

CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DA MATÉRIA ORGÂNICA
DURANTE A VERMICOMPOSTAGEM

DARIELLYS MARTÍNEZ BALMORI

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JULHO – 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCTA / UENF** 056/2012

Balmori, Dariellys Martinez

Caracterização molecular da matéria orgânica durante a vermicompostagem / Dariellys Martínez Balmori. – 2012.
111 f. : il.

Orientador: Luciano Pasqualoto Canellas
Tese (Doutorado - Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Campos dos Goytacazes, RJ, 2012.
Bibliografia: f. 74 – 89.

1. Vermicompostagem 2. DRIFT 3. TMAH 4. Pirólise off-line I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. II. Título.

CDD – 631.875

CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DA MATÉRIA ORGÂNICA
DURANTE A VERMICOMPOSTAGEM

DARIELLYS MARTÍNEZ BALMORI

“Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologias Agropecuárias da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Doutora em Produção Vegetal”

Orientador: Ph.D. Luciano Pasqualoto Canellas
Coorientador: Ph.D. Fernando Guridi Izquierdo

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JULHO – 2012

CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DA MATÉRIA ORGÂNICA
DURANTE A VERMICOMPOSTAGEM

DARIELLYS MARTÍNEZ BALMORI

“Tese apresentada ao Centro de Ciências e
Tecnologias Agropecuárias da Universidade
Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro,
como parte das exigências para obtenção do
título de Doutor em Produção Vegetal”

Aprovada em 20 de Julho de 2012.

Comissão Examinadora:

Prof. Marcelo Francisco Araújo (D.Sc., Química) – UENF

Prof. Fábio Lopes Olivares (Ph.D., Microbiologia do Solo)-UENF

Prof. Maria Olímpia de Oliveira Rezende (Ph.D., Química)-IQSC-USP

Pesq. Etelvino Henrique Novotny. (D.Sc., Química)-EMBRAPA Solos

Prof. Luciano Pasqualoto Canellas (Ph.D., Ciência do Solo) - UENF
(Orientador)

Aos meus filhos por serem motivo de inspiração;
Aos meus pais por serem exemplo de dedicação, força, honradez e sacrifício;
Aos meus irmãos que sempre estarão comigo me apoiando;
A meu amigo, companheiro, amante e esposo;
À minha família,
DEDICO

AGRADECIMENTOS

Aos professores Luciano Canellas e Fernando Guridi pela oportunidade, confiança, ensinamento e amizade;

Ao Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal da Universidade Estadual do Norte Fluminense pela aceitação e apoio;

Ao Convênio CAPES (PEC-PG) pela concessão da bolsa de estudos;

Ao NUDIBA, CNPq e INCT para a Fixação Biológica de Nitrogênio pela contribuição para o desenvolvimento desse trabalho;

A meus colegas de laboratório, os que se foram e os que se ficaram: Tiago David (RIP), Leonardo Dobss, Jader Busato, Daniel Zandonadi, Ingrid Troncoso, Marcelly Oliveira, Thales Fagundes, Silézio Ferreira, Nayla Motta, Joventino, Marcelo, Validoro Giró, Inga Azevedo, Jucimara, Rosi, em especial a Débora Dantas, Luiz Gonzaga, Lívia Lima, Natália Oliveira e Kamilla Pereira pelos momentos de alegria e tristeza;

Aos professores Nelson Garcés, Fabio Lopes Olivares, Raquel García, Ricardo Spaccini e Maria Olímpia pela ajuda e ensinamento;

Aos colegas do departamento de Química da Faculdade de Agronomia da Universidade Agrária de Havana: Huelva, Amarilys, Saturnina, Mayra, Darling, Mayelín, Andrés, Orlando, Liane, Eduardo, Margarita, Irene, Ramiro;

Aos membros da banca pelas sugestões e ajuda para a concretização deste trabalho;

A todas aquelas pessoas que contribuíram para que minha estância no Brasil fosse agradável: colegas de disciplinas, compatriotas, colombianos e amigos de meus amigos. Muito obrigada!

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	5
2.1. Resíduos Orgânicos: Compostagem/Vermicompostagem.....	5
2.2. Substâncias Húmicas: Conceito de associação supramolecular	6
2.3. Hidrofobicidade do material húmico	8
2.4. Espectroscopia de Infravermelho (IV) no estudo da matéria orgânica.....	9
2.4.1. Determinação da hidrofobicidade através da espectroscopia IV	12
2.5. Pirólise off-line da matéria orgânica e SH	14
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Amostras de vermicompostos	25
3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa (DRIFT)	26
3.3. Determinação do índice de hidrofobicidade	26
3.4. Pirólise off-line com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH)	26
3.5. Cromatografia a gás acoplada à Espectrometria de Massas.....	27

3.6 Extração de lipídios livres com diclorometano:metanol (93:7 v/v).....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa (DRIFT).....	29
4.2. Determinação do índice de hidrofobicidade	36
4.3 Pirólise off-line com TMAH acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa dos vermicompostos.....	38
4.3.1. Extração com solvente orgânico (DCM:MeOH)	69
5. RESUMO E CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
APÊNDICES	90

RESUMO

BALMORI, DARIELLYS M. D.Sc.- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Julho de 2012 CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DA MATÉRIA ORGÂNICA DURANTE A VERMICOMPOSTAGEM. Orientador: Luciano Pasqualoto Canellas. Coorientador: Fernando Guridi Izquierdo.

Nos sistemas orgânicos de produção o uso de matéria orgânica estabilizada tem papel central na ciclagem de nutrientes. A vermicompostagem de resíduos acelera o processo de estabilização e contribui, por sua vez, com a preservação do meio ambiente. Além disso, os vermicompostos têm sido usados como fonte de matéria-prima renovável para extração de substâncias do tipo húmicas utilizadas como promotores de crescimento vegetal e também como veículo de introdução de microrganismos benéficos em sistemas de produção agrícola. O conhecimento da composição molecular da matéria orgânica estabilizada pela vermicompostagem é fundamental para o aprimoramento desses processos biotecnológicos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a composição química da matéria orgânica durante a vermicompostagem de diferentes resíduos orgânicos: esterco (E), bagaço de cana-de-açúcar + esterco (BC), torta de girassol + esterco (TG), mistura de esterco, bagaço de cana e torta de girassol (BCTG) e torta de filtro (TF). Amostras com 0, 30, 60 e 120 dias de

maturação foram caracterizadas pela espectroscopia de infravermelho com refletância difusa (DRIFT), pirólise *off-line* assistida com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) seguido da cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG-EM) e fracionamento químico com solvente orgânico. De maneira geral, foi observado decréscimo dos sinais correspondentes às substâncias alquílicas, peptídicas e de carboidratos e aumento seletivo no sinal de aromáticos durante a vermicompostagem. O índice de hidrofobicidade (HB), calculado a partir de bandas de absorção específicas no espectro DRIFT variou ao longo do processo, sendo a ordem no último tempo (120 dias): TF>BCTG>TG>BC>E. A caracterização molecular dos compostos orgânicos presentes nos resíduos foi realizada com a técnica da pirólise *off-line* acoplada à espectrometria de massas e foram identificados mais de 300 compostos principalmente os derivados de ligninas, de carboidratos, de proteínas, ácidos e alcoóis graxos, compostos terpênicos e hidrocarbonetos, cujas abundâncias relativas mudam de acordo com o avanço da estabilização da matéria orgânica. Os resultados obtidos indicaram que a caracterização da composição química da matéria orgânica pode ser realizada pela análise dos produtos da pirólise sem a necessidade da extração sequencial.

Palavras-chave: vermicompostagem, DRIFT, TMAH, pirólise *off-line*

ABSTRACT

BALMORI, DARIELLYS M. D.Sc.- Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. July, 2012. MOLECULAR CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER DURING VERMICOMPOSTING. Adviser: Luciano Pasqualoto Canellas. Co-adviser: Fernando Guridi Izquierdo.

In organic production systems every day increases the use of organic matter stabilized by vermicomposting of different residues, a process which in turn contributes to environmental preservation. The hydrophobicity of the organic matter has been linked to various events, like their reactivity to the environment and its relationship with biochemical and physiological activity of plants and microorganisms. The aim of this study was to evaluate the molecular characteristics of different vermicompost and its transformation during the vermicomposting process. The vermicompost produced from livestock and agro-industry waste were: cattle manure (E), sugarcane bagasse and cattle manure (BC), sunflower cake and cattle manure (TG), sugarcane bagasse, sunflower cake and cattle manure (BCTG) and filter cake (TF). Samples of vermicomposting in different stages of maturation (0, 30, 60 and 120 days) were characterized by infrared spectroscopy of diffuse reflectance (DRIFT), chemical fractionation with

organic solvent and off-line pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide followed by gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC-MS). In general, a decrease was observed for the alkyl molecules, peptide and carbohydrate signals, and slight increase in aromatics signals during vermicomposting, although it was not possible to establish the same pattern of behavior therein. The spectroscopic analysis was used in calculating the index of hydrophobicity (HB) and in the final time (120 days) the order was: TF>BCTG>TG>BC>E. By the technique of pyrolysis was identified in the organic matter of residues compounds derived from lignin, carbohydrates, proteins, fatty acids and alcohols, terpen compounds and hydrocarbons, which change relative abundance in agreement with the advancement maturation. Our results indicated that characterization of the molecular composition of the organic material is possible by analysis of the pyrolysis products without the need to perform a sequential extraction.

Keywords: vermicomposting, DRIFT, TMAH, offline pyrolysis

1. INTRODUÇÃO

A Revolução Verde, caracterizada pelo uso intensivo de fertilizantes solúveis e agrotóxicos, provocou grande impacto ambiental. Depois dela, a importância da matéria orgânica do solo (MOS) ganhou atenção em função de seu papel na melhoria e na recuperação de sistemas agrícolas. A MOS engloba resíduos vegetais e animais em diferentes estádios de decomposição, a biomassa microbiana e as frações mais estáveis, conhecidas como substâncias húmicas (Stevenson, 1994). Nos solos, a maior parte da matéria orgânica é constituída pelas substâncias húmicas (SH) que representam os compostos orgânicos biossintéticos mais amplamente distribuídos na natureza. Além dos solos, as SH são encontradas em várias concentrações e em diferentes ambientes, tais como, rios, lagos, oceanos e sedimentos (Stevenson, 1994).

As SH desempenham múltiplas funções que beneficiam o crescimento e desenvolvimento das plantas (Tan, 1998). O condicionamento das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e os efeitos diretos das SH sobre o metabolismo e a bioquímica das plantas são bem conhecidos (Nannipieri et al., 1993; Nardi et al., 2000). Em relação à estimulação metabólica, vários estudos relatam o aumento da atividade das enzimas H^+ -ATPases de membrana

plasmática em decorrência da aplicação de SH em efeito análogo ao promovido pelas auxinas (Canellas et al., 2002, Façanha et al., 2002; Canellas e Façanha., 2004, Zandonadi, 2006).

Apesar da importância da matéria húmica sobre o ambiente e em processos bioquímicos e fisiológicos de plantas, avanços no entendimento sobre a sua natureza química só foram atingidos a partir da década de 90 (Piccolo et al., 1996; Piccolo, 2002). Evidências experimentais têm fundamentado o conceito de que as SH se comportam como agregados supramoleculares de moléculas relativamente pequenas unidas por forças dispersivas fracas, constituindo um agregado de massa molecular aparente elevada (Piccolo et al., 2002, Piccolo e Spiteller, 2003, Peuravuori, 2005, Conte et al., 2006). Contrário à visão tradicional do macropolímero húmico (Ghosh e Schnitzer, 1980), as diferenças químicas na matéria húmica estão mais relacionadas às forças de ligação entre as moléculas do que a uma diversidade estrutural específica. O entendimento da natureza associativa da matéria húmica ganha aspecto decisivo para seu efeito fisiológico em plantas e microrganismos. Assim, a natureza química das SH deve ser considerada como aquela dos compostos de carbono que resistiram à biodegradação dos componentes celulares, associados randomicamente em fases hidrofóbicas-hidrofílicas que podem ser contíguas ou estar contida uma na outra. A sua reatividade no ambiente é, portanto, determinada pela relação entre o domínio hidrofóbico e o hidrofílico (índice de hidrofobicidade).

Os primeiros experimentos de Piccolo et al. (1996) evidenciaram que pequenas quantidades de ácidos orgânicos adicionados à solução húmica provocam ruptura do arranjo supramolecular devido à formação de ligações de H em sítios complementares nas SH. As ligações de H são mais fortes do que as interações hidrofóbicas, estabilizando a conformação em pH alcalinos ou neutros. Dessa forma, a conformação em solução depende tanto da acidez como da hidrofobicidade do ácido orgânico adicionado. Esse modelo teórico foi posto a prova e sustentou as observações de Canellas et al. (2008a), que observaram forte mudança no perfil de exsudação de ácidos orgânicos de cadeia curta em milho tratado com AH isolados de vermicomposto. Por outro lado, foi observado forte mudança na conformação dos AH e grande estimulação na atividade das H⁺-

ATPases em membranas plasmáticas isoladas de vesículas de milho. A promoção de exsudação de ácidos orgânicos em milho tratados com matéria orgânica humificada de caráter mais hidrofóbico foi confirmada em experimento independente realizado por Trevisan et al. (2009). Já uma relação direta entre a bioatividade de AH e o grau de hidrofobicidade foi obtida por Canellas et al. (2012).

O aproveitamento de SH como promotores do crescimento vegetal tem crescido, fomentando um mercado de produtos húmicos obtidos principalmente de fontes não renováveis de matéria orgânica, tais como, as turfas e lignita (Trevisan et al., 2010). De acordo com Zaller (2007), o vermicomposto pode substituir com eficiência essas fontes de matéria orgânica sem causar danos ao ambiente.

O Núcleo de Desenvolvimento de Insumos Biológicos para a Agricultura (NUDIBA) da UENF, formado por uma equipe multidisciplinar de pesquisadores, desenvolve diferentes substratos à base de matéria orgânica estabilizada pela compostagem e vermicompostagem de resíduos das agroindústrias de cana-de-açúcar e do biodiesel, enriquecidos com bactérias promotoras do crescimento vegetal (BPCV) (Busato et al., 2012). Esse grupo de pesquisa tem obtido evidências significativas de que o material orgânico mais hidrofóbico fornece substâncias do tipo húmicas com elevada bioatividade (Canellas et al., 2012). Aguiar et al. (2012) monitoraram a bioatividade de AH durante a vermicompostagem e encontraram um aumento significativo da estimulação do crescimento radicular de plântulas de milho a partir de 60 dias após a vermicompostagem. Para o sucesso da utilização desses substratos modificados e dos promotores de crescimento é essencial o conhecimento das características moleculares da matéria orgânica.

O objetivo deste trabalho foi avaliar as características moleculares da matéria orgânica durante a vermicompostagem de diferentes resíduos orgânicos

Objetivos específicos:

- Acompanhar o processo de transformação da matéria orgânica durante a vermicompostagem através de espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier por refletância difusa (DRIFT);

- Determinar o índice de hidrofobicidade dos vermicompostos através de relações entre as áreas de bandas de absorção de grupamentos hidrofóbicos e hidrofílicos nos espectros DRIFT;

- Obter o inventário dos compostos químicos presentes nos vermicompostos aos 0, 30, 60 e 120 dias de maturação com uso da pirólise *off-line* na presença do hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) seguido da análise por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Resíduos Orgânicos: Compostagem/Vermicompostagem

Uma ampla quantidade de resíduos é gerada pelo homem provocando problemas ambientais. A reciclagem dos resíduos gerados nas atividades agrícolas, pecuárias, agroindustriais, florestais e urbanas pela compostagem ou vermicompostagem constitui hoje uma alternativa viável para a solução desse problema.

Os adubos mais empregados na agricultura de caráter sustentável são os compostos e vermicompostos de origem animal ou vegetal. A compostagem é o processo natural de decomposição dos resíduos mediados por organismos e a vermicompostagem é caracterizada pela aceleração do processo de decomposição devido à atividade das minhocas (Canellas e Santos, 2005). Os termos estabilidade e maturidade são comumente usados para definir o grau de decomposição da matéria orgânica e o efeito fitotóxico, respectivamente. A estabilidade refere-se ao nível de atividade da biomassa microbiana (Conti et al., 1997), e a maturidade refere-se ao grau de decomposição de substâncias orgânicas fitotóxicas produzidas durante a fase ativa da compostagem (Wu et al.,

2000). Kurihara (1984) define a maturação do composto como a condição na qual o material compostado pode ser armazenado e aplicado sem causar problemas. Segundo Wu e Ma (2002) não existe uma definição oficial para os dois termos. A estabilização da matéria orgânica pode ser acelerada pela vermicompostagem e o produto (vermicomposto) pode ser usado como fonte de substâncias do tipo húmicas para diferentes processos biotecnológicos.

2.2. Substâncias Húmicas: Conceito de associação supramolecular

A matéria orgânica caracteriza-se pela transformação contínua de substâncias de natureza diversa sob a ação de fatores físicos, químicos e biológicos. A visão tradicional considera que o material originado dessas transformações pode ser teoricamente dividido em dois grandes grupos: substâncias não húmicas e húmicas (Stevenson, 1994). As substâncias não húmicas seriam compostas por proteínas, aminoácidos, polissacarídeos, ácidos graxos e outras substâncias orgânicas de características físicas e químicas bem definidas. Enquanto as substâncias húmicas (SH) compreenderiam compostos de coloração escura e recalcitrantes à ação biológica, cuja estrutura seria ainda não definida.

De acordo com a concepção supramolecular das SH essas definições perdem sentido já que *“a automontagem supramolecular [são] entidades moleculares que resultam da associação espontânea de um número grande e indefinido de componentes dentro de uma fase específica, proporcionando uma organização microscópica mais ou menos bem definida e características macroscópicas que dependem de sua natureza”* (Piccolo, 2002).

Assim, as SH mais que macromoléculas, são formadas por moléculas pequenas e heterogêneas de várias origens que se mantêm unidas através de ligações não covalentes, formando uma estrutura supramolecular. O conhecimento dessas unidades, ou seja, a determinação da composição química das SH no arranjo supramolecular foi definida por Nebbioso e Piccolo (2011) como *análise humeômica* em analogia às análises proteômica, genômica e metabolômica. Dessa forma, foi proposto um fracionamento molecular sequencial baseado nas forças de ligação das substâncias orgânicas à matriz húmica: as

substâncias livres (extraídas com solventes orgânicos), fracamente ligadas (extraídas após a alquilação e transesterificação), moderadamente ligadas (extraídas após a hidrólise alcalina) e as fortemente ligadas (extraídas após a hidrólise ácida dos componentes). A separação e a identificação dos compostos podem ser realizadas com auxílio de métodos cromatográficos e analíticos modernos, tais como, a cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-MS) e ressonância magnética nuclear (RMN) (Nebbioso e Piccolo, 2011). Uma alternativa a extração sequencial é a análise por pirólise preparativa assistida por agentes alquilantes e metilantes como se verá mais adiante, já que as superestruturas húmicas são estabilizadas por meio de forças fracas de natureza hidrofóbica. Essas ligações não são termoestáveis e a análise dos produtos da pirólise pode caracterizar a composição química da matéria orgânica de modo mais simples.

Nas organizações supramoleculares, as forças intermoleculares determinam o arranjo conformacional das SH e a complexidade das múltiplas interações não covalentes controla a reatividade no meio ambiente. Segundo Piccolo (2002), não é necessário invocar a formação de novas ligações covalentes como sinônimos de grau de humificação, e sim considerar a humificação como um processo que acontece em duas etapas principais: a primeira constituída pela biodegradação de componentes celulares e a segunda na autoagregação dos produtos biodegradados. Dessa forma, o grau de humificação ou a reatividade das SH poderia ser avaliada pela incorporação de substâncias hidrofóbicas na supraestrutura húmica. Assim, Piccolo (2002) redefiniu os ácidos fúlvicos (AF) como associações de substâncias hidrofílicas pequenas que têm grupamentos ácidos suficientes para manter-se dispersas em solução a qualquer valor de pH. Já os ácidos húmicos (AH), são associações de componentes hidrofóbicos (cadeias polimetilênicas, ácidos graxos, substâncias esteroides) que se estabilizam em pH neutro através de forças hidrofóbicas dispersivas. Suas conformações crescem progressivamente de tamanho quando ligações intermoleculares de hidrogênio aumentam em pH baixo, até flocular. As huminas (H) continuam sendo a fração insolúvel a qualquer valor de pH.

2.3. Hidrofobicidade do material húmico

Nos últimos anos, tem sido provado que compostos orgânicos simples, principalmente alquílicos, derivados tanto da decomposição de resíduos vegetais quanto da ressíntese microbiana são progressivamente incorporados nas frações mais estáveis da MOS (Almendros et al., 1996 e 1998; Jawbu et al., 1991; Lichtfouse, 1998). Também tem sido aceito que as frações húmicas mais recalcitrantes contêm substâncias alifáticas (Augris et al., 1998; Nierop, 1998; Nierop et al., 1999 e Kolh et al., 2000).

O conceito de SH de associação espontânea de diferentes moléculas, ligadas por múltiplas ligações dispersivas fracas, oferece diferentes implicações (Piccolo, 2002):

- ❖ A matéria orgânica nos solos acumula-se por proteção hidrofóbica;
- ❖ Qualquer superestrutura húmica com suficiente interação com a solução do solo pode interagir com moléculas hidrofílicas adicionadas recentemente pela degradação de tecidos biológicos;
- ❖ A estabilização das superestruturas húmicas por forças hidrofóbicas pode resultar em uma consequente estabilização de complexos organominerais e da estrutura completa do solo.

A acumulação da MOS pela proteção hidrofóbica foi mostrada por Spaccini et al., (2000). Eles caracterizaram a matéria orgânica lábil e estável em três solos mediterrâneos depois de um ano de incubação com palha de milho depositada ou incorporada ao solo. Resultados mostrando o aumento do sequestro de C orgânico pela proteção hidrofóbica podem ser observados nos trabalhos de Piccolo et al. (1999) e Spaccini et al. (2001).

Piccolo e Mbagwu (1999) mostraram que a estabilidade dos agregados do solo é desenvolvida e mantida mais pelos componentes hidrofóbicos da matéria orgânica do que por componentes hidrofílicos. Spaccini e Piccolo (2007a, b), demonstraram o papel dos compostos hidrofóbicos na estabilização da matéria orgânica de compostos durante a transformação biológica.

Canellas et al. (2008b) caracterizaram AH isolados de seis solos tropicais brasileiros com diferentes graus de intemperismo para avaliar possíveis relações

entre suas características estruturais e a atividade biológica em plantas de milho. Foi verificado que AH com diferentes características afeta, de maneira também diferenciada, a bioatividade. Uma relação direta entre a bioatividade de AH e o seu grau de hidrofobicidade foi obtida por esses autores. Dobbss et al., (2010) também encontraram correlação entre bioatividade e hidrofobicidade quando avaliaram a bioatividade de SH isoladas de vermicomposto e modificadas quimicamente. Baseado nessas observações, Canellas et al. (2012) produziram um modelo baseado em regressão multivariada (PLS) para prever a bioatividade das SH a partir de dados de ressonância magnética nuclear do isótopo de carbono treze no estado sólido (CP/MAS RMN de ^{13}C) e identificaram o índice de hidrofobicidade como a variável de maior importância para o modelo (com correlação de 0,93 e $R^2= 0,87$). A técnica de CP/MAS RMN de ^{13}C apresenta uma desvantagem considerável, ou seja, seu elevado custo instrumental (em torno de 1500USD por MHz) torna proibitivo o uso e disseminação em larga escala.

2.4 Espectroscopia de Infravermelho (IV) no estudo da matéria orgânica.

Técnicas de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ou espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFT) têm sido amplamente usadas na caracterização da matéria orgânica. Na primeira técnica a luz transpassa a amostra, já na segunda a radiação é refletida, não transpassa a amostra e apenas a porção superficial da amostra a absorve (Fidêncio, 2001).

As técnicas de IV possibilitam o conhecimento dos principais grupamentos funcionais presentes nos materiais orgânicos, e conseqüentemente sua funcionalidade e, portanto, a capacidade de interagir com metais e íons orgânicos e inorgânicos. Na Tabela 1, página 10, são apresentadas as atribuições das principais bandas de absorção das substâncias do tipo húmicas derivadas de compostos feitas por Chan Chien et al. (2003). Essas atribuições são análogas a muitos espectros de SH encontrados na literatura especializada.

A técnica apresenta também potencial para avaliar mudanças moleculares ocorridas nos materiais orgânicos provocados por diferentes eventos, tais como, processos pedogenéticos e de manejo dos solos ou transformações

durante processos de compostagem ou vermicompostagem (Canellas e Santos, 2005). De fato, Inbar et al. (1990) e Chefetz et al. (1996) mostraram que é possível acompanhar o processo de compostagem seguindo as mudanças nos espectros IV dos compostos em diferentes estádios de maturação. Essas mudanças podem ser monitoradas calculando-se as relações entre as intensidades das principais bandas de absorção (as bandas de absorção em 2930, 2850, 1650, 1560 e 1050 cm^{-1} são geralmente consideradas). No trabalho de Chefetz et al. (1996) as relações 1650/2930 (C aromático / C alifático), 1650/2850 (C aromático / C alifático), 1650/1050 (C aromático / polissacarídeo) e 1650/1560 (C aromático / ligação amida II) aumentaram de 0,88-1,10; 0,79-1,54; 2,39-2,80 e 0,94-1,5, respectivamente, refletindo a diminuição no nível de polissacarídeos, componentes alifáticos e amidas e um aumento relativo nos níveis de estrutura aromática no composto maduro.

Tabela 1. Atribuições das principais bandas de absorção nos espectros de infravermelho de substâncias do tipo húmicas (Chan Chien et al., 2003)

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições das bandas de absorção
3400-3450	estiramentos dos grupos O-H e N-H
2830-2965	estiramentos C-H de CH ₂ e CH ₃ alifáticos
1701-1719	estiramentos C=O de carboxilas, aldeídos e cetonas
1641-1682	estiramentos C=C de olefinas e compostos aromáticos
1381-1387	deformação C-H de CH ₂ e CH ₃ dos sais de ácidos carboxílicos e C-H alifáticos
1222-1228	estiramentos C-O dos ésteres, éteres e fenóis
1082	estiramentos C-O dos carboidratos e alcoóis

Dobbss et al. (2009) caracterizaram AH e AF obtidos do horizonte superficial de sete diferentes Latossolos e encontraram características estruturais diferenciadas entre eles, apresentando os AF menor número de bandas de absorção bem definidas na região do IV. Da análise da região de impressão

digital, os autores inferiram uma influência distinta da mineralogia do solo em cada AH nos sete Latossolos estudados. Canellas et al. (2001) avaliaram o efeito da adição de lodo de esgoto e de compostos de lixo urbano em dois tipos de solos e encontraram modificações na identidade química dos AH dos solos através da espectroscopia IV. Calderín et al. (2007) utilizaram a espectroscopia no IV no estudo da capacidade de retenção de metais pesados pelo material húmico residual da obtenção de húmus líquido. Spaccini e Piccolo (2007a) utilizaram a espectroscopia DRIFT para verificar as mudanças moleculares de um composto durante o processo de compostagem. No espectro DRIFT do composto menos maduro (composto 60) foi revelado um conteúdo abundante de substâncias alquílicas pela forte absorção na região de 2926-2853 cm^{-1} e uma banda intensa na região de 1452-1368 cm^{-1} . Essas frequências representam respectivamente as vibrações de estiramentos (ν) e deformação (δ) simétricas e assimétricas dos grupamentos CH_2 de substâncias alifáticas de cadeias longas. Segundo esses autores os sinais em 1671 e 1321 cm^{-1} , atribuídos aos grupamentos C=O e C-O em ácidos carboxílicos alifáticos, poderiam ser relacionados a ácidos alifáticos presentes como íons carboxilatos e/ou envolvidos em ligações de hidrogênio intermoleculares. Ambas as formas diminuem a frequência de estiramento usualmente encontrada para a $\nu_{\text{C=O}}$ em ácidos protonados. O ombro a 1798 cm^{-1} foi atribuído a $\nu_{\text{C=O}}$ em ligações poliéster alquílicas e alquil-arílicas dos biopolímeros de cutina e suberina. Outro sinal evidente que eles encontraram foi a banda intensa a 1546 cm^{-1} (banda amida II) relacionada ao material peptídico, e os picos em 1034, 1103, e 1164 cm^{-1} , foram atribuídos a ligações C-O de grupamentos éter e polialcoólicos presentes em polissacarídeos e carboidratos simples. Um grande decréscimo do sinal alquílico na região de 2926-2853 cm^{-1} foi observado nos compostos de 90 e 150 dias. Outras variações observadas foram o desaparecimento progressivo da banda a 1546 cm^{-1} e a ligeira redução da intensidade da banda de grupamentos funcionais alcoólicos (1030-1160 cm^{-1}).

2.4.1. Determinação da hidrofobicidade através da espectroscopia IV

Índices relativos de hidrofobicidade de SH podem ser obtidos pela análise dos espectros FTIR. Não obstante, como a análise é semiquantitativa, o tratamento dos espectros obtidos é essencial para a análise dos resultados e inclui: obtenção dos espectros nas mesmas condições, mesma quantidade de amostra e de KBr, gravação dos espectros no modo de absorbância e correção da linha base (A=O em 4000 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} e 860 cm^{-1}). O modo mais comum de obter os índices de hidrofobicidade com IV é o uso da razão entre absorbância de grupos apolares e polares (índice de hidrofobicidade) e a razão entre a absorbância de grupos aromáticos e alifáticos (índice de condensação) (Inbar et al., 1989).

Freixo et al. (2002) aplicaram com sucesso essa metodologia para análise da natureza química das frações leves-livres e intra-agregado, obtidas pelo fracionamento físico por densidade, de modo a verificar se tais frações constituem compartimentos distintos da MOS e identificar possíveis alterações em sua estrutura química, decorrentes dos diferentes tipos de preparo do solo e rotações de culturas, em Latossolos do Cerrado e do Sul do Brasil. Os autores determinaram o índice de hidrofobicidade (IH) como a relação entre a absorbância da banda de absorção em 2.929 cm^{-1} e em 1.050 cm^{-1} , uma vez que expressa a relação entre grupos apolares (CH_3) e polares (O-H, C-O), e o índice de condensação (IC) pela relação entre 1.660 e 2.929 cm^{-1} , que expressa a proporção de grupos conjugados e alifáticos. Os resultados indicaram que os materiais orgânicos mais hidrofóbicos concorrem para a formação dos agregados do solo.

Canellas et al. (2004) estudaram o efeito da cobertura do solo com leguminosas perenes sobre a qualidade da matéria orgânica de um Argissolo Vermelho Amarelo em diferentes profundidades. A cobertura com Kudzu (*M. atropurpureum*) favoreceu o desenvolvimento de características de hidrofobicidade nos ácidos húmicos, bem como maior grau de condensação, avaliados por meio da espectroscopia FTIR. Os valores obtidos foram comparados com os da cobertura de mata secundária e de gramíneas (*P. maximum*).

Oliveira et al. (2009) avaliaram mudanças da natureza química de AH de Latossolo sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto utilizando IV. Embora os autores tenham determinado o IH pela relação entre a intensidade da absorvância de 2.929 cm^{-1} , correspondente a ν_{CH_3} , e o teor de C orgânico de acordo com Capriel et al. (1995) e o IC a partir de modificações do método de cálculo proposto por Freixo et al. (2002), ou seja, calculou-se a relação entre intensidade de absorvância na frequência de 1.660 e na região 2.929 cm^{-1} . A relação obtida foi dividida, em seguida, pelo teor de C orgânico. Os resultados indicaram que AH oriundos das áreas com aplicações continuadas de elevadas doses de lodo de esgoto são os que apresentaram menores IH e IC. A ausência de aplicação de lodo ou o uso exclusivo de formulado NPK implica frações orgânicas no solo, mais ricas em estruturas recalcitrantes e com maior grau de condensação. Os AH originados da área de mata têm maior IH, entretanto apresentaram baixo grau de condensação.

A espectroscopia DRIFT foi usada por Capriel et al. (1995) para determinar a hidrofobicidade da matéria orgânica de vários solos com diferentes texturas e conteúdo de C orgânico. Considerando que a hidrofobicidade da matéria orgânica do solo é essencialmente causada pelas unidades alifáticas C-H presentes nos grupamentos metílicos, metilênicos e metínicos, esses autores definiram um índice de hidrofobicidade (IH), que é calculado como a área da banda de absorção C-H alifática na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ no espectro DRIFT dividido pelo conteúdo de C orgânico. Eles encontraram uma estreita relação entre o IH da matéria orgânica e a textura dos solos investigados. A matéria orgânica de solos arenosos contém mais unidades C-H alifáticas que os solos argilosos, em outras palavras, os primeiros são mais hidrofóbicos. Com o emprego dessa mesma técnica de IV, Capriel (1997) estudou o efeito do manejo sob a dinâmica das unidades C-H em dois solos com diferentes texturas e mostrou que o manejo agrícola tem uma clara influência no número de unidades alifáticas e implicitamente na hidrofobicidade da MOS.

2.5. Pirólise *off-line* da matéria orgânica e SH

A técnica da pirólise é uma poderosa ferramenta analítica de aplicação em várias áreas da ciência: ciências forenses, polímeros orgânicos naturais, química do solo e geoquímica do petróleo (Challinor, 2001). A técnica é desenvolvida conjuntamente com outras técnicas analíticas de separação e identificação. Nos últimos anos, modificações da técnica convencional de pirólise, tais como a temperatura, emprego de agentes derivatizantes e até mesmo de equipamentos, têm sido desenvolvidas na procura de informações adicionais sobre a natureza química de materiais estruturalmente complexos.

A pirólise consiste na degradação térmica dos materiais em atmosfera inerte. Os compostos liberados podem ser separados pela cromatografia gasosa (CG) e identificados por espectrometria de massas (EM), ou podem ser diretamente analisados no espectrômetro de massas (Canellas e Santos, 2005).

Na pirólise das macromoléculas, estas absorvem energia térmica por meio da transferência rápida de calor, ocorrendo a distribuição de energia ao longo da molécula, o que promove a vibração do eixo das ligações. A relaxação dessa vibração acontece com a cisão, homolítica ou heterolítica, das ligações mais fracas (Canellas e Santos, 2005).

Nos últimos anos a pirólise *off-line* vem ganhando espaço como método degradativo de caracterização da matéria orgânica e SH, e permite: compor um mapa das unidades estruturais das SH, delimitar as origens dessas unidades (*i.e.*, de quais biopolímeros são originadas), identificar mudanças na sua composição pelo uso e manejo do solo e ainda validar ou negar os inúmeros modelos de estrutura química propostos para essas substâncias (Canellas e Santos, 2005).

A diferença entre a pirólise *on-line* e *off-line* concentra no acoplamento ou não do pirolisador ao cromatógrafo de gases. Na primeira, os produtos da pirólise (pirolisados) são imediatamente injetados via interface específica à coluna cromatográfica e posteriormente identificados no espectrômetro de massas. Já na segunda os pirolisados são primeiro coletados em solventes para sua posterior análise pela CG-EM. A vantagem desta metodologia é a possibilidade de utilização de grandes quantidades de amostras sólidas e maior reprodutibilidade.

A faixa de temperatura utilizada para a pirólise das SH está na ordem de 500 a 700 °C, energia suficiente para aumentar a vibração de uma estrutura orgânica com ligações covalentes e provocar sua fragmentação e volatilização. Para as SH de origem tropical, Marbot (1999) encontrou uma temperatura ótima de 400 °C, sugerindo que a necessidade de se testar a temperatura de pirólise deve ser feita antes do processamento das amostras.

Saiz-Jimenez (1994) afirmou que a pirólise poderia ser empregada para conhecer a origem de suas unidades estruturais, embora a mesma apresente inconsistência com os resultados obtidos por outras técnicas de caracterização como, por exemplo, a espectroscopia de RMN de ^{13}C . Uma dessas inconsistências foi a presença nos espectros de RMN dos grupamentos -COOH e a ausência deles nos pirogramas, devido à descarboxilação dos ácidos carboxílicos com a consequente produção de alcanos e alcenos. O problema foi resolvido com a introdução de agentes derivatizantes, dentro dos quais se destacam os sais quaternários de amônio ($\text{R}_3\text{N}^+\text{X}^-$), sendo hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) o mais usado.

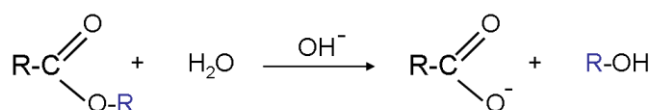
Diferente da pirólise convencional, na pirólise com o uso de derivatizantes a descarboxilação é evitada, já que são produzidos os ésteres metílicos dos ácidos carboxílicos e éteres metílicos de grupamentos hidroxila, produtos menos polares que são mais flexíveis para a separação cromatográfica (Chefetz et al., 2002).

Segundo Challinor (1989) a conversão em derivados metilados às vezes é incompleta. Nesse sentido, Joll et al. (2003) encontraram, na pirólise *off-line* com TMAH uma ampla variedade de ácidos carboxílicos aromáticos e alifáticos, que alguns ácidos carboxílicos aromáticos *orto* e/ou *para* substituídos, no qual os átomos conectados ao anel contêm um par de elétrons não compartilhados e ativadores na substituição eletrofílica aromática (por exemplo: grupamentos hidroxila, metóxila e amino), exibem vários graus de descarboxilação, cuja extensão depende da relação molar do TMAH. Segundo esses autores a redução dessa relação poderia reduzir ou eliminar a formação dos produtos de descarboxilação.

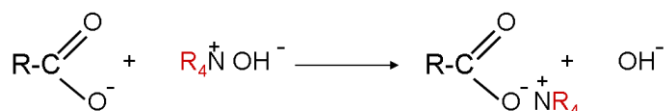
A pirólise com o TMAH foi desenvolvida por Challinor em 1989. O TMAH, além de ser um agente alquilante, é uma base forte e as condições altamente básicas no meio de reação levam a uma variedade adicional de reações químicas. Além de metilar os grupamentos carboxilas e hidroxilas, o TMAH hidrolisa e metila ligações do tipo éster ou éter. Pesquisas posteriores (De Leeuw e Baas, 1993; Hatcher e Clifford, 1999 e Martin et al., 1994) têm estabelecido que o processo, na realidade, seja uma quimiólise assistida termicamente, daí os termos: termoquimiólise ou hidrólise e metilação assistida termicamente (HMT).

Na Figura 1 é apresentado um esquema ilustrativo do mecanismo geral da reação. O TMAH na maioria das vezes é preparado com metanol, solvente que participa também da metilação dos grupamentos funcionais (Filley et al., 1999; Joll et al., 2004).

Hidrólise Alcalina:



Formação de sais de amônio:



Dissociação térmica das sais:

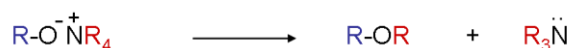
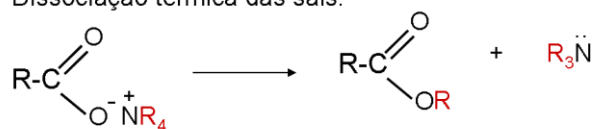


Figura 1. Mecanismo da hidrólise e metilação assistida termicamente com os sais quaternários de amônio (Adaptado de Challinor, 2001).

Hatcher e Clifford (1994) descobriram que o TMAH é efetivo a 300 °C tanto quanto a 700 °C para a produção de produtos voláteis (ésteres e diésteres metílicos de ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos carboxílicos aromáticos e metoxibenzenos) de AH, sugerindo que uma quantidade significativa de quebra de ligações acontece a temperaturas subpirolíticas. McKinney et al. (1995), demonstraram que os pirogramas de amostras de madeira degradada de abeto nas temperaturas de 300 e 610 °C são quase idênticos. Na literatura são reportadas pirólises *off-line* com agentes derivatizantes nas temperaturas de 250, 300 e 400 °C. Segundo Spaccini et al. (2009) essas “baixas temperaturas” são necessárias para reduzir os rearranjos pirolíticos.

Embora o TMAH seja o agente derivatizante mais utilizado, outros reagentes têm sido estudados, como, hidróxidos de tetraetil-, tetrapropil- ou tetrabutyl- amônio, possibilitando a discriminação entre ácidos alquilados ou fenóis e grupamentos metílicos preexistentes (Challinor, 1996; Guignard et al., 2000), no entanto os acetatos de tetralquilamônio (menos básicos que os hidróxidos) alquilam somente ácidos livres sem hidrolisá-los (Hardell e Nilvebrant, 1999; Grasset et al., 2002).

O acetato de tetrametilamônio (TMAAc) tem mostrado ser um reagente alternativo na termoquimiólise com TMAH devido a sua seletividade e condições mais suaves de reação. O uso do TMAAc na termoquimiólise foi relatado pela primeira vez por Hardell e Nilvebrant (1999). Eles encontraram, na termoquimiólise *on-line*, que o reagente é seletivo para a metilação de ácidos livres sem alterar qualquer éster presente, uma vez que eles não reagem em condições de meia alcalinidade. Esse fato é contrastante com o TMAH, que é uma base muito forte que hidrolisa os ésteres e metila os ácidos resultantes, assim como também metila qualquer ácido livre presente.

Grasset e Amblés (1998) fizeram a termoquimiólise *off-line* com TMAH e TEAAc (acetato de tetraetilamônio) para o estudo dos lipídios livres e das frações húmicas (ácidos húmicos e huminas) de amostras de turfa. Grasset et al. (2002) empregaram TMAH e acetato de tetrametilamônio (TMAAc) na discriminação entre ácidos graxos livres e esterificados.

Joll et al. (2004) em experimentos de termoquimiólise *off-line* realizaram um estudo comparativo do tratamento da matéria orgânica natural aquática com sais de tetrametilamônio de diferente basicidade. Os reagentes usados foram o TMAH, TMAAc, carbonato de tetrametilamônio (TMACO₃) e brometo de tetrametilamônio (TMABr) e este último não foi efetivo como reagente termoquimiolítico porque produziu poucos compostos. O TMAAc em metanol produziu uma gama diferente de compostos, detectando-se a presença de compostos sulfurados e ésteres metílicos. Os autores têm proposto um mecanismo para a formação desses metil ésteres envolvendo a transesterificação com íon metóxido derivado do solvente (Figura 2) e concluíram que o uso do TMAAc em metanol na termoquimiólise “off-line” preserva mais a informação estrutural da matéria orgânica que o uso do TMAH/MeOH ou TMACO₃/H₂O.

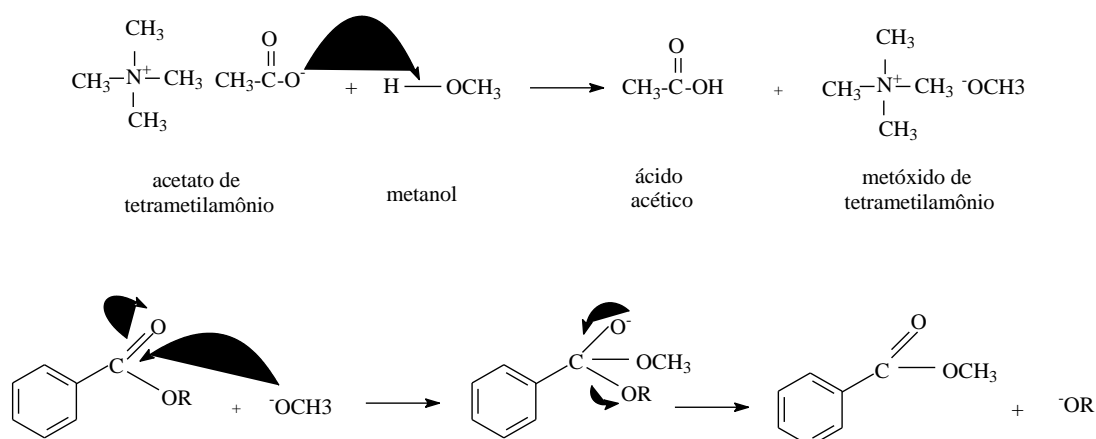


Figura 2. Mecanismos propostos por Joll et al. (2004) para a formação *in situ* de metóxido de tetrametilamônio e da transesterificação de ligações ésteres com o íon metóxido para produzir metil ésteres.

Na termoquimiólise de matéria orgânica e SH é natural encontrar uma centena de substâncias diferentes, identificadas como ésteres e/ou éteres metílicos de compostos naturais originados das plantas superiores e microrganismos (Saiz - Jimenez, 1994). Além disso, em fontes contaminadas, é

possível encontrar outros compostos, os quais têm sua origem nos poluentes (Canellas et al, 2002).

Nos pirogramas são encontrados compostos alifáticos e metoxifenóis derivados de ligninas, cetonas cíclicas e furanos derivados de polissacarídeos, substâncias que contêm nitrogênio de proteínas, ácidos orgânicos, ácidos graxos hidroxilados e de cadeia longa, assim como ácidos α , ω alcenodioccos derivados de cutina e suberina (Spaccini e Piccolo, 2007b).

Numerosos trabalhos têm empregado essa técnica para o melhor entendimento de como acontece a humificação, no solo ou no processo de compostagem, pelo seguimento da biotransformação de substâncias aromáticas a partir de derivados de lignina (Del Río et al., 1994; Chefetz et al., 2000; Spaccini e Piccolo, 2007b; Spaccini et al., 2009), assim como também na caracterização do material húmico isolado de compostos com diferentes graus de maturação (Mikki et al., 1999; Amir et al, 2006; Spaccini e Piccolo, 2009).

Del Río et al. (1994) e Hatcher e Clifford (1994) mostraram que a termoquimólise com TMAH de AH isolados de solo produz ésteres metílicos de ácidos metóxi, dimetóxi e trimetóxi benzeno carboxílicos e ésteres metílicos de ácidos graxos. Mikki et al. (1999) observaram aumento nas quantidades relativas de alquilbenzenos e diminuição de alquilfénois com aumento do tempo de maturação da compostagem. Veeken et al. (2000) observaram que durante a compostagem, há o aumento da quantidade de compostos do tipo metoxifénois em relação aos outros compostos aromáticos, sugerindo aumento na solubilidade da lignina. Os autores também reportaram a contribuição significativa de ácidos graxos C16, C18:1 e C18 em AH isolados de composto de resíduos biológicos.

Amir et al. (2006) acompanharam as mudanças estruturais dos AH nos diferentes estádios de compostagem pela comparação da abundância relativa dos pirolisados obtidos em cada um desses estádios.

A abundância relativa (Pi) de cada um dos produtos da pirólise pode ser calculada através da razão entre a área do pico correspondente e o somatório das áreas de todos os picos considerados no pirograma (Ayuso et al., 1996):

$$P_i = \frac{a_i}{\sum a_i}$$

onde, a_i é a área de cada pico no pirograma.

Esses autores empregam também o índice de similaridade (S_{ij}) para comparar os pirogramas de AH extraídos do lodo de esgoto em cada uma das etapas sucessivas de compostagem. Esse índice compara dois pirogramas e fornece o grau de semelhança entre suas composições estruturais químicas (Cencanti et al., 1986; Ayuso et al., 1996). O índice é calculado pela seguinte expressão:

$$S_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n \min(P_i^k, P_j^k)}{n} \quad P_i^k < P_j^k$$

onde, P^k : Abundância relativa de cada uma das unidades liberadas nos pirogramas i e j, n: número de picos

Na termoquimiólise de materiais orgânicos os compostos derivados de ligninas são apresentados usando uma nomenclatura de símbolos. Nessa nomenclatura abreviada ou de símbolos dos derivados de ligninas as letras P, G e S são associadas às estruturas básicas de p-hidroxifenila, guaiacila e siringila, respectivamente. Já o índice numérico não é associado com uma disposição específica dos átomos ou grupamentos funcionais no espaço, ou seja, não se corresponde com uma lógica de posição de átomos ou estereoisomeria. Na literatura não existe uma regra para essa nomenclatura, dessa forma existem compostos que mesmo sendo derivados de lignina não possuem esse tipo de nomenclatura. Na tabela 1A e Figura 1A no apêndice A se relacionam os derivados de ligninas com sua correspondente nomenclatura abreviada ou de símbolos que foram encontrados na literatura consultada.

Os produtos clássicos liberados na termoquimiólise de material húmico derivados de ligninas são geralmente produtos oxidados das moléculas de di e tri metóxfenilpropano (Figura 3A) tais como: benzaldeído (P4, G4, S4); acetofenona (P5, G5, S5) e ácido benzoico (P6, G6, S6). Também são frequentes os isômeros

cis/trans de 1-(3,4-dimetoxifenila)-2-metoxietileno (G7, G8) e 1-(3,4,5-trimetoxifenila)-2-metoxietileno (S7, S8) apresentados na Figura 3B, os enantiômeros de 1-(3,4-dimetoxifenila)-1,2,3-trimetoxipropano (G14, G15) e 1-(3,4,5-trimetoxifenila)-1,2,3-trimetoxipropano (S14, S15). O derivado de p-hidroxifenila mais habitual e abundante é o ácido 4-metóxi benzeno propenoico (P18), que de acordo com Spaccini et al. (2009) pode resultar também da oxidação das unidades aromáticas de biopolímeros de suberina nos tecidos de plantas lenhosas.

Enquanto as formas acídicas e aldeídicas de G e S são o resultado da oxidação progressiva da lignina, os homólogos correspondentes com uma cadeia lateral metoxilada são indicativos de componentes de lignina não modificada, os quais mantêm a ligação intermolecular propiléter (Spaccini et al., 2009). A extensão da degradação da lignina pode ser estimada através de índices estruturais baseados nas quantidades relativas de produtos específicos derivados de G e S liberados na termoquimiólise (Hatcher et al., 1995).

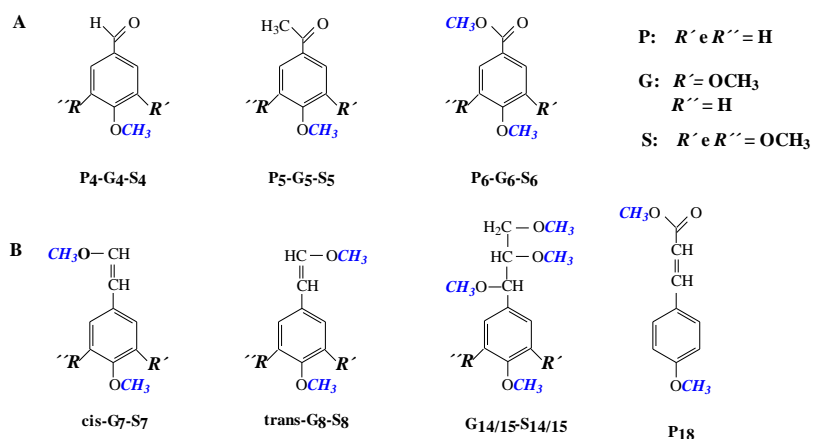


Figura 3. Produtos clássicos derivados de ligninas liberados na termoquimiólise de material húmico (Adaptado de Spaccini et al., 2009).

Chefetz et al. (2000) mostraram que a razão dos compostos siringila/guaiacila (S/G) diminui sugerindo uma degradação preferencial das unidades S pelos microrganismos. Outros autores (Chefetz et al., 2002; Amir et

al., 2006), não encontraram mudanças significativas nesse índice e utilizaram outro índice para acessar o estágio de degradação das ligninas: a razão ácido/aldeído (Ad/AI). Segundo Chefetz et al. (2002) um decréscimo no conteúdo de compostos de lignina e um aumento da razão Ad/AI acontecem durante o processo de humificação no solo.

O índice Ad/AI é a razão da área do pico da estrutura acídica sobre a estrutura aldeídica correspondente, por exemplo: G6/G4 e S6/S4. Outro índice usado é Γ que corresponde à razão da área do pico da estrutura acídica sobre a soma das áreas dos picos dos isômeros treo/eritro ($\Gamma_G = G6/[G14+G15]$ e $\Gamma_S = S6/[S14+S15]$ respectivamente. Ambos os índices são considerados como bons indicadores da transformação biooxidativa da lignina (Vane et al., 2001b).

Spaccini e Piccolo (2007b) na caracterização molecular de composto em estádios crescentes de maturação utilizaram esses índices (Tabela 2) sugerindo, a partir dos dados da literatura (Vane et al., 2001b; Vane et al., 2003) uma decomposição avançada da lignina durante o primeiro período de compostagem em função da comparação com tecidos frescos e decompostos da madeira. O conteúdo invariável de S e G e a presença de substâncias menos modificadas (G14/15 e S14/15) no composto final confirmaram a estabilidade da lignina durante a compostagem.

Tabela 2. Índices estruturais de composto a diferentes graus de maturação (Adaptado de Spaccini e Piccolo, 2007b)

Índices	Composto 60	Composto 90	Composto 150
Ad/AI G	3,8	4,1	4,3
Ad/AI S	5,0	4,9	5,1
Γ_G	2,9	2,8	3,0

Spaccini et al. (2009) empregaram esses índices no seguimento de alterações moleculares da matéria orgânica de solos cultivados durante um ano com

e sem adubação. Os autores sugeriram uma efetiva incorporação de moléculas de ligninas, sem degradar ou parcialmente modificada na MOS, a partir da diminuição observada nos índices estruturais do solo adubado.

Os principais e mais abundantes compostos alquílicos liberados na termoquimiólise correspondem aos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs) lineares ou ramificados, saturados ou não. Durante o processo de humificação o conteúdo desses compostos diminui embora persista uma vez estabilizado. A preservação seletiva dessas moléculas hidrofóbicas tem sido reconhecida entre os fatores principais que permitem a acumulação de compostos orgânicos recalcitrantes no solo (Grasset e Amblés, 1998).

A natureza do ácido graxo permite conhecer a contribuição e sua origem na matéria orgânica. Dessa forma, ácidos graxos de cadeias longas e de número par de átomos de C são oriundos de biopoliésteres alifáticos de plantas superiores (Naafs et al., 2004). Autores como Amblés et al. (1994) e Naafs et al. (2004) sugeriram que a presença marcada de FAME de número par sobre número ímpar de átomos de C indica a predominância da contribuição das plantas superiores nos compostos. No material humificado originado de composto é habitual a liberação de derivados dos ácidos palmíticos (C16), esteárico (C18) e oleico (C18:1), os quais são oriundos de organismos vivos ou deteriorados e de hidroxiácidos provenientes de cutina e/ou suberina, e também de microrganismos. A entrada direta da atividade microbiológica é revelada pela detecção de FAMEs de cadeia ramificada, destacando-se os ácidos iso-C15 e anteiso-C17 (Spaccini e Piccolo, 2007b).

Outros compostos alquílicos que permanecem na matéria orgânica humificada e que se empregam às vezes como biomarcadores do processo de humificação são os terpenos. Spaccini e Piccolo (2007b) na caracterização molecular de um composto em diferentes estádios de maturação (60, 90 e 150 dias) não encontraram mudanças significativas na quantidade e composição de diterpenos tricíclicos e triterpenos tetra e pentacíclicos. Nos pirolisados foram encontrados principalmente os ácidos diterpênicos abiético, primárico e isoprimárico e seus produtos diagenéticos, tais como os derivados dos ácidos dehidroabiético, dehidroabietano e ácido labdano. Além disso, foram encontrados triterpenos

tetracíclicos representados pelos éteres e ésteres de derivados de colesteno-3-ol, e triterpenos pentacíclicos com esqueleto ursano, lupeano e oleanano.

No seguimento da mudança molecular da matéria orgânica de solos cultivados durante um ano com e sem adubação através da pirólise *off-line* com TMAH Spaccini et al. (2009) encontraram variações qualitativas e quantitativas significativas entre o solo adubado e o solo controle. Somente na matéria orgânica do solo adubado, eles encontraram pequenas, mas significativas quantidades de derivados di e triterpenoides cíclicos, sugerindo que a termoquimiólise de amostras do solo pode ser útil na avaliação de mudanças na matéria orgânica. Derivados di e triterpenos são considerados como indicadores da entrada de plantas coníferas e angiospermas respectivamente em ambientes marinhos e terrestres, portanto, podem ser considerados como biomarcadores para traçar as fontes biológicas na matéria orgânica natural (Otto e Simonetti, 2002; Naafs et al., 2004).

O trabalho de Spaccini e Piccolo (2009) reportou uma quantidade significativa de diterpenos tricíclicos e triterpenos tetra e pentacíclicos em AH isolados de composto com 60 dias de maturação. Nenhuma mudança quantitativa ou qualitativa foi encontrada na distribuição destas substâncias liberadas na termoquimiólise aos 90 e 150 dias. Segundo esses autores a persistência dos compostos terpênicos no composto maturado sugere sua incorporação estável dentro dos domínios hidrofóbicos protetores formados durante a compostagem.

Peuravuori e Pihlaja (2007) aplicaram a termoquimiólise usando dois reagentes alquilantes, TMAH e TMAAc, no estudo das semelhanças e diferenças estruturais da matéria orgânica dissolvida, e frações obtidas por cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão de tamanho. Os autores aplicaram a análise multivariada de Componentes Principais (PCA) e encontraram que todas as frações contêm unidades estruturais similares sendo a quantidade relativa delas o mais poderoso fator de discriminação. Além disso, confirmaram que as degradações pirolíticas dos materiais húmicos tratados com ambos os agentes derivatizantes são praticamente governadas pelo mesmo mecanismo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras de vermicompostos

Os cinco vermicompostos foram fornecidos pelo Núcleo de Desenvolvimento de Insumos Biológicos para a Agricultura (NUDIBA), esses foram obtidos a partir de diferentes resíduos pela ação de minhocas (*Eisenia foetida*). Os vermicompostos foram obtidos de esterco bovino (E), esterco bovino e bagaço de cana (BC), esterco bovino e torta de girassol (TG), esterco bovino, bagaço de cana e torta de girassol (BCTG) e torta de filtro (TF), sendo as proporções no caso de mistura de resíduos de 1:1 ou 1:1:1 em base à massa seca. Esses vermicompostos foram produzidos em cilindros de concreto com capacidade para 150 L, mantendo-se a umidade em 60-70% com adição de água semanalmente, seguida de mistura do composto. Depois de aproximadamente um mês, foram introduzidas as minhocas na proporção de 5 kg por m³ de resíduo. Amostras dos cinco vermicompostos com 0, 30, 60 e 120 dias de vermicompostagem foram coletadas, misturadas e secadas para a caracterização.

3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa (DRIFT)

As amostras secas foram finamente maceradas (moinho de bolas) e diluídas com brometo de potássio em pó (5/100, peso/peso) em um almofariz de ágata. Os espectros foram registrados em um espectrômetro IR Prestige-21 Shimadzu equipado com um acessório de refletância difusa, acumulando até 100 scans com uma resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram processados com ajuda do programa ACD Labs versão 6.0 para Microsoft Windows. As atribuições das bandas de absorção registradas nos espectros basearam-se nos trabalhos de Inbar et al., (1990); Chefetz et al., (1996); Landgraf et al., (1999); Canellas e Santos (2005); Spaccini e Piccolo (2007a); Spaccini e Piccolo (2009).

3.3. Determinação do índice de hidrofobicidade

A determinação do índice de hidrofobicidade (HB) foi baseada nos trabalhos de Capriel et al., (1995) e Freixo et al., (2002), calculando-se de três maneiras diferentes: (A) pela relação entre as áreas das bandas de absorção em 2922 cm^{-1} e $1010\text{-}1037\text{ cm}^{-1}$, que correspondem respectivamente com as vibrações de estiramentos simétricos dos grupamentos CH_2 de moléculas alifáticas de cadeias longas e as vibrações de estiramento C-O em polissacarídeos (B) pela relação entre as áreas das regiões $3000\text{-}2800$ e $1293\text{-}960$, onde aparecem na primeira região as bandas em 2922 e 2856 cm^{-1} , que representam as vibrações de estiramentos simétricas e assimétricas dos grupamentos CH_2 , e na outra região as bandas em 1030 , 1070 e 1160 cm^{-1} de estiramento C-O em grupamentos éter e polialcoólicos e (C) pela relação entre as áreas das regiões $3000\text{-}2800$ e $3700\text{-}3000$, uma vez que expressa a relação entre compostos hidrofóbicos (CH_2) e hidrofílicos ($-\text{OH}$, $-\text{NH}$).

3.4 Pirólise *off-line* com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH)

A pirólise das amostras de vermicomposto foi conduzida segundo protocolo de Spaccini e Piccolo (2007b) com algumas modificações. Amostra de vermicomposto (200 mg) aos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120

dias) foi colocada em um recipiente de quartzo e misturada com 1 mL de uma solução de TMAH em 25% de metanol. A mistura foi seca em um dessecador com P_2O_5 durante 24 h aproximadamente. A amostra foi introduzida dentro do reator tubular Pyrex (50 cm x 3,5 cm) e aquecida a 400 °C durante 30 minutos em um forno Barnstead Thermolyne 21100 Furnace. Os produtos liberados na termoquimiólise foram continuamente transferidos por um fluxo de gás hélio (10 mL min⁻¹) para dois erlenmeyers contendo cada um 50 mL de clorofórmio. Os erlenmeyers de clorofórmio estavam conectados em série e mantidos num banho de gelo. As soluções de clorofórmio foram combinadas e concentradas por rotoevaporação. O resíduo foi redissolvido com 1 mL de clorofórmio e transferido para um frasco de vidro que foi estocado no freezer para posterior análise por CG-EM. Para todas as amostras de vermicompostos foram conduzidas três repetições.

Para a análise quantitativa, foram construídas curvas de calibração externa, desenvolvendo a pirólise nas mesmas condições de uma mistura dos seguintes padrões: ácido cinâmico, ácido 16-hidroxi hexanodecanoico, ácido docosanoico e β -sitosterol.

3.5. Cromatografia a gás acoplada à Espectrometria de Massas

A análise foi conduzida em um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas Shimadzu GCMS-QP 2010 plus equipado com uma coluna capilar RTX-5MS WCOT (Restek, 30 m x 0,25 mm, espessura do filme de 0,25 μ m) acoplada através de uma linha de transferência de calor (310 °C) com o espectrômetro de massa quadrupolo. A separação cromatográfica foi feita com a seguinte programação de temperatura: 60 °C (1 min isotérmico), elevando a 7 °C/min até 100 °C (10 min isotérmico) e logo a 4 °C/min até 320 °C. Hélio foi o gás carreador (1,90 mL/min), a temperatura do injetor foi de 250 °C e o modo de injeção split foi de 10 mL/min. O espectro de massa foi obtido com modo de ionização de impacto de elétrons (70 eV) em uma faixa de m/z de 45-650 com um ciclo de tempo de 1 s. A identificação dos compostos baseou-se na comparação com espectros de massa registrados na livreria NIST08, espectros publicados e padrões empregados.

3.6 Extração de lipídios livres com diclorometano:metanol (DCM:MeOH, 93:7 v/v)

Amostras dos vermicompostos no último estágio de vermicompostagem (120 dias) foram submetidas à extração com solvente orgânico, em um extrator acelerado de solvente (ASE-350 DIONEX) a temperatura e pressão elevadas, seguindo o protocolo de Jansen et al. (2006) com algumas modificações. Para isso, recipientes de extração de aço inoxidável de 22 mL de capacidade foram preenchidos com 5g de vermicomposto misturados com 5g de terra diatomácea. Os lipídios livres foram extraídos com DCM:MeOH (93:7 v/v) a 1700 Psi e 100°C, com um tempo de aquecimento de 5 min e dois ciclos de extração com 10 min cada. Os extratos foram metilados com TMAH, para sua posterior análise pela cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (item 3.5).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa (DRIFT).

Os espectros DRIFT dos vermicompostos de esterco bovino (E); esterco bovino e bagaço de cana (BC); esterco bovino e torta de girassol (TG); esterco bovino, bagaço de cana e torta de girassol (BCTG) e torta de filtro (TF) nos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120 dias) são mostrados nas Figuras 4, 5, 6, 7 e 8, respectivamente. Na Tabela 3 são apresentadas as atribuições das principais bandas de absorção comuns a todos os espectros. As atribuições foram baseadas em outros trabalhos com compostos/vermicompostos tais como os de Inbar et al. (1990); Chefetz et al. (1996); Landgraf et al. (1999); Canellas e Araújo (2005); Spaccini e Piccolo (2007a); Spaccini e Piccolo (2009).

Tabela 3. Atribuições dos principais sinais por regiões de absorção no espectro DRIFT

No	Região	Atribuições
1	3750-3000	ν_{OH} e ν_{NH}
2	3000-2875	ν_{CH}
3	2875-2800	ν_{CH}
4	1780-1560	$\nu_{C=O}$ OU $\nu_{C=C}$
5	1560-1482	banda amida II de péptidos
6	1293-1071	ν_{C-O} de ésteres, éteres
7	1070-960	ν_{C-O} de polissacarídeos
8	954-860	δ_{CH} e δ_{OH}
9	844-724	δ_{CH}

Na região compreendida entre 3750-3000 cm^{-1} apareceram três bandas de absorção, duas de intensidade média ao redor dos 3700 e 3600 cm^{-1} , e uma banda mais intensa e alargada centrada ao redor dos 3420 cm^{-1} . As bandas de absorção nesta região são normalmente devido a várias vibrações de estiramento O-H de ácidos carboxílicos, alcoóis e fenóis, assim como vibrações de estiramento N-H de aminas e amidas. Nas regiões compreendidas entre os 3000-2875 e 2875-2800 aparecem bandas de absorção entre 2922-2924 e 2856-2858 cm^{-1} , respectivamente. Essas frequências representam as vibrações de estiramentos (ν) simétricos e assimétricos dos grupamentos CH_2 de moléculas alifáticas de cadeias longas (Spaccini e Piccolo 2007a).

A banda larga e de múltiplos picos na região entre os 1780-1560 caracteriza-se pela sobreposição das bandas dos estiramentos ν (O-C=O) de ésteres e ácidos carboxílicos; ν (C=O) de cetonas, quinonas ou amidas (banda amida I); ν (O-C=O) de ácidos carboxílicos ionizados e as vibrações de grupamentos C=C de aromáticos. No entanto, devido ao fato dessa banda estar mais centrada ao redor dos 1650 cm^{-1} , neste trabalho a mesma foi atribuída ao estiramento C=C de anéis aromáticos (He et al., 2011). Já o sinal em 1540 cm^{-1} (região 5) pode se relacionar com a ligação amida II de materiais peptídicos.

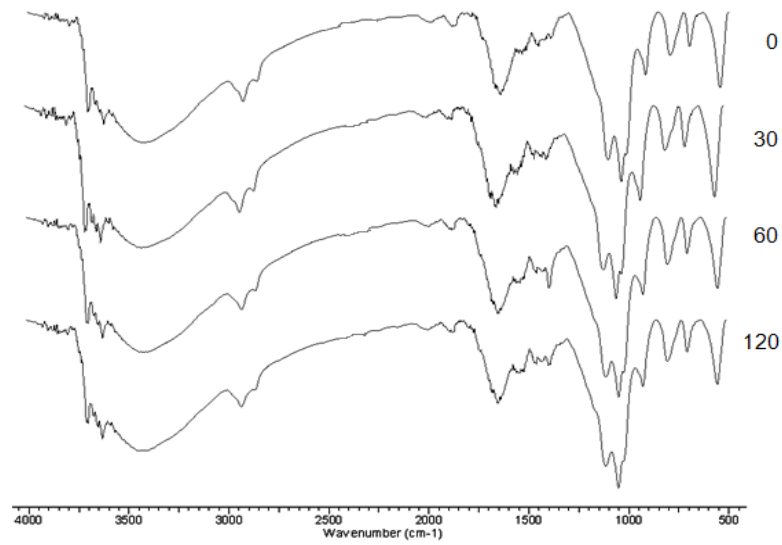


Figura 4. Espectros DRIFT do vermicomposto de esterco bovino (E) com 0, 30, 60 e 120 dias de vermicompostagem.

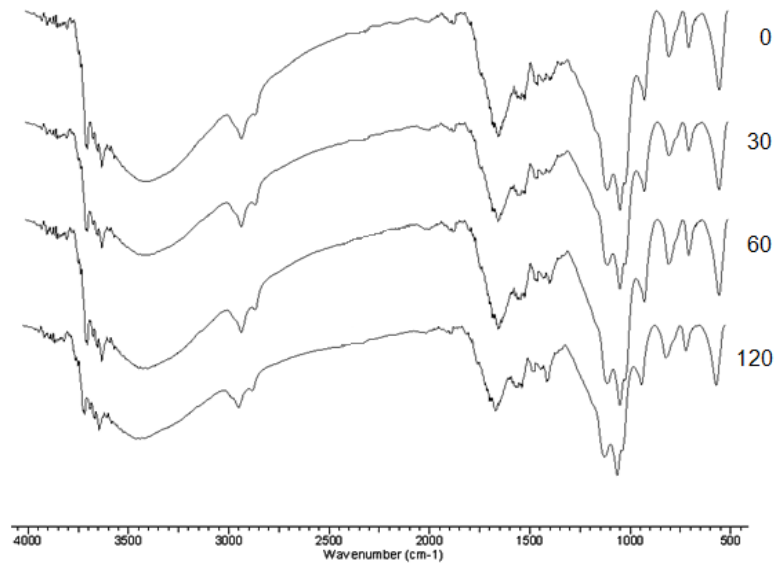


Figura 5. Espectros DRIFT do vermicomposto de esterco bovino e bagaço de cana (BC) com 0, 30, 60 e 120 dias de vermicompostagem.

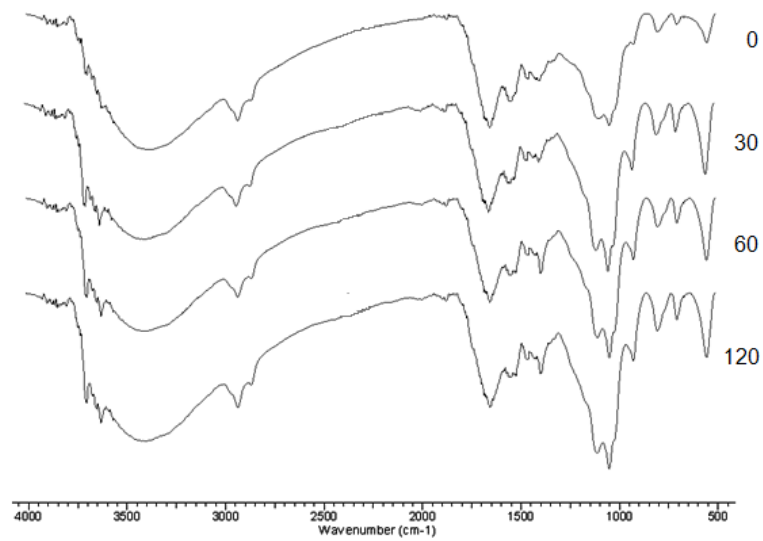


Figura 6. Espectros DRIFT do vermicomposto de esterco bovino e torta de girassol (TG) com 0, 30, 60 e 120 dias de vermicompostagem.

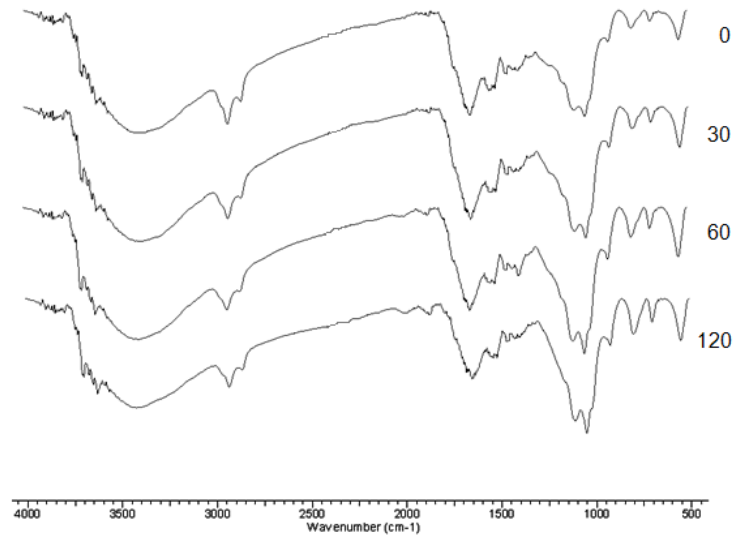


Figura 7. Espectros DRIFT do vermicomposto de esterco bovino, bagaço de cana e torta de girassol (BCTG) com 0, 30, 60 e 120 dias de vermicompostagem.

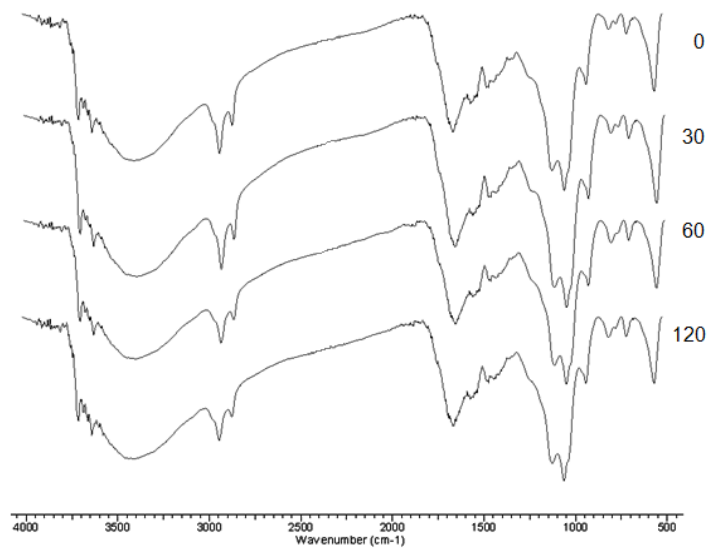


Figura 8. Espectros DRIFT do vermicomposto de torta de filtro (TF) com 0, 30, 60 e 120 dias de vermicompostagem.

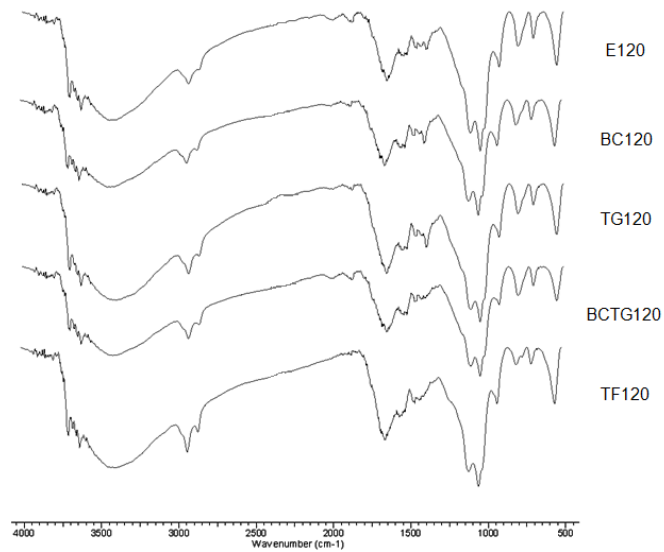


Figura 9. Espectros DRIFT dos vermicompostos no estágio final de vermicompostagem.

A presença de carboidratos foi confirmada pelas bandas em 1030, 1070 e 1160 cm^{-1} , atribuídos usualmente a ligações C-O em grupamentos funcionais éter e polialcoólicos, tais como os de oligo e polissacarídeos.

As bandas em 916 e 794 cm^{-1} se correspondem respectivamente com as deformações angulares fora do plano de O-H de ácidos carboxílicos e C-H de grupos aromáticos.

Nos espectros foi possível delimitar outras regiões como as de 1480-1400 cm^{-1} e 1400-1345 cm^{-1} nas quais se observaram múltiplos picos de baixa intensidade atribuídos às vibrações de deformação CH_2 e CH_3 , e C-O de ácidos carboxílicos.

Do ponto de vista qualitativo, não existem diferenças significativas da composição química dos vermicompostos nos diferentes tempos de maturação. Resultados similares aos reportados por Landgraf et al., (1999) e Ruiz (1999) para vermicompostos de esterco bovino.

Seguindo as mudanças nos espectros IV dos compostos nos diferentes estádios de maturação é possível acompanhar o processo de vermicompostagem. Geralmente os picos considerados para avaliar tais mudanças são os de 2930, 2850, 1650, 1560 e 1050 cm^{-1} . Nos espectros DRIFT dos cinco vermicompostos, as bandas de absorção em 1650 e 1560 relacionadas com o C aromático e ligação amida II nem sempre aparecem bem delimitadas, no entanto, foram calculadas as áreas das mesmas.

Na Tabela 4 se apresenta a área destes sinais nos vermicompostos nos diferentes estádios de compostagem (0, 30, 60 e 120 dias). De maneira geral foi observado um decréscimo dos sinais correspondentes às moléculas alquílicas, peptídicas e de carboidratos durante a vermicompostagem, o que pode ser indicativo da progressiva degradação, durante o processo de vermicompostagem, das substâncias mais biodisponíveis, tais como, lipídios livres, substâncias protéicas e polissacarídeos. Resultados similares foram observados por Spaccini e Piccolo (2007a), onde houve um decréscimo desses sinais nos compostos de 90 e 150 dias.

Já o sinal em 1643 cm^{-1} correspondente ao estiramento C=C de aromáticos manteve-se quase estável com tendência ao aumento na maioria dos

vermicompostos, exceto nos materiais com bagaço de cana, que seriam os de maior caráter lignocelulósico no início do processo.

He et al., (2011) na caracterização espectroscópica da evolução da fração de matéria orgânica aquosa extraída durante a compostagem de resíduos sólidos municipais, concluíram que o processo de compostagem foi caracterizado pela diminuição de compostos facilmente biodegradáveis e aumento do caráter aromático.

Tabela 4. Áreas dos sinais nos espectros DRIFT dos vermicompostos em diferentes estádios de compostagem

Amostras	Sinais (cm ⁻¹)				
	2922	2856	1643	1540	1030, 1010
	área (UA)				
E0	10,76	5,05	11,29	3,20	16,19
E30	13,85	6,26	15,57	5,20	20,50
E60	11,94	5,15	15,20	5,19	19,10
E120	11,16	4,83	11,98	4,29	17,01
BC0	16,67	7,02	19,98	7,11	20,51
BC30	12,01	5,63	14,99	5,74	16,18
BC60	14,05	5,85	16,66	5,64	17,82
BC120	9,46	4,33	12,36	4,50	12,77
TG0	12,92	6,21	16,27	8,31	11,03
TG30	12,67	5,84	15,20	7,46	15,90
TG60	11,86	5,65	15,09	7,28	15,48
TG120	14,48	6,08	17,37	7,85	17,42
BCTG0	14,66	6,34	17,84	8,82	12,73
BCTG30	13,84	6,57	16,23	7,78	10,69
BCTG60	13,22	5,86	16,06	7,64	14,67
BCTG120	10,73	5,06	12,36	5,61	12,41
TF0	17,22	8,02	18,58	8,89	19,76
TF30	20,05	8,61	23,29	8,86	23,23
TF60	15,80	7,07	17,50	6,57	18,27
TF120	16,33	7,08	18,47	7,04	17,25

Neste trabalho não foi possível estabelecer o mesmo comportamento para todos os vermicompostos, o que provavelmente esteja relacionado com os materiais de partida. Assim, por exemplo, os sinais dos vermicompostos com maior caráter lignocelulósico (BC, BCTG e TF) se comportam de maneira diferenciada, provavelmente pela presença de esterco nos dois primeiros. O

esterco poderia estar contribuindo com uma população microbiana diferenciada nesses vermicompostos.

A persistência das bandas relacionadas com os grupamentos metilênicos em cadeias alquílicas em todos os vermicompostos no estágio final da compostagem (Figura 9), indica a presença de quantidades significativas de compostos alquílicos estáveis no produto final da vermicompostagem. Por outro lado é perceptível um maior conteúdo desses grupamentos nos vermicompostos TG e TF pela maior área das bandas de absorção em 2922 e 2856 cm^{-1} .

4.2. Determinação do índice de hidrofobicidade

Os cálculos para o índice de hidrofobicidade foram realizados de três maneiras diferentes, as que incluem relações entre áreas das bandas de absorção das vibrações de estiramentos simétricas e assimétricas dos grupamentos CH_2 , estiramentos C-O em grupamentos ésteres, éteres e polialcoólicos e estiramentos O-H e N-H:

$$A = \frac{2922 \text{ cm}^{-1}}{1010-1037 \text{ cm}^{-1}} \quad B = \frac{3000-2800 \text{ cm}^{-1}}{1293-960 \text{ cm}^{-1}} \quad C = \frac{3000-2800 \text{ cm}^{-1}}{3700-3000 \text{ cm}^{-1}}$$

Na Figura 10 apresentam-se os índices de hidrofobicidade das duas primeiras propostas baseadas no trabalho de Freixo et al., (2002) observando um comportamento similar do HB nos cinco vermicompostos em estádios diferentes de maturação.

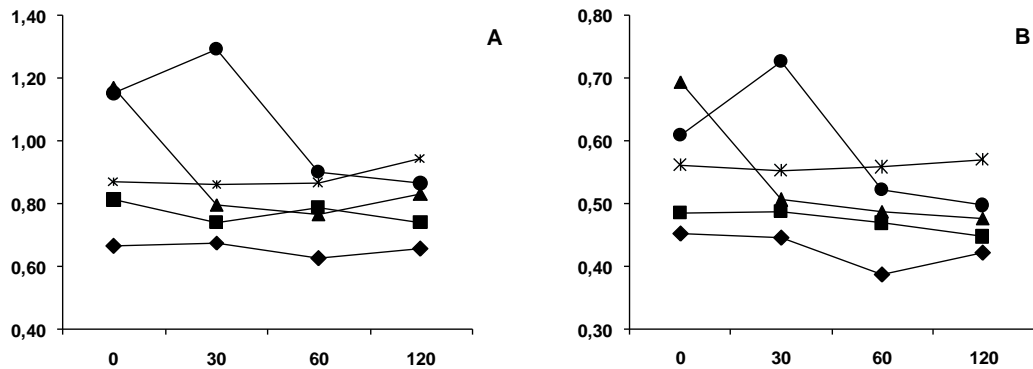


Figura 10. Índice de hidrofobicidade calculado pela razão das áreas das bandas de absorção $2922\text{ cm}^{-1}/1010$ e 1037 cm^{-1} (A) e as regiões $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}/1293\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ (B) dos vermicompostos de E(♦), BC(■), TG(▲), BCTG(●) e TF(*) nos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120 dias).

Esses resultados já eram esperados, considerando ambos os procedimentos de cálculo de HB, as vibrações de estiramento implicadas são as mesmas. O HB segundo a terceira proposta é apresentado na Figura 11. Contudo nesse cálculo, as vibrações de estiramento implicadas, não são as mesmas das duas propostas anteriores, encontra-se também um comportamento similar deste índice. A escolha da região $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ foi considerando que a técnica DRIFT diminui a interferência da água.

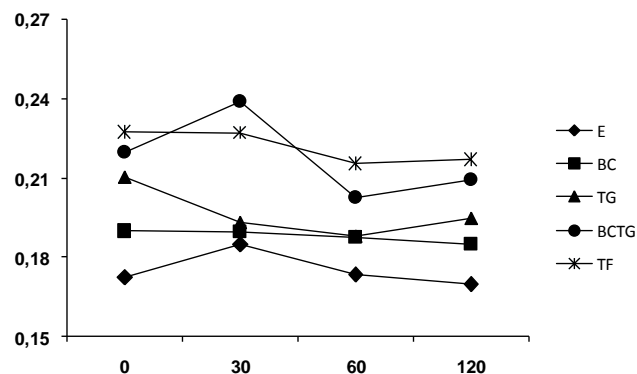


Figura 11. Índice de hidrofobicidade calculado pela relação das áreas das regiões $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}/3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ nos vermicompostos de E(♦), BC(■), TG(▲), BCTG(●) e TF(*) aos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120 dias).

Apesar de o HB nos vermicompostos não ter o mesmo comportamento nas três propostas de cálculo ao longo da vermicompostagem, no estágio final (120 dias) coincidiu a ordem crescente de HB: TF > BCTG > TG > BC > E. Esses resultados concordam com as características dos materiais de partida, dessa forma, os vermicompostos de BC e TG são mais hidrofóbicos do que o E, e por sua vez, o vermicomposto obtido pela combinação de BC e TG (BCTG) é mais hidrofóbico do que os vermicompostos produzidos por materiais independentes. Já o vermicomposto de TF resultou ser o mais hidrofóbico, devido provavelmente à sua maior recalcitrância.

4.3 Pirólise *off-line* com TMAH acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa dos vermicompostos.

A fragmentação térmica dos vermicompostos liberou centenas de moléculas diferentes identificadas como éteres e ésteres metílicos de substâncias naturais. O inventário dos compostos encontrados pode ser observado na Tabela 2A do apêndice A. Algumas substâncias não foram possíveis de ser identificadas por falta de similaridade com espectros padrões da biblioteca NIST e aparecem na Tabela como não identificadas com seus maiores valores de m/z (picos de maior intensidade em seus espectros de massas).

Essas substâncias não identificadas apresentaram índice de similaridade (SI) inferior a 60% quando comparadas com a livreria NIST08, alguns deles provavelmente sejam o resultado de rearranjos pirolíticos ou de arraste do material da coluna cromatográfica como, por exemplo, aqueles de valores de m/z 141, 252, 237 e 441 correspondentes a compostos de silício, uma vez que se tratam de amostras de vermicompostos e não de solo. No entanto, as substâncias com m/z 98 (TR=29,50 e 33,75), foram atribuídas como substâncias nitrogenadas, uma vez que esse pico é característico na fragmentação de compostos que contêm nitrogênio em sua estrutura. Durante a análise também foram observados compostos com mais de um TR. Nos cromatogramas de íons totais (TIC) dos vermicompostos são mostrados apenas os compostos de maior abundância (Figuras 12-21). De maneira geral, destacam-se os derivados de ligninas, seguidos dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES).

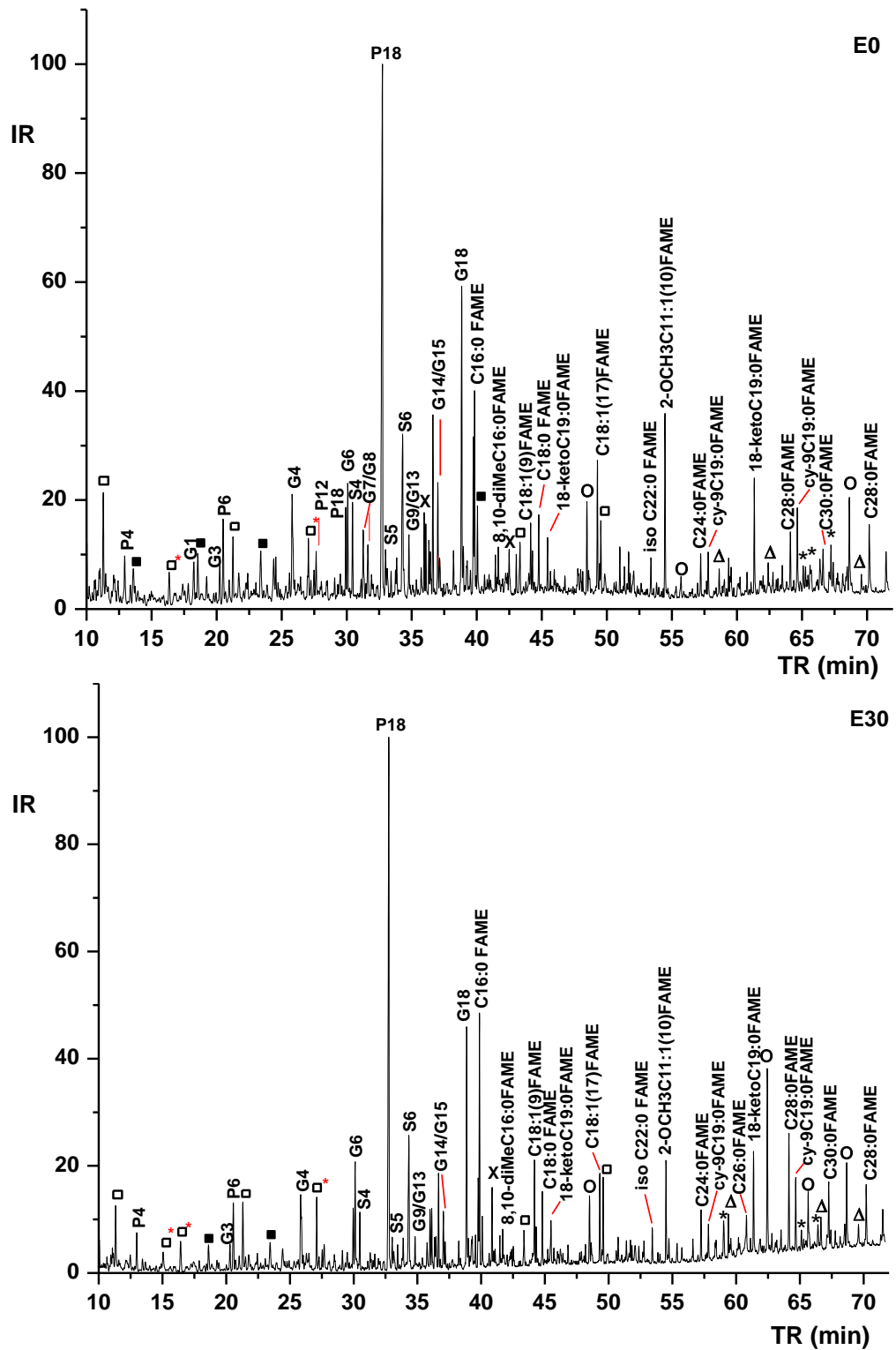


Figura 12. TIC do vermicomposto de esterco aos 0 e 30 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (□), nitrogenados (■), alcoóis (O), hidrocarbonetos (Δ) e compostos terpênicos (*).

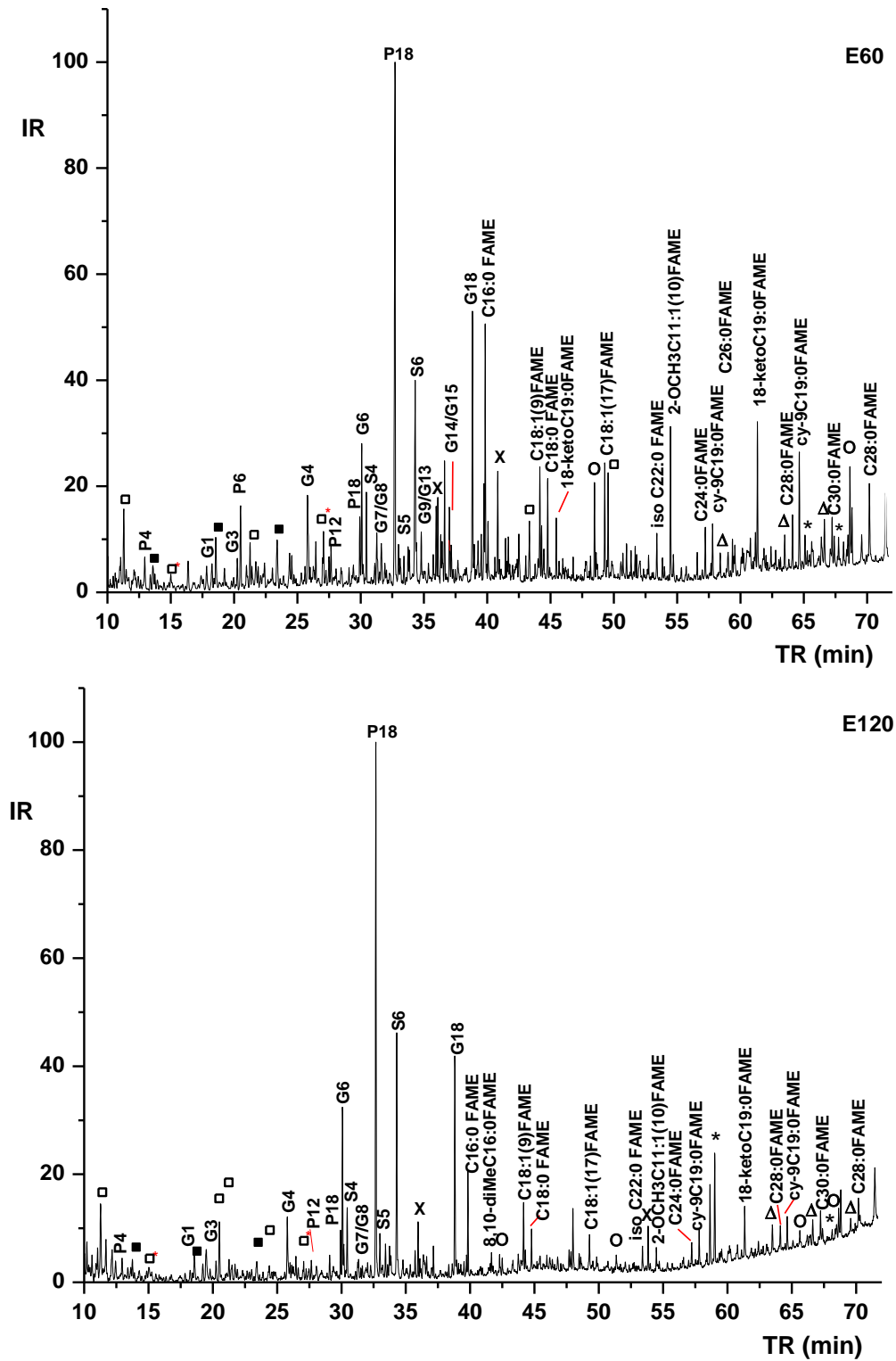


Figura 13. TIC do vermicomposto de esterco aos 120 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (\square), nitrogenados (\blacksquare), alcoóis (O), hidrocarbonetos (Δ) e compostos terpênicos (*).

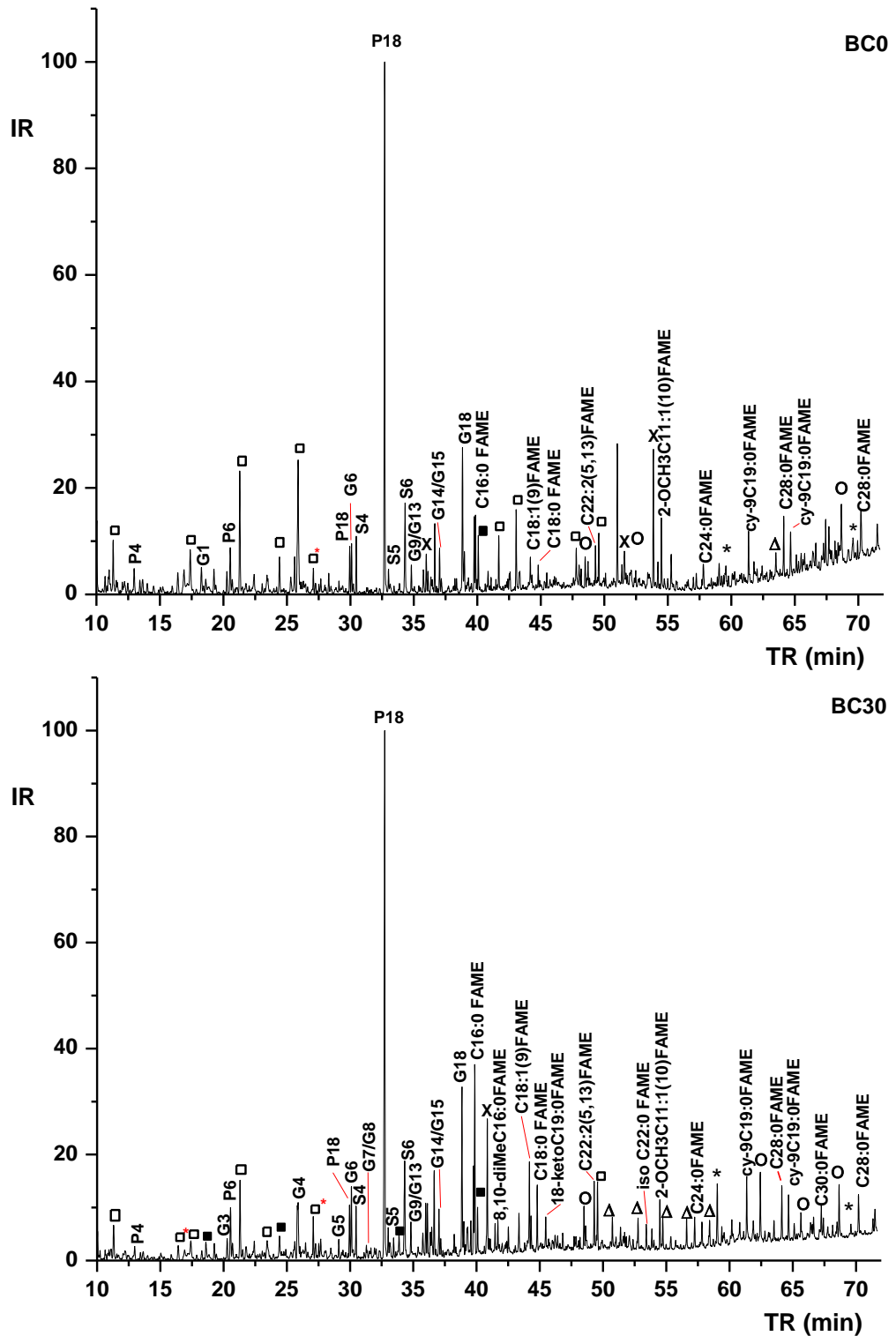


Figura 14. TIC do vermicomposto de esterco e bagaço de cana (BC) aos 0 e 30 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (\square), nitrogenados (\blacksquare), alcoóis (O), hidrocarbonetos (Δ) e compostos terpênicos (*).

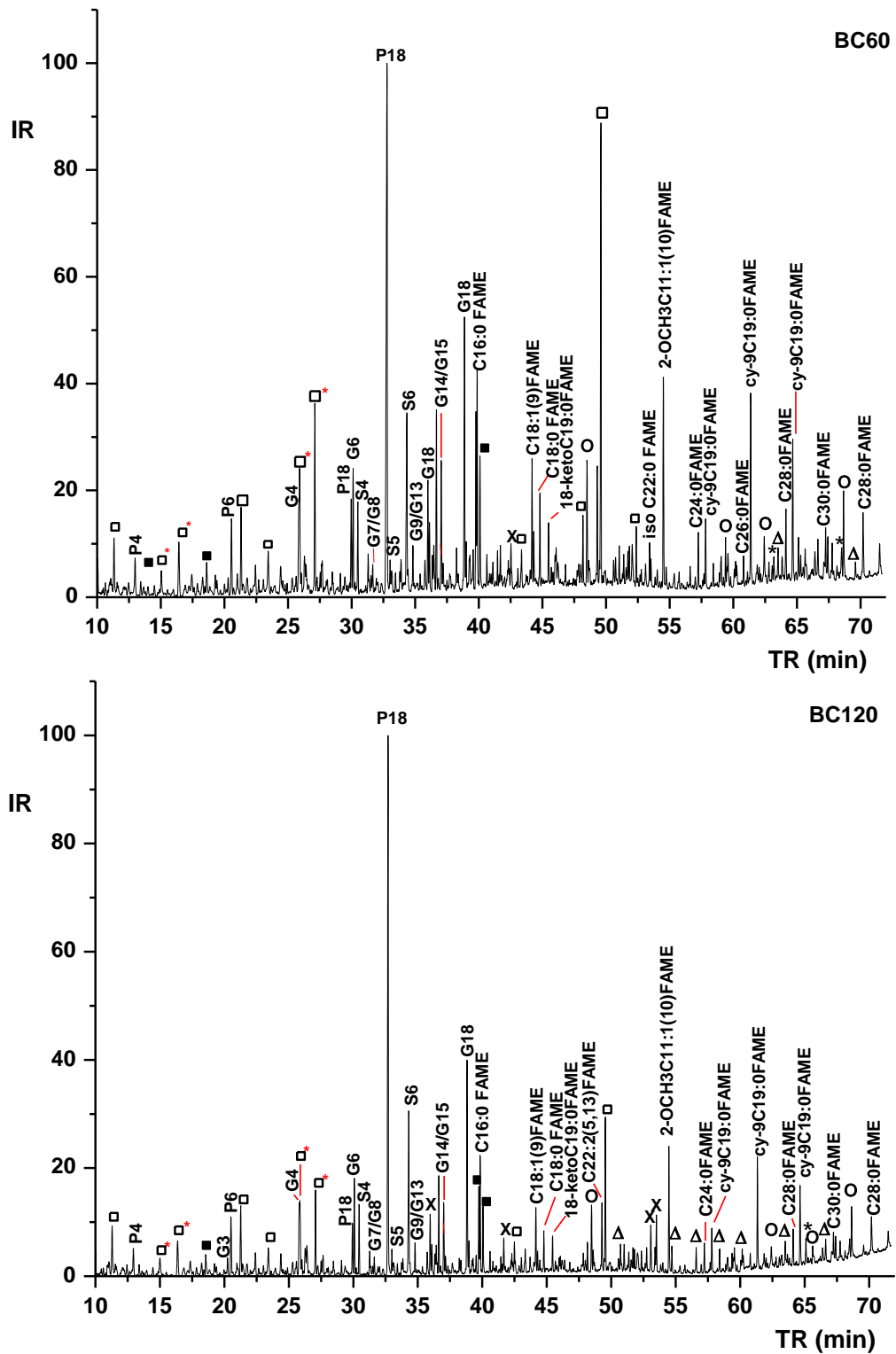


Figura 15. TIC do vermicomposto de esterco e bagaço de cana (BC) aos 60 e 120 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (□), nitrogenados (■), alcoóis (O), hidrocarbonetos (Δ) e compostos terpênicos (*).

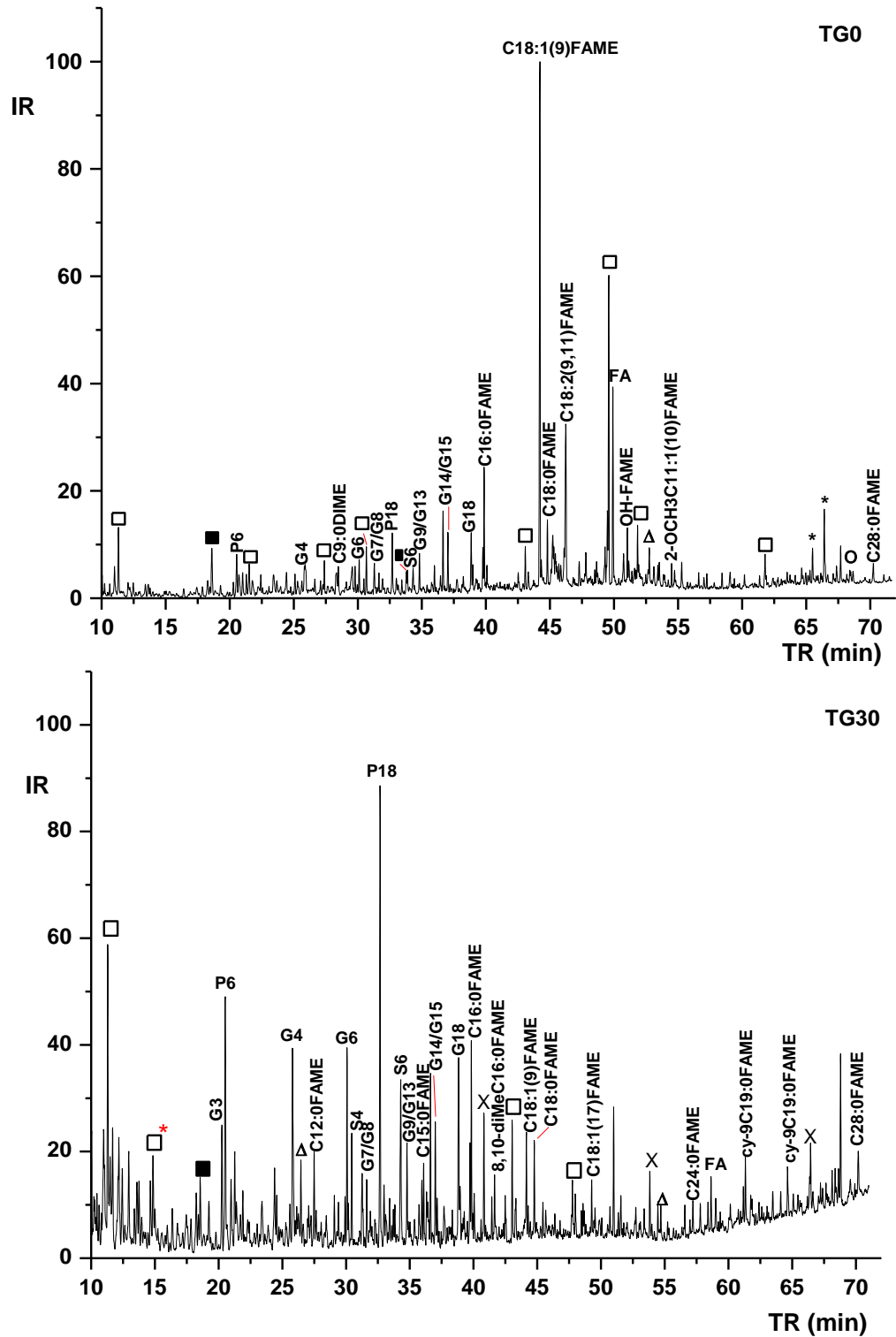


Figura 16. TIC do vermicomposto de esterco e torta de girassol (TG) aos 0 e 30 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (□), nitrogenados (■), alcoóis (○), hidrocarbonetos (△) e compostos terpênicos (*).

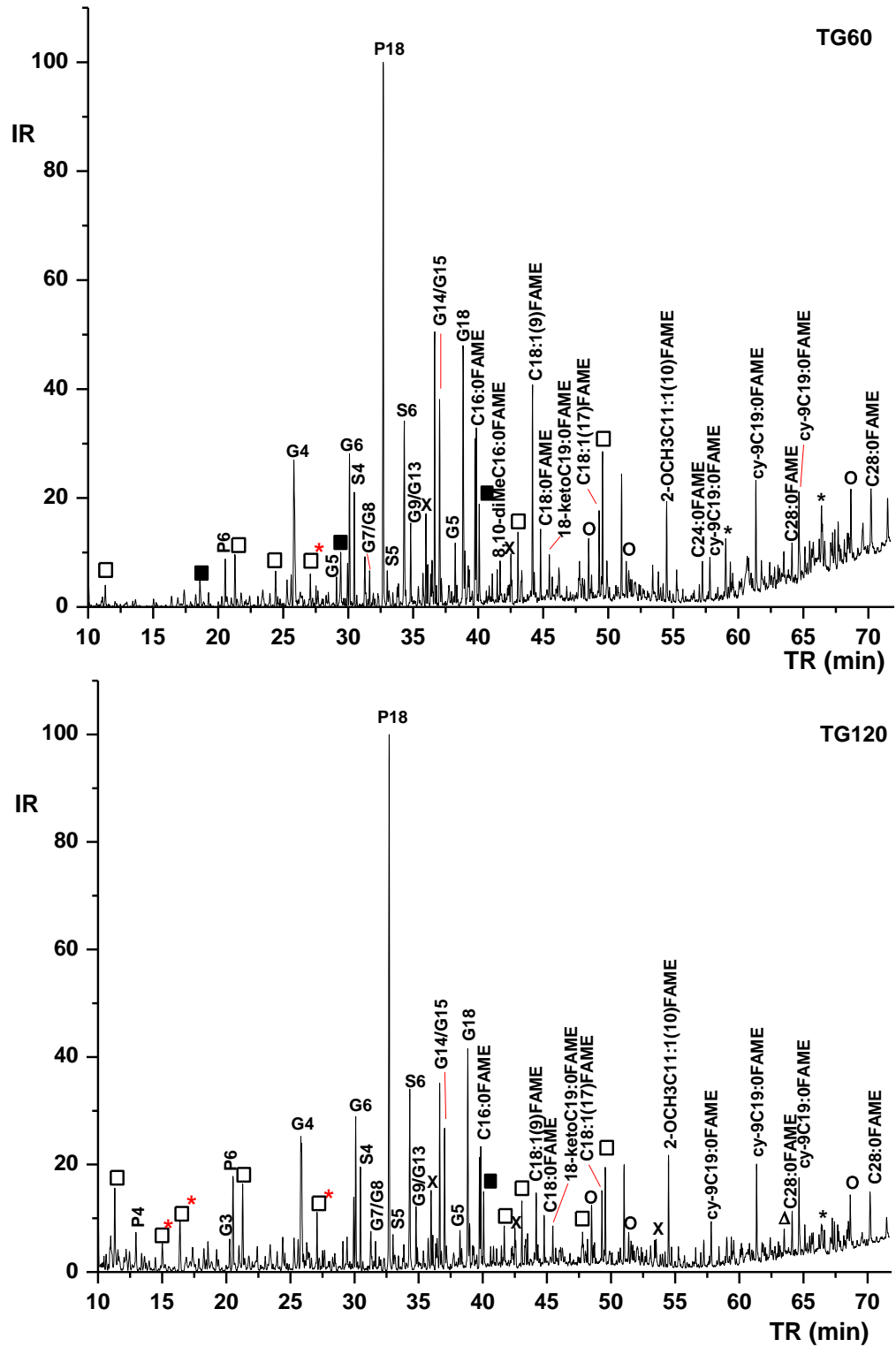


Figura 17. TIC do vermicomposto de esterco e torta de girassol (TG) aos 60 e 120 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (\square), nitrogenados (\blacksquare), alcoóis (O), hidrocarbonetos (Δ) e compostos terpênicos (*).

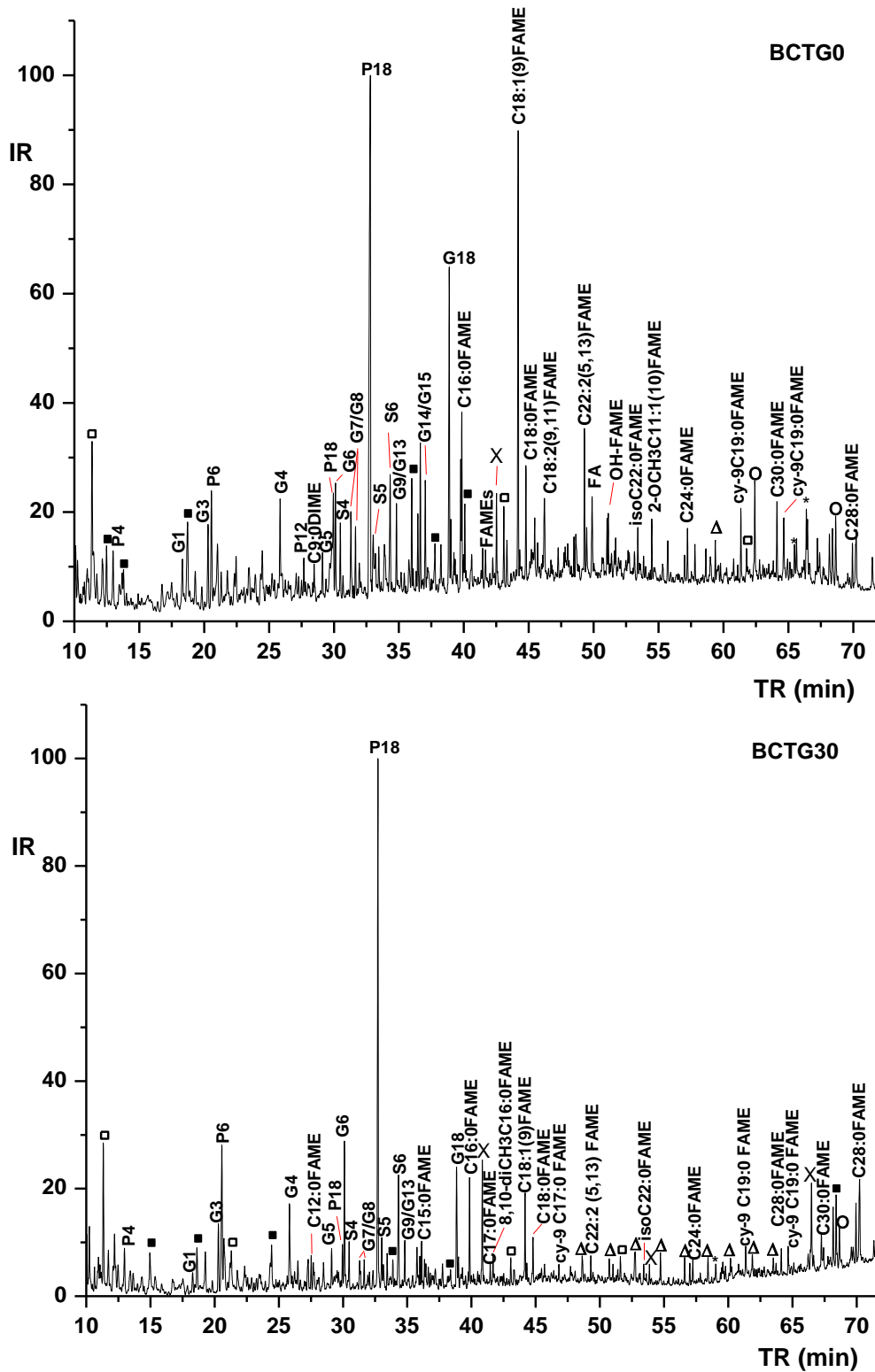


Figura 18. TIC do vermicomposto de esterco, bagaço de cana e torta de girassol (BCTG) aos 0 e 30 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (□), nitrogenados (■), alcoóis (○), hidrocarbonetos (Δ) e compostos terpênicos (*).

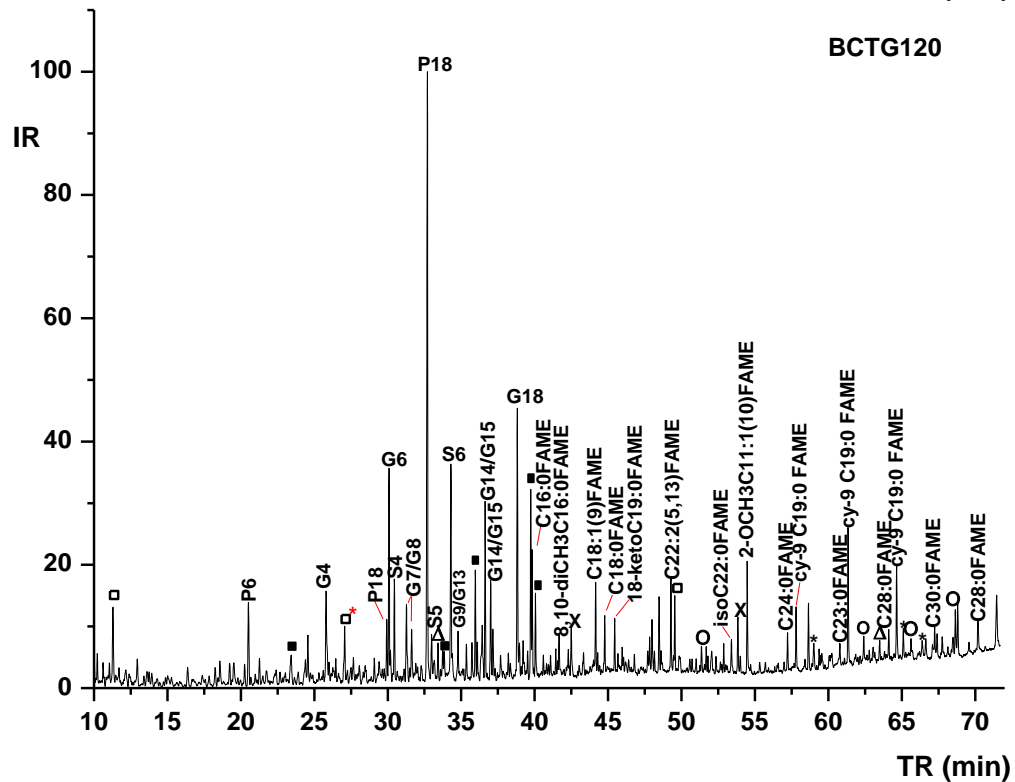
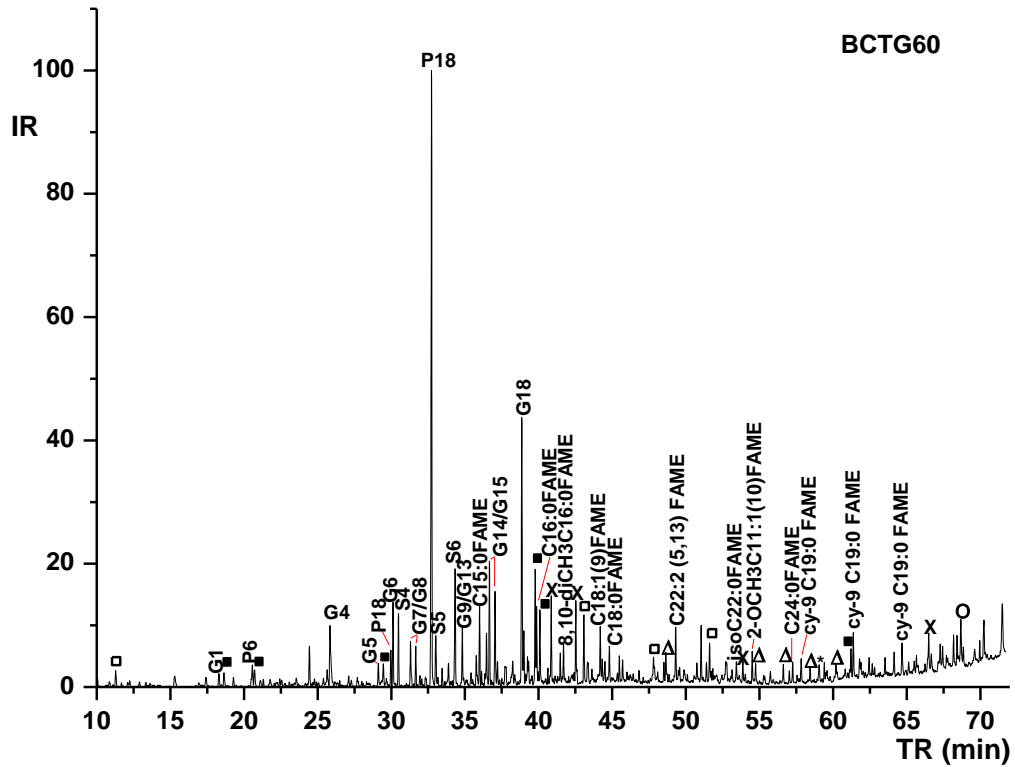


Figura 19. TIC do vermicomposto de esterco, bagaço de cana e torta de girassol (BCTG) aos 60 e 120 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (□), nitrogenados (■), alcoóis (O), hidrocarbonetos (Δ) e compostos terpênicos (*).

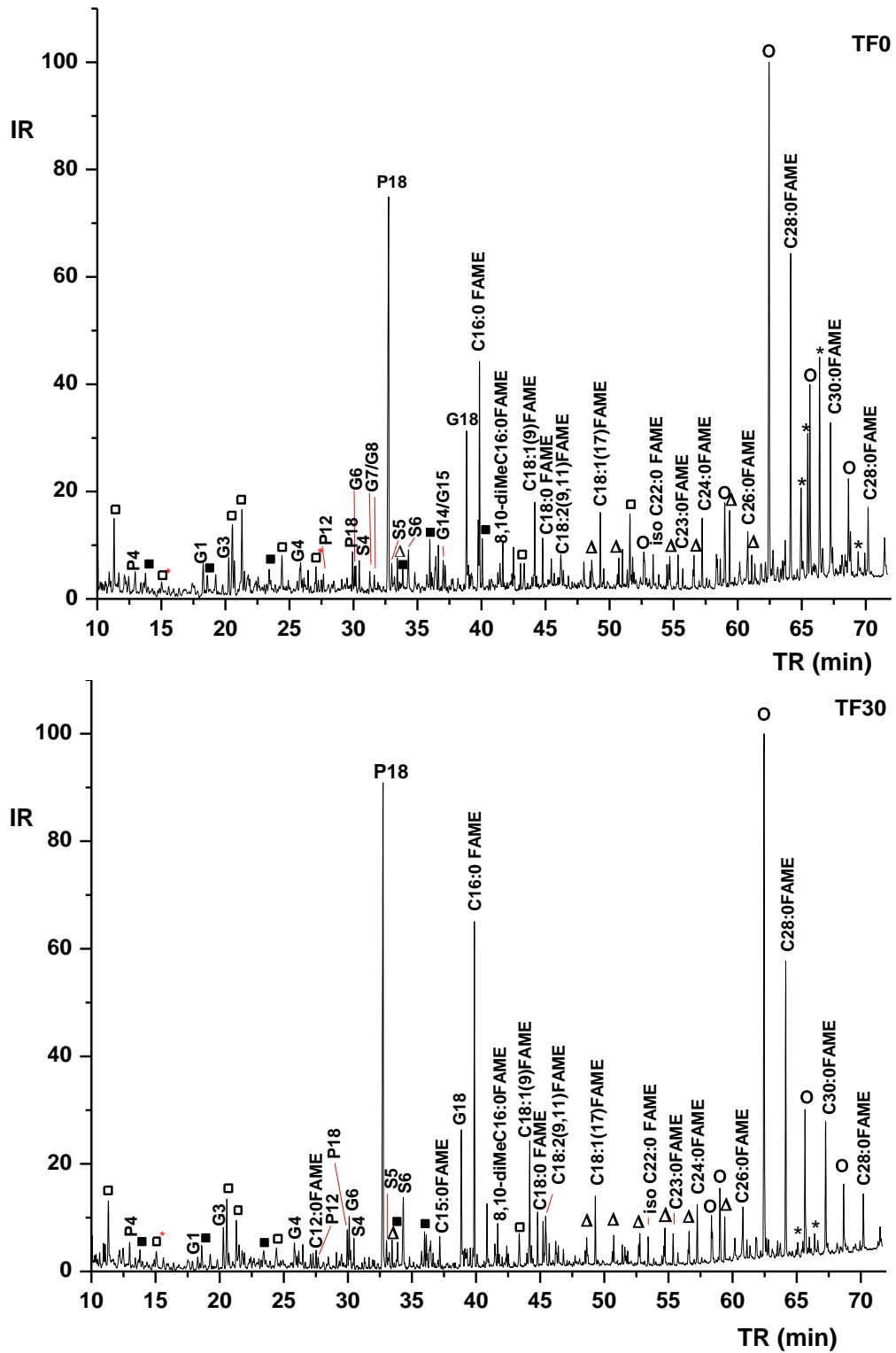


Figura 20. TIC do vermicomposto de torta de filtro (TF) aos 0 e 30 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (□), nitrogenados (■), alcoóis (○), hidrocarbonetos (Δ) e compostos terpênicos (*).

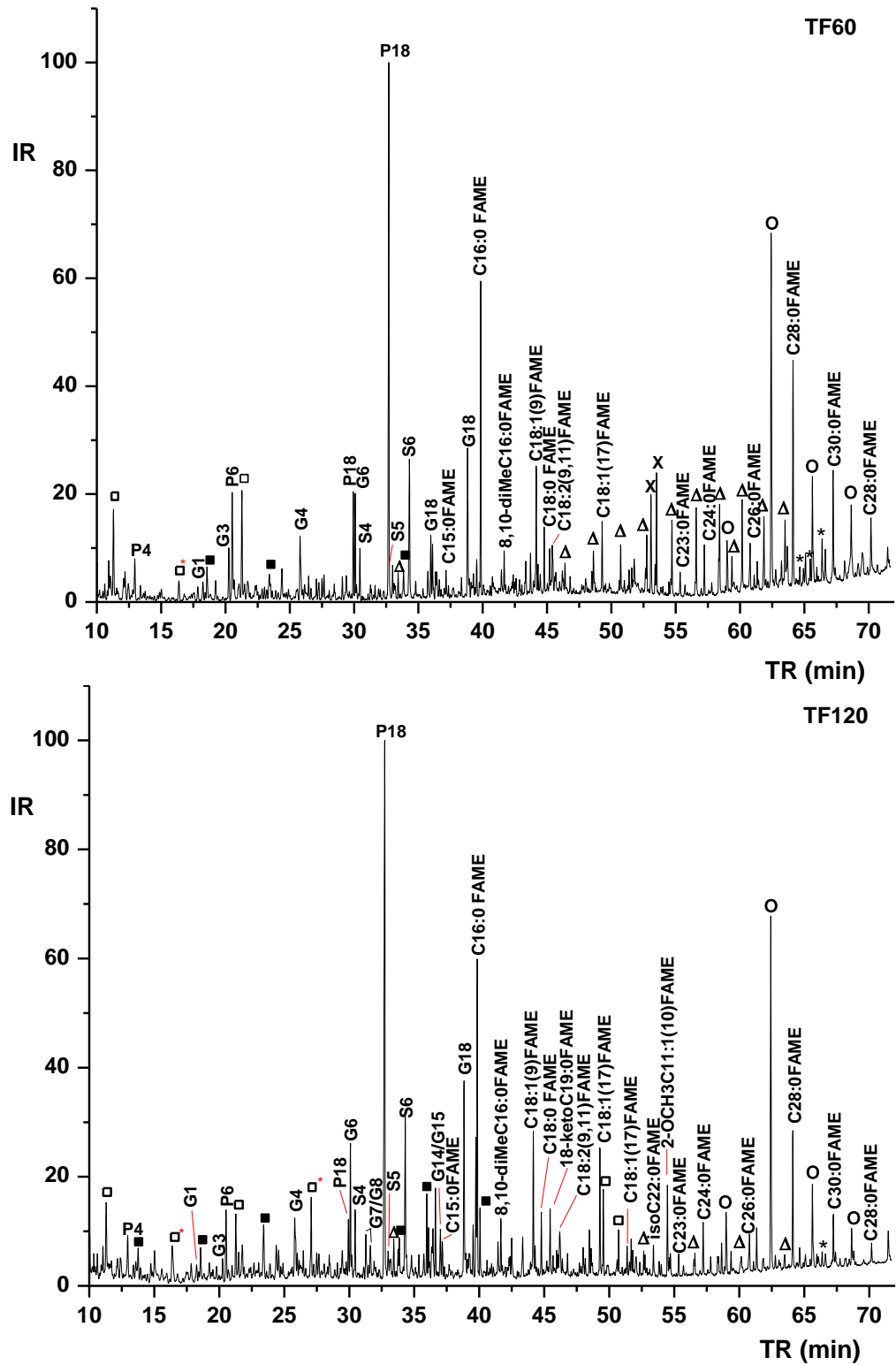


Figura 21. TIC do vermicomposto de torta de filtro (TF) aos 60 e 120 dias de vermicompostagem. Derivados de carboidratos (□), nitrogenados (■), alcoóis (○), hidrocarbonetos (△) e compostos terpênicos (*).

Pode-se observar nos TIC que na maioria dos vermicompostos o composto de maior abundância foi o éster metílico do ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico (P18), resultado tanto da oxidação de unidades de p-hidroxifenila de lignina de gramíneas como dos domínios aromáticos de suberina, exceto no vermicomposto de TG no tempo 0 dias de vermicompostagem (Figura 16), no qual a substância predominante, como esperado, foi um ácido graxo: o ácido 9-octadecenóico (C18:1 (9)), não podendo ser identificado como ácido oleico (cis) ou elaídico (trans), uma vez que apresentam o mesmo SI na livreria NIST08. Provavelmente trata-se do oleico devido à sua maior abundância em plantas superiores. No caso do vermicomposto de TF nos tempos 0 e 30 dias de vermicompostagem (Figura 20), o composto mais abundante foi um álcool graxo, e de maneira similar ao caso anterior, não foi possível determinar com certeza se este álcool é 1-Heptacosanol (C27) ou 1-Docosanol, metil éter (C22). É mais provável que seja o último, já que a técnica utiliza TMAH como agente metilante.

Poucos compostos derivados de polissacarídeos e proteínas foram encontrados entre os produtos pirolíticos (Tabelas 5 e 6), resultados que se assemelham aos encontrados por Spaccini e Piccolo, (2007b) uma vez que a técnica é altamente seletiva para compostos alquílicos e derivados de ligninas e portanto, apropriada para avaliação da natureza hidrofóbica da matéria orgânica.

Os poucos picos relativos aos carboidratos foram atribuídos a éteres metílicos de monossacarídeos, metoxifenóis e metoxibenzenos (estes últimos ressaltados na Tabela 5 em **negrito**). Autores como Fabbri e Helleur (1999) reportaram que a termoquimiólise com TMAH de celulose e amido produz metoxifenóis e metoxibenzenos. Outros autores (Amir et al., 2006; Spaccini e Piccolo, 2007b) também têm atribuído estes compostos como originários de carboidratos. Outro composto atribuído como carboidrato foi o éster metílico pentametóxilado do ácido heptanoico (ressaltado na Tabela 5 em **negrito** e *itálico* e nos TIC como □*), que por ser um ácido de cadeia curta, poderia ter sido atribuído como FAME proveniente de microrganismos.

Tabela 5. Compostos derivados de carboidratos liberados na pirólise dos vermicompostos

Nome	VERMICOMPOSTOS					
	TR (min)	E	BC	TG	BCTG	TF
2-metoxi 5-metil fenol	10,20	X				
2-metil 5-pentil tetrahidrofurano	10,22			X	X	
2,3,4,6-tetra-O-metil D-galactose	10,96	X				
2,5-dimetil 4-metoxi 2hidro-furan-3-ona	11,30	X	X	X	X	X
5-ceto tetrahidrofurano 2-carboxilato de metila	12,06			X	X	
2-acetamida 1,4,6-O-metil D-galactose	12,10					X
3,4-dimetoxi tolueno	12,19	X		X	X	X
3,4,6-tri-O-metil D-glicose	12,27					X
3,5-dimetoxi fenol	12,45	X	X	X	X	X
2,5-dimetil 4-metoxi furan-3-ona	14,85			X		
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	15,02	X	X	X		X
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	16,38	X	X	X	X	X
2,3,5-tri-O-metil arabinose	16,92			X		
2,3,5-tri-O-metil arabinose	17,38	X	X	X	X	
2,6-dimetoxi fenol	19,25	X	X	X	X	X
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	19,40		X			
1,6-anidro 2,3,4-O-trimetil D-glicose	20,55					X
1,2-O-dimetil D-glicose	21,19				X	
2,3,6-O-trimetil D-galactose	21,29	X	X	X	X	X
2,5-anidro 1,3,4,6-O-tetrametil-D-glucitol	21,52			X		
1,6-anidro 2,3,4-O-trimetil D-glicose	21,76		X			
1,3,5-trimetoxi benzeno	22,42	X	X			
2,3,4,6-O-tetrametil glico- δ -lactona	22,66		X			
2-acetamida 1,4,6-O-metil D-galactose	23,44		X			
D-arabitol, pentametil éter	25,29			X		
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	25,85	X				
2-acetamida 1,4,6-O-metil D-galactose	26,00					X
1,2,3,4,5,6-hexa-O-metil inositol	26,64			X		
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	27,07	X	X	X	X	X
dulcitol, hexametil éter	27,39			X		
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	27,63		X			
1,2,3,4-tetra-O-metil manose	28,30		X			
3,6-anidro 1,2,4,5-tetra-O-metil D-galactitol	30,67			X	X	
4-acetil 6-metoximetil 1,2,3,6-tetra-O-metil glicose	41,27					X
2,5-anidro-1,3,4,6-tetra-O-metil D-manitol	41,68		X			
3,4-di-O-acetil 1,2-di-O-metil D-xilose	42,56			X		
3,4-di-O-acetil 1,2-di-O-metil D-xilose	43,04	X	X	X	X	X
2-O-acetil-1,3,4,6-tetra-O-metil D-manose	47,78	X	X	X	X	
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	48,16	X	X	X	X	X
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	49,54	X	X	X	X	X
4-acetil 6-metoximetil 1,2,3,6-tetra-O-metil glicose	50,10		X			
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	50,75		X	X		
4-O-acetil-1,2,3,6-tetra-O-metil D-galactose	51,60		X	X	X	X
1,2,3,5,6-penta-O-metil D-Galactofuranose	51,80	X	X	X	X	X
1,2,3,4,6-penta-O-metil D-manose	51,90					X
2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicopirranose-O-(1 \rightarrow 5)-						
1,3,4,6-tetra-O-metil D-frutose	52,05		X			
1,2,3,4,6-penta-O-metil D-glicose	52,35	X	X	X		
1,2,3,4,6-penta-O-metil D-manose	52,72				X	
2,4,6-tri-O-metil D-Manose, diacetato	52,74				X	
1,2,3,4,6-penta-O-metil D-manose	54,21		X	X		
3,4-di-O-acetil 1,2-di-O-metil D-xilose	61,77		X	X	X	
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	63,84		X			
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	65,29		X			
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	65,50		X			

No entanto, a quantidade de grupamento hidroxila em sua estrutura aponta mais a origem do monossacarídeo (Spaccini, 2011 comunicação pessoal) de 7 átomos de carbono como, por exemplo, a pseudoheptulose. Destaca-se também a liberação do composto 1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-Glicose (sublinhado na Tabela 5), proveniente provavelmente da Lignocelulose. Nota-se que este composto foi liberado principalmente no vermicomposto mais lignificado, o bagaço de cana.

A abundância relativa dos compostos derivados de carboidratos (Figura 22A) foi maior nos vermicompostos de BC e TG no tempo 0 dias, no entanto, esse comportamento não foi observado no vermicomposto de BCTG. A tendência dos derivados de carboidratos é diminuir nos primeiros 30 dias de vermicompostagem, exceto o BCTG, e logo, aumentar ligeiramente, provavelmente pela liberação de frações de lignocelulose. De fato, o aumento aos 60 dias para o vermicomposto de BC é devido ao pico em TR=49,54, identificado como 1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-Glicose.

A vermicompostagem é o processo acelerado de biooxidação da matéria orgânica que envolve interações complexas entre minhocas e microrganismos. Os microrganismos são responsáveis pela decomposição bioquímica da matéria orgânica, porém minhocas são condutoras cruciais do processo ao condicionar e fragmentar o substrato, alterando drasticamente a atividade microbiana (Raphael e Velmourougane, 2011). Entre os microrganismos, os fungos são considerados degradadores primários de lignocelulose e se postula que despolimerizam simultaneamente lignina e celulose (Boulter et al., 2000). A maioria dos fungos, degradadores de lignina e celulose são isolados na última fase de compostagem. Segundo Sánchez Gómez (2009), os fungos têm uma grande habilidade de descompor resíduos orgânicos como lignina, hemicelulose e celulose, sendo ativos na última fase da compostagem. Por outra parte, as bactérias mantêm também habilidade celulolítica, porém em menor quantidade comparada com os fungos.

Poucos compostos que contêm N em sua estrutura foram liberados nos pirogramas dos vermicompostos (Tabela 6), a maioria deles corresponde a bases nitrogenadas principalmente pirimidínicas, em particular uracila, base nitrogenada

presente nos nucleotídeos dos ácidos ribonucléicos. Também foram detectadas aminas aromáticas, algumas delas contendo enxofre (compostos em **negrito** na Tabela 6) em sua estrutura. É necessário destacar a presença do anel indólico (compostos sublinhados na Tabela 6) nesses vermicompostos, uma vez que tem sido reportado por vários autores a atividade tipo auxina das SH. Presença de estruturas equivalentes ao ácido indolacético nas diferentes frações de SH foi detectada por espectrometria de massas (Canellas et al., 2002) e imunoenensaio (Muscolo et al., 1998; Nardi et al., 2002).

Tabela 6. Compostos nitrogenados liberados na pirólise dos vermicompostos

Nome	VERMICOMPOSTOS					
	TR (min)	E	BC	TG	BCTG	TF
3-metil dihidro uracila	10,63	X		X	X	
1,3-dimetil uracila	11,04	X		X		
1,4-dietil piperazina	11,32		X			
4-hidroxi 2-hidroxi-amino pirimidina	11,47	X				
N-(1-oxodecil) morfolina	11,68	X				
<u>N-metil indol</u>	13,76	X		X	X	X
1,2-pirrolidino piperazin-3,6-diona	14,64			X		
Sarcosina anidrido	14,95				X	
1,4-dimetil piperazin-2,5-diona	17,85	X	X	X		X
N-etil 2-carboxiamida 1-etil 2-pirrolidina	18,56	X		X	X	X
1-metil hidrouracila	19,52	X			X	
<u>1,3-dimetil indol</u>	19,80	X			X	X
4-amino 2,6-dihidroxi pirimidina	20,70		X		X	X
1,3-dimetil uracila	21,72	X				
1,3-dimethyl tetrahidro pirimidin-2-ona	23,06		X	X		
1,3-dimethyl tetrahidro pirimidin-2-ona	23,42	X			X	X
<u>N-metil 5-metoxi indol</u>	23,94				X	
2,4-dimetoxi 5-metil pirimidina	25,62		X			
N-(2-hidroxi-etil) 5-etoxi 3-metil pirazol	25,87			X		
m/z=98	29,50	X		X	X	X
1,3-dimetil dihidro uracila	31,90	X				
4-(butan-1-carboxil) 3-metil 2,5-diceto imidazol	31,95				X	
m/z=98	33,75	X	X	X	X	X
6-(dimetilamina) 9-metil purina	33,85	X	X	X	X	X
N-(4-etenil benzoil) alanina	34,40	X	X		X	X
2-metoxi-N-[2-(3,4-dimetilfenoxi)etil]-4-metiltio benzamida	35,96	X	X	X	X	X
2-metoxi-N-[2-(3,4-dimetilfenoxi)etil]-4-metiltio benzamida	36,45	X	X	X	X	X
1,3,7-trimetilxantina	37,77				X	
2,4-dimetoxi N-(carboxilato de metila) anilina	39,75	X	X	X	X	X
<u>2,7-[pirido (3-metil)] indol</u>	39,98				X	
2,4-dimetoxi N-(carboxilato de metila) anilina	40,06	X	X	X	X	X
N-fenil N'-isopropil 1,4-benzenodiamina	44,51				X	
2-acetamida 3-carbohidrazida 4,5,6,7-tetrahidro benzotiofeno	45,99		X			X
2-acetamida 3-carbohidrazida 4,5,6,7-tetrahidro benzotiofeno	46,06		X			X
N,N-dimetil decanamida	47,72	X				
bis N,N (4-octil) fenilamina	61,21				X	
2,2 bis [4-(aminofenóxi)fenil] propano	68,38			X	X	

Os compostos nitrogenados são menos abundantes que os carboidratos, (Figura 22B) e de maneira geral sua abundância relativa nos diferentes vermicompostos diminui gradualmente até os 30 dias de vermicompostagem, aumentando até os 60 dias e mantendo-se estável até os 120 dias, com exceção da TG que aumentou até os 30 dias. Segundo Ryckeboer et al., (2003) ao final do processo de compostagem o N é reciclado, já que nessa fase aumenta a diversidade metabólica dos microrganismos.

Bustamante et al (2010) aplicando a análise estatística multivariada de agrupação hierárquica de 15 diferentes compostos através de parâmetros físico-químicos, químicos e biológicos encontraram que a maior diferença entre os grupos foi observada na relação C/N, sendo os maiores valores nos grupamentos formados principalmente por matéria-prima com alto caráter lignocelulósico. Esse resultado se corresponde com a menor abundância relativa dos compostos nitrogenados nos vermicompostos de TF, BC e TG, de maior caráter lignocelulósico, embora não se corresponda com o BCTG (Figura 23B).

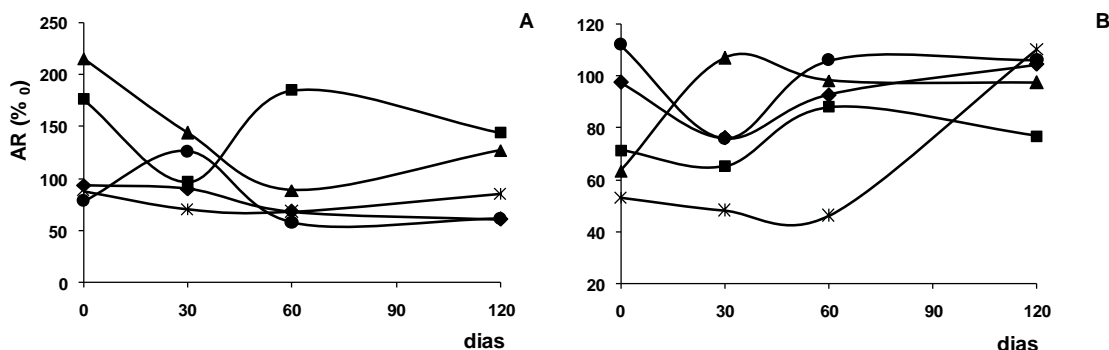


Figura 22. Abundância relativa de carboidratos (A) e compostos nitrogenados (B), dos vermicompostos de E(◆), BC(■), TG(▲), BCTG(●) e TF(*) nos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120 dias).

Na análise termoquimiolítica os diferentes derivados de lignina foram associados ao uso dos símbolos: P, G e S, que descrevem as estruturas básicas dos monômeros constituintes da lignina: p-hidroxifenila, guaiacila e siringila,

respectivamente. Na Tabela 7 pode-se observar que na pirólise dos vermicompostos foram liberados derivados desses três monômeros, e que o derivado G foi o de maior diversidade, embora alguns deles não estejam designados (compostos em **negrito** e *itálico*), devido não existir na literatura uma regra para a nomenclatura de símbolo dos derivados de lignina. Da mesma forma, acredita-se, com base em suas estruturas, que os compostos designados como Lg? (compostos em **negrito**) sejam derivados da lignina. Neste trabalho foram também liberadas algumas lignanas (dímeros de lignina).

Embora tenha sido liberada na pirólise dos diferentes vermicompostos uma maior variedade de derivados de guaiacila, o derivado de maior abundância relativa para todos os vermicompostos corresponde-se com o derivado de p-hidroxifenila: o éster metílico do ácido 4-metóxi fenil prop-2-enóico, ME (P18) (Figuras 12-21), que como mencionado anteriormente, é resultado tanto da oxidação de unidades de p-hidroxifenila de lignina como dos domínios aromáticos de suberina.

Na Figura 23A observa-se que a abundância relativa dos derivados de lignina não varia de maneira significativa e tende a aumentar ao longo da vermicompostagem, exceto para os vermicompostos de TG e TF. Lembrando que no pirograma da TG0 (Figura 16), a substância mais abundante é um ácido graxo e nos pirogramas de TF0 e TF30 é um álcool graxo, esse último se mantém com uma elevada abundância durante todo o processo (Figuras 20 e 21). Não obstante, na Figura 23B observa-se que o conteúdo total dos derivados de lignina diminui nos primeiros dias de vermicompostagem no E, BCTG e TF. Entretanto, nos vermicompostos de BC e TG é possível visualizar um aumento desses derivados. Este comportamento diferenciado é devido principalmente aos derivados P18, G18 e G14/G15 (Tabela 8 e Tabela 2B no anexo B).

Tabela 7. Compostos derivados de lignina liberados na pirólise dos vermicompostos

Nome	VERMICOMPOSTOS						Tipo
	TR (min)	E	BC	TG	BCTG	TF	
4-metoxi benzaldeído	10,46			x			P4
4-metoxi benzaldeído	12,95	x	x	x	x	x	P4
3,4-dimetoxi fenol	18,26	x	x	x	x	x	G1
1,2-dimetoxi 4-etenil benzeno	20,26	x	x	x	x	x	G3
ácido 4-metoxi benzóico, ME	20,52	x	x	x	x	x	P6
ácido benzenopropenóico	20,99	x	x	x			P1
3,4,5-trimetoxi tolueno	22,33				x		S2
2-metoxi-4-(2-propenil) fenol	24,35				x		Lg?
1,2-dimetoxi-4-(metoximetil) benzeno	24,57	x		x	x	x	G20
3,4-dimetoxi benzaldeído	25,81	x	x	x	x	x	G4
1,2-dimetoxi-4-(2-propenil) benzeno	26,50	x			x		G-CH ₂ CH=CH ₂
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benzeno	27,26		x			x	G7/G8
ácido 4-metoxi benzenopropanóico, ME	27,66	x	x	x	x	x	P12
3,4-dimetoxi fenil etanona	29,09	x	x	x	x	x	G5
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	29,94	x	x	x	x	x	P18
ácido 3,4-dimetoxi benzóico, ME	30,09	x	x	x	x	x	G6
3,4,5-trimetoxi benzaldeído	30,45	x	x	x	x	x	S4
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benzeno	31,28	x	x	x	x	x	G7/G8
ácido 3,4-dimetoxi benzenoacético, ME	31,35	x		x	x		G24
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benzeno	31,62	x	x	x	x	x	G7/G8
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	32,74	x	x	x	x	x	P18
3,4,5-trimetoxi fenil etanona	32,99	x	x	x	x	x	S5
1-fenil 1-penten-3-ona	33,92				x		Lg?
ácido 3,4,5-trimetoxi benzóico, ME	34,30	x	x	x	x	x	S6
1,2-dimetoxi-4-(3-metoxi-1-propenil) benzeno	34,79	x	x	x	x	x	G9/G13
1,2-dimetoxi-4-(1,2-dimetoxietil) benzeno	35,36	x		x	x	x	G-CH(OCH ₃)CH ₂ (OCH ₃)
ácido 3,4,5-trimetoxi benzenopropanóico, ME	35,74	x	x	x	x	x	S12
1,2-dimetoxi-4-(1,2,3-trimetoxipropil) benzeno	36,63	x	x	x	x	x	G14/G15
1,2-Bis-(3,4-dimetoxifenil)-etan-1,2-diona	36,78			x			Lignana
1,2-dimetoxi-4-(1,2,3-trimetoxipropil) benzeno	37,00	x	x	x	x	x	G14/G15
1,2-dimetoxi-4-(1,3-dimetoxi-1-propenil) benzeno	37,68				x		G16
3,4-dimetoxi fenil etanona	38,23			x			G5
3,4-dimetoxi benzoato de etila	38,24	x	x		x		G-(CO)OCH ₂ CH ₃
ácido 3,4-dimetoxi fenil prop-2-enóico, ME	38,83	x	x	x	x	x	G18
ácido 3,4-dimetoxi fenil prop-2-enóico, ME	38,98			x			G18
1,2-dimetoxi-4-(1,3-dimetoxi-1-propenil) benzeno	39,00	x	x		x		G16
bis 1,2(3,4-dimetoxifenil) eteno	57,00	x		x	x		Lignana
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	59,50	x		x			P18
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	59,57	x	x	x			P18
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	60,25		x	x			P18
ácido 3,4-dimetoxi fenil prop-2-enóico, ME	62,03		x				G18
4,4'-O-dimetil siringaresinol	70,23				x		Lignana

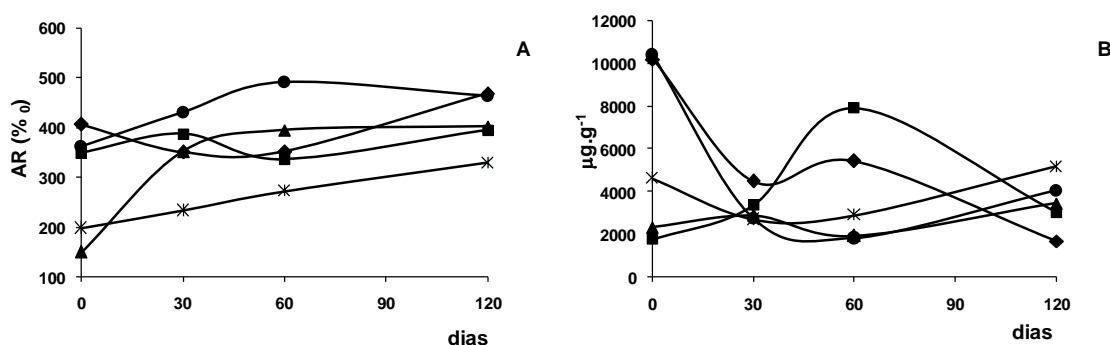


Figura 23. Abundância relativa (A) e conteúdo (B) de derivados de Lignina, dos vermicompostos de E(◆), BC(■), TG(▲), BCTG(●) e TF(*) nos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120 dias).

Segundo Spaccini e Piccolo (2007b), a maturação do composto não implica em uma variação significativa nas quantidades totais dos componentes de guacila e siringila da lignina. Esses autores observaram que os componentes de p-hidroxifenila (P6 e P18) diminuíram durante a compostagem, talvez porque unidades fenilpropanóides estejam mais expostas à biodegradação. Esses resultados poderiam ser a explicação para a diminuição do conteúdo de P18 e G18 nos vermicompostos de E, BCTG e TF (Tabela 8) embora não justifiquem o aumento desses derivados nos vermicompostos de BC e TG. Os derivados P18 e G18 são componentes usuais dos domínios aromáticos do biopoliéster de suberina (Spaccini e Piccolo, 2009). Assim, o aumento desses derivados nos vermicompostos de BC e TG poderia ser explicado pela degradação do polímero de lignina ou de suberina. Saiz-Jimenez et al. (1989) justificam a maior quantidade de derivados de lignina nos pirogramas de AH de vermicomposto à incompleta degradação ou seletiva preservação de lignina de gramíneas (P) durante a vermicompostagem.

Nos pirogramas dos vermicompostos utilizados neste trabalho foram liberados outros compostos derivados de p-hidroxifenila: P4 e P12, assim como outros compostos com cadeia lateral, cujo conteúdo aumenta ou diminui ao longo da vermicompostagem nos diferentes vermicompostos, não sendo possível estabelecer um padrão de comportamento.

Na procura de um melhor entendimento da degradação da lignina são usados índices estruturais baseados nas quantidades de produtos específicos de guaiacila e siringila, esses índices incluem as relações siringila/guaiacila (S/G), os derivados aldeído (G4,S4) e ácido (G6,S6), assim como os isômeros G14 e G15 (Tabela 8). Neste trabalho foi incluída a relação ácido/aldeído para os derivados de p-hidroxifenila, nos vermicompostos nos quais foram detectados. Chefetz et al. (2000), na pirólise de amostras de solos, encontraram uma diminuição da relação S/G com a profundidade do solo, sugerindo uma degradação preferencial de unidades de siringila pelos microrganismos. No entanto, os resultados obtidos aqui indicam uma preferência da degradação de unidades de G com cadeias laterais propiléter ao longo da vermicompostagem, sobretudo no vermicomposto de E (Tabela 2B, AnexoB).

Tabela 8. Conteúdo de P18, G18, isômeros G14/G15 e índices estruturais dos derivados de lignina nos diferentes vermicompostos durante a vermicompostagem

	P18	G18	G14/G15	S/G	P6/P4	G6/G4	S6/S4	Γ_G
E0	3363,02	1074,33	982,45	0,14	1,78	0,85	2,58	0,36
E30	1768,70	541,60	334,01	0,23	1,83	1,22	2,97	0,69
E60	1723,83	541,60	425,18	0,18	1,83	1,22	2,97	0,54
E120	611,42	216,21	16,89	2,30	2,92	2,42	4,21	9,66
BC0	816,70	185,58	129,15	0,20	1,61	1,02	2,05	0,41
BC30	1511,65	339,36	249,30	0,21	5,16	1,33	2,65	0,56
BC60	2988,28	855,51	923,79	0,16	2,18	1,17	2,37	0,39
BC120	1189,83	364,36	273,87	0,20	2,42	1,34	2,78	0,56
TG0	237,81	264,26	538,54	0,10	0,00	1,17	2,22	0,22
TG30	505,88	234,74	281,57	0,28	2,47	0,90	2,28	0,65
TG60	503,69	227,53	367,57	0,15	0,00	0,89	2,10	0,32
TG120	1023,06	349,93	471,04	0,22	2,29	1,03	2,06	0,45
BCTG0	3638,85	1217,63	863,44	0,18	2,72	0,97	2,14	0,38
BCTG30	854,80	203,18	37,08	1,60	3,33	1,42	3,52	5,63
BCTG60	713,47	275,87	197,71	0,19	0,00	1,15	1,92	0,37
BCTG120	1188,50	441,79	425,34	0,30	3,78	2,19	2,48	0,75
TF0	2346,73	630,33	290,92	0,13	0,00	1,15	1,86	0,24
TF30	1483,11	335,61	33,75	1,12	0,00	2,06	3,18	3,57
TF60	1187,32	280,16	29,73	1,60	3,05	1,06	3,62	5,79
TF120	1978,88	514,46	363,13	0,31	1,68	1,77	2,94	0,90

Segundo Amir et al. (2006), relações ácido/aldeído mais elevadas são indicadoras do estágio avançado da oxidação de cadeias laterais de lignina pelos microrganismos. De maneira geral, os resultados para os índices estruturais que implicam relações ácido/aldeído (6/4) dos monômeros de lignina P, G e S, indicaram estágio avançado de oxidação da lignina ainda no período inicial de vermicompostagem (0-30 dias). O índice Γ_G (G6/G14/G15) indicativo de componentes de lignina não modificada, que mantém a ligação intermolecular propil éter (Spaccini e Piccolo, 2007) sugere também um estado avançado de decomposição da lignina durante o primeiro período de vermicompostagem.

Segundo Vane et al. (2001) esses índices são considerados bons indicadores da transformação biooxidativa dos polímeros de lignina. Esses índices não vão aumentando proporcionalmente com o tempo de vermicompostagem, o que provavelmente esteja relacionado com a sucessão da população microbiana, aspecto pouco estudado no processo de vermicompostagem. As pesquisas de sucessão ou dinâmica da população microbiana na compostagem indicam que à medida que o processo é iniciado há proliferação de populações complexas de diversos grupos de microrganismos (bactérias, fungos, actinomicetos), que vão mudando, ao longo do processo, de acordo com as características do meio.

Vários compostos lipídicos foram liberados na pirólise dos vermicompostos, identificados como ésteres e éteres metílicos de ácidos e alcoóis de cadeia longa, assim como também compostos terpenoides.

Os lipídios mais abundantes liberados na termoquimólise dos vermicompostos foram ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) (Figuras 12-21), predominando aqueles de cadeias longas lineares de 16 até 30 átomos de C. Na Tabela 9 esses compostos são apresentados e observa-se que vários são ácidos graxos saturados ou insaturados derivados dos ácidos hexadecanoico (C16) e octadecanoico (C18), os quais são componentes oriundos de organismos tanto vivos como mortos.

Os ésteres metílicos dos ácidos palmítico (C16:0), oleico (C18:1) e octacosanoico (C28:0) foram os mais representativos nos vermicompostos (Figuras 12-21). O ácido oleico foi abundante principalmente no início da vermicompostagem da TG e BCTG; entretanto, o ácido octacosanoico foi o ácido

graxo mais representativo durante a vermicompostagem da TF; já o palmítico manteve-se com abundância elevada durante a vermicompostagem na maioria dos vermicompostos (Tabela 3B, Anexo B).

Tabela 9. Ésteres metílicos de ácidos graxos liberados na pirólise dos vermicompostos

Nome	VERMICOMPOSTOS						
	TR (min)	E	BC	TG	BCTG	TF	
ácido dodecanóico, ME	27,50	X	X	X	X	X	C12:0 FAME (Laurico)
ácido nonanedióico, DIME	28,46		X	X	X	X	C9:0 DIME (Azelaico)
ácido 12-metil tridecanóico, ME	33,14	X				X	iso C14:0 FAME
ácido pentadecanóico, ME	36,09	X	X	X	X	X	C15:0 FAME
ácido 12-metil tridecanóico, ME	36,33	X	X	X	X	X	iso C14:0 FAME
ácido pentadecanóico, ME	37,15	X	X	X	X	X	C15:0 FAME
ácido hexadec-9-enóico, ME	39,30	X	X			X	C16:1 (9) cis FAME (Palmitoléico)
ácido hexadec-9-enóico, ME	39,53	X	X		X	X	C16:1 (9) cis FAME (Palmitoléico)
ácido hexadecanóico, ME	39,84	X	X	X	X	X	C16:0 FAME (Palmitico)
ácido 10-metil octadecanóico, ME	40,95	X					10 Me C18:0 FAME
ácido heptadecanóico, ME	41,44	X	X	X	X	X	C17:0 FAME (Margarico)
ácido 8,10-dimetil hexadecanóico, ME	41,66	X	X	X	X	X	8,10-diMe C16:0 FAME
ácido 8,10-dimetil hexadecanóico, ME	41,70		X				8,10-diMe C16:0 FAME
ácido 15-metil hexadecanóico, ME	42,37	X		X		X	iso C17:0 FAME
ácido octadec-9-enóico, ME	44,16	X	X	X	X	X	C18:1 (9) FAME (Oléico ou Elaídico)
ácido octadec-11-enóico, ME	44,30	X	X	X	X	X	C18:1 (11) FAME
ácido octadecanóico, ME	44,78	X	X	X	X	X	C18:0 FAME (Esteárico)
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	45,22	X		X		X	C18:2 (9,11) FAME
ácido octadeca-10,12-dienóico, ME	45,30			X			C18:2 (10,12) FAME
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	45,41			X		X	C18:2 (9,11) FAME
ácido 18-ceto nonadecanóico, ME	45,45	X	X	X	X	X	18-ceto C19:0 FAME
ácido octadecanóico, ME	45,60					X	C18:0 FAME (Esteárico)
ácido 10-metil octadecanóico, ME	45,68	X				X	10-Me C18:0 FAME
não identificado m/z=274,228,74,87	45,69			X	X		FAME
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	45,84			X			C18:2 (9,11) FAME
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	46,10			X			C18:2 (9,11) FAME
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	46,19			X	X	X	C18:2 (9,11) FAME
ácido 9,10-metileno hexadecanóico, ME	46,79	X		X	X	X	cy-9 C17:0 FAME
ácido hexadecanodióico, DIME	47,70			X	X	X	C16:0 DIME
ácido 2-metoxi decanóico	47,82	X			X		2-OCH ₃ C10:0 FAME
ácido octadec-17-inóico, ME	49,28	X		X		X	C18:1 (17) FAME
ácido docosa-5,13-dienóico, ME	49,30		X		X		C22:2 (5,13) FAME
ácido docosa-5,13-dienóico, ME	49,44	X					C22:2 (5,13) FAME
ácido 5,6,8,9,11,12,14,15-tetrametileno eicosanóico, ME	49,47		X	X	X		cy-9,13,17 C21 FAME
ácido 2,6,10-trimetil undec-9-enóico	49,90			X			2,6,10-triMe C11:1 (9)
ácido 9,10-dihidroxi octadecanóico, ME	51,15			X	X		9,10-diOH C18:0 FAME
ácido 12,13-epoxi 11-metoxi octadec-9-enóico	51,70	X	X	X	X	X	12,13-epoxi 11-OCH ₃ C18:1(9) FAME
ácido 20-metil heneicosanóico, ME	53,40	X	X	X	X	X	iso C22:0 FAME
ácido 18-ceto nonadecanóico, ME	54,01	X	X	X			18-ceto C19:0 FAME
ácido 2-metoxi undec-10-enóico, ME	54,47	X	X	X	X		2-OCH ₃ C11:1 (10) FAME
ácidotricosanóico, ME	55,35	X				X	C23:0 FAME
ácido tetracosanóico, ME	57,22	X	X	X	X	X	C24:0 FAME (Lignocérico)
ácido 9,10-metileno octadecanóico, ME	57,80	X	X	X	X	X	cy-9 C19:0 FAME
ácido hexacosanóico, ME	60,79	X	X	X	X	X	C26:0 FAME (Cerótico)
ácido 18-ceto nonadecanóico, ME	61,34	X	X	X	X	X	18-ceto C19:0 FAME
ácido triacontanedióico, DIME	63,04	X					C30:0 DIME
ácido octacosanóico, ME	64,14	X	X	X	X	X	C28:0 FAME
ácido 9,10-metileno octadecanóico, ME	64,65	X	X	X	X	X	cy-9 C19:0 FAME
ácido triacontanóico, ME	67,25	X	X	X	X	X	C30:0 FAME
ácido 9,10-metileno octadecanóico, ME	67,75	X	X		X		cy-9 C19:0 FAME
ácido octacosanóico, ME	70,18	X	X	X	X	X	C28:0 FAME

O predomínio de FAMES de número par de átomos, assim como aqueles de cadeia muito longa (>C20) indica a contribuição das plantas superiores nesses vermicompostos. A participação de atividade microbiológica na incorporação de produtos ao material humificado foi revelada pela detecção de FAMES de cadeia ramificada, com anel ciclopropil e hidroxiácidos. Autores como Klamer e Bååth (1998) e Amir et al. (2008) têm relacionado alguns ácidos graxos com grupos específicos de microrganismos. Os ácidos graxos de cadeia ramificada da série iso- (C14 e C17; TR = 33,14; 36,33 e 42,37 min) são derivados de bactérias gram-positivas e 10-Me C18:0 (TR = 40,95 e 45,68) é derivado de actinomicetos. Os ácidos graxos com anel ciclopropil (cy-9 C17:0 e cy-9 C19:0; TR= 46,79; 57,80; 64,65; e 67,75 min) foram atribuídos a bactérias gram-negativas. O hidroxiácido 2-OCH₃ C10:0 (TR=47,82) pode ser derivado de *Pseudomonas* e bactérias gram-negativas.

Aguiar (2012) isolou diferentes bactérias (gram-positivas e negativas) e actinomicetos nesses vermicompostos com atividade positiva para alguns mecanismos de promoção do crescimento vegetal, tais como, fixação biológica de nitrogênio, solubilização de fósforo e zinco, degradação de celulose e produção de compostos indólicos. Alguns desses isolados foram capazes de crescer em um meio com AH como única fonte de C.

Poucos hidroxiácidos foram liberados nos pirogramas, este tipo de FAME além de ser atribuído a microrganismos, é também atribuído aos domínios alifáticos de cutina e suberina. O dihidroxiácido 9,10-diOH C18:0 (TR=51,15 min) provavelmente seja o produto da oxidação do ácido C18:1 (9). Entretanto, o ácido 18-ceto C19:0 poderia ser o produto da oxidação de um ω -hidroxiácido.

Os ácidos dioicos C16:0 DIME (TR=47,70) e C30:0 DIME (63,04) são derivados de biopoliésteres de plantas como a suberina. No entanto, o C9:0 DIME (TR=27,50) foi considerado como de origem microbiana (Spaccini e Piccolo, 2009).

A Figura 24 apresenta a abundância relativa e conteúdo de FAMES durante a vermicompostagem dos vermicompostos. Como esperado, o TG apresentou a maior abundância relativa no início da vermicompostagem (Figura 24A). O pico de maior intensidade no cromatograma TG0 (Figura 20) foi

identificado como ácido 9-octadecenoico (TR=44,16 min) e diminui de forma expressiva durante a vermicompostagem. Comportamento similar foi observado para o vermicomposto BCTG. Os resultados da abundância relativa, em geral, mostraram que essas substâncias variam de forma diferente durante a vermicompostagem. Analisando o conteúdo desses lipídios (Figura 24B) se observa que em todos os vermicompostos, exceto o BC, acontece uma degradação dos FAMES nos primeiros 30 dias de vermicompostagem, sendo esse comportamento mais marcante nos vermicompostos de TG e BCTG e a partir dos 60 dias enquanto estes compostos aumentam nos vermicompostos de TG, BCTG e TF, diminuem nos vermicompostos de E e BC.

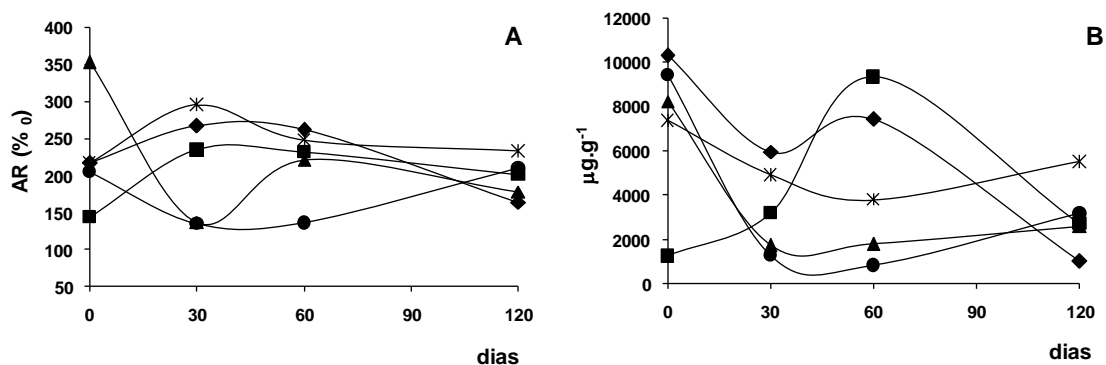


Figura 24. Abundância relativa (A) e conteúdo (B) de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) nos vermicompostos de E(◆), BC(■), TG(▲), BCTG(●) e TF(*) aos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120 dias).

De maneira geral, esse aumento no conteúdo de FAMES nos vermicompostos de TG, BCTG e TF foi devido, principalmente, aos ácidos nonanedioico (TR= 28,46 min), hexadecanoico (TR= 39,84 min), 18-ceto nonadecanoico (TR=45,45 e 61,34 min), hexadecanodioico (TR=47,70) e 2-octil ciclopropanoico (57,80 e 64,65 min), ácidos graxos derivados de cutina, suberina e microrganismos. A diminuição observada nos vermicompostos de E e BC foi principalmente influenciada pelo decréscimo dos ácidos hexadecanoico (TR= 39,84 min), 9-octadecenoico (TR=44,16), octadecanoico (TR=44,78), 18-ceto nonadecanoico (TR=45,45 e 61,34 min), 2-metoxi 10-undecenoico

(TR=54,47 min), 2-octil ciclopropanoico (57,80 e 64,65 min) e octacosanoico (TR=64,14 e 70,18 min) (Tabela 3B, Anexo B).

Mesmo que a tendência desses compostos seja de degradação durante a vermicompostagem, no final do processo, eles ainda apresentam uma abundância relativa grande, o que corresponde com os resultados obtidos pela espectroscopia DRIFT (Figura 9). Vários autores têm destacado o papel dos ácidos graxos na estabilização da matéria orgânica vermicompostada.

A ordem de conteúdo de derivados de lignina (Figura 23B), assim como de ácidos graxos (Figura 24B) no final da vermicompostagem foi: TF>BCTG>TG>BC>E, o que corresponde com a ordem de hidrofobicidade encontrada nestes vermicompostos pela DRIFT.

Como mencionado anteriormente, na pirólise dos vermicompostos foram liberados também alcoóis de cadeia longa. Esses alcoóis formam ésteres com ácidos graxos de cadeia longa constituindo as ceras das plantas. As ceras estão associadas à cutina e à suberina fazendo parte dos tecidos protetores das plantas. Na Tabela 10 são mostrados os alcoóis identificados, assim como também alguns epóxidos que foram incluídos aqui devido, provavelmente, à sua origem a partir desses compostos.

Tabela 10. Alcoóis e epóxidos liberados na pirólise dos vermicompostos

Nome	VERMICOMPOSTOS					
	TR (min)	E	BC	TG	BCTG	TF
metoxi (3-hidroximetil) octano	10,93					x
Isotridecanol	21,70	x				
glicerol, trimetil éter	24,90					x
nonadecan-1-ol	43,74	x				
10,11-epoxi undecan-1-ol	48,48	x	x	x		
1-docosanol, metil éter	51,37	x	x	x		
1,2-epoxi hexadecano	52,64	x				
Tetracosan-1-ol	52,67					x
1,2-epoxi hexadecano	55,72	x				
docosan-1-ol	56,51					x
heptacosan-1-ol	58,34	x				x
docosan-1-ol, metil éter	58,99				x	x
heptacosan-1-ol ou docosan-1-ol, metil éter	62,45	x	x	x	x	x
heptacosan-1-ol	65,64	x	x	x	x	x
heptacosan-1-ol	65,97					x
heptacosan-1-ol	68,65	x	x	x	x	x

Observa-se que os vermicompostos que mais liberaram essa classe de compostos foram os de E e TF, este último com maior abundância relativa (Figura 25). O álcool com TR = 62,45 min foi o mais abundante no vermicomposto de TF (102,9 %) e sua abundância relativa diminuiu ao longo do processo, embora mantenha ainda no final da vermicompostagem uma abundância elevada (correspondente a 61,15 % do TIC) (Figuras 20 e 21). Esse álcool foi identificado como éter metílico do álcool primário 1-docosanol de 22 átomos de C. Nos outros vermicompostos (Figura 25) a tendência foi de manter quase estável a partir dos 60 dias de compostagem.

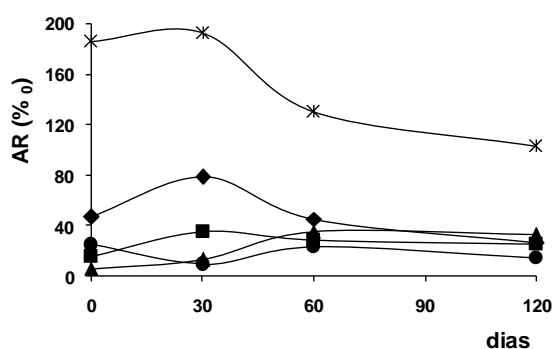


Figura 25. Abundância relativa de álcoois nos vermicompostos de E(♦), BC(■), TG(▲), BCTG(●) e TF(*) aos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120 dias).

Poucos compostos terpênicos foram detectados nos pirrogramas dos vermicompostos. Na Tabela 11 são reportados os compostos terpênicos identificados neste trabalho. A maioria deles foram triterpenos tetracíclicos. O esqualeno (TR=59,02 min) foi detectado em todos os vermicompostos, exceto na TF, esse triterpeno linear é intermediário na biossíntese da família dos esteróides e triterpenos via ácido mevalônico (Dewick, 2009). Diterpenos derivados do ácido abiético (TR = 48,62 e 59,77 min) somente foram detectados no vermicomposto de BCTG. O ácido abiético é um dos componentes mais representativos de diterpenoides naturais, encontrado nas resinas de várias plantas superiores (Spaccini e Piccolo, 2009). Nos esteróides pode-se encontrar aqueles derivados de sitosterol, stigmasterol e colestano-3-ol. Esses esteróides são considerados os

lipídios mais abundantes nos tecidos das plantas (Spaccini e Piccolo, 2007b). É necessário destacar a presença de derivados do ergosterol, liberados no material inicial dos vermicompostos de E, TG e TF. Esse triterpeno tetracíclico é considerado um esteroide exclusivo de fungos (Amir et al., 2008).

Tabela 11. Compostos terpênicos liberados na pirólise dos vermicompostos

Nome	TR (min)	Vermicompostos				
		E	BC	TG	BCTG	TF
ácido 8,13-dihidro abiético	48,62				X	
esqualeno	59,02	X	X	X	X	
ácido 15-hidroxi dehidroabiético, ME	59,77				X	
colesta-3,5-dieno	62,17					X
acetato de stigmasta-5,22-dieno	62,76					X
3-metoxi colest-5-eno	63,18	X	X			
colesta-4,6-dien-3-ol	63,36					X
acetato de sitosterol	63,70					X
7,8,22,23-tetrahidro ergosterol	64,97			X		X
pivalato de 3,5-dehidro 6-metoxi colest-22-eno	65,10	X	X	X	X	
esterol	65,13		X			
acetato de ergosterol	65,26	X				
acetato de stigmasterol	65,46	X			X	X
colestan-3-ol, metil éter	65,71	X				
colest-5-en-3-ol, metil éter	66,40			X	X	X
acetato de colest-7-en-3-ol	67,37			X		
cicloursan-3-ona	67,87	X				
friedelinol	68,51	X	X	X		
stigmast-4-en-3-ona	69,41					X

A abundância relativa e conteúdo destes compostos (Figura 26A e B) diminuem significativamente no início da vermicompostagem, resultados que se correspondem com os reportados na literatura (Lichtfouse, 1998; Naafs et al., 2004; Spaccini e Piccolo, 2007b), nos quais pode ser verificado o rápido declínio desses compostos. No entanto, a partir dos 60 dias eles se mantêm quase estáveis, porém em pequenas quantidades (Figura 26B) e devido somente a uns poucos compostos (Tabela 4B, Anexo B), uma vez que a maioria deles não foi detectada aos 120 dias.

Segundo Spaccini e Piccolo (2009), os compostos di- e tri- terpenoides podem ser usados como indicadores da entrada de plantas coníferas e angiospermas respectivamente, uma vez que eles se mantêm apesar dos processos de degradação.

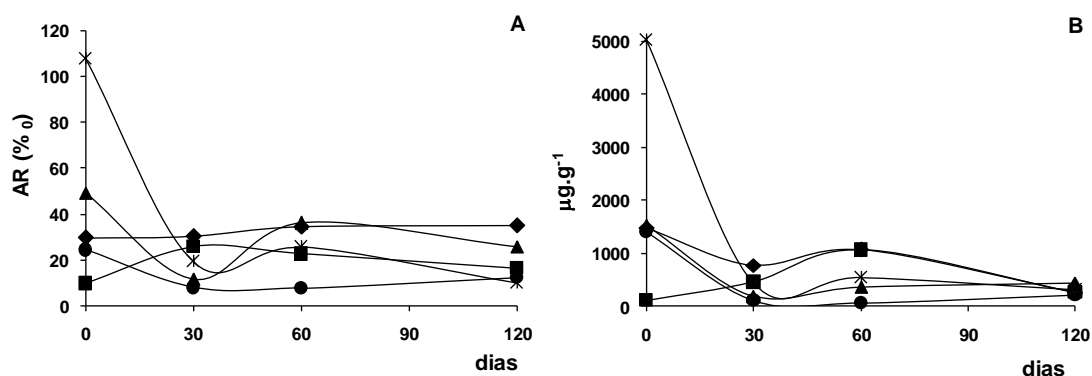


Figura 26. Abundância relativa (A) e conteúdo (B) de compostos terpênicos nos vermicompostos de E(◆), BC(■), TG(▲), BCTG(●) e TF(*) aos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120 dias).

Outros compostos alquílicos liberados na pirólises dos vermicompostos, embora pouco abundantes, foram hidrocarbonetos: alcanos e alcenos, a maioria deles de cadeia longa em uma faixa de 12 até 54 átomos de C (Tabela 12). Também é necessário destacar que os alcenos identificados neste trabalho foram fundamentalmente detectados no vermicomposto de TF.

A identificação de alguns desses hidrocarbonetos não foi possível de realizar com segurança, esses estão apresentados na Tabela 12 como alcano C?, uma vez que vários compostos apresentaram mesmo índice de similaridade na busca realizada no banco de dados na livreria NIST 08, por exemplo, o pico com TR de 63,50 min nas amostras do vermicomposto de TF, apresentou os mesmos índices de similaridade para diferentes alcanos: TF0 [SI=85%: tetracontano (C-40), tetratetracontano (C-44), heneicosano (C-21) e dotriacontano (C-32)]; TF30 [SI=92%: tetratetracontano (C-44) e dotriacontano (C-32)]; TF60 [SI=94% dotriacontano (C-32), tetracontano (C-40), tetratetracontano (C-44) nonacosano

(C-29) e eicosano (C-20)] e TF120 [SI=85% hexatriacontano (C-36), tetratetracontano (C-44) e tetracontano (C-40)]. Ocorrência similar aconteceu para os compostos liberados nos TR=56,60 e 60,16, não podendo ser definido como um alcano de 20 átomos de C (Eicosano) ou de 21 átomos de C (Heneicosano).

Tabela 12. Hidrocarbonetos liberados na pirólise dos vermicompostos

Nome	Vermicompostos					
	TR (min)	E	BC	TG	BCTG	TF
hexadecano	15,60					x
1-metoxi 4,4-dimetil-ciclohex-1-eno	21,03				x	
hexadecano	21,91			x		x
pentadec-1-eno	26,15					x
tetradecano	26,46	x		x		x
hexadecano	30,19	x		x	x	x
heptadec-1-eno	33,20					x
alcano C?	33,43	x				x
heptadec-1-eno	36,18					x
heptadecano	36,40					x
heptadecano	39,10					x
Tricos-1-eno	43,95					x
heneicosano	46,39			x		x
3-etoxi 3,7-dimetil octa-1,6-dieno	47,28			x	x	
heneicosano	48,60	x	x	x	x	x
alcano C?	48,64				x	
nonadec-1-eno	50,60					x
heneicosano	50,72	x	x	x	x	x
heneicosano	52,75	x	x	x	x	x
nonadec-1-eno	54,62					x
heneicosano	54,71	x	x	x	x	x
eicosano ou heneicosano	56,60	x	x	x	x	x
alcano C?	58,40	x	x	x	x	x
pentatriacont-17-eno	59,37	x	x	x	x	
heneicosano ou eicosano	60,16		x	x	x	x
pentatriacont-17-eno	61,10	x				x
eicosano ou heneicosano	61,87			x	x	x
alcano C?	62,80	x				
alcano C?	63,50	x	x	x	x	x
alcano C?	65,09			x		x
alcano C?	65,12		x			
alcano C?	66,63	x	x	x	x	x
tetrapentacontano	69,60		x			

Os alcanos apresentam o mesmo padrão de fragmentação no espectro de massas (Figura 27). A baixa amplitude do espectro de massa impediu conhecer a massa molecular com exatidão e sua respectiva identificação.

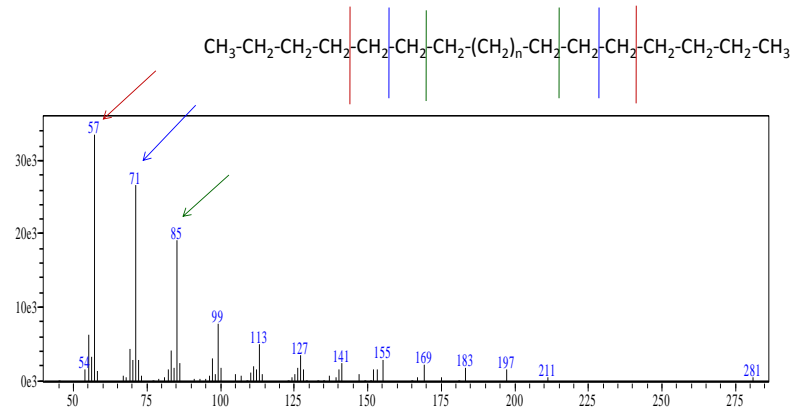


Figura 27. Espectro de massas e fragmentação característica de um alcano.

A maior abundância relativa de hidrocarbonetos foi encontrada no vermicomposto de TF (Figura 28). Esses compostos aumentaram nos primeiros dias de vermicompostagem (0-30 dias) em todos os vermicompostos, e logo diminuíram ou se mantiveram quase estável no final do processo.

Na análise termoquimiolítica os produtos majoritários liberados em todos os vermicompostos foram os derivados de ligninas seguidos dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) e seus derivados. As abundâncias relativas desses compostos mudam com o avanço da maturação e de acordo com o material de origem do vermicomposto. De maneira geral a tendência encontrada foi um aumento dos derivados de lignina e uma diminuição dos ácidos graxos.

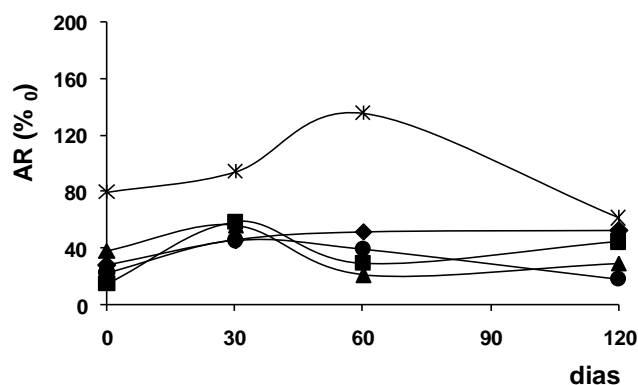


Figura 28. Abundância relativa de hidrocarbonetos nos vermicompostos de E(◆), BC(■), TG(▲), BCTG(●) e TF(*) aos diferentes estádios de maturação (0, 30, 60 e 120 dias).

Os resultados obtidos na caracterização molecular da matéria orgânica durante a vermicompostagem de diferentes resíduos orgânicos podem ser analisados de acordo com o modelo de transformação da matéria orgânica proposto por Piccolo (2002), que consiste em uma primeira etapa de biodegradação dos componentes celulares e posteriormente uma autoagregação dos produtos da biodegradação e ressíntese microbiana.

A adição de resíduos vegetais ao esterco garantiu a obtenção de vermicompostos mais hidrofóbicos. O aumento observado na hidrofobicidade foi mais devido ao conteúdo de compostos aromáticos derivados de lignina e de biopoliésteres naturais do que devido aos ácidos graxos.

No vermicomposto de TF foi possível observar uma maior persistência de materiais resistentes à biodegradação. Esse vermicomposto foi caracterizado pelo alto conteúdo de biopoliésteres alifáticos que compõem as paredes protetoras das plantas (ceras, resinas, cutina e suberina), dada a abundância relativa de alcoóis graxos e ácidos graxos de cadeia longa, conjuntamente com hidrocarbonetos e esteróis, compostos que são mais recalcitrantes à biodegradação.

Apesar de OH-ácidos, ácidos dióicos, terpenos e hidrocarbonetos serem liberados na pirólise dos vermicompostos, tanto sua abundância relativa quanto seu conteúdo não correspondem aos reportados na literatura. Dessa forma, foi

realizada uma extração com solvente orgânico nos vermicompostos no final da compostagem (120 dias), que corresponde com a primeira etapa do fracionamento químico sequencial proposto por Nebbioso e Piccolo (2011).

4.3.1. Extração com solvente orgânico (DCM:MeOH)

A extração com solvente orgânico, em tese, remove moléculas húmicas livres ou não ligadas, mas associadas à supraestrutura húmica por interações fracas sem quebra de qualquer ligação covalente (Nebbioso e Piccolo, 2011). Nessa fração são abundantes os ácidos graxos, alcoóis graxos e hidrocarbonetos, compostos de natureza hidrofóbica. Na Tabela 13 são apresentados os compostos identificados no extrato orgânico nos diferentes vermicompostos e na Figura 29 os cromatogramas de íons totais (TIC) com a identificação daqueles mais abundantes.

Os compostos isolados e identificados foram similares aos encontrados por Nebbioso e Piccolo (2011 e 2012). No entanto, foram extraídos somente ácidos graxos de cadeia longa linear ou ramificada, ou seja, nenhum hidroxiácido ou diácido foi detectado nessas amostras.

Os ácidos graxos apresentaram de 13 até 30 átomos de C. O ácido palmítico (C16), foi um dos ácidos graxos mais abundantes, com uma abundância relativa na faixa dos 8-17 % em todos os vermicompostos, sendo que TG e BCTG este ácido graxo teve a maior abundância (13 e 17 % respectivamente), devido provavelmente à origem do material de partida. O vermicomposto de TF caracterizou-se pelo predomínio de ácidos graxos de cadeia longa (C28), assim como de álcool graxo (C22), provavelmente sejam a contribuição nesse vermicomposto de biopoliésteres alifáticos. Poucos hidrocarbonetos foram extraídos nas amostras de vermicompostos.

Esses resultados se correspondem com os obtidos na pirólise, na qual foi observado que o ácido palmítico manteve uma abundância relativa expressiva durante a vermicompostagem. Também corrobora a pouca quantidade de OH - ácidos, ácidos dióicos e hidrocarbonetos liberados na pirólise, assim como o predomínio de álcool graxo C22 e ácido graxo C28 na TF. No entanto, curiosamente, neste trabalho foi encontrado nos vermicompostos que contêm

estero (E, BC, TG e BCTG) uma quantidade expressiva (abundância relativa ao redor do 30%) de triterpenos pentacíclicos derivados principalmente de friedooleano, assim como também o diterpeno derivado do ácido abiético não encontrado na pirólise do E, embora tenha sido encontrado em seu extrato. Já no vermicomposto de TF, poucas quantidades desses terpenos foram encontradas.

Tabela 13. Compostos extraídos com DCM:MeOH dos vermicompostos no final da vermicompostagem

Nome	Vermicompostos						
	TR (min)	E	BC	TG	BCTG	TF	
ácido tridecanóico, ME	34,33	x	x	x	x	x	C13:0 FAME
ácido pentadecanóico, ME	36,15	x	x	x	x	x	C15:0 FAME
ácido hexadecanóico, ME	39,90	x	x	x	x	x	C16:0 FAME
ácido 3,7,11,15 -tetrametil hexadecanóico	44,07	x	x	x	x		tetraCH ₃ C16:0 FAME
ácido octadec-9-enóico, ME	44,22	x		x	x	x	C18:1 (9) FAME
ácido octadecanóico, ME	44,84	x	x	x	x	x	C18:0 FAME
ácido eicosanóico, ME	49,33	x	x	x	x	x	C20:0 FAME
ácido docosanóico, ME	53,47	x	x	x	x	x	C22:0 FAME
ácido tetracosanóico, ME	57,30	x	x	x	x	x	C24:0 FAME
heneicosano	60,23	x	x	x	x	x	alcano C21
ácido hexacosanóico, ME	60,86	x	x	x	x	x	C26:0 FAME
octadecanal	60,97					x	aldeído C18
docosan-1-ol, ME	62,49				x		álcool C22
ácido heptacosanóico, ME	62,55					x	C27:0 FAME
octadecanal	62,68					x	aldeído C18
alcano	63,58	x	x	x	x		alcano C?
docosan-1-ol, ME	63,70					x	álcool C22
ácido 15-hidroxi dehidroabiético	64,10	x					Dp
ácido octacosanóico, ME	64,19	x	x	x	x	x	C28:0 FAME
ácido triacontanóico, ME	65,77					x	C30:0 FAME
octadecanal	65,94					x	aldeído C18
lupeol	66,16					x	Tp pentacíclico
olean-18-eno	66,61		x	x	x		Tp pentacíclico
alcano	66,71	x	x	x	x	x	alcano C?
pentatriacont-17-eno	66,89					x	alceno C35
ácido triacontanóico, ME	67,31	x	x	x	x	x	C30:0 FAME
olean-12-eno	67,99	x	x	x	x		Tp pentacíclico
acetato de lupeol	68,54	x	x	x	x		Tp pentacíclico
friedelinol	68,71	x	x	x	x		Tp pentacíclico
ácido 25-metil heptacosanóico, ME	68,80			x	x	x	anteiso C28:0 FAME
octadecanal	68,99					x	aldeído C18
tetrapentacontano	69,65	x	x	x	x		alcano C54
ácido octacosanóico, ME	70,25	x	x	x	x	x	C28:0 FAME
friedelinol	70,38	x	x	x	x		Tp pentacíclico
friedelina	70,77	x	x	x	x		Tp pentacíclico

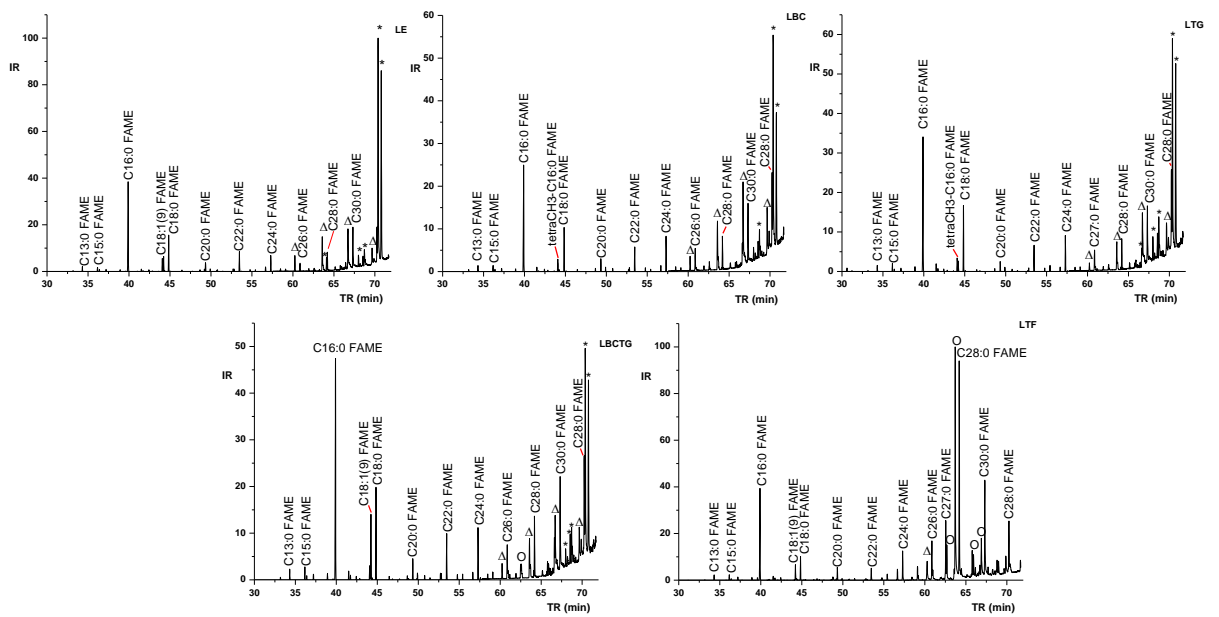


Figura 29. TIC dos extratos com DCM:MeOH de vermicompostos de E (LE), BC (LBC), TG (LTG), BCTG (LBCTG) e TF (LTF) no final da vermicompostagem.

Mais de 50% dos compostos detectados no extrato lipídico se correspondem com os compostos liberados na pirólise com exceção da categoria dos compostos terpênicos e aldeídos graxos, pouco abundantes nos pirogramas e presentes em quantidades expressivas no extrato lipídico.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

A vermicompostagem de resíduos orgânicos foi caracterizada pela modificação da abundância relativa de carboidratos, compostos nitrogenados, derivados de ligninas, ácidos graxos, alcoóis graxos, terpenos e hidrocarbonetos.

1.- A espectroscopia DRIFT possibilitou o monitoramento das mudanças moleculares durante a vermicompostagem e verificar a hidrofobicidade dos vermicompostos obtidos a partir dos diferentes resíduos orgânicos;

2.- Na termoquimiólise dos vermicompostos foram liberados compostos derivados de ligninas, de carboidratos, de proteínas, ácidos e alcoóis graxos, compostos terpênicos e hidrocarbonetos, cujas abundâncias relativas mudaram com o avanço da vermicompostagem. As mudanças relativas na abundância desses compostos foram características para cada tipo de vermicomposto estudado;

3.- Os produtos majoritários liberados pela termoquimólise foram derivados de ligninas, seguido dos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) e seus derivados;

4.- A técnica de pirólise é satisfatória na caracterização química da matéria orgânica de materiais vermicompostados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar, N.O., Olivares, F.L., Novotny, E.H., Dobbss, L.B., Balmori, D.M., Santos-Junior, L.G., Chagas, J.G., Façanha, A.R., Canellas, L.P. (2012) Bioactivity of humic acids isolated from vermicomposts at different maturation stages. *Plant Soil* DOI 10.1007/s11104-012-1277-5.
- Aguiar, K.P. (2012) Prospecção de bactérias promotoras de crescimento associadas à vermicompostos. *Tese de Mestrado*. Curso de Produção Vegetal, UENF.
- Almendros, G., Guadalix, M.E., González-Vila, F.J and Martin, F. (1996) Preservation of aliphatic macromolecules in soil humans. *Organic Geochemistry*. 24:650-659.
- Almendros, G., Guadalix, M.E., González-Vila, F.J and Martin, F. (1998) Distribution of structural units in humic substances as revealed by multi-step selective degradation and ¹³C-NMR of successive residues. *Soil Biol Biochem*. 30:755-765.

- Amblés, A., Jambu, P., Parlanti, E., Joffre, J., Riffe, C. (1994) Incorporation of natural monoacids from plant residues into a hydromorphic forest podzol. *European Journal Soil Science*. 45:175-182.
- Amir, S., Hafidi M., Lemee, L., Merlina, G., Guiresse, M., Pinelli, E., Revel, J.C., Bailly, J.R., Ambles, A. (2006) Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *Process Biochemistry*. 41:410–422.
- Amir, S., Merlina, G., Winterton, P., Revel, J.C., Hafidi, M. (2008) Microbial community dynamics during composting of sewage sludge and straw studied through phospholipid and neutral lipid analysis. *Journal of Hazardous Materials*. 159:593–601.
- Augris, N., Balesdent, J., Mariotti, A., Derenne, S., Largeau, C. (1998) Structure and origin of insoluble and non-hydrolyzable, aliphatic organic matter in a forest soil. *Organic Geochemistry*. 28:119-124.
- Ayuso M., Hernandez T., Garcia C., Pascual J.A. (1996) Biochemical and chemical structural characterization of different organic materials used as manures. *Bioresource Technology*. 57: 201–207.
- Baldock, J.A., Oades, J.M., Vasallo, A.M. and Wilson, M.A. (1989) Incorporation of uniformly labeled ¹³C-glucose carbon into the organic fraction of a soil. Carbon balance and CP/MAS ¹³C NMR measurements. *Austr. J. Soil. Res.* 27:725-746.
- Boulter, J.I., Boland, G.J., Trevors, J.T. (2000) Compost: a study of the development process and end-product potential for suppression of turfgrass disease. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 16:115–134.

- Busato, J.G., Lima, L.S., Aguiar, N.O., Canellas, L.P., Olivares, F.L. (2012) Changes in labile phosphorus forms during maturation of vermicomposto enriched with phosphorus-solubilizing and diazotrophic bacteria. *Bioresource Technology*, 110:390–395.
- Bustamante, M.A., Suárez-Estrella, F., Torrecillas, C., Paredes, C., Moral, R., Moreno, J. (2010) Use of chemometrics in the chemical and microbiological characterization of composts from agroindustrial wastes. *Bioresource Technology*. 101 4068–4074.
- Canellas, L. P., Guridi, F. A., Santos, G. (2001). Aumento da Resolução de Espectros de RMN 13C de Ácidos Húmicos em solução através do tratamento prévio com KCl 0,03 mol L⁻¹. *Quim. Nova*. 24(1):131-132.
- Canellas, L.P., Façanha, A.O., Olivares, F.L., Façanha, A.R. (2002) Humic acids isolated from earthworm compost enhance root elongation, lateral root emergence, and plasma membrane H⁺-ATPase activity in maize roots. *Plant Physiology*. 130:1951-1957.
- Canellas, L.P., Façanha, A.R. (2004) Chemical nature of soil humified fractions and their activity. *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*. 39(3):233-240.
- Canellas, L.P., Espindola, J.A., Rezende, C.E., Camargo, P.B., Zandonadi, D.B, Rumjanek, V.M., Guerra, J.G.M., Teixeira, M.G., Braz-Filho, R. (2004) Organic matter quality in a soil cultivated with perennial herbaceous legumes. *Sci. Agric*. 61:53-61.
- Canellas, L.P., Santos, G.A. (2005) Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes-RJ.

- Canellas, L.P., Teixeira Junior, L.R.L., Dobbss, L.B., Silva, C.A., Médici, L.O., Zandonadi, D.B., Façanha, A.R. (2008a) Humic acids crossinteractions with root and organic acids. *Ann. Appl. Biol.* 153:157-166.
- Canellas, L.P., Zandonadi, D. Basuto, J., Baldotto, M., Simoes, M., Martin-Neto, L., Façanha, A.R., Spaccini, R., Piccolo, A. (2008b) Bioactivity and chemical characteristic of humic acids from tropical soils sequence. *Soil Science*. 173(9):624-637.
- Canellas, L.P., Dobbss, L.B., Oliveira, A.L., Chagas, J.G., Aguiar, N.O., Rumjanekc, V.M., Novotnyd, E.H., Olivares, F.L., Spaccini, R., Piccolo, A. (2012) Chemical properties of humic matter as related to induction of plant lateral roots. *European Journal of Soil Science*, 63:315–324
- Calderín, A., Guridi, F., García, E., Rosado, Elizabeth., Valdés, R., Pimentel, J. J. (2007). Material de origen natural que retiene cationes de metales pesados. Nils, Alen.
- Capriel, P., Beck, T., Borchert, H., Gronholz, J., Zachmann, G. (1995) Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.* 27:1453-1458.
- Capriel, P. (1997) Hidrofobicity of organic matter in arable soils: Influence of management. *European Journal of Soil Science*. 48:457-462.
- Ceccanti B., Alcaniz-Baldellou J.M., Gispert-Negrell M., Gassiot-Matas M. (1986) Characterization of organic matter from two different soils by pyrolysis–gas chromatography and isoelectric focusing. *Soil Science*. 142:83–90.
- Conte, P., Piccolo, A. (1999) Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environ. Sci. Technol.* 33:1682-1690.

- Conte, P., Spaccini, R., Piccolo, A. (2006) Advanced CPMAS-¹³C NMR techniques for molecular characterization of size-separated fractions from a soil humic acid. *Anal. Bioanal. Chem.* 386:382–390.
- Conti M., Arrigo N., Marelli, H. (1997) Relationship of soil carbon light fraction, microbial activity, humic acid production and nitrogen fertilization in the decaying process of corn stubble. *Biol Fertil Soils.* 25:75–78.
- Challinor, J.M. (1996) A rapid simple pyrolysis-derivatization-gas chromatography-mass spectrometry method for profiling of fatty acids in trace quantities of lipids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 37:185-197.
- Challinor, J. M. (1989) A pyrolysis±derivatization-gas chromatograph technique for the elucidation of some synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 16:323-333.
- Challinor, J.M. (2001) Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 61:3–34.
- Chan-Chien, S. W., Chu-Chia, H., Min-Chao, W. (2003) Analytical and Spectroscopic of refuse compost-derived humic substances. *International Journal of Applied Science and Engineering.* 1(1):62-71.
- Chefetz, B., Hatcher, P., Hadar, Y., Chen, Y. (1996) Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.* 25:776-785.
- Chefetz B., Chen Y., Clapp E., Hatcher P.G. (2000) Characterization of organic matter in soils by thermochemolysis using tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Soil Science Society America Journal.* 64:583–589.

- Chefetz B., Tarchitzky J., Deshmukh A.P., Hatcher P.G., Chen Y. (2002) Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of in agricultural soil. *Soil Science Society America Journal*. 66:129–141.
- Chen, Y., Aviad, T. (1990) Effects of humic substances on plant growth. *In: Humic substances in Soil and Crop Sciences: Selected readings*. MacCarthy, P.; Clapp, C. E., Malcolm, R. L., Bloom, P.R. (Eds):161-186.
- De Leeuw, J.W., Baas, W.J. (1993) The behaviour of esters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures; flash pyrolysis or flash chemolysis? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 26:175–184.
- Del Rio, J.C., Gonzalez-Vila, F.J., Martin, F., Verdejo, T. (1994) Characterization of humic acids from low-rank coals by ¹³C NMR and pyrolysis–methylation. Formation of benzenecarboxylic acid moities during the coalification process. *Organic Geochemistry*. 22:885–891.
- Dewick, P. (2009). *Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach*. John Wiley & Sons, Ltd. 3rd Edition. ISBN: 978-0-470-74168-9.
- Dobbss, L., Rumjaneck, V., Baldotto, M., Velloso, A., Canellas, L.P. (2009) Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos Brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*. 33:51-63.
- Dobbss, L.B., Canellas L.P., Olivares, F.L., Aguiar, N.O., Azevedo, M., Peres, L.E.P., Spaccini, R., Piccolo, A., Façanha A.R. (2010) Bioactivity of chemically transformed humic matter from vermicomposto on plant root growth. *J. Agri. Food. Chem*. 58:3681-3688.

- Fabbri, D., Helleur, R. (1999) Characterization of the tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis products of carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 49:277-293.
- Façanha, A.R., Façanha, A.L.O., Olivares, F.L., Guridi, F., Santos, G.A., Velloso, A.C.X., Rumjanek, V.M., Brasil F., Schripsema, J., Braz-filho, R., Oliveira, M.A., Canellas, L.P. (2002) Bioatividade de ácidos húmicos: efeito sobre o desenvolvimento radicular e sobre a bomba de prótons da membrana plasmática. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. 37:1301-1310.
- Fidêncio, P.H. (2001) Análise de solos por espectroscopia no infravermelho próximo e aplicação de métodos quimiométricos. *Tese de Doutorado*. Curso de Ciências de Química Analítica. Universidade de Campinas, SP.
- Filley, T.R., Minard, R.D., Hatcher, P.G. (1999) Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis: proposed mechanisms based upon the application of ¹³C-labeled TMAH to synthetic model lignin dimer. *Organic Geochemistry*. 30:607–621.
- Freixo, A.A., Canella, L.P., Machado, P.L. (2002) Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve-intra-agregado de dois Latossolos sob plantio direto e preparo convencional. *R. Bras. Ci. Solo*. 26:445-453.
- García-Mina, J. M. (1999) Efecto de las sustancias húmicas sobre el desarrollo general de las plantas (I). Acciones sobre el crecimiento vegetal. *Agrícola Vergel*. 6: 493-501.
- González-Vila, F.J., Ludemann, H.D., Martin, F. (1983) ¹³C-NMR structural features of soil humic acid and their methylated, hidrolized and extrated derivatives. *Geoderma*. 31:3-15.

- Grasset, L., Amblés, A. (1998) Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 47:1–12.
- Grasset, L., Guignard, C., Amblés, A. (2002) Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetramethylammonium acetate. *Organic Geochemistry*. 33:181–188.
- Ghosh, K., Schnitzer, M. (1980) Macromolecular structures of humic substances. *Soil Science*. 129:266-276.
- Guignard, C., Lemee, L., Amblés, A. (2000) Structural characterization of humic substances from an acidic peat using thermochemolysis techniques. *Agronomie*. 20:465–475.
- Hardell, H.L., Nilvebrant, N.O. (1999) A rapid method to discriminate between free and esterified fatty acids by pyrolytic methylation using tetramethylammonium acetate and hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 52:1–14.
- Hatcher, P.G., Clifford, D.J. (1994) Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soil. *Organic Geochemistry*. 21:1081–1092.
- Hatcher, P.G., Nanny, M.A., Minard, R.D., Dible, S.D., Carson, D.M. (1995) Comparison of two thermochemolytic methods for the analysis of lignin in decomposing gymnosperm wood: the CuO oxidation method and the method of thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry*. 23:881–888.
- He, X., Xi, B., Wei, Zimin, W., Guo, X., Li, M., An, D., Liu, H. (2011) Spectroscopic characterization of water extractable organic matter during composting of municipal solid waste. *Chemosphere*. 82:541–548

- Inbar, Y., Chen, Y., Hadar, Y. (1989) Solid-state carbon- 13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of compost organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:1695-1701.
- Inbar, Y., Chen, Y., and Hadar, Y. (1990) Humic substances formed during the composting of organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:131-1323.
- Jansen, B., Nierop, K.G.J., Kotte, M.C., Voogt, P., Verstraten, J.M. (2006) The applicability of accelerated solvent extraction (ASE) to extract lipid biomarkers from soils. *Applied Geochemistry.* 21:1006–1015.
- Jawbu, P., Amble`s, A., Dinel, H. and Secouet, B. (1991) Incorporation of natural hydrocarbons from plant residues into a hydromorphic humic podzol following afforestation and fertilization, *J. Soil Sci.* 42:629–636.
- Joll, C.A., Huynh, T., Heitz, A. (2003) Off-line tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis of model compound aliphatic and aromatic carboxylic acids: Decarboxylation of some ortho- and/or parasubstituted aromatic carboxylic acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 70:151-/167.
- Joll, C.A., Couton, D., Kagi, R.I. (2004) Comparison of reagents for off-line thermochemolysis of natural organic matter. *Organic Geochemistry.* 35:47–59.
- Klamer, M., Bååth, E. (1998). Microbial community dynamics during composting of straw material studied using phospholipid fatty acid analysis. *FEMS Microbiology Ecology.* 27:9-20.
- Kleber, M., Sollins, P., Sutton, R.A. (2007) Conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry.* 85:9-24.

- Kolh, S.D., Toscano, P.J., Hou, W., Rice, J.A. (2000) Solid state ^{19}F -NMR investigation of hexafluorobenzene sorption to soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34:204-210.
- Kurihara, K. (1984) Urban and industrial waste as fertilizer material. In Swaminathan, M.S. (Ed.) *Organic Matter and Rice*. International Rice Research Institute, Philippines: 193-214.
- Landgraf, M.D., Alves, M.R., Da Silva, S.C., Rezende, M.O.D. (1999) Characterization of humic acids from vermicompost of cattle manure composting for 3 and 6 months. *Quim. Nova.* 22:483-486.
- Lichtfouse, E. (1998) Plant wax n-alkanes trapped in soil humin by noncovalent bonds. *Naturwissenschaften* 85:449–452.
- Marbot, R., Garcés, N. (1999) Characterization of humic acids from different origins by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Rev. CENIC, Cienc. Quim.* 30(3):138-145.
- Martín, F., González-Vila, F. J., Del Río, J. C., Verdejo, T. (1994) Pyrolysis derivatization of humic substances. Pyrolysis of fulvic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 28:71-80.
- McKinney, D.E., Carson, D.M., Clifford, D.J., Minard, R.D., Hatcher, P.G. (1995) Off-line thermochemolysis versus flash pyrolysis for the in situ methylation of lignin: is pyrolysis necessary? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 34:41-46.
- Miikki, V., Hänninen, K., Knuutinen, J., Hyötyläinen, J. (1999) Pyrolysis of humic acids from digested and composted sewage sludge. *Chemosphere,* 38:247–253.

- Muscolo, A., Cutupri, S., Nardi, S. (1998) IAA detection in humic substances. *Soil Biol. Biochem.*, 30:1199-1201.
- Naafs, D.F.W., van Bergen, P.F., de Jong, M.A., Oonincx, A., De Leeuw, J.W. (2004) Total lipid extracts from characteristic soil horizons in a podzol profile. *European Journal of Soil Science*. 55:657–669.
- Nannipieri, P., Grego, S., Dell’Agnola, G., Nardi, S. (1993) Proprietà biochimiche e fisiologiche della sostanza organica. In Nannipieri, P (Eds.): *Ciclo della sostanza organica nel suolo: aspetti agronomici, chimici, ecologici, ecologici & selvicolturali*. Patron Editore, Bologna.67-78.
- Nardi, S., Pizzeghello, C., Ferrarese, L., Trainotti, L., Casadoro, G. (2000) A low molecular weight humic fraction on nitrate uptake and protein synthesis in maize seedlings. *Soil Biology and Biochemistry*. 32(3):415-419.
- Nardi, S., Pizzeghello, D., Muscolo, A., Vianello, A. (2002) Physiological effects of humic substances on higher plants. *Soil Biology and Biochemistry*. 34:1527-1536.
- Nebbioso, A., Piccolo, A. (2011). Basis of a Humeomics Science: Chemical Fractionation and Molecular Characterization of Humic Biosuprastructures. *Biomacromolecules*. 12:1187-1199.
- Nebbioso, A., Piccolo, A. (2012). Advances in humeomics: Enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid. *Analytica Chimica Acta*. 720:77– 90.
- Nierop, K.G.J. (1998) Origin of aliphatic compounds in a forest soil. *Org.Geochem*. 29:1009–1016.

- Nierop, K.G.J., Buurman, P. (1999) Water soluble organic matter in incipient podzols: Accumulations in B horizons or in fibres? *Eur. J. Soil. Sci.* 50:701-711.
- Nierop, K.G.J., P. Buurman, De Leeuw, J.W. (1999) Effect of vegetation on chemical composition of H horizons in incipient D.L. podzol as characterized by ¹³C NMR and pyrolysis-CG/MS. *Geoderma*. 90:111–129.
- Oliveira B.D., Silva C.A., Barros E.M., Bettiol, W., Guerreiro, M.C., Belizário M.H. (2009) Infravermelho na Caracterização de Ácidos Húmicos de Latossolo Sob Efeito De Uso Contínuo de Lodo de Esgoto. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:885-894.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T. (2001). Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany. *Geochimica and Cosmochimica Acta*. 65:3505–3527.
- Peuravuori, J. (2005) NMR Spectroscopy study of freshwater humic material in light of supramolecular assembly. *Environmental Science and Technology*, 39:5541–5549.
- Peuravuori, J., Pihlaja, K. (2007) Advanced TMAH and TMAAc thermochemolysis–pyrolysis techniques for molecular characterization of size-separated fractions from aquatic dissolved organic matter. *Anal Bioanal Chem*. 389:475–491.
- Piccolo A., Mbaguw J.S.C. (1999) Role of hydrophobic components of soil organic matter in soil aggregate stability. *Soil Sci Soc. Am. J.* 63:1801-1810.
- Piccolo, A., Nardi, S., Cancheri, G. (1996) Macromolecular changes of soil humic substances induced by interactions with organic acids. *Eur. J. Soil Sci.* 47:319-328.

- Piccolo, A., Conte P., Cozzolino, A. (1999) Effects of mineral and monocarboxylic acids on the molecular associations of dissolved humic substances. *Eur. J. Soil Sci.* 50:687-694.
- Piccolo, A., Conte, P., Trivellone, E., Van Lagen, B., Buurman, P. (2002) Reduced heterogeneity of a lignite humic acid by preparative HPSEC following interaction with an organic acid. Characterization of sizeseparates by Pyr-GC-MS and H-1-NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 36:76-84.
- Piccolo, A. (2002) The Supramolecular Structure of Humic Substances: A Novel Understanding of Humus Chemistry and Implications in Soil Science. *Adv. Agron.* 75:57-134.
- Piccolo, A., Spiteller, M. (2003) Electrospray ionization mass spectrometry of terrestrial humic substances and their size fractions. *Anal. Bioanal. Chem.* 377:1047-1059.
- Raphael, K., Velmourougane, K. (2011). Chemical and microbiological changes during vermicomposting of coffee pulp using exotic (*Eudrilus eugeniae*) and native earthworm (*Perionyx ceylanesis*) species. *Biodegradation.* 22:497–507.
- Ruiz, V. E. (1999). Evaluación de algunos parámetros químico-físicos de cinco tipos de vermicompost producidos en cuba. Monografía. Anuario UNAH. 6-32.
- Ryckeboer, J., Mergaert, J., Vaes, K., Klammer, S., De Clercq, D., Coosemans, J., Insam, H., Swings, J. (2003) A survey of bacteria and fungi occurring during composting and self-heating processes. *Annals of Microbiology.* 53(4):349-410.
- Sánchez Gómez, T. (2009). Caracterización microbiológica del proceso de compostaje a partir de residuos azucareros. *Agronomía Tropical*, 59(3):309-316.

- Santos G. A., Camargo F. A. (2008) Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. *Em Santos, G. A., Camargo, F. A. O. (eds)*. Porto Alegre, Gênese.
- Santos, D.H., Silva, M.A., Tiritan, C.S., Foloni, J.S.S., Echer, F.R. (2011) Qualidade tecnológica da cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 15(5):443–449.
- Saiz-Jimenez, C. (1994) Application of pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry to soil chemistry. *In: World Congress of soil science*. Acapulco, ISSS: 65-84.
- Simpson, A.J. (2002) Determining the molecular weight, aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. *Magnetic Res. Chem.*40: 572-582.
- Spaccini, R., Piccolo, A., Haberhauer, G., Gerbazabek, M.H. (2000) Transformation of organic matter from maize residues into labile and humic fractions of three European soils as revealed by ¹³C distribution and CPMAS-NMR spectra. *Eur. J. Soil. Sci.* 51:583-594.
- Spaccini, R., Piccolo, A., Conte, A., Haberhauer, G., Gerbazabek, M.H. (2001) Increased soil organic carbon sequestration through hydrophobic protection by humic substances. *Soil Biol Biochem* (in press).
- Spaccini, R., Piccolo, A. (2007a) Molecular characterization of compost at increasing stages of maturity: Chemical Fractionation and Infrared Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55:2293-2302.
- Spaccini, R., Piccolo, A. (2007b) Molecular characterization of compost at increasing stages of maturity: Thermochemolysis-GC-MS and ¹³C-CPMAS-

NMR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55:2303–2311.

Spaccini R., Sannino, D., Piccolo, A., Fagnano, M. (2009) Molecular changes in organic matter of a compost-amended soil. *European Journal of Soil Science*. 60:287-296.

Spaccini, R., Piccolo, A. (2009) Molecular characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages. *Soil Biology and Biochemistry*. in press:1-9.

Stevenson, F.J. (1994) *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, Inc. 2th Edition.

Tan, K. H. (1998) Colloidal chemistry of organic soil constituents. *In: Tan, K.H., (ed). Principles of soil chemistry, Marcel Dekker, New York*. 177-258.

Trevisan, S., Pizzeghello, D., Ruperti, B., Francioso, O., Sassi, A., Palme, K., Quaggiotti, S., Nardi, S. (2009) Humic substances induce lateral root formation and expression of the early auxin-responsive IAA19 gene and DR5 synthetic element in *Arabidopsis*. *Plant Biol*. 1438-1448.

Vaughan, D., Malcolm, R.E. (1985) Influence of humic substances on growth and physiological processes. *In: Soil organic matter and biological activity. Vaughan, D.; Malcolm, R. E. Eds. Martinus Nijhoff Pub, Dordrecht*. 37-76.

Vane, C. H., Martin, S. C., Snape, C. E., Abbott, G. D. (2001) Degradation of lignin in wheat straw during growth of the oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) using off-line thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide and solid state ¹³C NMR. *Journal Agriculture Food Chemistry*. 49:2709-2716.

- Vane, C. H., Drage, T. C., Snape, C. L. (2003) Biodegradation of oak (*Quercus alba*) wood during growth of the shiitake mushroom (*Lentinula edodes*): a molecular approach. *Journal Agriculture Food Chemistry*. 51:947-956.
- Veeken A., Nierop K., De Wilde, V., Hamelers B. (2000) Characterization of NaOH-extracted humic acids during composting of a biowaste. *Bioresour Technol*. 72:33–41.
- Wershaw R.L. (1986) A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *J Cont Hydr*.1:29–45.
- Wershaw, R.L. (1993) Model for humus in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol*. 27:814-816.
- Wu L., Ma L.Q., Martinez G.A. (2000) Comparison of methods for evaluating stability and maturity of biosolids compost. *J Environ Qual*. 29:424–429.
- Wu, L., Ma, L.Q. (2002) Relation between compost stability and extractable organic carbon. *J. Environ. Qual*. 3:1328.
- Zaller, J.G. (2007) Vermicomposting in seedling potting media can affect germination, biomass allocation, yields and fruit quality of three tomato varieties. *European Journal of Soil Biology*, 43 (S1): 332-336.
- Zandonadi D.B. (2006) Atividade da H⁺-ATPase e Oxiredutases de membrana plasmática e H⁺-PPase e H⁺-ATPase de tonoplasto isolados de raízes de plântulas de milho tratadas com ácidos húmicos. *Tese de Mestrado*. Curso de Produção Vegetal, UENF.

APÉNDICES

Tabela 1A Nomenclatura abreviada ou de símbolos dos derivados de ligninas liberados na termoquimiólise segundo os trabalhos: Del Río et al. (1998), Chefetz et al. (2000), Chefetz et al. (2002), Chefetz et al. (2002a), Vane et al. (2001), Vane et al. (2001a), Frazier et al. (2003), Spaccini e Piccolo (2007a), Spaccini e Piccolo (2009).

Derivado de Lignina	Simbolo
Derivados de p-hidroxifenila	
metóxi benzeno	P1
4-metóxi etenil benzeno	P3
4-metóxi benzaldeído	P4
4-metóxi fenil etanona	P5
ácido 4-metóxi benzóico, ME	P6
ácido 4-metóxi benzenopropanóico, ME	P12
ácido 4-metóxi benzenoprop-2-enóico, ME	P18
4-metóxi benzenoprop-2-ona	P22
ácido 4-metóxi benzenoacético, ME	P24
Derivados de guaiacila	
1,2-dimetóxi benzeno	G1
3,4-dimetóxi tolueno	G2
3,4-dimetóxi etenil benzeno	G3
3,4-dimetóxi benzaldeído	G4
3,4-dimetóxi fenil etanona	G5
ácido 3,4-dimetóxi benzaldeído	G6
cis/trans 1,2-dimetóxi-4-(2-metóxi-etenil) benzeno	G7/G8
cis/trans 1,2-dimetóxi-4-(3-metóxi-1-propenil) benzeno	G9/G13
cis/trans 1,2-dimetóxi-4-(1-metóxi 1-propenil) benzeno	G10/G11
ácido 3,4-dimetóxi benzenopropanóico, ME	G12
threo/erythro 1,2-dimetóxi-4-(1,2,3-trimetóxi-propil) benzeno	G14/G15
cis/trans 1,2-dimetóxi-4-(1,3-dimetóxi-1-propenil) benzeno	G16/G19
ácido 3,4-dimetóxi benzenoprop-2-enóico, ME	G18
3,4-dimetóxi benzenometanol, metil éter	G20
1,2-dimetóxi-4-(1-propenil) benzeno	G21
3,4-dimetóxi benzenoprop-2-ona	G22
1,2-dimetóxi-4-(2-metóxi propano) benzeno	G23
ácido 3,4-dimetóxi benzenoacético, ME	G24
Derivados de siringila	
1,2,3-trimetóxi benzeno	S1
3,4,5-trimetóxi tolueno	S2
3,4,5-trimetóxi benzaldeído	S4
3,4,5-trimetóxi fenil etanona	S5
ácido 3,4,5-trimetóxi benzóico, ME	S6
cis/trans 3,4,5-trimetóxi-1-(2-metóxi-etenil) benzeno	S7/S8
cis/trans 3,4,5-trimetóxi-1-(3-metóxi-1-propenil) benzeno	S9/S13
cis/trans 3,4,5-trimetóxi-1-(1-metóxi 1-propenil) benzeno	S10/S11
ácido 3,4,5-trimetóxi benzenopropanóico, ME	S12
threo/erythro 3,4,5-trimetóxi-1-(1,2,3-trimetóxi-propil) benzeno	S14/S15
cis/trans 3,4,5-trimetóxi-1-(1,3-dimetóxi-1-propenil) benzeno	S16/S19
3,4,5-trimetóxi benzenoprop-2-ona	S22
ácido 3,4,5-trimetóxi benzenoacético, ME	S24

Tabela 2A. Nome e tempo de retenção (min) dos compostos liberados na pirólise dos cinco vermicompostos aos diferentes tempos de vermicompostagem

Nome	TR (min)	Vermicompostos				
		E	BC	TG	BCTG	TF
acetato de nonila	10,04	x	x	x	x	x
2-metoxi 5-metil fenol	10,20	x				
2-metil 5-pentil tetrahidrofurano	10,22			x	x	
4-metoxi benzaldeído	10,46			x		
3-metil dihidro uracila	10,63	x		x	x	
succinato de di(5-metoxi 1,2-dimetil pentila)	10,69	x	x			
metoxi (3-hidroxi metil) octano	10,93					x
2,3,4,6-tetra-O-metil D-galactose	10,96	x				
1-metoxi metileno dióxido 2-octeno	10,99			x		
1,3-dimetil uracila	11,04	x		x		x
2,5-dimetil 4-metoxi 2hidro-furan-3-ona	11,30	x	x	x	x	x
1,4-dietil piperazina	11,32		x			
4-hidroxi 2-hidroxi amino pirimidina	11,47	x				
N-(1-oxodecil) morfolina	11,68	x		x		x
não identificado	11,71				x	
5-ceto tetrahidrofurano 2-carboxilato de metila	12,06			x	x	
2-acetamida 1,4,6-O-metil D-galactose	12,10					x
heptadecan-9-ona	12,11			x	x	
3,4-dimetoxi tolueno	12,19	x		x	x	x
3,4,6-tri-O-metil D-glicose	12,27					x
3,5-dimetoxi fenol	12,45	x	x	x	x	x
4-metoxi benzaldeído	12,95	x	x	x	x	x
1,4-dimetoxi cicloheptano	13,40	x	x	x		x
ciclopropil metanoato de decila	13,64	x	x	x	x	
N-metil indol	13,76	x		x	x	x
1,2-pirrolidino piperazin-3,6-diona	14,64			x		
2,5-dimetil 4-metoxi furan-3-ona	14,85			x		
1,4-dimetil piperazin-2,5-diona	14,95				x	
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	15,02	x	x	x		x
2-metoxiacetato de ciclopentila	15,29				x	
hexadecano	15,60					x
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	16,38	x	x	x	x	x
2,3,5-tri-O-metil arabinose	16,92		x			
2,3,5-tri-O-metil arabinose	17,38	x	x	x	x	
1,3-dimethyl tetrahidro pirimidin-2-ona	17,85	x		x		x
3,4-dimetoxi fenol	18,26	x	x	x	x	x
N-etil 2-carboxiamida 1-etil 2-pirrolidina	18,56	x		x	x	x
N-metil 5-ceto prolina, ME	18,60		x			
2,6-dimetoxi fenol	19,25	x	x	x	x	x
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	19,40		x			
1-metil hidrouracila	19,52	x			x	
1,3-dimetil indol	19,80	x			x	x
1,2-dimetoxi 4-etenil benzeno	20,26	x	x	x	x	x
ácido 4-metoxi benzóico, ME	20,52	x	x	x	x	x
1,6-anidro 2,3,4-O-trimetil D-glicose	20,55					x
4-amino 2,6-dihidroxi pirimidina	20,70		x		x	x
ácido benzenopropenóico	20,99	x	x	x		
1-metoxi 4,4-dimetil-ciclohex-1-eno	21,03				x	
1,2-O-dimetil D-glicose	21,19				x	
2,3,6-O-trimetil D-galactose	21,29	x	x	x	x	x
ciclobutil metanoato de decila	21,49					x
2,5-anidro 1,3,4,6-O-tetrametil-D-glucitol	21,52			x		
Isotridecanol	21,70	x				
1,3-dimetil uracila	21,72	x				
1,6-anidro 2,3,4-O-trimetil D-glicose	21,76		x			
hexadecano	21,91			x		x
3,4,5-trimetoxi tolueno	22,33				x	
1,3,5-trimetoxi benzeno	22,42	x	x			
não identificado m/z=130	22,45				x	
2,3,4,6-O-tetrametil glico- δ -lactona	22,66		x			
1,3-dimethyl tetrahidro pirimidin-2-ona	23,06		x	x		
1,3-dimethyl tetrahidro pirimidin-2-ona	23,42	x			x	x
2-acetamida 1,4,6-O-metil D-galactose	23,44		x			
N-metil 5-metoxi indol	23,94				x	
2-metoxi-4-(2-propenil) fenol	24,35				x	
não identificado	24,41	x	x	x	x	x
1,2-dimetoxi-4-(metoximetil) benzeno	24,57	x		x	x	x
glicerol, trimetil éter	24,90					x
ácido 2,2-dimetil Butanóico	25,10			x		
D-arabitol, pentametil éter	25,29			x		
não identificado m/z=111	25,60	x		x		
2,4-dimetoxi 5-metil pirimidina	25,62		x			
3,4-dimetoxi benzaldeído	25,81	x	x	x	x	x

Tabela 2A, Cont.

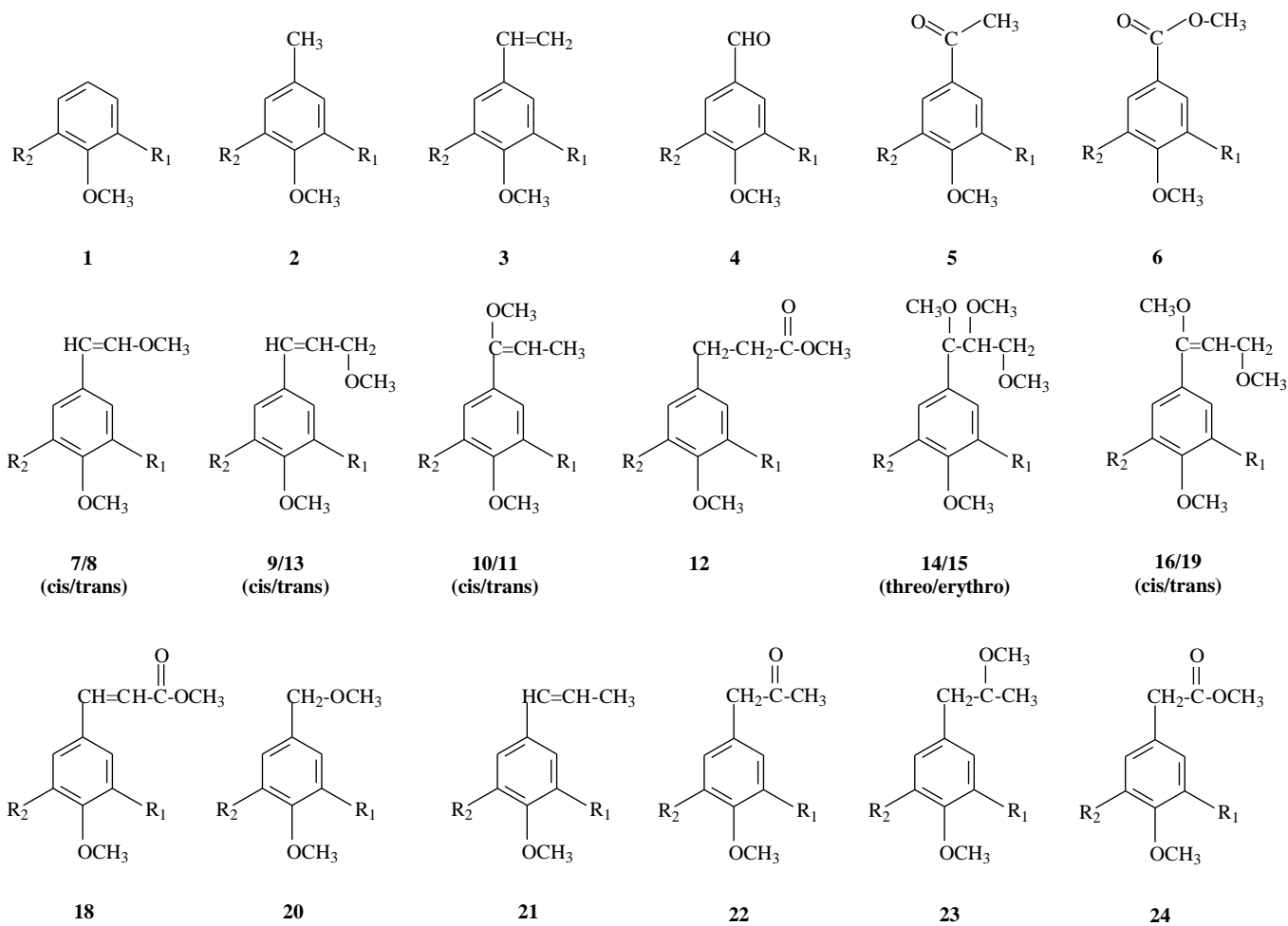
Nome	TR (min)	Vermicompostos				
		E	BC	TG	BCTG	TF
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	25,85	x				
N-(2-hidroxietyl) 5-etoxi 3-metil pirazol	25,87			x		x
não identificado	25,88		x			
2-acetamida 1,4,6-O-metil D-galactose	26,00					x
pentadec-1-eno	26,15					x
tetradecano	26,46	x		x		x
1,2-dimetoxi-4-(2-propenil) benzeno	26,50	x			x	
1,2,3,4,5,6-hexa-O-metil inositol	26,64			x		
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	27,07	x	x	x	x	x
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benzeno	27,26		x		x	x
dulcitol, hexametil éter	27,39			x		
ácido dodecanóico, ME	27,50	x	x	x	x	x
ácido 2,4,5,6,7-pentametoxi heptanóico, ME	27,63		x			
ácido 4-metoxi benzenopropanóico, ME	27,66	x	x	x	x	x
1,2,3,4-tetra-O-metil manose	28,30		x			
ácido nonanedióico, DIME	28,46		x	x	x	x
3,4-dimetoxi fenil etanona	29,09	x	x	x	x	x
não identificado m/z=98	29,50	x		x	x	x
ácido quínico, tetra-O-metil, ME	29,78			x		
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	29,94	x	x	x	x	x
ácido 3,4-dimetoxi benzóico, ME	30,09	x	x	x	x	x
hexadecano	30,19	x		x	x	x
3,4,5-trimetoxi benzaldeído	30,45	x	x	x	x	x
3,6-anidro 1,2,4,5-tetra-O-metil D-galactitol	30,67			x	x	
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benzeno	31,28	x	x	x	x	x
ácido 3,4-dimetoxi benzenoacético, ME	31,35	x		x	x	
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benzeno	31,62	x	x	x	x	x
1,3-dimetil dihidro uracila	31,90	x				
4-(butan-1-carboxil) 3-metil 2,5-diceto imidazol	31,95				x	
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	32,74	x	x	x	x	x
3,4,5-trimetoxi fenil etanona	32,99	x	x	x	x	x
ácido 12-metil tridecanóico, ME	33,14	x				x
heptadec-1-eno	33,20					x
alcano m/z=57,71,85	33,43	x				x
não identificado m/z=191	33,45				x	
não identificado m/z=98	33,75	x	x	x	x	x
6-(dimetilamina) 9-metil purina	33,85	x	x	x	x	x
1-fenil 1-penten-3-ona	33,92				x	
ácido 3,4,5-trimetoxi benzóico, ME	34,30	x	x	x	x	x
N-(4-etenil benzoil) alanina	34,40	x	x		x	
1,2-dimetoxi-4-(3-metoxi-1-propenil) benzeno	34,79	x	x	x	x	x
1,2-dimetoxi-4-(1,2-dimetoxietil) benzeno	35,36	x		x	x	x
ácido 3,4,5-trimetoxi benzenopropanóico, ME	35,74	x	x	x	x	x
2-metoxi-N-[2-(3,4-dimetilfenoxi)etil]-4-metilto benzamida	35,96	x	x	x	x	x
ácido pentadecanóico, ME	36,09	x	x	x	x	x
heptadec-1-eno	36,18					x
ácido 12-metil tridecanóico, ME	36,33	x	x	x	x	x
heptadecano	36,40					x
2-metoxi-N-[2-(3,4-dimetilfenoxi)etil]-4-metilto benzamida	36,45	x	x	x	x	x
1,2-dimetoxi-4-(1,2,3-trimetoxipropil) benzeno	36,63	x	x	x	x	x
1,2-Bis-(3,4-dimetoxifenil)-etan-1,2-diona	36,78			x		
1,2-dimetoxi-4-(1,2,3-trimetoxipropil) benzeno	37,00	x	x	x	x	x
ácido pentadecanóico, ME	37,15	x	x	x	x	x
1,2-dimetoxi-4-(1,3-dimetoxi-1-propenil) benzeno	37,68				x	
1,3,7-trimetilxantina	37,77				x	
3,4-dimetoxi fenil etanona	38,23			x		
3,4-dimetoxi benzoato de etila	38,24	x	x		x	
ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis(isobutil) ester	38,35		x	x		
ácido 3,4-dimetoxi fenil prop-2-enóico, ME	38,83	x	x	x	x	x
ácido 3,4-dimetoxi fenil prop-2-enóico, ME	38,98			x		
1,2-dimetoxi-4-(1,3-dimetoxi-1-propenil) benzeno	39,00	x	x		x	
heptadecano	39,10					x
não identificado m/z=166,236	39,23	x	x		x	
ácido hexadec-9-enóico, ME	39,30	x	x			x
não identificado m/z=166	39,32				x	
ácido hexadec-9-enóico, ME	39,53	x	x		x	x
2,4-dimetoxi N-(carboxilato de metila) anilina	39,75	x	x	x	x	x
ácido hexadecanóico, ME	39,84	x	x	x	x	x
2,7-[pirido (3-metil)] indol	39,98				x	
2,4-dimetoxi N-(carboxilato de metila) anilina	40,06	x	x	x	x	x
não identificado m/z=193,181	40,60	x	x	x	x	
ácido 1,2-benzenedicarboxílico, dibutil éster	40,85	x	x	x	x	x
ácido 10-metil octadecanóico, ME	40,95	x				
não identificado m/z=195	41,08	x	x	x		
4-acetil 6-metoximetil 1,2,3,6-tetra-O-metil glicose	41,27					x
ácido heptadecanóico, ME	41,44	x	x	x	x	x
ácido 8,10-dimetil hexadecanóico, ME	41,66	x		x	x	x

Tabela 2A, Cont.

Nome	TR (min)	Vermicompostos				
		E	BC	TG	BCTG	TF
2,5-anidro-1,3,4,6-tetra-O-metil D-manitol	41,68		x			
ácido 8,10-dimetil hexadecanóico, ME	41,70		x			
não identificado m/z=252,237	42,29	x				
ácido 15-metil hexadecanóico, ME	42,37	x		x		x
4-[etenil-2-(4-metoxibenzil)] fenil etanol	42,50	x	x	x	x	x
3,4-di-O-acetil 1,2-di-O-metil D-xilose	42,56			x		
3,4-di-O-acetil 1,2-di-O-metil D-xilose	43,04	x	x	x	x	x
não identificado m/z=121	43,30				x	
tetrahidropiranyl éter de citronelol	43,34	x	x	x		x
2,2-bis(4-metoxi fenil) propano	43,50			x		
2-[(3,5-dit-butil) 4-hidroxifenil] 2-fenil propano	43,71					x
nonadecan-1-ol	43,74	x				
Tricos-1-eno	43,95					x
ácido octadec-9-enóico, ME	44,16	x	x	x	x	x
ácido octadec-11-enóico, ME	44,30	x	x	x	x	x
1-(1-indaniliden) indano	44,47					x
N-fenil N'-isopropil 1,4-benzenodiamina	44,51				x	
ácido octadecanóico, ME	44,78	x	x	x	x	x
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	45,22	x		x		x
ácido octadeca-10,12-dienóico, ME	45,30			x		
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	45,41			x		x
ácido 18-ceto nonadecanóico, ME	45,45	x	x	x	x	x
ácido octadecanóico, ME	45,60					x
ácido 10-metil octadecanóico, ME	45,68	x				x
não identificado m/z=274,228,74,87	45,69			x	x	
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	45,84			x		
2-acetamida 3-carbohidrazida 4,5,6,7-tetrahidro benzotiofeno	45,99		x			x
2-acetamida 3-carbohidrazida 4,5,6,7-tetrahidro benzotiofeno	46,06		x			x
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	46,10			x		
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	46,19			x	x	x
heneicosano	46,39			x		x
ácido 9,10-metileno hexadecanóico, ME	46,79	x		x	x	x
3-etoxi 3,7-dimetil octa-1,6-dieno	47,28			x	x	
ácido hexadecanodióico, DIME	47,70			x	x	x
N,N-dimetil decanamida	47,72	x				
2-O-acetil-1,3,4,6-tetra-O-metil D-manose	47,78	x	x	x	x	
ácido 2-metoxi decanóico	47,82	x			x	
tributil acetilcitrato	47,99	x	x	x	x	x
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	48,16	x	x	x	x	x
10,11-epoxi undecan-1-ol	48,48	x	x	x	x	x
heneicosano	48,60	x	x			x
ácido 8,13-dihidro abiético	48,62				x	
alcano	48,64				x	
não identificado m/z=141	48,71		x	x		
esqualeno	49,02	x	x	x	x	
ácido octadec-17-inóico, ME	49,28	x		x		x
ácido docosa-5,13-dienóico, ME	49,30		x		x	
ácido docosa-5,13-dienóico, ME	49,44	x				
ácido 5,6,8,9,11,12,14,15-tetrametileno eicosanóico, ME	49,47		x	x	x	
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	49,54	x	x	x	x	x
ácido 2,6,10-trimetil undec-9-enóico	49,90			x	x	
4-acetil 6-metoximetil 1,2,3,6-tetra-O-metil glicose	50,10		x			
nonadec-1-eno	50,60					x
heneicosano	50,72	x	x	x	x	x
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	50,75		x	x		
não identificado m/z=141	51,01	x	x	x	x	x
ácido 9,10-dihidroxi octadecanóico, ME	51,15			x	x	
1-docosanol, metil éter	51,37	x	x	x	x	x
4-O-acetil-1,2,3,6-tetra-O-metil D-galactose	51,60		x	x	x	x
ácido 12,13-epoxi 11-metoxi octadec-9-enóico	51,70	x	x	x	x	x
1,2,3,5,6-penta-O-metil D-Galactofuranose	51,80	x	x	x	x	x
1,2,3,4,6-penta-O-metil D-manose	51,90					x
não identificado m/z=71,109,149	52,00	x				
2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicopiranosose-O-(1→5)-1,3,4,6-tetra-O-metil D-frutose	52,05		x			
1,2,3,4,6-penta-O-metil D-glicose	52,35	x	x	x		
1,2-epoxi hexadecano	52,64	x				
não identificado m/z=141	52,65				x	
Tetracosan-1-ol	52,67					x
1,2,3,4,6-penta-O-metil D-manose	52,72				x	
2,4,6-tri-O-metil D-Manose, diacetato	52,74				x	
heneicosano	52,75	x	x	x	x	x
ácido decanóico, 2-etilhexil ester	52,88				x	
2,4-bis (dimetilbenzil) fenol	53,08		x			x
não identificado m/z=121	53,15				x	
ácido 20-metil heneicosanóico, ME	53,40	x	x	x	x	x
2,4-bis (dimetilbenzil) 6-t-butil fenol	53,51		x	x		x
ácido 1,2-Benzenodicarboxílico, diisooctil éster	53,84	x	x	x	x	x

Tabela 2A, Cont.

Nome	TR (min)	Vermicompostos				
		E	BC	TG	BCTG	TF
ácido 18-ceto nonadecanóico, ME	54,01	x		x		
1,2,3,4,6-penta-O-metil D-manose	54,21		x	x		
ácido 2-metoxi undec-10-enóico, ME	54,47	x	x	x	x	x
nonadec-1-eno	54,62					x
heneicosano	54,71	x	x	x	x	x
não identificado m/z=45,141,127	55,25		x	x		
ácido tricosanóico, ME	55,35	x				x
1,2-epoxi hexadecano	55,72	x			x	x
docosan-1-ol	56,51					x
eicosano ou heneicosano	56,60	x	x	x	x	x
bis 1,2(3,4-dimetoxifenil) eteno	57,00	x		x	x	
ácido tetracosanóico, ME	57,22	x	x	x	x	x
ácido 9,10-metileno octadecanóico, ME	57,80	x	x	x	x	x
heptacosan-1-ol	58,34	x				x
alcano	58,40	x	x	x	x	x
ácido decanodióico, bis(sec-octil) ester	58,64	x		x	x	x
docosan-1-ol, metil éter	58,99				x	x
esqualeno	59,02	x	x	x	x	
pentatriacont-17-eno	59,37	x	x	x	x	x
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	59,50	x		x		
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	59,57	x	x	x		
ácido 15-hidroxi dehidroabiético, ME	59,77				x	
heneicosano ou eicosano	60,16		x	x	x	x
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	60,25		x	x		
ácido hexacosanóico, ME	60,79	x	x	x	x	x
pentatriacont-17-eno	61,10	x				x
bis N,N (4-octil) fenilamina	61,21				x	
ácido 18-ceto nonadecanóico, ME	61,34	x	x	x	x	x
3,4-di-O-acetil 1,2-di-O-metil D-xilose	61,77		x	x	x	
heneicosano ou eicosano	61,87			x	x	x
ácido 3,4-dimetoxi fenil prop-2-enóico, ME	62,03		x			
colest-3,5-dieno	62,17					x
heptacosan-1-ol ou docosan-1-ol, metil éter	62,45	x	x	x	x	x
octadecanal	62,64					x
acetato de stigmasta-5,22-dieno	62,76					x
alcano	62,80	x				
ácido triacontanedióico, DIME	63,04	x	x			
3-metoxi colest-5-eno	63,18	x	x			
1-(1-indaniliden) indano	63,23					x
colest-4,6-dien-3-ol	63,36					x
alcano	63,50	x	x	x	x	x
1-(1-indaniliden) indano	63,67		x			
acetato de sitosterol	63,70					x
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	63,84		x			
ácido octacosanóico, ME	64,14	x	x	x	x	x
ácido 9,10-metileno octadecanóico, ME	64,65	x	x	x	x	x
7,8,22,23-tetrahidro ergosterol	64,97			x		x
alcano	65,09			x		x
pivalato de 3,5-dehidro 6-metoxi colest-22-eno	65,10	x	x	x	x	
alcano	65,12		x			
esterol	65,13		x			
acetato de ergosterol	65,26	x				
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	65,29		x			
acetato de stigmasterol	65,46	x		x	x	x
1-O-fenil 2,3,4,6-tetra-O-metil D-glicose	65,50		x			
heptacosan-1-ol	65,64	x	x	x	x	x
colest-3-ol, metil éter	65,71	x				
heptacosan-1-ol	65,97					x
colest-5-en-3-ol, metil éter	66,40			x	x	x
não identificado m/z=222,238,254	66,42	x	x			
2,2'-bis [(3,5-dimetil)benzenofurano] tolueno	66,45			x	x	
alcano	66,63	x	x	x	x	x
ácido triacontanóico, ME	67,25	x	x	x	x	x
acetato de colest-7-en-3-ol	67,37			x		
não identificado m/z=222,238,254	67,41	x	x	x	x	x
não identificado m/z=222,238,254	67,68		x	x		
ácido 9,10-metileno octadecanóico, ME	67,75	x	x		x	
cicloursan-3-ona	67,87	x				
não identificado m/z=410	68,16	x			x	
2,2 bis [4-(aminofenóxi)fenil] propano	68,38			x	x	
friedelinol	68,51	x	x	x		
heptacosan-1-ol	68,65	x	x	x	x	x
não identificado m/z=441,57	68,80	x		x	x	
stigmast-4-en-3-ona	69,41					x
tetrapentacontano	69,60	x	x			
não identificado m/z=425,440	69,93		x		x	x
ácido octacosanóico, ME	70,18	x	x	x	x	x
4,4'-O-dimetil siringaresinol	70,23				x	



P: $R_1, R_2 = H$
 G: $R_1 = OCH_3, R_2 = H$
 S: $R_1, R_2 = OCH_3$

Figura 1A. Nomenclatura de símbolos dos derivados de ligninas liberados na termoquimiólise de matéria orgânica

Tabela 2B. Conteúdo de lignina (expressos em µg de ácido cinâmico.g⁻¹ de vermicomposto) durante a vermicompostagem dos diferentes resíduos

Nome	VERMICOMPOSTOS																					
	TR (min)	E0	E30	E60	E120	BC0	BC30	BC60	BC120	TG0	TG30	TG60	TG120	BCTG0	BCTG30	BCTG60	BCTG120	TF0	TF30	TF60	TF120	
4-metoxi benzaldeído	10,46									0,00	30,15	0,00	14,34									
4-metoxi benzaldeído	12,95	212,54	106,86	65,33	24,84	41,87	26,70	134,97	50,42	0,00	90,31	0,00	55,88	212,29	88,20	0,00	40,64	105,01	59,74	81,39	140,23	
3,4-dimetoxi fenol	18,26	244,96	0,00	84,67	13,69	42,64	25,32	69,93	22,57	77,36	61,15	13,21	35,92	181,23	32,41	14,27	26,93	149,63	27,49	34,81	39,62	
1,2-dimetoxi 4-etenil benzeno	20,26	200,59	73,62	72,78	20,25	30,92	50,15	58,73	33,39	59,94	145,47	8,99	48,93	348,59	116,90	0,00	34,32	175,10	117,04	104,94	61,20	
ácido 4-metoxi benzóico, ME	20,52	378,67	195,11	220,14	72,51	67,26	137,85	294,17	121,86	193,39	296,93	42,01	160,85	578,03	293,74	20,30	153,77	0,00	0,00	248,04	234,94	
ácido benzenopropenóico	20,99	70,22	33,74	33,00	0,00	0,00	0,00	50,76	14,85	96,61	67,31	7,58	31,10									
3,4,5-trimetoxi tolueno	22,33													140,87	0,00	0,00	0,00					
2-metoxi-4-(2-propenil) fenol	24,35													151,12	52,81	0,00	0,00					
1,2-dimetoxi-4-(metoximetil) benzeno	24,57	149,60	0,00	52,04	0,00					0,00	37,52	5,74	14,56	0,00	0,00	0,00	75,55	0,00	0,00	0,00	80,71	
3,4-dimetoxi benzaaldeído	25,81	411,27	188,93	306,50	67,39	52,52	105,36	307,03	114,40	102,66	203,45	130,82	204,72	340,63	147,05	62,88	146,77	61,08	58,58	162,14	184,58	
1,2-dimetoxi-4-(2-propenil) benzeno	26,50	56,63	0,00	0,00	0,00									51,49	48,32	3,43	31,67					
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benzeno	27,26					0,00	41,61	58,30	22,92					73,99	29,22	0,00	0,00	43,95	28,08	36,74	34,76	
ácido 4-metoxi benzenopropanóico, ME	27,66	169,86	70,53	102,22	17,88	16,07	34,01	81,45	27,26	0,00	34,26	10,91	34,78	135,41	42,67	5,85	33,51	75,37	21,67	45,43	74,44	
3,4-dimetoxi fenil etanona	29,09	77,89	40,16	34,68	25,33	9,65	39,25	61,25	21,09	27,44	47,46	21,30	36,84	153,72	52,73	18,51	36,37	34,11	32,38	36,96	36,72	
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	29,94	301,90	132,55	144,54	42,53	51,54	101,02	267,85	77,88	26,61	39,97	29,12	97,49	401,00	55,30	28,78	88,34	144,21	81,68	175,46	142,04	
ácido 3,4-dimetoxi benzóico, ME	30,09	349,69	229,88	303,18	163,20	53,46	139,81	358,67	152,80	120,07	182,35	116,26	209,86	329,01	208,62	72,22	321,02	70,15	120,46	172,24	327,08	
3,4,5-trimetoxi benzaldeído	30,45	304,00	127,58	181,06	60,88	65,01	100,19	277,29	107,69	52,51	95,97	82,37	142,70	230,18	58,27	59,96	139,63	96,99	59,00	72,35	155,22	
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benzeno	31,28	269,03	37,68	136,37	15,21	0,00	25,42	120,19	39,98	144,74	92,04	43,20	66,17	312,70	40,88	40,31	127,99	86,69	21,05	23,26	112,40	
ácido 3,4-dimetoxi benzenoacético, ME	31,35	46,91	16,88	36,90	13,30					0,00	26,02	7,89	10,11	50,68	18,60	5,83	24,11					
1,2-dimetoxi-4-(2-metoxietenil) benzeno	31,62	237,53	28,96	137,34	10,11	0,00	13,32	86,49	24,73	63,10	63,80	24,74	31,21	229,63	35,33	33,06	97,99	73,67	21,04	18,83	122,92	
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	32,74	2957,52	1602,33	1463,45	555,10	732,69	1410,63	2568,27	1057,66	211,19	465,91	460,71	873,62	3237,86	799,51	684,70	1100,16	2202,52	1401,44	1011,86	1836,84	
3,4,5-trimetoxi fenil etanona	32,99	202,35	73,72	95,80	35,53	20,30	55,03	86,21	34,63	53,74	60,83	22,70	38,98	329,53	79,11	52,47	81,07	108,63	63,63	52,00	90,67	
1-fenil 1-penten-3-ona	33,92													89,48	0,00	0,00	0,00					
ácido 3,4,5-trimetoxi benzóico, ME	34,30	783,93	379,10	579,55	256,04	133,23	265,12	656,66	299,55	116,64	218,64	172,98	294,38	493,31	205,38	115,13	345,68	180,05	187,44	261,95	456,79	
1,2-dimetoxi-4-(3-metoxi-1-propenil) benzeno	34,79	156,88	53,81	78,76	9,00	25,17	61,18	105,92	38,17	132,44	75,13	53,36	77,90	235,84	61,04	45,98	50,36	45,93	15,23	17,57	56,60	
1,2-dimetoxi-4-(1,2-dimetoxietil) benzeno	35,36	49,44	24,70	52,87	15,01					0,00	0,00	14,44	24,39	0,00	0,00	0,00	49,49	0,00	0,00	0,00	49,58	
ácido 3,4,5-trimetoxi benzenopropanóico, ME	35,74	85,47	52,99	53,71	16,78	23,33	43,44	94,87	32,49	0,00	28,39	21,11	42,76	102,34	52,40	24,35	48,59	41,62	28,75	38,44	50,47	
1,2-dimetoxi-4-(1,2,3-trimetoxipropil) benzeno	36,63	582,20	198,74	241,40	16,89	78,27	160,43	519,94	148,37	322,37	159,86	203,83	256,35	479,02	28,16	107,64	260,44	159,22	33,75	29,73	220,47	
1,2-Bis-(3,4-dimetoxifenil)-etan-1,2-diona	36,78									0,00	0,00	13,66	19,66									
1,2-dimetoxi-4-(1,2,3-trimetoxipropil) benzeno	37,00	400,25	135,27	183,79	0,00	50,87	88,88	403,85	125,51	216,17	121,71	163,74	214,69	384,42	8,91	90,08	164,90	131,70	0,00	0,00	142,66	
1,2-dimetoxi-4-(1,3-dimetoxi-1-propenil) benzeno	37,68													0,00	0,00	0,00	30,50					
3,4-dimetoxi fenil etanona	38,23									40,71	0,00	40,12	44,16									
3,4-dimetoxi benzoato de etila	38,24	123,41	47,29	0,00	0,00	10,05	33,00	105,91	17,29					118,87	0,00	20,11	28,30					
ácido 3,4-dimetoxi fenil prop-2-enóico, ME	38,83	1074,33	541,60	587,61	216,21	185,58	339,36	855,51	364,36	264,26	234,74	227,53	349,93	1217,63	203,18	275,87	441,79	630,33	335,61	280,16	514,46	
ácido 3,4-dimetoxi fenil prop-2-enóico, ME	38,98									150,64	87,28	117,27	147,80									
1,2-dimetoxi-4-(1,3-dimetoxi-1-propenil) benzeno	39,00	151,26	58,58	71,05	12,73	51,60	61,73	123,58	48,29					162,62	36,85	49,13	62,10					
bis 1,2(3,4-dimetoxifenil) eteno	57,00	44,34	0,00	0,00	0,00					40,89	10,77	7,66	14,50	77,39	21,77	8,13	0,00					
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	59,50	41,31	13,34	38,12	6,98					0,00	0,00	3,32	9,15									
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	59,57	62,29	20,47	77,72	6,80	16,18	0,00	79,87	20,35	0,00	0,00	10,53	23,41									
ácido 4-metoxi fenil prop-2-enóico, ME	60,25					16,28	0,00	32,68	20,56	0,00	0,00	0,00	19,39									
ácido 3,4-dimetoxi fenil prop-2-enóico, ME	62,03					0,00	0,00	39,60	13,38													
4,4'-O-dimetil siringaresinol	70,23													140,31	153,46	40,33	0,00					

Tabela 3B. Conteúdo de ésteres metílico de ácidos graxos (expressos em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de vermicomposto) durante a vermicompostagem dos diferentes resíduos

Nome	TR (min)	VERMICOMPOSTOS																			
		E0	E30	E60	E120	BC0	BC30	BC60	BC120	TG0	TG30	TG60	TG120	BCTG0	BCTG30	BCTG60	BCTG120	TF0	TF30	TF60	TF120
ácido dodecanóico, ME	27,50	142,39	61,64	112,25	0,00	14,06	35,65	90,25	27,91	0,00	115,03	21,34	40,28	78,93	68,88	0,00	0,00	70,34	55,85	53,40	101,97
ácido nonanedióico, DIME	28,46					0,00	0,00	190,66	57,95	281,78	68,98	18,65	61,68	388,75	130,84	0,00	45,32	0,00	47,10	46,95	161,38
ácido 12-metil tridecanóico, ME	33,14	70,83	33,05	75,84	0,00													0,00	34,17	36,95	0,00
ácido pentadecanóico, ME	36,09	283,44	157,52	231,44	17,73	29,53	126,37	233,56	48,12	0,00	98,66	39,31	64,48	89,43	83,60	12,53	75,31	73,50	92,84	117,71	148,04
ácido 12-metil tridecanóico, ME	36,33	263,41	114,33	161,99	0,00	30,81	78,96	139,56	48,54	0,00	93,92	33,35	57,04	91,64	60,15	12,79	71,84	0,00	0,00	74,58	155,28
ácido pentadecanóico, ME	37,15	213,95	77,63	139,08	38,03	24,03	54,13	116,53	37,61	0,00	65,56	26,81	54,97	0,00	39,57	27,89	122,67	166,75	91,78	57,27	165,64
ácido hexadec-9-enóico, ME	39,30	125,76	81,69	0,00	12,01	19,59	62,93	119,11	29,12									0,00	51,59	45,37	49,16
ácido hexadec-9-enóico, ME	39,53	126,01	98,75	136,14	15,43	15,94	87,16	161,89	34,01					0,00	22,29	9,96	55,33	0,00	47,10	82,71	161,40
ácido hexadecanóico, ME	39,84	831,36	750,58	734,05	130,73	119,90	510,01	848,72	252,51	588,75	248,23	184,48	233,94	743,08	196,88	84,42	239,09	1089,25	1009,71	705,35	1051,76
ácido 10-metil octadecanóico, ME	40,95	63,48	29,85	64,32	7,69																
ácido heptadecanóico, ME	41,44	144,79	78,12	110,60	0,00	11,58	56,65	123,33	26,39	0,00	48,57	29,38	33,37	174,41	24,20	29,71	41,98	81,79	55,99	44,55	83,01
ácido 8,10-dimetil hexadecanóico, ME	41,66	159,74	98,30	132,51	22,63	0,00	78,28	139,97	0,00	0,00	74,05	35,49	65,97	165,97	40,77	43,35	69,26	214,19	118,99	87,45	172,57
ácido 8,10-dimetil hexadecanóico, ME	41,70					0,00	78,28	139,97	0,00												
ácido 15-metil hexadecanóico, ME	42,37	67,83	47,67	0,00	0,00					0,00	19,05	15,91	21,40					43,21	53,40	32,19	45,40
ácido octadec-9-enóico, ME	44,16	294,27	310,26	321,09	86,51	37,73	236,22	508,04	136,38	3467,17	106,53	218,14	125,80	2248,75	152,01	56,40	182,73	399,17	406,45	285,51	473,99
ácido octadec-11-enóico, ME	44,30	172,44	98,34	145,42	23,81	17,62	87,91	188,53	35,16	78,04	41,18	20,02	26,75	134,33	31,94	18,49	44,79	45,13	48,81	55,17	101,41
ácido octadecanóico, ME	44,78	336,00	213,61	271,95	46,03	33,13	175,60	360,95	86,85	353,06	112,06	71,12	82,39	510,95	80,28	35,73	106,14	236,97	147,36	134,93	188,36
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	45,22	0,00	38,07	0,00	0,00					293,38	0,00	0,00	0,00					0,00	129,23	99,18	0,00
ácido octadeca-10,12-dienóico, ME	45,3									133,43	0,00	0,00	0,00								
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	45,41									105,90	0,00	0,00	0,00					0,00	96,33	141,89	0,00
ácido 18-ceto nonadecanóico, ME	45,45	565,15	270,99	401,60	0,00	56,37	191,56	532,30	162,43	90,61	87,04	94,15	155,24	477,87	37,40	69,61	226,30	278,28	0,00	0,00	463,37
ácido octadecanóico, ME	45,60																	0,00	0,00	28,50	0,00
ácido 10-metil octadecanóico, ME	45,68	74,92	36,76	52,24	0,00													59,84	54,51	37,63	47,78
não identificado m/z=274,228,74,87	45,69									97,31	33,95	20,82	32,26	109,75	29,21	21,67	31,74				
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	45,84									116,53	0,00	0,00	0,00								
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	46,10									180,41	0,00	0,00	0,00								
ácido octadeca-9,11-dienóico, ME	46,19									1385,53	0,00	43,67	39,69	542,55	0,00	0,00	0,00	184,32	82,67	48,12	247,43
ácido 9,10-metileno hexadecanóico, ME	46,79	65,69	51,82	71,04	17,41					0,00	19,71	12,96	20,00	69,04	28,97	10,65	30,97	41,29	41,44	34,87	60,18
ácido hexadecanodióico, DIME	47,70									0,00	0,00	34,34	75,07	245,41	58,83	0,00	96,43	0,00	0,00	0,00	105,69
ácido 2-metoxi decanóico	47,82	152,03	71,48	118,42	51,24									0,00	0,00	0,00	177,95				
ácido octadec-17-inóico, ME	49,28	594,92	255,99	316,44	38,10					192,97	64,00	84,86	134,52					368,34	195,26	150,59	394,04
ácido docosa-5,13-dienóico, ME	49,30					61,75	169,48	457,07	143,71					621,54	45,63	65,88	169,82				
ácido docosa-5,13-dienóico, ME	49,44	253,31	68,47	107,60	0,00																
ácido 5,6,8,9,11,12,14,15-tetrametileno eicosanóico, ME	49,47					0,00	25,36	71,47	23,70	258,94	12,17	13,50	17,42	187,84	0,00	0,00	0,00				
ácido 2,6,10-trimetil undec-9-enóico	49,90									1150,07	0,00	38,46	0,00								
ácido 9,10-dihidroxi octadecanóico, ME	51,15									317,44	0,00	0,00	0,00	693,45	0,00	0,00	0,00				
ácido 12,13-epoxi 11-metoxi octadec-9-enóico	51,70	179,06	57,49	85,08	0,00	0,00	30,99	109,90	43,56	0,00	0,00	17,66	26,51	158,82	0,00	10,09	43,14	0,00	0,00	0,00	268,88
ácido 20-metil heneicosanóico, ME	53,40	168,15	106,30	126,30	32,84	24,27	63,80	146,59	51,16	69,70	30,99	31,94	34,78	223,26	36,53	21,89	57,08	143,46	80,68	60,78	81,05
ácido 18-ceto nonadecanóico, ME	54,01	98,67	68,20	102,13	18,98					0,00	0,00	22,04	46,17								
ácido 2-metoxi undec-10-enóico, ME	54,47	2089,49	719,81	1104,28	59,19	277,39	323,91	2204,89	700,11	264,26	89,83	257,13	520,50	613,67	0,00	80,03	545,33				
ácido tricosanóico, ME	55,35	58,08	60,62	52,97	10,61													179,89	89,69	50,41	81,46
ácido tetracosanóico, ME	57,22	188,75	157,25	143,17	27,52	25,02	88,20	219,11	62,59	68,80	32,61	40,33	48,16	228,25	37,48	22,29	75,04	335,19	176,56	104,08	173,86
ácido 9,10-metileno octadecanóico, ME	57,80	215,62	101,87	172,47	44,48	50,42	59,11	305,85	98,98	0,00	40,16	45,41	95,48	166,67	14,69	28,18	124,63	0,00	0,00	0,00	55,46
ácido hexacosanóico, ME	60,79	102,25	100,81	105,80	13,23	0,00	44,71	119,60	29,25	0,00	0,00	23,48	26,59	73,47	12,72	6,81	31,25	267,75	183,63	121,69	109,70
ácido 18-ceto nonadecanóico, ME	61,34	1255,61	670,03	1018,57	164,01	93,95	166,38	736,71	243,80	51,28	86,07	126,04	186,25	315,35	42,30	52,71	263,28	90,01	32,78	57,32	149,52
ácido triacontanedióico, DIME	63,04	105,68	92,93	76,32	29,37																
ácido octacosanóico, ME	64,14	286,32	349,96	170,11	31,82	86,83	137,29	290,43	75,01	0,00	30,41	41,28	67,59	359,46	39,34	24,52	49,87	1822,24	953,94	577,91	457,18
ácido 9,10-metileno octadecanóico, ME	64,65	421,87	213,88	380,30	45,43	79,20	131,65	606,31	191,81	0,00	66,58	101,74	181,01	300,69	60,51	44,56	205,18	0,00	0,00	41,55	68,56
ácido triacontanóico, ME	67,25	193,18	194,10	148,05	31,40	28,46	83,02	177,74	54,14	0,00	18,69	28,73	66,05	212,73	62,28	29,73	61,72	800,34	394,81	274,83	150,51
ácido 9,10-metileno octadecanóico, ME	67,75	46,45	50,81	69,44	0,00	0,00	0,00	123,11	34,43					0,00	0,00	0,00	30,26				
ácido octacosanóico, ME	70,18	361,09	208,45	265,73	51,54	97,29	121,92	311,20	88,16	87,62	71,67	86,21	126,81	0,00	0,00	0,00	72,26	367,21	172,66	132,05	63,34

Tabela 4B. Conteúdo de esteroides (expressos em μg de β -sitosterol. g^{-1} de vermicomposto) durante a vermicompostagem dos diferentes resíduos

Nome	TR (min)	Vermicompostos																			
		E0	E30	E60	E120	BC0	BC30	BC60	BC120	TG0	TG30	TG60	TG120	BCTG0	BCTG30	BCTG60	BCTG120	TF0	TF30	TF60	TF120
ácido 8,13-dihidro abiético	48,62													339,18	0,00	0,00	0,00				
esqualeno	59,02	0,00	157,54	114,21	222,42	59,50	271,75	201,05	49,05	0,00	66,92	105,36	86,60	0,00	54,97	34,81	91,04				
ácido 15-hidroxi dehidroabiético, ME	59,77													110,67	0,00	0,00	0,00				
colest-3,5-dieno	62,17																	180,32	0,00	0,00	0,00
acetato de stigmasta-5,22-dieno	62,76																	280,35	74,66	0,00	0,00
3-metoxi colest-5-eno	63,18	67,59	34,69	44,91	0,00	0,00	0,00	133,07	0,00												
colest-4,6-dien-3-ol	63,36																	103,16	0,00	0,00	0,00
acetato de sitosterol	63,70																	286,12	49,14	138,30	0,00
7,8,22,23-tetrahidro ergosterol	64,94									121,54	0,00	0,00	0,00					888,04	0,00	50,29	0,00
pivalato de 3,5-dehidro 6-metoxi colest-22-eno	65,10	211,60	108,10	165,12	0,00	0,00	0,00	0,00	74,52	104,42	0,00	55,39	77,69	0,00	0,00	0,00	80,23				
esterol	65,13					37,83	0,00	240,80	0,00												
acetato de ergosterol	65,26	118,20	46,47	78,97	0,00																
acetato de stigmaterol	65,46	94,52	0,00	50,76	0,00					287,28	0,00	55,23	52,27	215,64	0,00	0,00	0,00	1038,26	54,94	76,48	24,42
colest-3-ol, metil éter	65,71	223,98	83,84	123,71	0,00																
colest-5-en-3-ol, metil éter	66,40									645,99	44,12	93,31	53,31	504,10	45,26	22,06	41,81	1824,40	76,50	155,33	67,95
acetato de colest-7-en-3-ol	67,37									134,67	0,00	0,00	0,00								
cicloursan-3-ona	67,87	57,66	23,84	0,00	0,00																
friedelinol	68,51	221,29	118,91	169,91	30,08	0,00	0,00	233,49	54,89	0,00	0,00	0,00	111,07								
stigmast-4-en-3-ona	69,41																	202,30	0,00	0,00	0,00