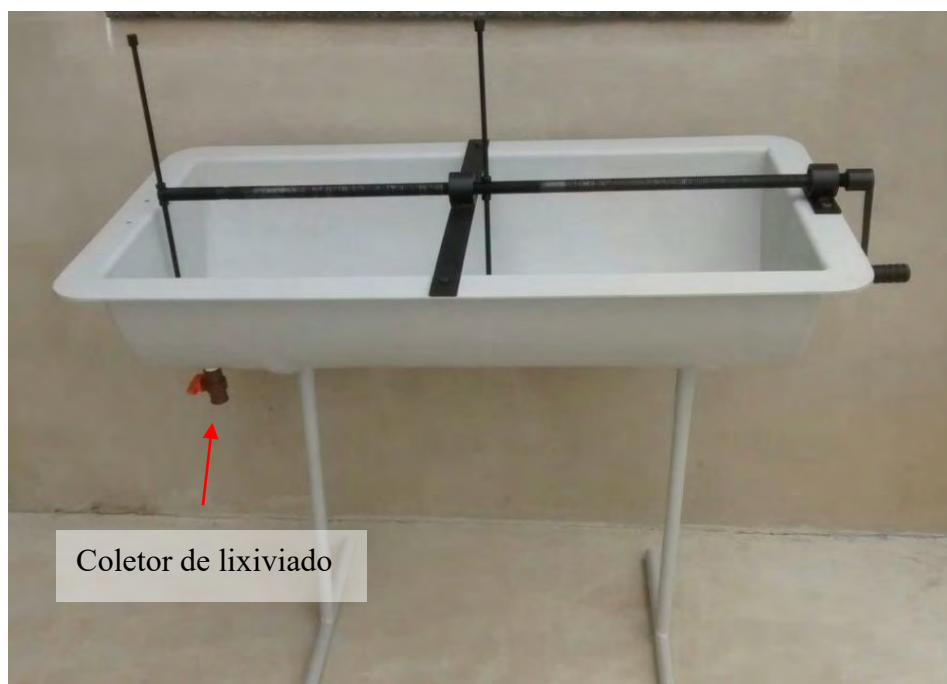


Figura 41. Composteira utilizada para compostagem da cama de frango.

A homogeneização do composto foi feita através do revolvimento manual de acordo com a temperatura da mesma. A temperatura foi continuamente monitorada utilizando termômetro de bulbo de mercúrio. A umidade do composto, calculado de acordo com a equação 1 (SILVA, 2009), foi mantida em torno de 50%.

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{\text{peso úmido} - \text{peso seco}}{\text{peso úmido}} \times 100 \quad (1)$$

Além disso, as avaliações dos parâmetros temperatura, pH, condutividade elétrica (CE), densidade e emissões de CO₂ e NH₃ do composto foram realizadas com a finalidade de monitorar a qualidade do processo de compostagem ao longo dos 120 dias (LAZCANO et al., 2008; BERNAL et al., 2009; SOM et al., 2009; LEAL, 2020). O pH e a CE foram avaliados em solução de água destilada (5:1 v/v), de acordo com o método descrito por BRASIL (2007). A densidade foi determinada mediante coleta de amostras do composto em recipiente de 500 ml e aplicação das seguintes fórmulas:

$$D.\text{úmida (kg/m}^3) = [\text{Massa úmida (g)/Volume (mL)}] \times 1000 \quad (2)$$

$$D.seca (kg/m^3) = D. úmida (kg/m^3) \times [100 - Umidade Atual (\%)/ 100] \quad (3)$$

As emissões de CO₂ e de NH₃ foram quantificadas conforme metodologia descrita por Leal (2020).

O valor da temperatura da cama de frango durante a compostagem atingiu o máximo de 55°C três dias após o início da compostagem, conforme observado na Figura 42. Logo, já na primeira semana o composto atingiu a faixa de temperatura termofílica (40 a 70°C), permanecendo nessa faixa até 30 dias após o início da compostagem. Com o decorrer dos dias, os valores de temperatura foram diminuindo e, após 65 dias de compostagem o material, apresentou temperaturas muito próximas da temperatura ambiente, indicando estabilidade do composto e início da fase de maturação ou cura.

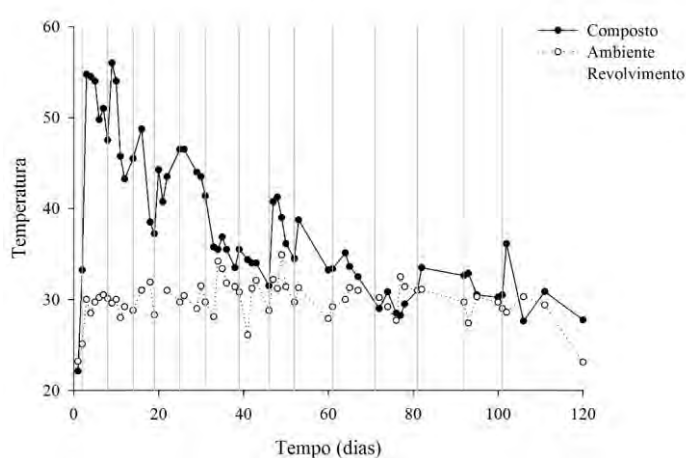


Figura 42. Temperaturas do ambiente e da leira observadas durante a compostagem da cama de frango. Fonte: SigmaPlot.

Durante todo o processo de compostagem foram observados valores elevados de pH, apresentando um aumento progressivo com o tempo (Figura 43). A cama de frango já iniciou o processo de compostagem com pH acima de 8,5, tendo finalizado com pH superior à 10. Segundo Leal et al. (2011), o pH mais elevado em compostos orgânicos ricos em N geralmente está relacionado a transformação do N da forma proteica para amoniacal. Além disso, uma prática muito comum na avicultura é a utilização da mesma cama para vários ciclos de aves (prática empregada nas granjas de São José do Vale do Rio Preto), o que faz com que sejam usados agentes alcalinos desinfetantes como forma de tratamento da cama (KUANA, 2009). Dentre esses agentes alcalinos usados estão óxido de cálcio, hidróxido de cálcio e até hidróxido de sódio (soda cáustica), tornando o pH da cama de frango extremamente alcalino (PAULINO, 2006).

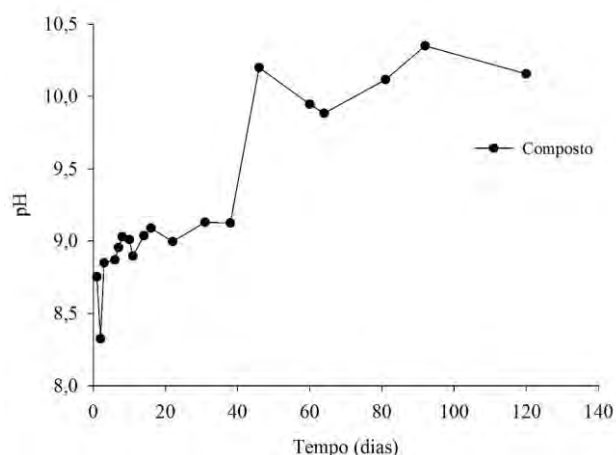


Figura 43. pH do composto observados durante a compostagem da cama de frango. Fonte: SigmaPlot.

Com relação à condutividade elétrica (Figura 44), foi observado uma redução nos cinco primeiros dias, seguido de um progressivo aumento com o tempo, até o final da compostagem. Os valores de CE indicam a quantidade de sais presentes na fase líquida do composto. Dessa forma, a elevação da CE é atribuída à concentração de sais promovida pela mineralização do material de origem orgânica (BENITES et al., 2004).

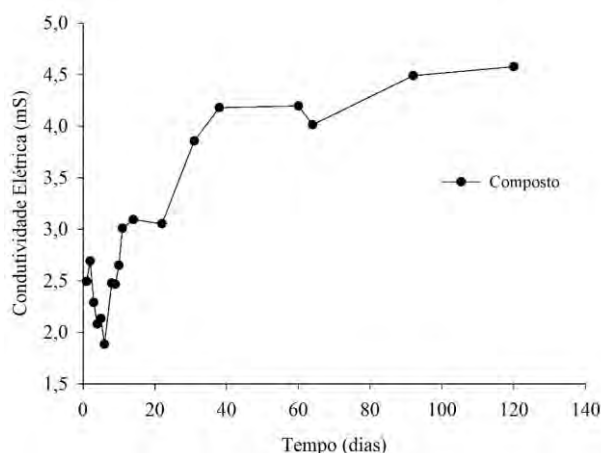


Figura 44. CE do composto observados durante a compostagem da cama de frango. Fonte: SigmaPlot.

A densidade do composto aumentou com o decorrer do tempo de compostagem, conforme observado na Figura 45. Segundo Leal et al. (2011), este aumento da densidade é atribuído à ação de macrofauna fragmentadora e ao aumento da polimerização e humificação das substâncias orgânicas existentes no meio.

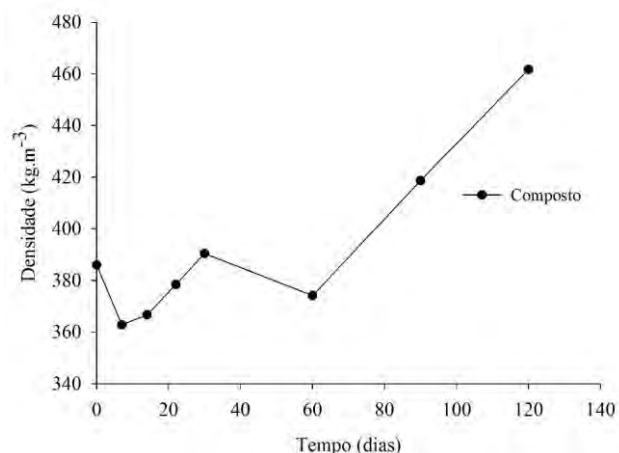


Figura 45. Densidade do composto observados durante a compostagem da cama de frango. Fonte: SigmaPlot.

Observou-se redução gradual da emissão de CO₂ até 60 dias de incubação, conforme pode ser observado na Figura A6. Esta característica é indicativa do grau de maturação do composto e da atividade dos microrganismos, que se alimentam do carbono orgânico e liberam CO₂, vapor de água e calor. Segundo Bernal (1996), um composto imaturo tem uma forte demanda por O₂ e uma alta produção de CO₂, devido à maior proporção de compostos facilmente biodegradáveis no material. Segundo Bernal et al. (2009), TMECC (2002) e Wichuk e McCartney (2013), são considerados instáveis materiais que apresentam emissões de CO₂ superiores a 4,0 mg g⁻¹ dia⁻¹. Observa-se que após 60 dias as emissões de CO₂ alcançaram valores próximos a este limite, mantendo esse limite até o final da incubação. Esse resultado demonstra elevada atividade biológica no início do processo de compostagem, com posterior estabilização.

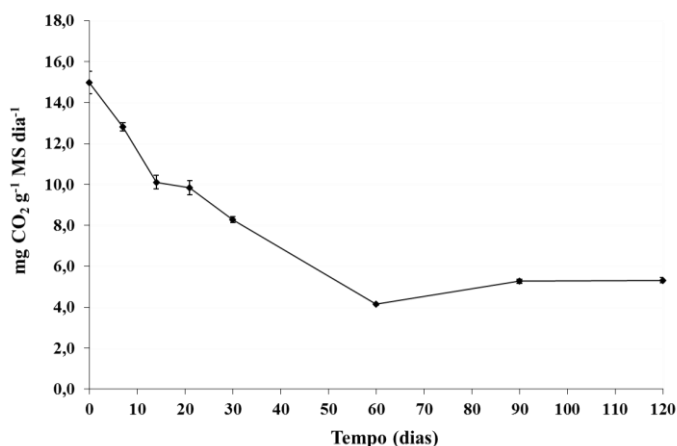


Figura 46. Emissão de CO₂ observada durante a compostagem da cama de frango. Fonte: SigmaPlot.

Os resultados de emissão de NH₃ estão apresentados na Figura 47, onde podemos observar que ocorreu uma elevada emissão no início da incubação, com redução gradual até os 120 dias de incubação, onde atingiu valores próximos de zero. Os elevados valores de pH foram responsáveis pelas elevadas perdas de N na forma de amônia durante a compostagem, uma vez que a volatilização de NH₃ é maior em pH alcalino. (SANCHEZ-MONEDERO et al., 2001).

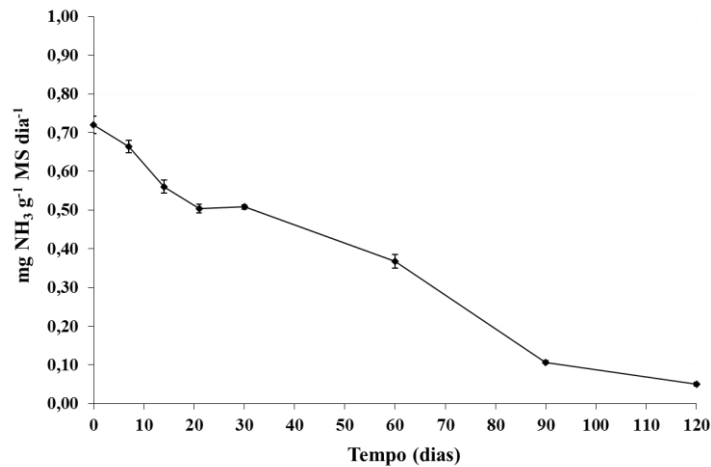


Figura 47. Emissão de NH₃ observada durante a compostagem da cama de frango. Fonte: SigmaPlot.

Logo, diante dos resultados apresentados, é possível concluir que a compostagem de cama de frango apresentou uma evolução satisfatória, apresentando uma ação microbiológica intensa até o final da fase termofílica e posterior redução durante o processo de estabilização e maturação do composto.

11.2 Anexo B - Relation between changes in organic matter structure of poultry litter and heavy metals solubility during composting: Supplementary Information

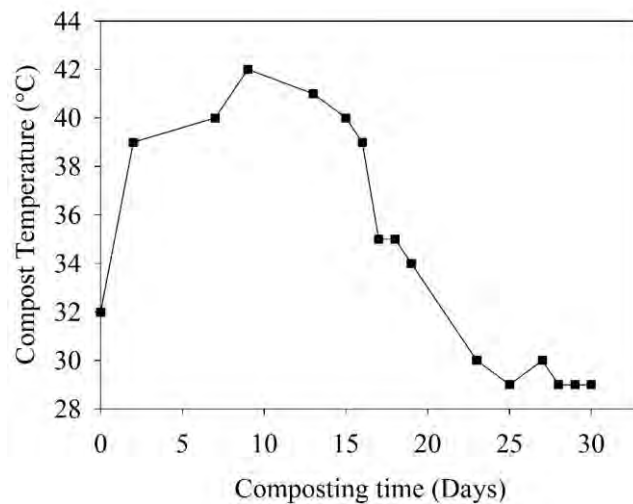


Figure 48. Changes in temperature of the composting windrow. Fonte: SigmaPlot.

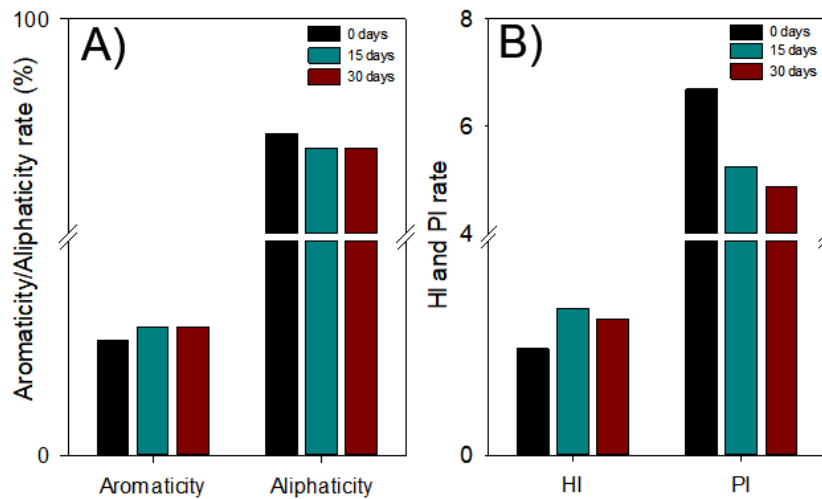


Figure 49. (A) Changes in aromatic and aliphatic properties of poultry litter over 30 days of composting. (B) Hydrophobicity index (HI) and polarity index (PI) of uncomposted and 15- and 30-day-composted poultry litter. Fonte: SigmaPlot.

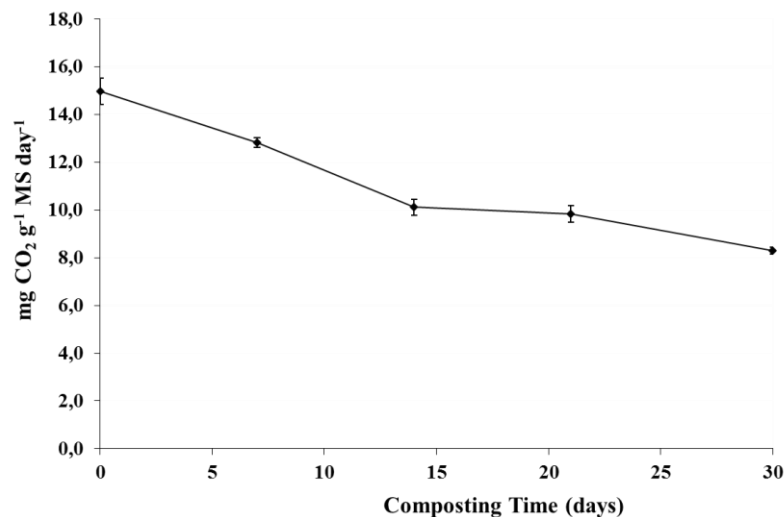


Figure 50. C-CO₂ emission during 30 d of the poultry litter composting. Average of three replicates +/- standard error. Fonte: SigmaPlot.

Table 16. Characteristics of raw material.

N	%	2.03 ± 0.06
C	%	31,85 ± 0.21
C/N	-	15,65 ± 0.35
M.O.	-	54,83 ± 0.37
pH	-	8,35 ± 0.01
Cu	mg.kg ⁻¹	360,45 ± 4.42
Fe	mg.kg ⁻¹	8350,22 ± 437.94

To be continued...

Table 16 – Continuation.

Ni	mg.kg ⁻¹	6,21 ± 0.27
Co	mg.kg ⁻¹	4,98 ± 1.46
Zn	mg.kg ⁻¹	272,93 ± 17.04
Mg	mg.kg ⁻¹	2281,01 ± 157.02
Mn	mg.kg ⁻¹	254,70 ± 29.51
Ca	mg.kg ⁻¹	13716,10 ± 860.78
P	mg.kg ⁻¹	1627,22 ± 281.84
K	mg.kg ⁻¹	13738,11 ± 194.27

M.O.: Organic matter.

Table 17. Recovery of heavy metals in NIST - 2782 industrial reference sludge (Industrial Sludge), obtained by the EPA 3050b method.

Chemical Element	Value Determined	Value Certified ¹	Recovery (Digestion) ²	NIST Recovery ³	DL ⁴
	-----mg.kg ⁻¹ -----		----- % -----		mg.L ⁻¹
Cu	2881.47	2594 ± 52	111.1	94.0	0.074
Fe	365291.72	269000 ± 7000	135.8	94.0	0.59
Ni	132.42	154,1 ± 3,1	85.9	62.0	0.083
Co	67.53	66,3 ± 4,8	101.9	82.0	0.079
Cr	80.65	109 ± 6,0	74.0	61.0	0.049
Pb	499.33	574 ± 11	87.0	97.0	0.085
Cd	2.18	4,17 ± 0,09	52.4	ND	0.03
Zn	1303.83	1254 ± 196	104.0	93.0	0.61
Mg	549.06	2600 ± 200	21.1	19.0	2.96
Mn	209.70	300	69.9	86.0	0.051
Ca	3938.60	6700 ± 600	58.8	71.0	16.31
Al	1001.83	13700 ± 900	7.3	11.0	0.98
P	5641.03	5000 ± 600	112.8	ND	0.37
Na	1520.61	13000 ± 500	11.7	20.0	
K	93.59	3200 ± 100	2.9	3.0	2.41

¹ Certified NIST value of the elements in relation to the total contents; ² Recovery rate of the determined value in relation to the total = (determined value / total certified value) x 100; ³ Recovery obtained by NIST – 2782; ⁴ Detection limit (DL); ND- Not determined.

Table 18. Concentrations of metals and nutrients in leachate from poultry litter composting.

Chemical element	Concentration (mg.L ⁻¹)
Cu	44.99 ± 0.19
Fe	63.35 ± 0.32
Mn	5.84 ± 0.07
Zn	117.27 ± 0.63
Pb	2.49 ± 0.10
Ni	1.03 ± 0.12
Cr	0.23 ± 0.09