

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**EMY SAKAKIBARA
LETÍCIA COUTINHO CHRISTÓFORO**

**OBTENÇÃO DE EXTRATO DE HÚMUS LÍQUIDO COM NOVA
METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2018

EMY SAKAKIBARA
LETÍCIA COUTINHO CHRISTÓFORO

**OBTENÇÃO DE EXTRATO DE HÚMUS LÍQUIDO COM NOVA
METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Matheus Pereira Postigo

PONTA GROSSA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO

OBTENÇÃO DE EXTRATO DE HÚMUS LÍQUIDO COM NOVA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO

por

Emy Sakakibara

Letícia Coutinho Christóforo

Monografia apresentada no dia 23 de novembro de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Luciano Fernandes
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Luciano Moro Tozetto
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof. Dr. Matheus Pereira Postigo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

AGRADECIMENTOS

Ao nosso professor orientador Matheus Postigo, por toda a ajuda ao longo do desenvolvimento da pesquisa e a disponibilidade para esclarecer nossas dúvidas.

Aos nossos pais, que nos acompanharam desde o início da graduação e que sem eles não teríamos chegado até aqui.

Aos membros da banca, por aceitarem nosso convite.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

RESUMO

CHRISTOFORO, L. C.; SAKAKIBARA, E. **Obtenção de extrato de húmus líquido com nova metodologia de extração.** 2018. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

O húmus líquido insere-se no mercado de fertilizantes orgânicos como uma alternativa de alto potencial, e por isso, este estudo foca na determinação das características do produto final sob uma metodologia de extração diferenciada. Esta extração é baseada na adição de hidróxido de potássio ao húmus, que são observadas com intenção de obter as melhores condições de extração. Desta forma, as características gerais do composto foram analisadas, sua quantidade de nitrogênio, bem como analisou-se a sua capacidade tamponante, sendo possível determinar sua efetividade para uso em solos possivelmente ácidos ou básicos.

Palavras-chave: Húmus líquido. Extração. Capacidade tamponante.

ABSTRACT

CHRISTOFORO, L. C.; SAKAKIBARA, E. **Obtaining liquid humus extract with a new extraction methodology.** 2018. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

Liquid humus is inserted in the organic fertilizers market as a high potential alternative, thus, this study focuses on the determination of the final product characteristics obtained with a differentiated extraction methodology. This extraction is based on the addition of potassium hydroxide to the humus, that are observed to obtain the best extraction conditions. This way, the general characteristics of the compound were analysed, its nitrogen quantity, as well as its buffer capacity, thus being able to determine its effectiveness for use in potential acid or basic soils.

Palavras-chave: Liquid humus. Extraction. Buffer capacity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura das substâncias húmicas proposta por Fuchs.....	15
Figura 2 - Fracionamento das substâncias húmicas.	16
Figura 3 - Preparo do húmus líquido.	22
Figura 4 - Curva de titulação do ácido fosfórico com uma base.	38

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Curva de capacidade tamponante da solução 10 mmol/L com adição de ácido clorídrico.	31
Gráfico 2 - Curva de capacidade tamponante da solução 100 mmol/L com adição de ácido clorídrico.	32
Gráfico 3 - Curva de capacidade tamponante da solução 1 mol/L com adição de ácido clorídrico.	32
Gráfico 4 - Comparação das curvas de capacidade tamponante para as soluções 10 mmol/L e 100 mmol/L com adição de ácido clorídrico.....	33
Gráfico 5 - Curva de capacidade tamponante da solução 10 mmol/L com adição de hidróxido de sódio.	34
Gráfico 6 - Curva de capacidade tamponante da solução 100 mmol/L com adição de hidróxido de sódio.	35
Gráfico 7 - Curva de capacidade tamponante da solução 1 mol/L com adição de hidróxido de sódio.	35
Gráfico 8 - Comparação das curvas de capacidade tamponante para as soluções 10 mmol/L e 100 mmol/L com adição de hidróxido de sódio.....	36
Gráfico 9 - Comparação das curvas de capacidade tamponante para a solução de 100 mmol/L com adição de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Percentual de nutrientes do húmus de minhoca.	21
Tabela 2 - Concentrações médias de nutrientes em húmus líquido obtido pela extração convencional com água.	23
Tabela 3 - Pesos obtidos após secagem em estufa e forno mufla.	29
Tabela 4 - Resultados de sólidos totais, fixos e voláteis.	30
Tabela 5 - Resultados médios de sólidos totais, fixos e voláteis.	30
Tabela 6 - Concentrações médias de nitrogênio.	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C/N	Razão carbono-nitrogênio
IHSS	International Humic Substances Society (Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas)
NPK	Nitrogênio, fósforo e potássio
NTS	Norma Técnica SABESP
pH	Potencial hidrogeniônico
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	Geral	13
2.2	Específicos	13
3	REVISÃO BIBLOGRÁFICA	14
3.1	MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO	14
3.1.1	Substâncias Húmicas	14
3.1.1.1	Ácido húmico	16
3.1.1.2	Ácido fúlvico	17
3.1.1.3	Humina	18
3.1.1.4	Importância das substâncias húmicas	18
3.2	PRODUÇÃO DO HÚMUS	19
3.2.1	Húmus de Minhoca: Vermicompostagem	19
3.2.2	Húmus Líquido	21
3.2.2.1	Extração convencional	21
3.3	MACRONUTRIENTES	23
3.3.1	Nitrogênio	23
3.3.2	Fósforo	24
3.3.3	Potássio	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1	MATERIAIS	26
4.2	MÉTODO	26
4.2.1	Extração do Húmus Líquido	26
4.2.2	Análise de Sólidos Totais, Fixos e Voláteis	27
4.2.3	Análise da capacidade tamponante	27
4.2.4	Determinação de nitrogênio	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1	SÓLIDOS TOTAIS, FIXOS E VOLÁTEIS	29
5.2	CAPACIDADE TAMPONANTE	31
5.2.1	Titulação com Ácido	31
5.2.1	Titulação com Base	34
5.2.3	Comparação entre Titulações com Base e Ácido	36
5.3	DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO	38
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	40
6.1	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	41
	REFERÊNCIAS	42

1 INTRODUÇÃO

Na atualidade, observa-se que a sociedade passou a adquirir práticas de alimentação mais saudáveis, visando melhor qualidade de vida, e com isso, passou a questionar e apresentar resistência ao consumo de produtos convencionais, como o tomate, o morango e a batata; os quais são conhecidos pelo seu cultivo envolver o uso intenso de fertilizantes químicos sintéticos e pesticidas. Assim, houve o crescimento da demanda de produtos orgânicos. Entende-se como orgânico aquele alimento que é produzido de acordo com normas específicas que impedem o uso de qualquer produto agroquímico (BORGUINI; TORRES, 2006).

Por consequência do crescimento deste setor, há a busca constante por novos e melhores fertilizantes orgânicos, que sejam fáceis de serem produzidos e que apresentem alto valor nutricional e biológico. O húmus de minhoca apresenta estas qualidades, no entanto, existe ainda uma grande restrição em seu uso, devido à dificuldade de aplicação no pós-plantio e ainda, em decorrência da possibilidade de o mesmo agir como um disseminador de sementes de outras plantas indesejadas (SCHIEDECK et al., 2008).

O húmus líquido é uma opção de adubação orgânica que atualmente é obtido a partir da mistura do húmus sólido em água submetido a constante agitação, apresentando nutrientes minerais, ácidos orgânicos e também os micro-organismos necessários para o bom desenvolvimento das plantas (ARTEAGA, 2007). No entanto, são poucas as pesquisas realizadas para determinar qual a melhor metodologia para extração do húmus líquido.

Benites et al. (2003), apresenta um estudo utilizando hidróxido de sódio, NaOH, para a melhor extração dos ácidos húmicos e os ácidos fúlvicos do solo, deixando a humina ligada à fase mineral, dada a afinidade destes ácido com o meio alcalino. Com isso, supõe-se que de forma semelhante, uma outra base forte poderia realizar a extração dos nutrientes e ácidos orgânicos presentes no húmus sólido, permitindo a produção de húmus líquido mais rico a partir de um procedimento simples e barato.

Para este trabalho, fez-se a escolha do hidróxido de potássio para a extração das frações húmicas com posterior neutralização com ácido fosfórico, criando um sistema tampão fosfato que mantém o pH do húmus líquido perto da neutralidade e que enriquece o extrato com dois macronutrientes essenciais para o

desenvolvimento vegetal, o fósforo e o potássio. Serão realizados estudos da melhor concentração de hidróxido de potássio para o procedimento de extração do húmus líquido, bem como análise da capacidade tamponante do produto obtido e quantificação de nitrogênio, único nutriente NPK que não é acrescentado ao húmus líquido com este método de extração proposto.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são apresentados a seguir.

2.1 GERAL

Realizar a extração de húmus líquido a partir de uma nova metodologia, utilizando hidróxido de potássio em diferentes concentrações nas condições ideais de extração.

2.2 ESPECÍFICOS

- Extrair o húmus líquido utilizando o húmus seco com diferentes concentrações de hidróxido de potássio;
- Quantificar os percentuais de sólidos totais, conteúdo mineral e sólidos voláteis totais presentes no húmus líquido;
- Obter curva de titulação do húmus líquido;
- Determinar a capacidade tamponante do húmus líquido;
- Quantificar o percentual de nitrogênio presente no húmus líquido.

3 REVISÃO BIBLOGRÁFICA

3.1 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

De acordo com Borsari (2013), a matéria orgânica do solo consiste em uma mistura de compostos em diferentes estágios de decomposição, resultantes da degradação biológica de resíduos de plantas e animais e da atividade sintética de microrganismos.

Esta matéria divide-se entre substâncias húmicas e não-húmicas. O principal modo de diferenciá-las é que as substâncias não-húmicas têm sua natureza definida, como originárias de aminoácidos, carboidratos ou ácidos orgânicos, enquanto as substâncias húmicas possuem estrutura química complexa, formando um grupo de compostos heterogêneos, ou seja, diferentes entre si (STEVENSON, 1982, apud ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009).

3.1.1 Substâncias Húmicas

Segundo a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (*International Humic Substances Society*, IHSS), as substâncias húmicas são os principais componentes da matéria orgânica natural, estando presentes na água, no solo e em depósitos geológicos orgânicos, como em sedimentos de lagos, xistos e turfas, sendo conhecido como húmus (solo em Latim) (ABATE, 1998).

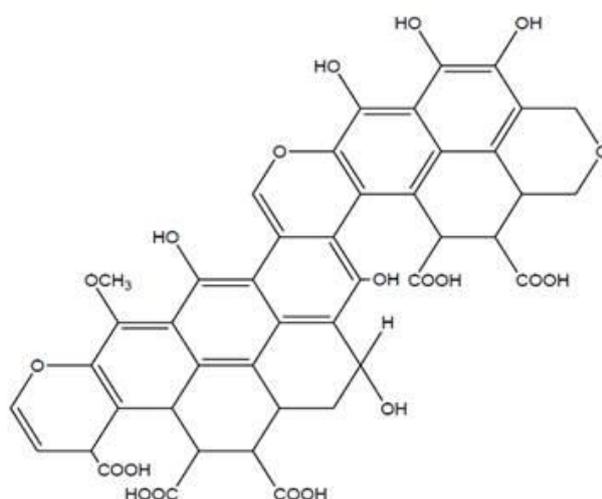
Embora existam registros de que as substâncias húmicas têm sido encontradas em muitas amostras de solo e de água na Terra, nos últimos 200 anos, ninguém obteve sucesso na descrição precisa de sua estrutura.

A humificação é o processo natural de mudança da matéria orgânica, como a transformação de folhas em substâncias húmicas por microrganismos. Ao longo do processo de conversão, diferentes compostos químicos definem a natureza da estrutura. Diferentemente de outros processos biológicos, a humificação ocorre de forma complexa, em um sistema caótico, onde não há controle do processo por parte de nenhuma das estruturas celulares. Com a infinidade de compostos que podem gerar estas substâncias, o processo acaba por produzir substâncias húmicas de estruturas variáveis, sendo difícil encontrar duas moléculas iguais (MAYHEW, 2004).

No início do século XX, muitos trabalhos tiveram como tema as substâncias húmicas, e sobre sua estrutura existiram duas teorias principais, a primeira delas propunha que a lignina era a precursora destas substâncias e a segunda que a celulose e os açúcares simples seriam as fontes de formação das substâncias húmicas.

A ideia de que a lignina seria precursora destas substâncias avançou com Fuchs. Ele propôs uma estrutura química (Figura 1) para as substâncias húmicas bastante citada na literatura.

Figura 1 - Estrutura das substâncias húmicas proposta por Fuchs.

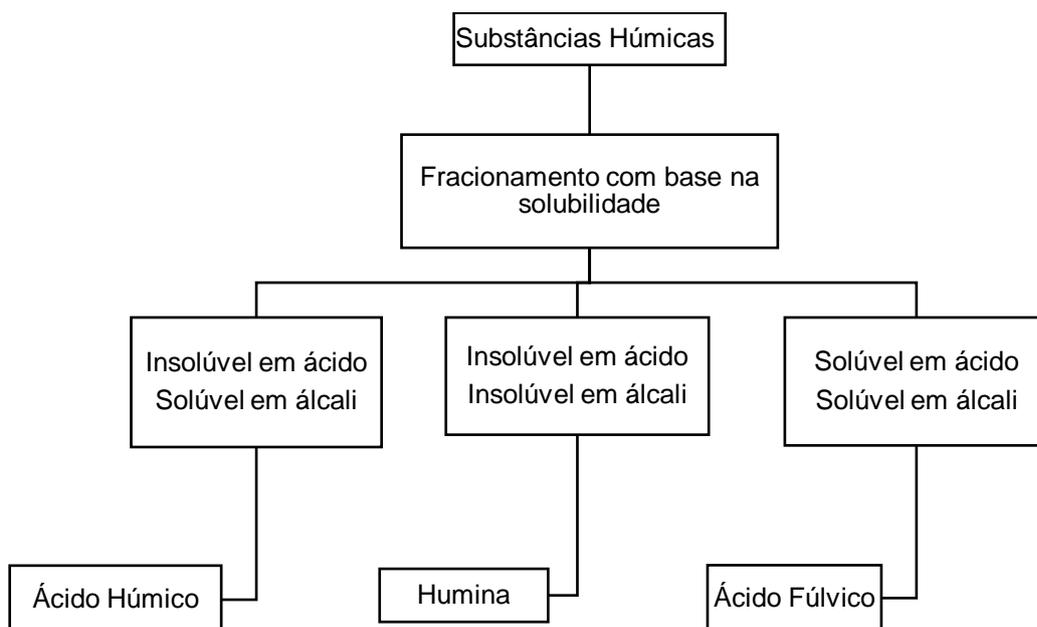


Fonte: Stevenson (1982 apud Barriquello, 2005).

Embora a composição elementar e os grupos funcionais que as substâncias húmicas possuem sejam de amplo conhecimento, ao longo dos anos, pesquisadores continuaram a propor outras estruturas para estas substâncias, mas até então não existe uma estrutura aceita definitivamente (BARRIQUELLO, 2005).

Durante sua etapa de extração, estas substâncias dividem-se em três frações principais (Figura 2): os ácidos húmicos – frações que têm alta afinidade com o meio alcalino e no entanto precipitam quando ocorre a acidificação do mesmo – os ácidos fúlvicos – que permanecem dissolvidos durante o processo de adição de ácido – e a humina – fração que não é extraída, independente do teor da solução (FERREIRA et. al., 2009).

Figura 2 - Fracionamento das substâncias húmicas.



Fonte: Adaptado de Barriquello (2005).

3.1.1.1 Ácido húmico

São substâncias de alto peso molecular, e sua composição média no solo é $C_{187}H_{186}O_{89}N_9S$ e são definidas como associações onde predominam compostos hidrofóbicos (ácidos graxos, esteroides, cadeias polimetilênicas) estabilizadas em pH neutro por forças hidrofóbicas dispersivas (FAÇANHA et al., 2002; SCHNITZER; KHAN, 1982 apud. BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; DOBBSS et al., 2009).

Em posse da composição média dos ácidos húmicos, sabe-se que eles são pobres em nitrogênio se compararmos a matéria orgânica do solo, portanto a relação C/N destes ácidos é maior que a do solo, provocando maior resistência desta substância a mineralização microbiana, que é o uso de substâncias como fonte de energia para microrganismos (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; SEVERINO et al., 2004).

Até determinada concentração, estes ácidos podem favorecer o desenvolvimento de plantas, alterando tanto as partes aéreas quanto as raízes. Como seus efeitos ainda não são totalmente compreendidos, é possível que este ácido possa provocar inúmeras influências nas plantas e que algumas destas possam influenciar na regulação da absorção de íons. Influenciam também na

absorção de nutrientes devido ao efeito enzimático, sendo que alguns estudos também mostraram influência positiva do uso destes ácidos para absorção de potássio (K), magnésio (Mg), cálcio (Ca), boro (B) e ferro (Fe) (PINHEIRO; SILVA; FURTINI NETO, 2010).

Em adição às influências mencionadas, estudos mostram que os ácidos húmicos causam efeitos de acréscimo nas taxas de crescimento das plantas, bem como atuam na fisiologia vegetal, como expressão de genes, presença de organelas e na produção de flores, frutos e sementes. Os efeitos mais relatados relacionam-se com a influência sobre o sistema radicular da planta que estes ácidos causam, envolvendo a formação de raízes laterais, raízes adventícias, alongamento radicular e a formação de pelos radiculares. Todos estes fatores contribuem para aumentar a massa molecular e a área superficial das raízes, acarretando maior absorção de água e nutrientes (RODRIGUES et.al., 2014; ELENA et. al., 2009 apud BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; JANNIN et. al., 2012; WANGEN et. al., 2013; CANELLAS et. al., 2012; BALDOTTO; BALDOTTO, 2012; SILVA et. al., 2000; CANELLAS et. al., 2011).

Além dos efeitos diretos na morfologia e fisiologia das raízes, os ácidos húmicos atuam indiretamente alterando a química e dinâmica microbiana da rizosfera, interferindo na interação solo-microbiota-plantas, principalmente nas questões de disponibilidade e assimilação de nutrientes (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

3.1.1.2 Ácido fúlvico

Juntamente com o ácido húmico, são as substâncias mais estudadas após o fracionamento químico das substâncias húmicas. Sua composição média no solo é de $C_{135}H_{182}O_{95}N_5S_2$, tendo, assim como o ácido húmico, carência em nitrogênio e possuindo maior resistência à mineralização microbiana (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

Embora sejam similares estruturalmente com os ácidos húmicos, com base nas composições apresentadas previamente, sabe-se que possuem massas moleculares menores, bem como possuem maior quantidade de compostos fenólicos e de grupos carboxílicos, além de menor quantidade de estruturas aromáticas. Estas características lhes conferem maior solubilidade em água do que

os ácidos húmicos, bem como maior capacidade de troca catiônica (CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015).

3.1.1.3 Humina

As huminas compõem o resíduo que não pode ser retirado dos solos e sedimentos nem por diluição básica nem por diluição ácida, além de corresponderem a fração menos humificada das substâncias húmicas. São materiais de cor escura, que possuem estruturas complexas, quimicamente heterogêneos, inativos e insolúveis tanto em soluções ácidas como alcalinas, daí seu status de resíduo (BARRIQUELLO, 2005; CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015).

3.1.1.4 Importância das substâncias húmicas

A correlação encontrada entre a presença das substâncias húmicas no solo e a produtividade na agricultura ocasionam a grande importância que estas substâncias possuem para o desenvolvimento das plantas (ABATE, 1998).

Segundo Borsari (2013), esta importância se justifica porque as substâncias húmicas representam uma fonte de liberação lenta de nutrientes, principalmente de nitrogênio (N), potássio (K) e enxofre (S). Em conformidade com esta ideia, Abate (1998) relaciona esta importância a fatores como a adsorção de pesticidas por parte das substâncias húmicas, ao seu papel como fonte de energia aos microrganismos do solo e a sua habilidade de formar complexos estáveis com diferentes substâncias presentes no solo. Este último fator, é considerado pelo autor como de grande importância, devido ao controle do transporte e biodisponibilidade de diversos íons metálicos em solos, águas e sedimentos.

A influência na estrutura física das plantas, realizada pelas substâncias húmicas, relaciona-se com a maior retenção de água, melhoria da aeração e como consequência aumento na resistência à erosão, devido a suas partículas coloidais, que são capazes de formar emulsão quando em contato com a água. Os efeitos químicos relacionam-se com a atuação de agentes complexantes, que desfavorece a manutenção dos íons metálicos no solo e assim, ocorre redução da toxidez provocada por estes elementos nas plantas. Além disso, aumentam o poder tampão

dos solos, reduzindo assim as variações de pH do meio (KIEHL, 1985 apud CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015; CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015).

Rocha et. al. (2000) verificaram que, em solos ricos em mercúrio, como o solo da Bacia Amazônica, quando houve a utilização de substâncias húmicas, os níveis deste metal diminuíram em função da relação entre a quantidade de mercúrio e a fração húmica, independente do pH do solo.

3.2 PRODUÇÃO DO HÚMUS

3.2.1 Húmus de Minhoca: Vermicompostagem

Aquino, Almeida e Silva (1992), descrevem a vermicompostagem como a transformação da matéria orgânica a partir da ação de minhocas e da microflora que vive em seu trato digestivo; desta forma, as minhocas atuam como aceleradores do processo de decomposição, além de promover melhorias nas características físicas e biológicas do solo pelo fornecimento de nutrientes (OLIVEIRA, 2011).

Segundo Harris et al. (1990), o vermicomposto é obtido por um processo dividido em duas etapas: na primeira etapa, há a decomposição aeróbica com participação de fungos e bactérias, e na segunda, com a atuação das próprias minhocas, origina-se um composto com melhor qualidade nutricional para o solo. Os vermicompostos apresentam maiores taxas de mineralização de nitrogênio, o que o torna um bom fertilizante, visto que o nitrogênio é um dos nutrientes que limitam o crescimento das plantas. Sabe-se que nos dejetos de minhocas, há cinco vezes mais nitrogênio do que antes de passar pelo seu trato digestivo, assim como para o fósforo, que é sete vezes maior e para o potássio, onze vezes (KIEHL, 1985, apud OLIVEIRA et al., 2001).

A produção de húmus pela vermicompostagem é uma atividade de baixo custo e consideravelmente simples, que quando bem planejada, requer pouca mão de obra. Ela é perfeitamente adaptada à pequena escala de produção (SHIEDECK et al., 2014).

A espécie de minhoca mais utilizada na vermicompostagem é a *Eisenia foetida*, conhecida popularmente como minhoca vermelha da Califórnia, ou minhoca de esterco. A minhoca vermelha da Califórnia apresenta grande habilidade em converter resíduos orgânicos pouco decompostos em material estabilizado, além de

sua rápida proliferação e crescimento (AQUINO; ALMEIDA; SILVA, 1992). Diariamente, ela é capaz de consumir o equivalente ao seu peso em matéria orgânica e produzir um casulo a cada 2 a 3 dias, sendo que este único casulo pode gerar entre 3 e 4 novas minhocas. (SHIEDECK et al., 2014).

Em escalas menores, também são utilizadas as espécies *Eudrilus sp.* e a *Pheretima sp.*, comumente encontrada no solo e vulgarmente conhecida como puladora, reconhecida pela presença de um “colarinho branco” (AQUINO; ALMEIDA; SILVA, 1992).

Para a criação de minhocas, não é obrigatório a construção de canteiros, embora eles possam facilitar a criação em termos de organização. Estes canteiros podem ser feitos de alvenaria ou outros materiais facilmente encontrados pelos produtores rurais, como bambu, madeira, etc.

O local onde será realizada à vermicultura deve ser sombreada, e é necessário tomar cuidado para que não ocorra a competição entre as minhocas e as raízes das árvores pelo material orgânico (AQUINO; ALMEIDA; SILVA, 1992). Além disso, deve-se fazer vistoria periódica para verificar a umidade, que deve estar sempre entre 50% e 70%, pois canteiros muito secos propiciam a fuga de minhocas, assim como canteiros muito úmidos são prejudiciais devido à falta de oxigênio (RICCI, 1996).

Schiedeck et al. (2014) afirma que para sabermos o momento ideal para a coleta do húmus, há a necessidade de uma análise visual no minhocário para constatar se a coloração do húmus está escura e uniforme e a granulometria semelhante à de borra de café. Para retirar o húmus deve ser colocado uma rede com uma certa quantidade de alimento para atrair as minhocas, e em seguida, retira-se essa rede e encaminha as minhocas para um novo canteiro. Este método não retira todas as minhocas, ainda há a permanência dos casulos, de onde outras nascerão. Isto se trata de um problema para a comercialização do húmus. Por fim, o húmus deve ser armazenado em local sombreado e protegido da umidade, onde os microrganismos irão terminar o processo de humificação.

Em valores médios, o húmus obtido pela vermicompostagem apresenta 50% de umidade, pH entre 6,8 e 7,1, relação carbono/nitrogênio entre 15:1 e 11:1, além dos percentuais de nutrientes contidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Percentual de nutrientes do húmus de minhoca.

Nutrientes	%
Nitrogênio	1,5
Fósforo	1,3
Potássio	1,7
Cálcio	1,4
Magnésio	0,5

Fonte: Shiedeck et al. (2014).

Apesar das qualidades do húmus de minhoca, de acordo com Shiedeck et al. (2008), existem restrições ao seu uso, devido à dificuldade de aplicação nas adubações pós-plantio nos cultivos com cobertura morta ou pela possibilidade de agir como um disseminador de sementes de plantas espontâneas.

Diferente do húmus de minhoca, sólido, o húmus líquido não apresenta as restrições de uso mencionadas.

3.2.2. Húmus Líquido

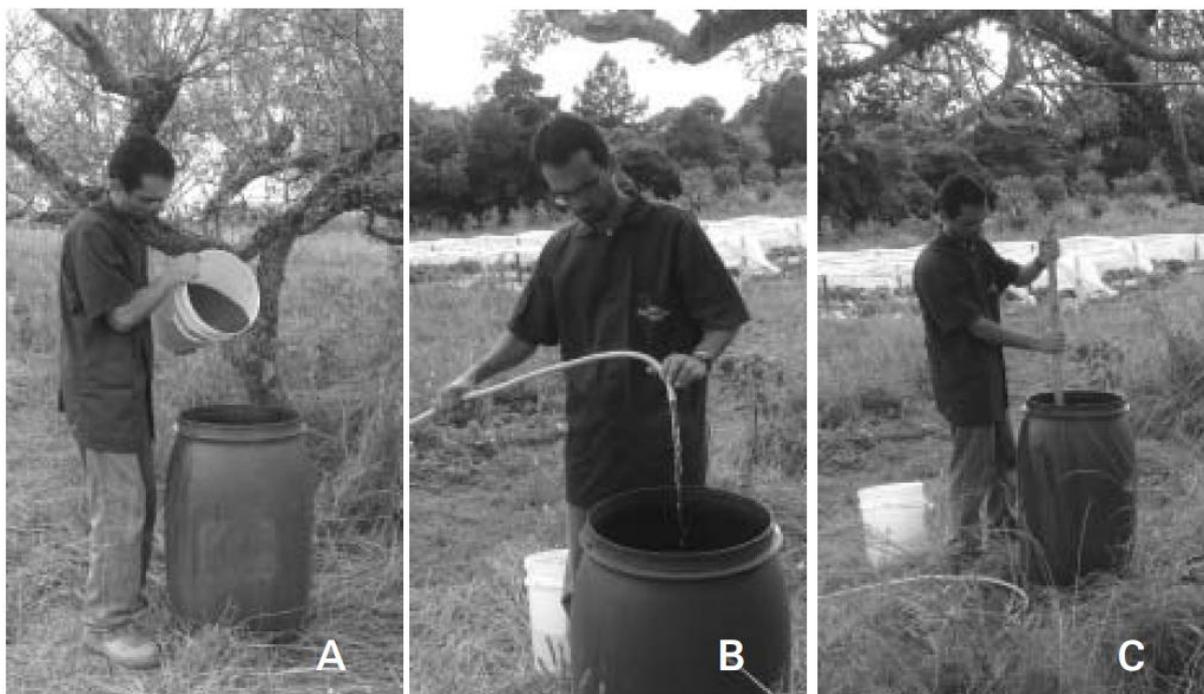
Segundo Schiedeck et al. (2006), o húmus líquido pode ser produzido com o húmus recém retirado do minhocário, porém, o mesmo recomenda que seja utilizado o húmus que já esteja armazenado por pelo menos três meses, pois os microrganismos presentes já terão terminado de estabilizar o material orgânico, resultando em um produto com maior qualidade química.

3.2.2.1. Extração convencional

O método apresentado a seguir foi realizado por Schiedeck et al. (2008) para a obtenção de húmus líquido com concentração aproximada de 10%, relação massa:volume e é ilustrado pela Figura 3. Na etapa A, coloca-se 20kg de húmus sólido em um recipiente grande, e em seguida, na etapa B, adiciona-se 100litros de água, preferencialmente sem cloro. O recipiente contendo a solução deve ser armazenado em local protegido do sol, e deve ser misturado pelo menos duas vezes

por dia de forma vigorosa para que todo o sólido se dissolva, como mostrado na etapa C.

Figura 3 - Preparo do húmus líquido.



Fonte: Schiedeck et al. (2008).

Diz-se que a concentração é aproximada, pois a produção realizada nas propriedades rurais não permite a verificação da umidade do húmus sólido, que em geral varia entre 50% e 60%, não podendo assim afirmar qual a matéria seca exata utilizada na preparação.

Para a liberação máxima de nutrientes para a água, deve-se esperar de 5 a 8 dias, sendo que um dia antes da utilização, sugere-se que não seja realizada a mistura da solução para permitir que as partículas sólidas precipitem no fundo do recipiente.

Schiedeck et al. (2008) realizou análises químicas no húmus líquido obtido a partir de húmus sólido de minhoca à base de esterco bovino, com pH de 7,02 e condutividade elétrica de $2,31 \text{ mS.cm}^{-1}$, apresentando os valores médios de nutrientes (Tabela 2):

Tabela 2 - Concentrações médias de nutrientes em húmus líquido obtido pela extração convencional com água.

Nutrientes	mg.L⁻¹
Nitrogênio	125
Fósforo	23
Potássio	534
Cálcio	28
Magnésio	630
Sódio	33

Fonte: Schiedeck et al. (2008).

3.3 MACRONUTRIENTES

Dias e Fernandes (2006) definem como macro nutrientes o carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre, e como micronutrientes, o boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto, sendo de extrema importância que o solo contenha as quantidades suficientes de cada um dos nutrientes mencionados para garantir um crescimento e desenvolvimento sadio das plantas, no entanto, fertilizantes em geral possuem a composição básica de nitrogênio, fósforo e potássio, ou seja, NPK, pois estes três macro nutrientes são as deficiências mais comuns encontradas nos solos.

Os demais macro e micronutrientes, embora apresentem importância biológica, não possuem grande valor econômico e comercial, visto que são utilizados em quantidades pequenas.

3.3.1 Nitrogênio

O nitrogênio está presente nos fertilizantes sob a sua forma elementar e é primordial para o aumento da produtividade agrícola devido, principalmente, ao fato de ser componente das proteínas e da clorofila (DIAS; FERNANDES, 2006).

A falta do nitrogênio ocasiona em falta de clorofila, que provoca alteração no processo de fotossíntese da planta. Esta alteração no processo significa que a

planta não irá utilizar a luz do sol como fonte de energia e não cumprirá funções essenciais ao seu metabolismo, como a absorção de nutrientes. O nitrogênio atua também como componente de vitaminas, do sistema enzimático das plantas e são essenciais na composição dos aminoácidos, que formam as proteínas (POTAFOS, 1998).

Diversos efeitos podem ser percebidos nas plantas quando ocorre falta deste macro nutriente na sua composição, como o crescimento lento, a morte prematura de folhas mais velhas e a falta de ramificações nas raízes (MENGEL; KIRKBY, 1987).

3.3.2 Fósforo

O fósforo, presente nos fertilizantes sob a forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) é responsável pelos processos de armazenamento e utilização de energia das plantas, promove o crescimento das raízes, melhora a qualidade dos grãos e acelera o amadurecimento dos frutos (DIAS; FERNANDES, 2006).

De acordo com Potafos (1998), o fósforo atua também em outros processos vitais das plantas, como a respiração, a fotossíntese, o armazenamento e transferência de energia, a divisão celular e no crescimento das células. Em adição, atua na transferência dos códigos genéticos de uma geração para outra, aumenta a resistência aos rigores do inverno, melhora a eficiência no uso da água e favorece a resistência a doenças em algumas plantas.

Os sintomas da deficiência de fósforo são o desenvolvimento subnormal de toda a planta e o atraso de sua maturidade. Enquanto que os efeitos visuais da falta de outros macro nutrientes são perceptíveis visualmente, os efeitos da deficiência de fósforo não são.

3.3.3 Potássio

O potássio, sob a forma de óxido de potássio, K_2O , é responsável por equilibrar as cargas no interior das células vegetais, inclusive pelo controle da hidratação e das doenças da planta (DIAS; FERNANDES, 2006).

Segundo Potafos (1998), a principal função do potássio nas plantas relaciona-se com o metabolismo dela, sendo parte vital, assim como os outros macro

nutrientes, da fotossíntese. Este elemento se faz necessário na síntese proteica, na decomposição de carboidratos, na translocação de metais pesados e na formação dos frutos. Aumenta também, nas plantas, a tolerância ao frio, se fazendo importante para culturas de inverno que precisam resistir aos danos causados pelo frio e pelo congelamento. Um dos papéis mais importantes que este componente possui é a influência na eficiência do uso da água, pois faz parte do processo de abertura e fechamento dos poros das folhas das plantas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados no presente trabalho foram: húmus sólido, hidróxido de potássio, ácido fosfórico e água; além dos reagentes específicos de cada análise realizada.

Foram ainda utilizados os aparelhos: pHmetro, estufa, mufla, bloco digestor, destilador de Kjeldahl a vapor e agitador magnético.

4.2 MÉTODO

4.2.1 Extração do Húmus Líquido

Foram preparadas amostras de 2 litros de húmus líquido extraídos em diferentes concentrações de hidróxido de potássio: 10 mmol/L, 100 mmol/L e 1 mol/L.

Foram pesadas 3 amostras de aproximadamente 200 gramas de húmus seco que foram transferidas para béqueres de 2 litros. Em seguida, pesou-se hidróxido de potássio, 1,122 g, 11,22 g e 112,2 g para a obtenção das concentrações de 10 mmol/L, 100 mmol/L e 1 mol/L, respectivamente, transferindo o hidróxido para cada béquer e adicionando 2 litros de água.

Misturou-se as soluções preparadas para então serem transferidas para garrafas pet, onde permaneceram em repouso para a extração por 24 horas, tempo ótimo de extração do húmus líquido determinado pela Quanttum Empresa Júnior (2017) a partir dos dados de massa seca obtidas em diferentes tempos, uma vez que o momento em que as massas se tornam constantes é o indicador do final da extração do húmus (equilíbrio químico do sistema).

Após a extração completa, mediu-se o pH de cada uma das soluções e as neutralizou adicionando ácido fosfórico até atingir pH próximo à 7.

4.2.2 Análise de Sólidos Totais, Fixos e Voláteis

A análise de sólidos totais, fixos e voláteis seguiu a metodologia apresentada na Norma Técnica Interna SABESP – NTS 013 (1999) sobre métodos de ensaio para sólidos e adaptada para a amostra analisada.

Preparou-se previamente nove cadinhos de porcelana, calcinados em forno-mufla por 1 hora a 550 °C, que foram transferidos para um dessecador para esfriar até temperatura ambiente. Em seguida, cada cadinho vazio foi pesado, e adicionou-se 25 mL de amostra de cada um dos três extratos, em triplicata.

Os cadinhos foram levados para secar na estufa a 60 °C até atingir peso constante e então esfriados novamente em dessecador. Os cadinhos contendo as amostras secas foram pesadas e por fim, levadas para o forno-mufla, onde foram submetidos a temperatura de 550 °C por 30 minutos.

As amostras foram resfriadas em dessecador e pesadas.

4.2.3 Análise da capacidade tamponante

Uma solução tampão é composta por um ácido fraco, como o ácido fosfórico, doador de prótons, e sua base conjugada, receptora de prótons, e é capaz de resistir a mudanças de pH quando pequenas quantidades de ácido ou base são adicionadas ao meio. Esta resistência da solução é denominada capacidade tamponante (SANTOS; INABA; VIANA, 2016).

O húmus líquido obtido a partir do método descrito neste trabalho poderia apresentar capacidade tamponante que permita corrigir e neutralizar possíveis casos de acidez do solo.

Para avaliar a capacidade tamponante do húmus líquido preparado, realizou-se titulação potenciométrica das amostras com ácido clorídrico 0,1 mol/L e hidróxido de sódio 0,1 mol/L em duplicata.

4.2.4 Determinação de nitrogênio

Para a quantificação do nitrogênio, as amostras foram previamente secadas em estufa a 60 °C e a massa seca foi transferida para tubos de digestão. Adicionou-se 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e 2,5 gramas de mistura catalítica de

sulfato de sódio anidro e sulfato de cobre. As amostras foram preparadas em triplicata além de uma prova em branco.

No bloco digestor, iniciou-se o aquecimento com 50 °C, realizando uma rampa de aquecimento ao elevar a temperatura vagarosamente em 50°C a cada hora até atingir 350 °C. A digestão foi finalizada quando a coloração das amostras passou de preta para verde azulada. Após resfriar a amostra, o conteúdo foi transferido para um tubo de Kjeldahl.

Para a etapa da destilação, foi acoplado ao destilador um Erlenmeyer contendo 20 mL de solução de ácido bórico 4% com 3 gotas do indicador misto "Tashiro". Acoplou-se o tubo de Kjeldahl ao destilador e adicionou-se 20 mL de hidróxido de sódio 50%, de forma que a solução presente no tubo passasse a apresentar coloração negra. Ligou-se a caldeira do destilador e recolheu-se o volume necessário de condensado para completar a destilação da amônia.

Por fim, a amostra coletada foi titulada com padrão de ácido clorídrico 0,1 mol/L até a viragem do indicador, passando da cor rosa para verde.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÓLIDOS TOTAIS, FIXOS E VOLÁTEIS

A análise de sólidos foi realizada em triplicata. Os resultados da análise são apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 - Pesos obtidos após secagem em estufa e forno mufla.

Nº	Amostra	Massa Cadinho (g)	Massa pós Estufa (g)	Massa pós Mufla (g)
1		44,3401	44,4889	44,4642
2	10 mmol/L	45,0891	45,2382	45,2152
3		45,2916	45,4411	45,4181
4		42,319	42,5614	42,4892
5	100 mmol/L	44,6325	44,8711	44,8007
6		42,2545	42,4939	42,4242
7		48,3396	50,7408	50,4024
8	1 mol/L	41,4618	43,8515	43,5311
9		42,5942	44,9875	44,6641

Fonte: Autoria própria (2018).

A amostra que permanece no cadinho após a sua secagem completa na estufa corresponde aos sólidos totais da amostra e é calculado pela Equação 1, onde M2 é a massa pós estufa e M1 a massa do cadinho. A amostra que permanece após calcinação em forno mufla corresponde a fração de sólidos fixos, calculado pela Equação 2, onde M3 é a massa pós mufla. Por fim, podemos calcular os sólidos voláteis a partir da diferença entre os sólidos totais e sólidos fixos (Equação 3). O resultado é expressado em mg/L.

$$\text{Sólidos Totais} = \frac{M_2 - M_1}{V} \cdot 1\,000\,000 \quad (1)$$

$$\text{Sólidos Fixos} = \frac{M_3 - M_1}{V} \cdot 1\,000\,000 \quad (2)$$

$$\text{Sólidos Voláteis} = \text{Sólidos Totais} - \text{Sólidos Fixos} \quad (3)$$

Dessa forma obtemos os resultados apresentados na Tabela 4:

Tabela 4 - Resultados de sólidos totais, fixos e voláteis.

Nº	Massa Cadinho (g)	Massa pós Estufa (g)	Sólidos totais (mg/L)	Massa pós Mufla (g)	Sólidos fixos (g/mL)	Sólidos voláteis (g/mL)
1	44,3401	44,4889	3720	44,4642	3102,5	617,5
2	45,0891	45,2382	3727,5	45,2152	3152,5	575
3	45,2916	45,4411	3737,5	45,4181	3162,5	575
4	42,319	42,5614	6060	42,4892	4255	1805
5	44,6325	44,8711	5965	44,8007	4205	1760
6	42,2545	42,4939	5985	42,4242	4242,5	1742,5
7	48,3396	50,7408	60030	50,4024	51570	8460
8	41,4618	43,8515	59742,5	43,5311	51732,5	8010
9	42,5942	44,9875	59832,5	44,6641	51747,5	8085

Fonte: Autoria própria (2018).

Podemos comparar os resultados médios para cada concentração (Tabela 5):

Tabela 5 - Resultados médios de sólidos totais, fixos e voláteis.

Amostra	Sólidos totais (mg/L)	Média ST (g/mL)	Sólidos fixos (g/mL)	Média SF (g/mL)	Sólidos voláteis (g/mL)	Média SV (g/mL)
	3720		3102,5		617,5	
10 mmol/L	3727,5	3728,3	3152,5	3139,2	575	589,2
	3737,5		3162,5		575	
	6060		4255		1805	
100 mmol/L	5965	6003,3	4205	4234,2	1760	1769,2
	5985		4242,5		1742,5	
	60030		51570		8460	
1 mol/L	59742,5	59868,3	51732,5	51683,3	8010	8185,0
	59832,5		51747,5		8085	

Fonte: Autoria própria (2018).

Os resultados obtidos comprovam como a eficiência de extração é influenciada pela concentração alcalina do meio, isto pois a solvatação da fração húmica é favorecida em meio alcalino, como apresentado por FERREIRA et. al. (2009).

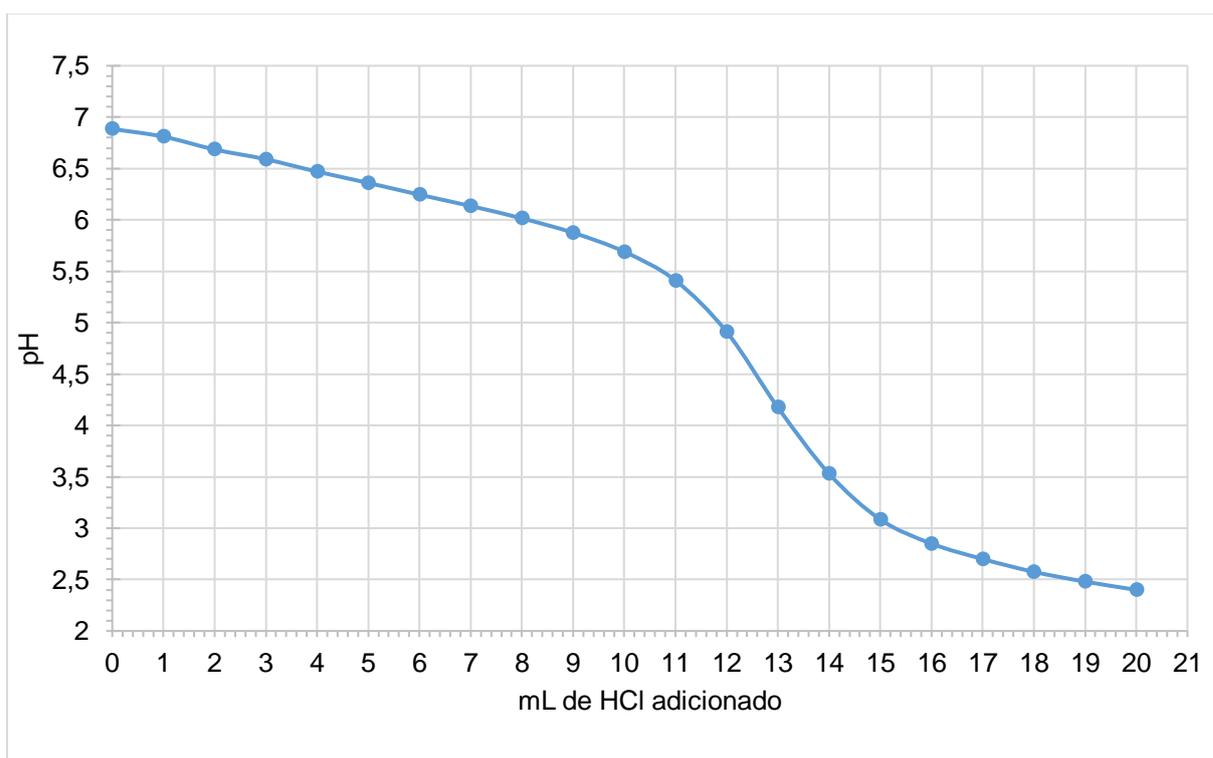
5.2 CAPACIDADE TAMPONANTE

A análise de capacidade tamponante foi realizada em duplicata com 25 mL de amostra das três condições de extração estudadas. Para a obtenção da curva de capacidade tamponante foi utilizado a média entre os resultados das duas análises.

5.2.1 Titulação com Ácido

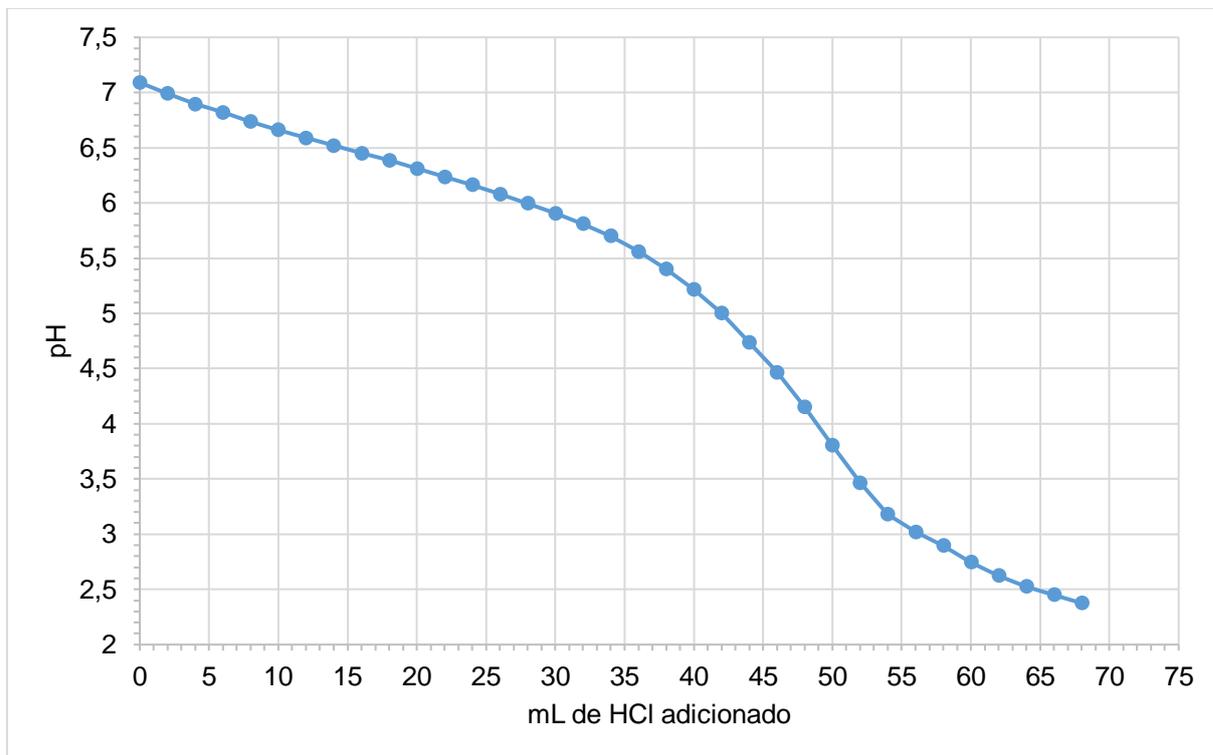
Os Gráficos 1, 2 e 3 apresentam as curvas de capacidade tamponante do húmus líquido ao adicionar-se ácido clorídrico 0,1 mol/L.

Gráfico 1 - Curva de capacidade tamponante da solução 10 mmol/L com adição de ácido clorídrico.



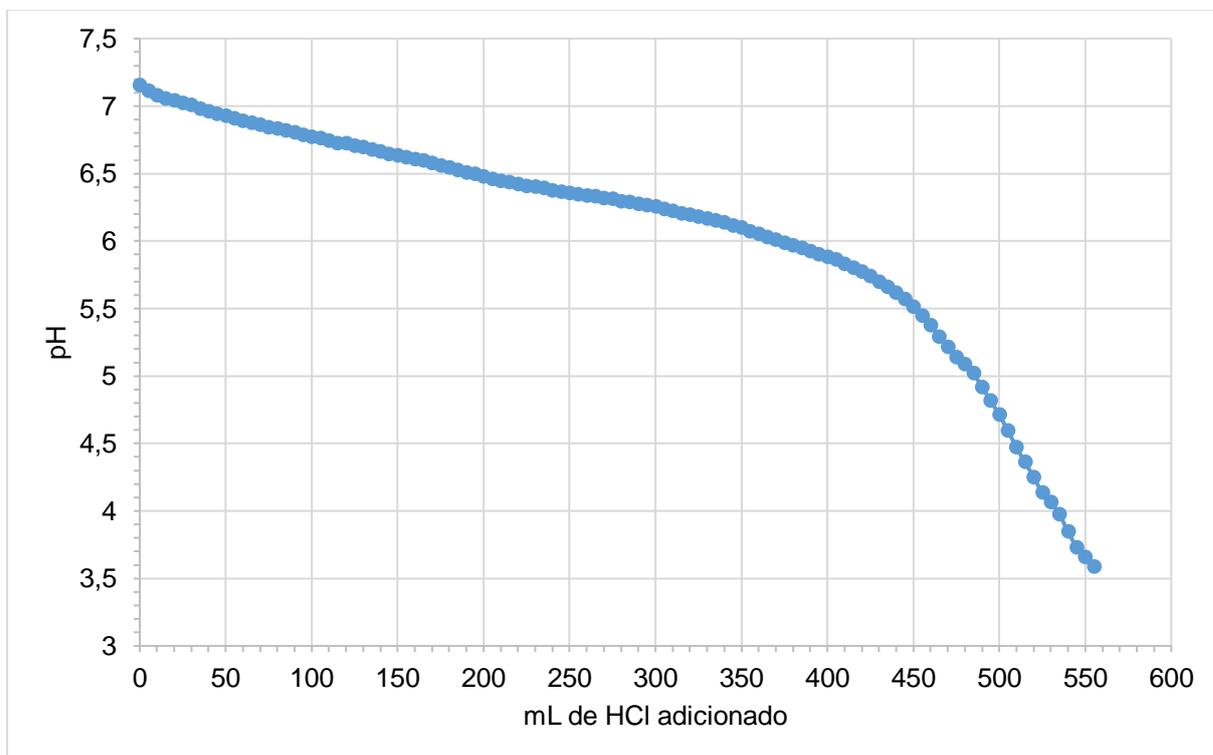
Fonte: Autoria própria (2018).

Gráfico 2 - Curva de capacidade tamponante da solução 100 mmol/L com adição de ácido clorídrico.



Fonte: Autoria própria (2018).

Gráfico 3 - Curva de capacidade tamponante da solução 1 mol/L com adição de ácido clorídrico.

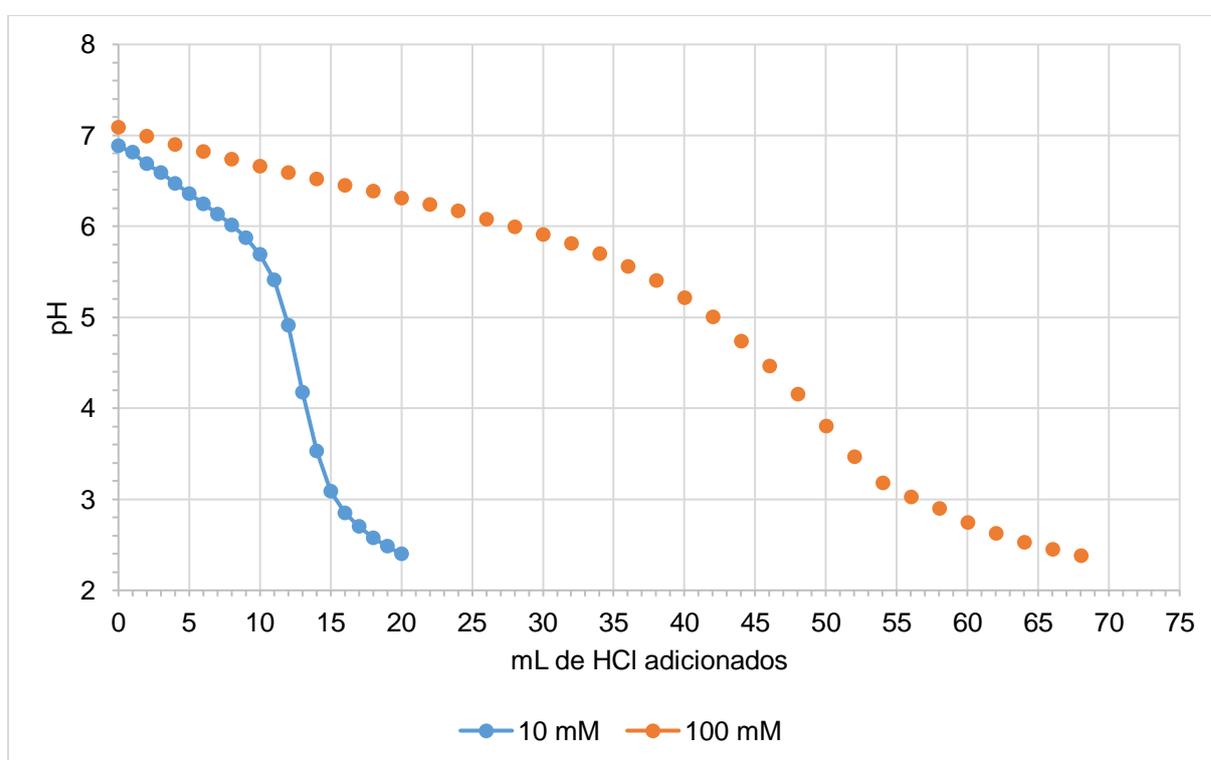


Fonte: Autoria própria (2018).

Como é possível observar pelos Gráficos 1, 2 e 3, conforme aumentou-se a concentração de hidróxido de potássio na solução - e conseqüentemente a quantidade de ácido fosfórico adicionado para neutralização - aumentou-se a capacidade tamponante da solução. Ou seja, a solução de 1 mol/L possui maior capacidade tamponante, seguida pela de 100 mmol/L e por último a de 10 mmol/L. De forma prática, isto nos sugere que quanto maior a capacidade tamponante da solução, maior a sua capacidade de manter o pH do solo mediante a uma possível acidez do mesmo.

Apesar da capacidade tamponante elevada apresentada pelo extrato de 1 mol/L, o húmus de 100 mmol/L é a solução de maior preferência, por demandar quantidades menores de ácido fosfórico para sua neutralização. Podemos comparar as curvas das soluções de 10 mmol/L com a de 100 mmol/L (Gráfico 4) para observar o aumento da capacidade tamponte com o aumento da concentração.

Gráfico 4 - Comparação das curvas de capacidade tamponante para as soluções 10 mmol/L e 100 mmol/L com adição de ácido clorídrico.

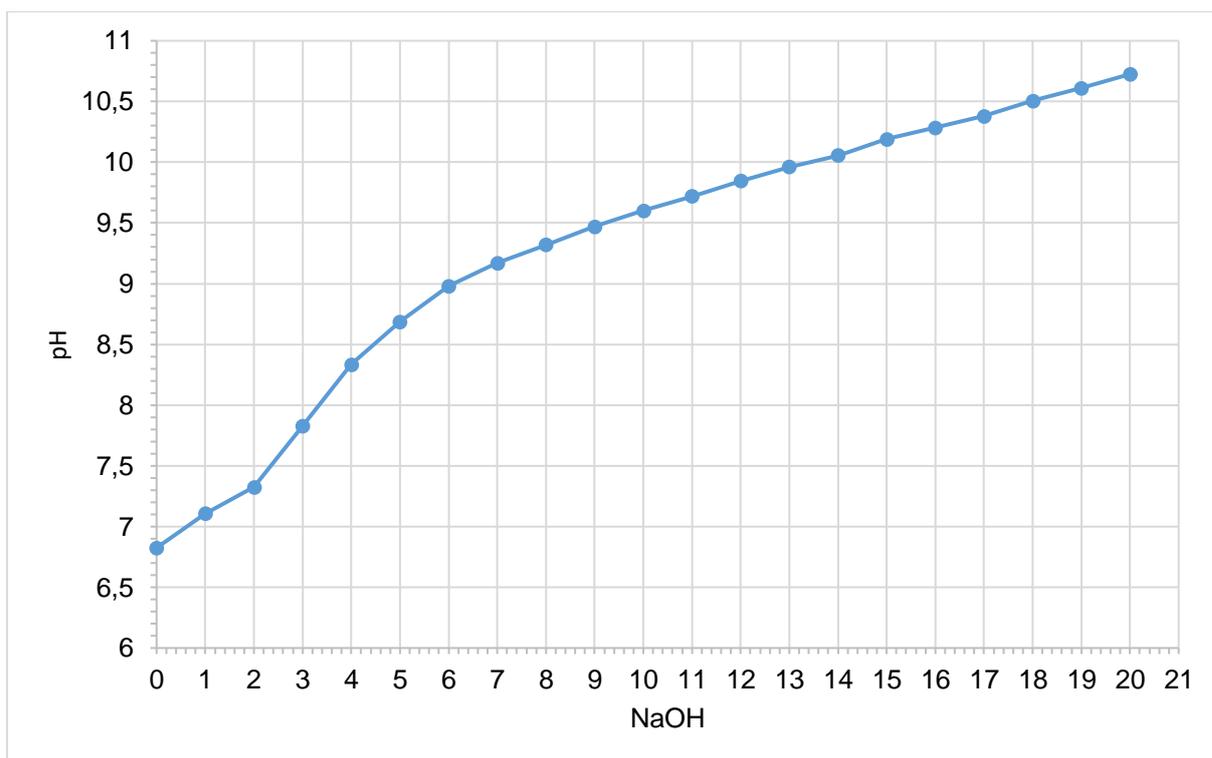


Fonte: Autoria própria (2018).

5.2.1 Titulação com Base

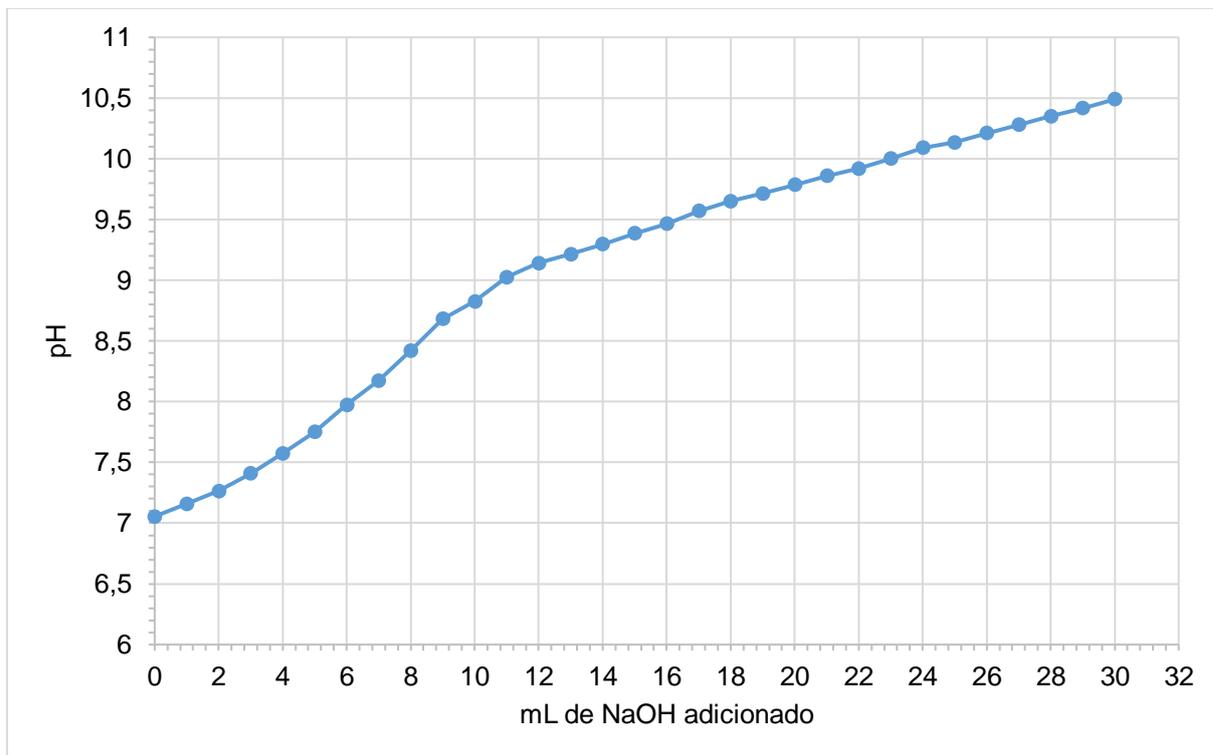
Os Gráficos 5, 6 e 7 apresentam as curvas de capacidade tamponante do húmus líquido ao adicionar-se hidróxido de sódio 0,1 mol/L.

Gráfico 5 - Curva de capacidade tamponante da solução 10 mmol/L com adição de hidróxido de sódio.



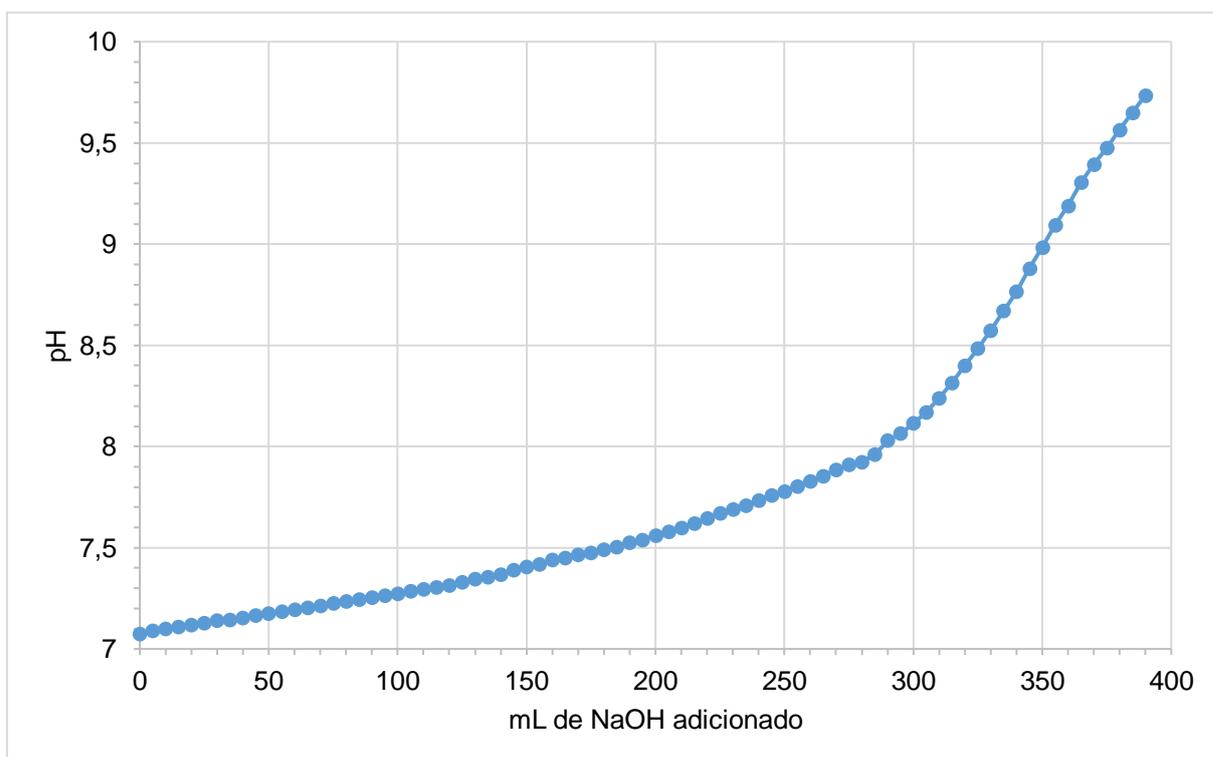
Fonte: Autoria própria (2018).

Gráfico 6 - Curva de capacidade tamponante da solução 100 mmol/L com adição de hidróxido de sódio.



Fonte: Autoria própria (2018).

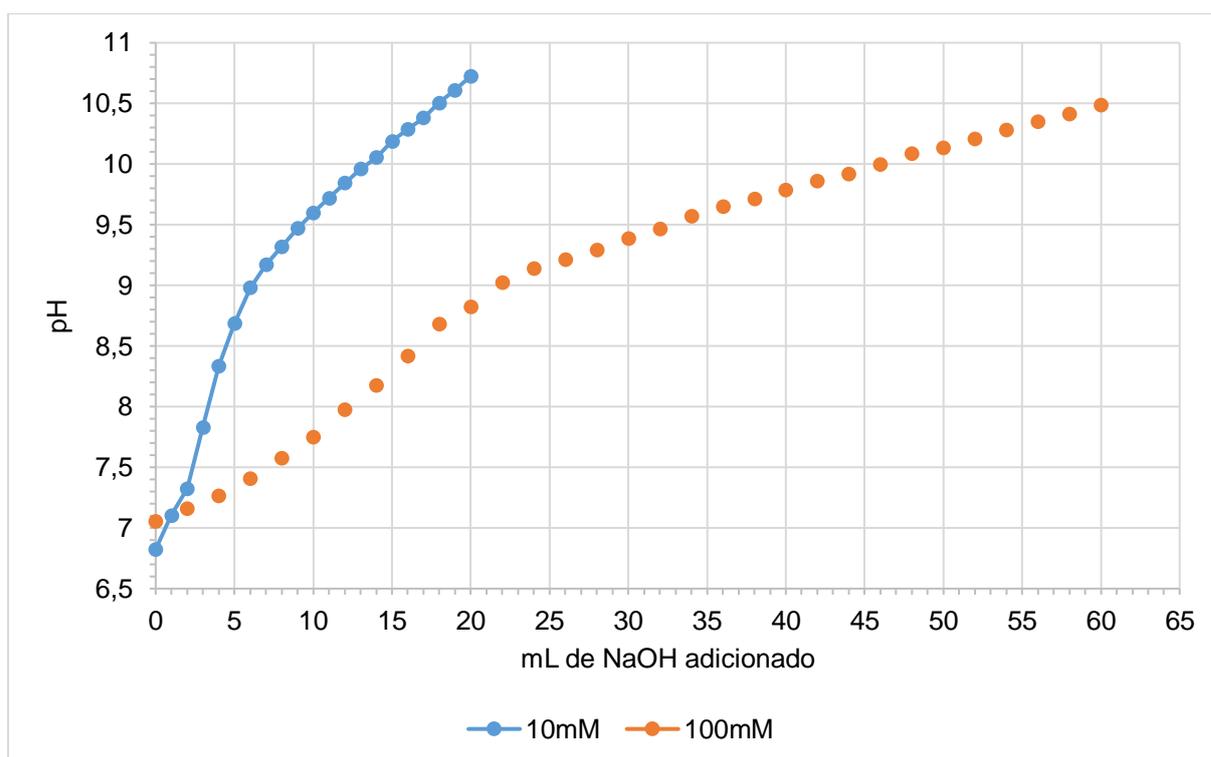
Gráfico 7 - Curva de capacidade tamponante da solução 1 mol/L com adição de hidróxido de sódio.



Fonte: Autoria própria (2018).

Assim como ocorrido com a adição de ácido, na adição de base a solução de 1 mol/L teve maior capacidade tamponante. Quando se observa o Gráfico 8, é possível notar que entre as soluções de 100 mmol/L e a de 10 mmol/L, a primeira teve capacidade tamponante maior, chegando a suportar a adição de em torno de 10 mL a mais de hidróxido de sódio do que a segunda.

Gráfico 8 - Comparação das curvas de capacidade tamponante para as soluções 10 mmol/L e 100 mmol/L com adição de hidróxido de sódio.

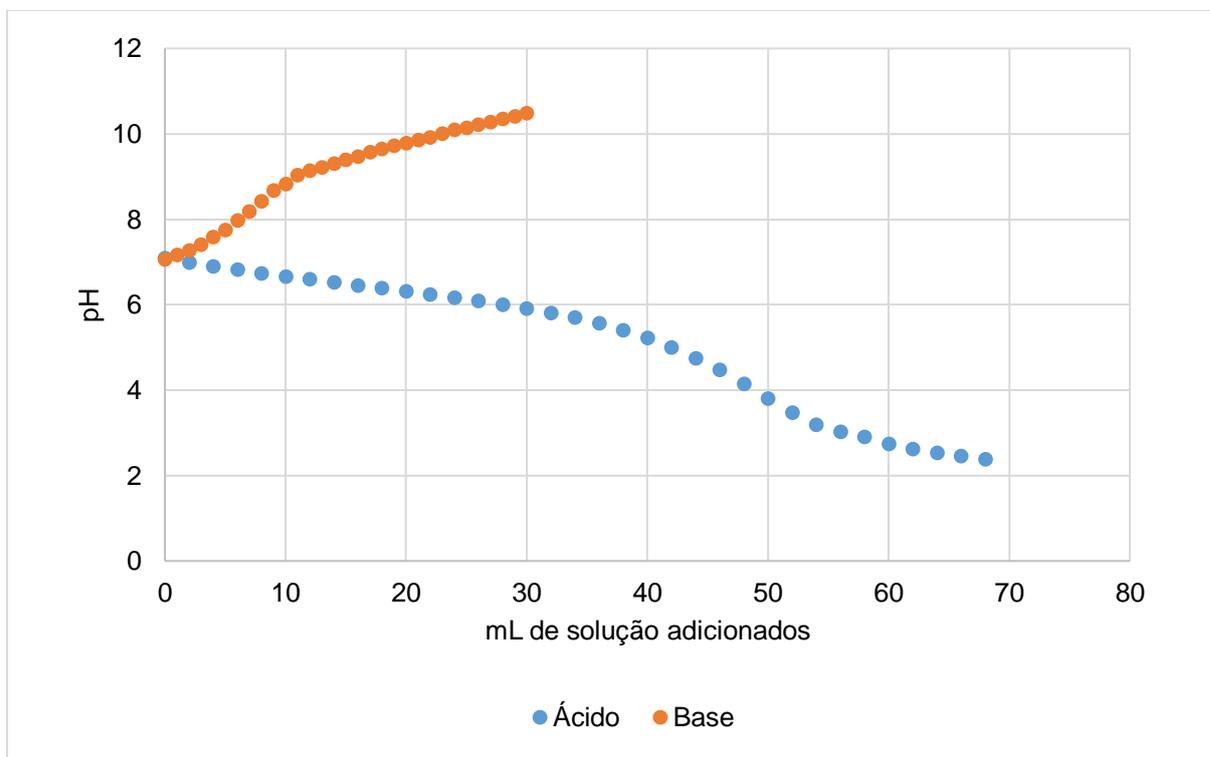


Fonte: Autoria própria (2018).

5.2.3 Comparação entre Titulações com Base e Ácido

Comparando o comportamento do húmus líquido após a adição de ácido e base, é possível observar que a capacidade tamponante para a solução é maior para a adição de ácido do que para a adição de base (Gráfico 9). Esta observação se dá como muito importante, provando a capacidade do húmus proposto em suportar a acidez do solo, mas não sendo possível igualar esta capacidade conforme o meio se torna básico.

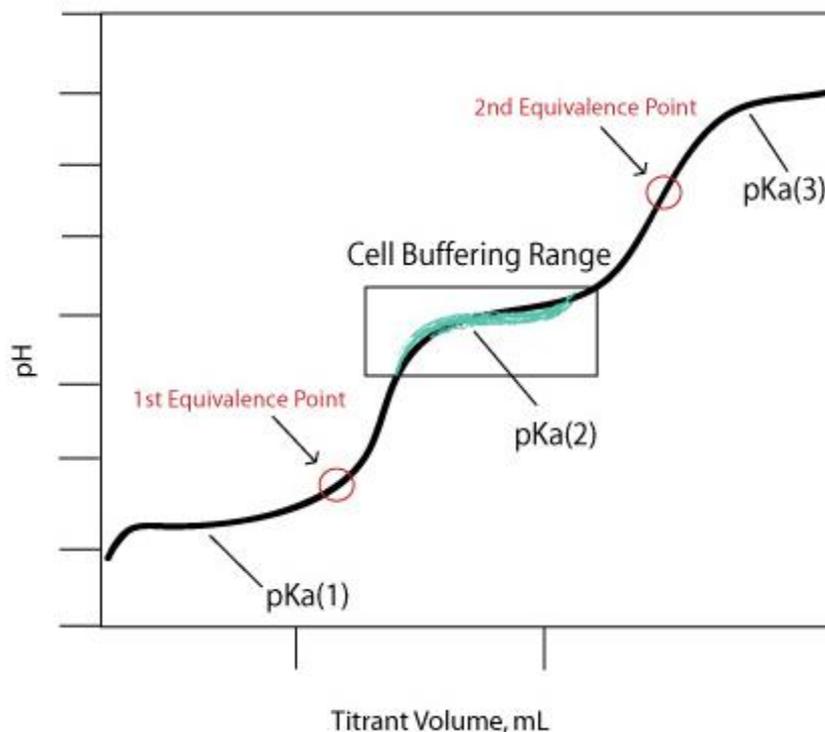
Gráfico 9 - Comparação das curvas de capacidade tamponante para a solução de 100 mmol/L com adição de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico.



Fonte: Autoria própria (2018).

Esta capacidade tamponante diferenciada para ambos já era esperada devido a semelhança de comportamento tamponante da solução proposta com o tampão fosfato, cuja curva é demonstrada na Figura 4. O extrato de húmus obtido possui comportamento semelhante ao segmento azul da curva contida na Figura 4, que representa a faixa tamponante para sistema biológicos. O tampão fosfato tem capacidade tamponante efetiva na faixa de pH de 6,4 até 7,4 (CHANDRA MOHAN, 2006).

Figura 4 - Curva de titulação do ácido fosfórico com uma base.



Fonte: Spohrer e Wyatt(2015).

Desta forma, ao comparar-se o comportamento obtido ao titular a solução proposta com NaOH com a adição de base a um tampão fosfato, nota-se o comportamento, de fato, semelhante entre os dois e que permite perceber que somente com um método diferente de extração para o húmus seria possível obter comportamento melhor mediante adição de base.

5.3 DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO

Para a determinação de nitrogênio, realizaram-se as análises de acordo com a metodologia descrita neste trabalho e para o cálculo das concentrações, a seguinte equação foi utilizada:

$$Cn = \frac{Vt \times Chcl \times 0,014 \times 100}{Ma} \quad (4)$$

Onde:

Cn é a concentração de nitrogênio em mg/L;

V_t é o volume de ácido clorídrico titulado;

C_{HCl} é a concentração do ácido clorídrico;

M_a é a massa da amostra.

Estas análises foram realizadas em triplicata e os resultados médios obtidos encontram-se dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentrações médias de nitrogênio.

Amostra	Concentração de Nitrogênio (mg/L)
10mmol/L	1,9547
100mmol/L	42,5847
1mol/L	25,1320

Fonte: Autoria própria (2018).

Considerando os fertilizantes nitrogenados, como o nitrato de amônio que possui em torno de 32% de nitrogênio na sua matriz, percebe-se que neste método de extração proposto, as concentrações de nitrogênio obtidas são baixas. Como o nitrogênio é considerado um dos macronutrientes e é de vital importância para as plantas, para que este húmus seja considerado viável, é necessário que haja maior concentração de nitrogênio. Desta forma, sabendo que no processo de extração adiciona-se hidróxido de potássio e ácido fosfórico, o único macronutriente em falta seria o nitrogênio, o problema seria facilmente contornado pela adição de ureia ao produto final.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados mostram uma forte correlação entre a fração húmica extraída e o pH do meio, sendo as melhores extrações obtidas em meios mais alcalinos, como demonstra a análise de sólidos totais. A condição que emprega 1 mol/L de hidróxido é a mais desejável em termos de matéria orgânica solvatada, mas seu pH extremamente alcalino demanda uma maior quantidade de ácido para formar o tampão fosfato, como esperado. Além disso, resultados anteriores mostraram que a aplicação de extratos mais concentrados pode prejudicar o crescimento vegetal, provavelmente por desbalanço osmótico de folhas e raízes. Assim, as opções mais diluídas podem ser estrategicamente melhores.

Observamos ainda que para as três condições de extração geramos um sistema tampão fosfato, e que a sua capacidade tamponante aumenta com a concentração. Através da curva de titulação do ácido fosfórico, sabe-se que o mesmo apresenta capacidade tamponante na faixa de pH de 6,2 até 8,2 ($pK_{a2} = 7,2$). Contudo observa-se uma maior resistência ao pH variando para o lado ácido, fato que pode ser explicado pela presença de uma segunda base no meio visto que o ácido húmico (ácido orgânico fraco) é convertido a humato (base conjugada forte) no processo de extração, base que não faz parte do sistema tampão e que pode contribuir para uma menor resiliência a uma perturbação alcalina. Como os processos de plantio e desenvolvimento vegetal costumam acidificar o solo, este percalço não diminui a aplicabilidade do húmus líquido, possibilitando inclusive atenuar esta acidificação. Acrescenta-se ainda que a extração empregando 100 mmol/L de hidróxido possui considerável capacidade tamponante, mostrando-se equiparável ou superior à extração de 1 mol/L na relação custo-benefício.

Por fim, com as análises de determinação de nitrogênio observamos que a concentração do mesmo no extrato de húmus líquido é relativamente baixa, sugerindo a adição complementar deste nutriente ao final do processo. A adição de ureia, por exemplo, pode garantir índices NPK desejáveis ao crescimento vegetal, visto que o fósforo e o potássio já são incluídos no produto durante o processo de extração.

6.1 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para futuros estudos sobre o extrato de húmus líquido obtido a partir da metodologia desenvolvida neste trabalho podemos incluir:

- Quantificação e qualificação dos macro e micronutrientes como fósforo, potássio, nitrogênio (após a adição de ureia), cálcio, magnésio, enxofre e sódio;
- Estudo de aplicação do extrato de húmus líquido em diferentes tipos de plantios;
- Aplicação do extrato de húmus líquido em culturas hidropônicas.

REFERÊNCIAS

ABATE, G. **Isolamento, purificação e estudos de complexação de substâncias húmicas**. 1998. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química Analítica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-26082008-144333/pt-br.php>>. Acesso em: 02 mai. 2017.

AQUINO, A. M.; et al. **Utilização de minhocas na estabilização de resíduos orgânicos: vermicompostagem**. Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa Biológica do Solo, 1992. 13 p. (Comunicado Técnico, 8).

ARTEAGA, M; et al. **Influencia de la aplicación foliar del bioestimulante Liplant sobre algunos indicadores biológicos del suelo**. Revista de Protección Vegetal, La Habana, v. 22, n. 2, p.110-117, 2007.

BALDOTTO, L. E. B.; et al. Adventitious rooting in cuttings of croton and hibiscus in response to indolbutyric acid and humic acid. **Revista Ceres**, v. 59, n. 4, p. 476-483, 2012.

BARRIQUELO, M. F. **Influência de íons metálicos na estrutura de substâncias húmicas detectados por espectroscopia**. Tese de doutorado. São Carlos, UFSCar. 2009.

BENITES, V. M.; et al. **Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas: um procedimento simplificado e de baixo custo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 14p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16).

BORGUINI, R. G.; TORRES, E. A. F. S. Alimentos orgânicos: qualidade nutritiva e segurança do alimento. **Segurança Alimentar e Nutricional**, v. 13, n. 2, p. 64-75, 2006.

BORSARI, F. Substâncias Húmicas: Experiências de campo demonstram os benefícios para a produtividade do uso de ácidos húmicos na agricultura intensiva. **Agro DBO**, São Paulo, v. 1, n. 46, p.44, jul. 2013.

CAMARGO, O.A. de; et al. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Campinas, Instituto Agrônomo, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)

CANELLAS, L. P.; et al. Probing the hormonal activity of fractionated molecular humic components in tomato auxin mutants. **Annals of Applied Biology**, v. 159, n. 2, p. 202-211, 2011.

CANELLAS, L. P.; et al. R. Humic acids isolated from earthworm compost enhance root elongation, lateral root emergence, and plasma membrane H⁺-ATPase activity in maize roots. **Plant physiology**, v. 130, n. 4, p. 1951-1957, 2002.

CARON, V. C.; et al. **Condicionadores do solo: ácidos húmicos e fúlvicos**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2015.

CHANDRA MOHAN (California). **Buffers**: A guide for the preparation and use of buffers in biological systems. San Diego: Emd, 2006.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. Rio de Janeiro. **BNDES Setorial**, n. 24, p. 97-138, set. 2006. Disponível em <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2404.pdf>. Acesso em: 09 mai. 2017.

DOBBSS, L. B.; et al. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 1, p. 51-63, 2009.

FAÇANHA, A.R.; et al. Bioatividade de ácidos húmicos: Efeito sobre o desenvolvimento radicular e sobre a bomba de prótons da membrana plasmática. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 37, n. 9, p. 1301-1310, 2002.

FERREIRA, N. N.; et al. Substâncias Húmicas: Possibilidade de um Novo Agente Terapêutico. **ReBram**, v. 12, n. 2, p. 205-226, 2015.

HARRIS, G. D.; et al. Vermicomposting in a rural community. **Biocycl**, jan. p. 48-51, 1990.

JANNIN, L. et. Al. Microarray analysis of humic acid effects on Brassica napus growth: involvement of N, C and S metabolisms. **Plant and soil**, v. 359, n. 1-2, p. 297-319, 2012.

MAYHEW, L. Humic substances in biological agriculture. **Rev ACRES**, v. 34, n. 1-2, p. 80-88, 2004.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 4. ed. Bern : International Potash Institute, 1987. 687p.

OLIVEIRA, E. A. B. **Avaliação de método alternativo para extração e fracionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos**. Tese de Doutorado. Instituto Agrônômico.2011.

OLIVEIRA A. P.; et al. **Uso de esterco bovino e húmus de minhoca na produção de repolho híbrido**. Horticultura Brasileira 19: 70-73. 2001.

PINHEIRO, G. L.; SILVA, C. A.; FURTINI NETO, A. E. Crescimento e nutrição de clone de eucalipto em resposta à aplicação de concentrações de C-ácido húmico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.1217-1229, 2010.

QUANTTUM EMPRESA JÚNIOR. **Estudo técnico científico para otimização da extração de húmus líquido**. Ponta Grossa: Quanttum Empresa Júnior, 2017.

RICCI, M. S. F. **Manual de vermicompostagem**. Porto Velho: EMBRAPA-CPAF Rondonia, 1996. 24p. Embrapa Rondonia. Documentos, 31.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.

RODRIGUES, L. F. O. S.; et. Al. Características agronômicas do trigo em função de *Azospirillum brasilense*, ácidos húmicos e nitrogênio em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, p. 31-37, 2014.

SABESP, Norma Técnica NTS 013. **Sólidos – Métodos de Ensaio**. Disponível em: <<http://www2.sabesp.com.br/normas/nts/nts013.pdf>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

SANTOS, T. L.; INABA, J.; VIANA, A. G. **Avaliação da capacidade tamponante da saliva**: Uma aula prática de bioquímica. In: Encontro Conversando sobre Extensão na *UEPG - CONEX*, 13, 2016, Ponta Grossa, PR. Anais (on-line). Paraná: CONEX, 2016. Disponível em: <http://sites.uepg.br/conex/anais/anais_2016/anais2016/1050-5000-1-PB-mod.pdf>. Acesso em: 8 out. 2018.

SCHIEDECK, G.; et al. Minhocultura e produção de húmus para a agricultura familiar. **Embrapa Clima Temperado**. Circular técnica, 2006.

SCHIEDECK, G.; et al. **Preparo e uso de húmus líquido**: opção para adubação orgânica de hortaliças. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, Comunicado Técnico, n. 195, 2008. 4p.

SCHIEDECK, G.; et al. **ABC DA AGRICULTURA FAMILIAR**: Minhocultura Produção de Húmus. Brasília: Embrapa, 2014.2 ed. 62p.

SEVERINO, L. S.; et al. Mineralização da torta de mamona, esterco bovino e bagaço de cana estimada pela respiração microbiana. **Revista Biologia e Ciências da Terra**, 5 p. 20-26,2004.

SILVA, R. M.; et al. Desenvolvimento das raízes do azevém cultivado em solução nutritiva completa, adicionada de substâncias húmicas, sob condições de casa de vegetação. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 29, n. 6, p. 101-110, 2000.

SPOHRER, C.; WYATT, Z. (Org.). **Polyprotic Acids & Bases**. 2015. Disponível em: <[https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Acids_and_Bases/Monoprotic_Versus_Polyprotic_Acids_And_Bases/Polyprotic_Acids_and_Bases_1](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Acids_and_Bases/Monoprotic_Versus_Polyprotic_Acids_And_Bases/Polyprotic_Acids_and_Bases_1)>. Acesso em: 28 out. 2018.

WANGEN, D. R. B.; et al. Fertilizante orgânico na produção de couve-da-malásia, *Brassicachinensis* var. *parachinensis* (Bailey) Sinskaja. **Enciclopédia Biosfera**, v. 9, p. 1429-1435, 2013.