



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

Laís Gomes Fregolente

Vinhaça da Indústria Sucroalcooleira como Matéria-Prima na Carbonização
Hidrotérmica

São José do Rio Preto
2015

Laís Gomes Fregolente

Vinhaça da Indústria Sucroalcooleira como Matéria-Prima na Carbonização
Hidrotérmica

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

São José do Rio Preto

2015

Fregolente, Laís Gomes.

Vinhaça da indústria sucroalcooleira como matéria-prima na carbonização hidrotérmica / Laís Gomes Fregolente. -- São José do Rio Preto, 2015

83 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Márcia Cristina Bisinoti

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia química. 2. Cana-de-açúcar. 3. Vinhaça.
4. Carbonização. 5. Indústria açucareira - Subprodutos. I. Bisinoti, Márcia Cristina. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 66:577.1

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Laís Gomes Fregolente

Vinhaça da Indústria Sucroalcooleira como Matéria-Prima na Carbonização
Hidrotérmica

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

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti
UNESP – S. J. Rio Preto
Orientadora
Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira
UFC - Fortaleza
Co-orientador

Prof. Dr. Adley Forti Rubira
UEM - Maringá

Prof. Dr. Mário Henrique Gonzalez
UNESP – S. J. Rio Preto

São José do Rio Preto
2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Edison e Priscila, que se fizeram presentes em todos os momentos desta caminhada, me apoiando e me encorajando frente a cada dificuldade e a cada novo desafio.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu o dom da vida e que me guiou sempre pelos caminhos corretos para que hoje eu pudesse estar aqui, me dando força pela fé frente a cada obstáculo.

Aos meus pais, Edison e Priscila, pelo incentivo, força e apoio incondicional durante todos esses anos, não deixando que eu desistisse ou perdesse a coragem frente aos novos desafios que surgiram. Com certeza sem eles este trabalho não seria concluído.

Ao meu irmão, tias, tios, primas, e avós, pelas muitas palavras e mensagens de incentivo e carinho, sempre acreditando em mim. Em especial ao meu avô José Maria que enquanto pode, em vida, sempre se preocupou e me encorajou a seguir nos caminhos que eu escolhi.

As minhas amigas Bruna, Gabriela, Letícia, Patrícia e Thaís pela paciência e apoio nos momentos difíceis, pelos momentos de descontração quando eu precisava, e pelos muitos e muitos anos de amizade.

A professora Dra. Márcia Cristina Bisinoti e ao professor Dr. Odair Pastor Ferreira pela amizade, orientação, paciência e ajuda no desenvolvimento deste trabalho. E também ao professor Dr. Altair Benedito Moreira pela atenção e auxílio com o mesmo.

A todos os amigos do LECA e do LIQAV, pelas amizades e momentos de descontração ao longo destes dois anos de convivência. Em especial a Hortênsia, por ter sido além de companheira de laboratório uma grande amiga com quem dividi momentos de alegria e tristeza, além de um apartamento e uma gatinha encrenqueira (Lili).

Aos amigos Duda, Bruno, Mirelle, Mari, Vagner, Airton, Marcelo, Adônis, Olavo, Pedro, Daya, entre outros que o mestrado me trouxe, o meu muito obrigada pelos momentos de descontração e alegria.

Aos professores da pós-graduação, e todos aqueles que passaram pela minha vida, me ensinando, incentivando e dando a base necessária para que eu chegasse até aqui.

Ao pessoal Laboratório de Química Analítica e Sucroquímica pela ajuda com as análises termogravimétricas e de infravermelho, em especial ao professor Dr. Maurício Boscolo por conceder a utilização dos equipamentos.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais Funcionais Avançados, pelo auxílio e amizade, desenvolvidos no estágio realizado na Universidade Federal do Ceará. E também a Alcinéia e Alcemira pela hospedagem e momentos de descontração ao longo da minha temporada em Fortaleza.

A Central Analítica da Universidade Federal do Ceará pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

A CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

O Brasil é o maior produtor de etanol de cana-de-açúcar do mundo. Neste processo para cada litro de álcool produzido são gerados de 12 a 13 litros de vinhaça, que atualmente é empregado para fins de fertirrigação com base no macroelemento potássio. Por outro lado, a vinhaça também contém quantidades apreciáveis de sódio que é responsável pela salinização do solo. Considerando o volume gerado de vinhaça em função da expansão do cultivo da cana-de-açúcar, a busca por outras aplicações parece ser atrativa. Neste contexto, este trabalho visou o preparo e caracterização de um ecomaterial (*carbono hidrotérmico*) gerado a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça. Tal metodologia foi empregada no intervalo de temperatura de 100 a 200°C, com períodos reacionais de 12 a 48 horas e pressões autogeradas. Também foi avaliado o efeito da acidificação do meio reacional, sendo este realizado com a adição de ácido sulfúrico de 1,78 %(v/v), 5,17 %(v/v) e 8,33 %(v/v). Os sólidos gerados foram caracterizados através das seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise elementar (CHNS), difração de raio X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os efluentes gerados foram caracterizados quanto a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), pH, análise semi-quantitativa de elementos inorgânicos, condutividade e turbidez. Os resultados obtidos indicaram que devido a elevada concentração de carbono na vinhaça, esta se mostrou um bom precursor para a geração de material carbonáceo usando a reação de carbonização hidrotérmica. O processo tornou-se mais eficiente quando conduzido em altas temperaturas e com acidificação do meio reacional. Dentre as variáveis analisadas, a temperatura de reação e a acidez do meio reacional foram as mais representativas em termos de rendimento (em massa) de reação. O efluente gerado apresentou para as reações conduzidas em condições mais extremas de temperatura (200 °C) e acidez (de 8,33 % v/v H₂SO₄) e tempo (48 h), redução de aproximadamente 70 % na concentração de COD quando comparado com a vinhaça. Além disso, sólido gerado nestas condições reacionais possui elevado teor de carbono em sua composição. O pH do efluente das reações ficou entre 0,92 e 3,83, a remoção de turbidez foi de aproximadamente 100 %, e condutividade de 63,7 a 370,0 mS cm⁻¹. Os resultados obtidos nesta dissertação indicaram que a carbonização hidrotérmica pode ser uma metodologia utilizada para o tratamento e/ou reaproveitamento do carbono e água contidos na vinhaça da indústria sucroalcooleira.

Palavras-chave: Cana-de-açúcar, carbonização hidrotérmica, vinhaça.

ABSTRACT

Brazil is the biggest producer of ethanol from sugar cane in the world. In this process for each liter of alcohol produced are generated from 12 to 13 liter of vinasse, which currently is used for fertigation purposes based on the macro element potassium. However, vinasse also contains appreciable amounts of sodium that is responsible for soil salinization. Considering the volume of vinasse generated due to the expansion of the cultivation of sugar cane, the search for other applications seems to be attractive. In this context, this work aimed the preparation and characterization of a ecomaterial (hydrothermal carbon) generated from the hydrothermal carbonization of vinasse. This methodology was used in the temperature range at 100 to 200 °C with time remained of 12 to 48 hours and self-generated pressures. Also was assessed the effect of acidification of there action medium, being this carried out with the addition of sulfuric acid 1.78 %(v/v), 5.17 %(v/v) and 8.33 %(v/v). The generated material was characterized through the techniques: thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (CHNS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effluent generated was characterized as the concentration of dissolved organic carbon (DOC), pH, conductivity and turbidity. The results indicated that due to the high carbon concentration in the vinasse, this proved to be a good precursor for the hydrothermal carbonization reaction. The process became more efficient when driven at high temperatures and acidification of the reaction medium. Among the variables examined the reaction temperature and the acidity of the reaction medium, were the most representative in terms of reaction yield. For reactions conducted under more extreme conditions of temperature (200 °C), acidity (8.33 % v/v) and residence time (48 hours) the generated effluent presented a reduction of approximately 70 % of the DOC concentration as compared to vinasse. Thus, the solid material obtained showed high carbon content in their composition. The pH of the effluent generated by the reaction was between 0.92 and 3.83, the turbidity removal was approximately 100 % and conductivity of 63.7 to 370.0 mS cm⁻¹. The results obtained in this work indicate that the hydrothermal carbonization can be used in a method for the treatment and/or reuse the carbon and water contained in the vinasse from sugar cane.

Keywords: Sugar cane, hydrothermal carbonization, vinasse.

1 Introdução

Tem sido observada uma intensa discussão tanto na academia quanto no setor produtivo a respeito do aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais. O Brasil é um grande produtor de biomassa dada sua grande extensão em terras agricultáveis e vocação para o agronegócio como, por exemplo, na produção de alimentos (soja, milho, arroz, feijão, frutas, etc.), de celulose (a partir de florestas renováveis), de etanol (a partir da cana-de-açúcar) entre outros. Conseqüentemente, produz grandes quantidades de resíduos agrícolas.

O Brasil se destaca como o maior produtor de etanol do mundo a partir da cana-de-açúcar, segundo o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2013). A matéria-prima utilizada na produção de etanol, a cana-de-açúcar, encontrou no país características de clima e de solo propícias para o seu desenvolvimento. A área de cultivo da cana no país é bastante ampla, abrangendo estados das regiões norte, nordeste, centro-oeste, sul e sudeste.

Durante o processo de produção do açúcar e do etanol são gerados resíduos como o bagaço da cana, a torta de filtro e a vinhaça. A vinhaça, resíduo líquido obtido a partir da destilação do vinho proveniente do processo de fermentação para obtenção do álcool (CETESB, 2013), é o principal resíduo das indústrias no processo de produção de etanol, sendo que para cada litro de álcool produzido são gerados de 12 a 13 litros de vinhaça (MEDINA; BRINHOLI, 1998). Com o aumento da produção a geração de resíduos, durante o processo de obtenção do álcool, também aumenta, tornando interessante a busca de novas opções de emprego do referido material.

A indústria já faz o reaproveitamento desses resíduos em sua cadeia produtiva. A queima do bagaço da cana vem sendo utilizada na geração de energia para a indústria, e a vinhaça é usada para fins de fertirrigação (PARNAUDEAU et al., 2008; SHEEHAN, GREENFIELD, 1980). No Estado de São Paulo, a fertirrigação é controlada pela Norma Técnica da CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) de número P4.231 (CETESB, 2013). Vale destacar que o tipo de solo em cada região é diferente, tendo a necessidade de controle quanto às quantidades de vinhaça lançada, de forma que não sejam maiores do que as quantidades de íons que o solo é capaz de reter, o que acarretaria em salinização do solo ou ainda contaminação dos aquíferos (SILVA et al., 2007).

Neste contexto, alguns autores têm buscado avaliar o emprego da vinhaça para outros fins ou em outras culturas. Por exemplo, Dalri e colaboradores (2014) estudaram a aplicação de vinhaça concentrada no cultivo da alface, tendo observado aumento significativo nas principais características morfológicas da planta. Nesta mesma linha, Da Silva e colaboradores (2014) estudaram o efeito da fertirrigação de vinhaça no cultivo de cana-de-açúcar, observando um aumento na produtividade de colmos de cana-de-açúcar em solos arenosos, tendo sido observado acréscimo significativos na quantidade de potássio no solo, contudo não faz menção ao sódio.

Apesar dos resultados positivos alcançados com a fertirrigação da vinhaça, são bem conhecidos os impactos associados ao uso indiscriminado da mesma. Nesse contexto estudos que mostrem outras aplicações, ou ainda à utilização da vinhaça como fonte de suprimento para novos materiais parece ser atrativo. Alguns processos ou produtos têm sido obtidos a partir da vinhaça, como, por exemplo, a produção de um adubo orgânico e reuso da água empregando um reator anaeróbio com geração e coleta de biogás (SULAMITA FROHLICH, 2011). Já em outro processo, por meio de descargas elétricas a matéria orgânica presente é degradada (AGRIF, 2004). Em outros casos ela é utilizada como meio de cultivos de algas ou cianobactérias (OURO FINO PARTICIPAÇÕES E EMPREENDIMENTOS, 2007; 2011).

A preparação dos materiais de carbono tem sido realizada por vários métodos de síntese como, por exemplo, descarga por arco, ablação por laser, deposição química de vapor, pirólise, combustão entre outras (FERREIRA, 2003). Mais recentemente, uma técnica de preparação denominada de carbonização hidrotérmica (CHT) também tem sido aplicada na preparação de materiais carbonáceos amorfos, cristalinos e porosos apresentando diferentes formas, tamanhos e composição química, partindo de distintas espécies químicas precursoras, tais como: açúcares, polissacarídeos e resíduos de biomassa (HU et al., 2010; TITIRICI et al., 2012). Tal técnica faz uso das condições hidrotérmicas (meio aquoso acima de 100 °C em ambiente fechado) para a síntese dos materiais a base de carbono (*hidrocarbonos*). Neste trabalho, *hidrocarbono* ou *carbono hidrotérmico* é entendido como material carbonáceo obtido a partir da carbonização hidrotérmica. Em condições hidrotérmicas os precursores aumentam ou alteram a solubilidade, fundem partes cristalinas, aceleram a interação física e química entre os reagentes e o solvente e, finalmente, conduz à precipitação/formação das estruturas carbonáceas (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

Contudo, o processo CHT não é novo. Bergius descreveu em 1913 a produção de carvão a partir da transformação da celulose (HU et al., 2010). Entretanto, apenas no início do ano 2000 é que este processo renasceu com a preparação de partículas uniformes de materiais carbonáceos a partir do tratamento hidrotérmico de sacarose ou glicose (SUN; LI, 2004; WANG et al., 2001). O processo CHT é espontâneo e exotérmico, sendo que a maioria dos átomos de carbono dos precursores farão parte de produto final, com uma “eficiência em carbono” próxima de 1. Desta forma, o processo CHT é uma metodologia de baixo custo e ambientalmente adequada para a produção de materiais funcionais a base de carbono a partir de biomassa e/ou biomoléculas advindas da biomassa, podendo ser facilmente escalonada para uma produção industrial. As reações envolvidas no processo CHT, provavelmente, são desidratação, descarboxilação e/ou polimerizações (FUNKE; ZIEGLER, 2010; ZHANG et al., 2012).

Desta forma, se atentarmos à norma P4.231 da CETESB que orienta sobre a quantidade segura de vinhaça a ser aplicada em cada tipo de solo levando em consideração a quantidade de potássio presente na mesma, grande parte da vinhaça produzida necessita de outros fins que não a fertirrigação. Com isto, este trabalho estudou uma alternativa para o emprego deste resíduo, seguindo uma linha diferente da qual a vinhaça vem sendo empregada, avaliando a utilização da mesma nas reações de carbonização hidrotérmica a fim de se obter um material sólido rico em carbono que pudesse ser empregado no solo para fins de fertilização, fonte de carbono e retenção de água para diversas culturas agrícolas e ainda a recuperação da água.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Panorama da produção de açúcar e etanol no Brasil

A produção de etanol por meio do cultivo da cana-de-açúcar teve seu impulso no Brasil com o decreto nº 76.593 de 14 de novembro de 1975, do Programa Nacional do Álcool conhecido como Proálcool, no qual o governo incentivava o uso de automóveis movidos a álcool (KOHLHEPP, 2010; SIAMIG, 2013).

Esse interesse na quantidade de veículos movidos a etanol estava ligado à crise do petróleo, uma vez que o aumento da frota desses veículos estimularia o aumento da produção de etanol, e então haveria uma expansão da área cultivável e diminuição na quantidade do petróleo que seria importado (SOUSA et al., 2012; TÁVORA, 2011).

Desde então usinas e destilarias passaram a se instalar no país, concentrando-se principalmente na região centro-sul, a qual é a região de maior produção de etanol no Brasil. Um levantamento da CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) referente à safra de 2013/2014 mostrou que a área cultivada de cana foi de 8.811 mil hectares.

O levantamento da CONAB mostrou que em relação à safra passada, houve aumento de 326 mil hectares destinados a produção de cana, sendo os estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Goiás e Minas os responsáveis por este aumento (CONAB, 2014). Isto mostra que o país tem capacidade para expandir sua área de cultivo de cana-de-açúcar, sendo que para a safra de 2013/2014 houve aumento de 12,07 % na região centro-sul se comparado a safra anterior. A expansão do cultivo da cana-de-açúcar representou acréscimo de 19,72 % da quantidade de etanol produzido (UNICA, 2014a). Assim, o Brasil se apresenta hoje como o maior produtor de cana, etanol (a partir de cana) e açúcar, segundo o Ministério da Agricultura.

Porém, na produção de açúcar e álcool são gerados resíduos tais como a vinhaça e o bagaço de cana. Atentando para o fato de que essa produção vem crescendo ao longo dos anos, os resíduos gerados também vêm aumentando. Para um total de 653.444 mil toneladas de cana moída, total este referente à safra 2013/2014 segunda a UNICA (UNICA, 2014b), foram produzidos cerca de 27.537 milhões de litros de etanol. Se para cada litro de álcool são gerados em média de 12 a 13 litros de vinhaça (MEDINA; BRINHOLI, 1998), temos que na safra

2013/2014 foram gerados 330.444 milhões de litros de vinhaça (330,444 milhões de metros cúbicos) aproximadamente.

2.2 Vinhaça, características e aplicações

Como já mencionado, a vinhaça é um subproduto da indústria sucroalcooleira, gerada em maior quantidade durante o processo do álcool. A vinhaça, segundo Brito e colaboradores (2007), é composta basicamente por matéria orgânica (DQO 26.771 mg L⁻¹), potássio (1.123 mg L⁻¹), cálcio (352 mg L⁻¹) e magnésio (16 mg L⁻¹). Em estudos realizados anteriormente, Lyra e colaboradores (2003) afirmaram que a vinhaça é rica em matéria orgânica, onde os valores de DQO variaram de 21.450 à 21.500 mg L⁻¹; potássio com 3.000 à 3.100 mg L⁻¹; cálcio com 640 a 560 mg L⁻¹; magnésio com 280 a 340 mg L⁻¹ e ainda cita a presença de nitrogênio cuja concentração variou de 410 a 440 mg L⁻¹.

Em estudos mais recentes realizados por Da Silva (2014) a caracterização da vinhaça utilizada para fertirrigação no cultivo de cana apresentou uma concentração de manganês de 3.000 a 7.000 mg L⁻¹, de 5.000 a 8.000 mg L⁻¹ para ferro e de 2.000 a 7.000 mg L⁻¹ de zinco. Já para vinhaça obtida de uma indústria no Estado de São Paulo, Ferrareze (2011) demonstrou que a composição da vinhaça é alterada em função da sazonalidade, sendo que as concentrações de macroelementos variou de 2.012 a 4.639 mg L⁻¹ para o potássio, de 1.076 a 3.303 mg L⁻¹ para o cálcio e de 619 a 1.690 mg L⁻¹ para o magnésio, e que os valores de DQO variaram de 1.117 mg L⁻¹ a 30.466 mg L⁻¹.

Devido a elevada concentração de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), que varia de 10.000 a 12.000 mg L⁻¹ e a temperatura com que ela é gerada, a vinhaça é cerca de cem vezes mais poluente do que o esgoto doméstico caso o lançamento seja realizado em um corpo aquático receptor (SILVA et al., 2007). O estudo de Marinho e colaboradores (2014) avaliou a toxicidade da vinhaça examinando o fígado de peixes quando expostos a diferentes concentrações de vinhaça. Estes autores concluíram que a vinhaça tem potencial tóxico dependendo das quantidades presentes nos corpos hídricos, alertando também que quando usada no processo de fertirrigação há a possibilidade desta atingir o ambiente aquático, trazendo riscos para a fauna ali presente, e que encontrar outras formas de usá-la, que não a fertirrigação, se faz necessário.

Mesmo assim, ainda hoje, um dos destinos mais utilizados para a vinhaça é a fertirrigação, que é uma técnica de aplicação de fertilizantes com a água de irrigação, sendo um processo bastante econômico e eficiente. Realizado através de um sistema de irrigação, a fertirrigação possibilita que seja aplicado o fertilizante no solo de maneira mais uniforme, em menor quantidade e com maior frequência (EMBRAPA, 2013).

Desta forma, devido às características da composição da vinhaça, ela vem sendo lançada ao solo, uma vez que ela é capaz de irrigá-lo e ao mesmo tempo agir como fertilizante. Essa prática apresentou resultados positivos quanto ao rendimento agrícola (BRITO et al., 2005), trazendo assim benefícios para a indústria, sendo uma abordagem mais econômica, uma vez que dispensa gastos adicionais com fertilizantes, e por ser um modo de disposição de resíduos (LAIME et al., 2011; MADEJON, 2001). Esta forma de disposição da vinhaça vem promovendo aumento de matéria orgânica no solo, assim como aumento nos teores de cálcio, magnésio e potássio nas regiões canavieiras (BEBÉ et al., 2009).

Como supramencionado, a aplicação de vinhaça no solo tem suas vantagens, mas quando quantidades elevadas são aplicadas pode trazer problemas como poluição do lençol freático e salinização do solo (CENTURIÓN, 1989, apud LYRA, 2003). Neste sentido, estudos realizados por Brito e colaboradores (2007) em solos de diferentes tipos após a aplicação de vinhaça, mostraram uma elevação na concentração de Na nos lixiviados, devido à competição com o K presente em altas quantidades na vinhaça, onde quanto maior a dose aplicada maior era o teor de sódio lixiviado. Esses íons lixiviados podem vir a poluir as águas do lençol freático, por isso a necessidade também de um controle na quantidade de vinhaça aplicada no solo.

Em locais onde há a aplicação de vinhaça e cujo solo sofre pouco processo de lixiviação, pode ocorrer maior concentração dos íons no solo. Isso conseqüentemente provoca aumento na salinização (BUENO et al., 2009). Desta forma, a aplicação contínua de vinhaça, ou de quantidades elevadas, sem um estudo quanto ao tipo de solo, pode ser prejudicial.

Devido a esses problemas, a CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) criou a norma P4.231 para orientar e regularizar a aplicação da vinhaça, que é feita em função da concentração de potássio presente, levando em consideração o teor de K_2O , expresso em kg/m^3 , e a capacidade de troca catiônica do solo. Este controle deve ser feito semanalmente para indicar a quantidade de vinhaça a ser aplicada. A CETESB também orienta quanto às áreas plausíveis de aplicação, aonde estas não devem ser áreas de preservação permanente, estar

afastada de no mínimo um quilômetro de núcleos populacionais, entre outras observações citadas. Tomadas estas, entre outras, medidas para a aplicação da vinhaça ao solo, também deve ser feito um monitoramento das condições do solo onde ela é aplicada e armazenada, quanto ao pH; concentrações de ferro, potássio, cálcio, sulfato, nitrato, nitrito entre outros parâmetros (CETESB, 2013).

2.3 Carbonização hidrotérmica

Carbonização hidrotérmica é um método capaz de transformar biomassa em materiais a base de carbono (LIBRA et al., 2011; TUSI, 2010), sendo que o processo de carbonização é realizado em meio aquoso, o qual é submetido a elevadas pressões (autogerada) e temperaturas (YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008).

Biomassa poderia gerar materiais carbonáceos a partir de reações de “desidratação”. A realização de tal reação através de tratamento hidrotérmico em reator fechado forneceria um melhor domínio das propriedades físico-químicas dos materiais (tamanho de partícula, composição, natureza da superfície, morfologia, textura, entre outras) através do controle de parâmetros de síntese, tais como: pH, que pode representar a solubilidade da fonte precursora, temperatura e, conseqüentemente, a pressão autogerada e o tempo da reação.

Ainda, o *carbono hidrotérmico (hidrocarbono)* apresenta elevada área superficial e porosidade. Assim, se controlada a natureza química destes poros, por exemplo, deixando-os hidrofílicos, este material poderia ser utilizado como reservatório de água em cultivos agrícolas irrigados, para posterior liberação ao solo. Além disso, os elementos químicos constituintes da biomassa poderiam fazer parte do *hidrocarbono*, sendo recuperado pelas plantas como (micro/macro)nutrientes, ou então, os nutrientes necessários poderiam ser adicionados no reator para a realização da carbonização hidrotérmica e o material resultante acondicionado no solo. Desta forma, a escolha da fonte de biomassa poderá ter um papel fundamental nas propriedades do *hidrocarbono*, uma vez que as propriedades físico-químicas dos materiais estão relacionadas à matéria-prima de partida (composição e estrutura).

A principal vantagem de converter biomassa vegetal em *hidrocarbono* via carbonização hidrotérmica é que este processo pode ser realizado com a biomassa úmida, enquanto que o carvão obtido por pirólise para estes fins (simulando *Terra Preta de Índio*) necessita de uma

etapa de secagem com grande consumo de energia (TEIXEIRA et al., 2009; TITIRICI et al., 2012). Dentro deste contexto, Steinbeiss e colaboradores (2009) estudaram o comportamento de *hidrocarbono* como fonte de carbono em solos aráveis e de floresta. Rilling e colaboradores (2010) testaram o efeito do *carbono hidrotérmico* obtido a partir de raízes de beterrabas no crescimento de plantas e no auxílio para o desenvolvimento de microrganismos no solo.

Desta forma, como a vinhaça é aplicada diretamente ao solo devido a presença de potássio e matéria orgânica na sua composição, entre outros, acredita-se que o *hidrocarbono* gerado a partir dela também possa ser utilizado para os mesmos fins. Tendo-se um material no estado sólido, *carbono hidrotérmico*, a área de aplicação desse material seria maior, eliminando-se desta forma problemas ligados ao fato de a vinhaça ser um material líquido, o que limita a área de aplicação.

2.4 Ecomateriais

A utilização dos recursos naturais vem aumentando com o aumento da população mundial, e com isso as necessidades de alimentos e combustíveis, por exemplo, crescem também. Sabendo-se que os recursos naturais do planeta têm uma capacidade de disponibilidade finita (FERREIRA; ALVES, 2007), se faz necessário achar uma forma de equilíbrio entre as necessidades dos seres humanos e o que o planeta tem para oferecer como recursos naturais. Assim, encontrar outras tecnologias que possam suprir as necessidades com igual eficiência, de forma com que as necessidades das gerações futuras sejam garantidas sem que o ambiente sofra com tantas mudanças, se faz imprescindível.

Dentro deste contexto de crescimento sustentável levando em conta a preservação e proteção do meio ambiente, fazendo melhor uso dos recursos naturais, encontra-se o conceito de ecomateriais (UMEZAWA; NAGAI, 2004). Os ecomateriais são desenvolvidos levando-se em consideração o impacto ambiental durante todo o seu ciclo de vida (UMEZAWA; SHINOHARA; HALADA, 2013), não sendo assim prejudiciais ao meio ambiente ao mesmo tempo em que mantem a performance e trazem benefícios em termos de conforto e qualidade de vida (FERREIRA; ALVES, 2007).

Os ecomateriais foram divididos em quatro categorias principais segundo Nowosielski e colaboradores (2007), sendo materiais de fontes não lineares, para proteção ambiental e

ecologia, para sociedade e saúde humana e materiais para energia, dentro das quais existem ainda outras subcategorias.

Neste sentido se torna relevante encontrar uma alternativa para o uso da vinhaça, a qual grande parcela é destinada a fertirrigação, porém há um percentual importante do volume deste resíduo que não tem destino certo. Se ela for utilizada em processos geradores de outros materiais, o risco de trazer malefícios ao meio ambiente por disposição inadequada pode ser minimizado ou descartado. Isto também traria benefícios, a partir do momento em que ela se torna matéria prima para a produção de novos materiais, os quais estão em conformidade com o desenvolvimento sustentável a partir do momento em que é feita a reutilização de parte do que era descarte industrial, não comprometendo o meio ambiente quanto a sua disposição inadequada e ainda fazendo o reuso dos íons inorgânicos e carbono dissolvidos/suspensos além de uma possível recuperação/tratamento e/ou reutilização da água

3 Objetivo

Avaliar a utilização da vinhaça, resíduo da indústria sucroalcooleira, na produção de *hidrocarbono* (carbono hidrotérmico) a partir da metodologia de carbonização hidrotérmica, e avaliar a natureza do efluente gerado visando seu reuso.

3.1 Objetivos específicos

- Avaliar o emprego da vinhaça para a produção de um ecomaterial (*carbono hidrotérmico*) por meio da carbonização hidrotérmica;
- Otimização das condições para a realização da carbonização hidrotérmica utilizando a vinhaça como matéria-prima;
- Investigar as características do *hidrocarbono* quanto a sua composição, estrutura e morfologia em função dos parâmetros de síntese analisados como temperatura, tempo de reação e acidez do meio reacional;
- Caracterizar o efluente gerado quanto ao pH, turbidez, condutividade, concentração de carbono orgânico total, concentração de ferro, potássio, cálcio e sódio.

4 Parte Experimental

4.1 Caracterização das amostras de vinhaça

Foram coletadas três de vinhaça provenientes de três usinas de açúcar e álcool diferentes, situadas no estado de São Paulo. As amostras foram denominadas de vinhaça 1, vinhaça 2 e vinhaça 3. Cada uma foi caracterizada de acordo com o pH e quantidade de carbono orgânico dissolvido (COD).

4.2 Preparações dos *hidrocarbonos* por carbonização hidrotérmica

Para a carbonização da vinhaça foi fixado um volume da mesma para ser utilizado em cada reação. Esse volume foi colocado em um pote de teflon, o qual era inserido na autoclave. A autoclave (Figura 1) foi levada a mufla permanecendo de 4 a 48 horas, e a temperatura variou no intervalo de 100 a 200 °C. Em alguns experimentos foi feita a acidificação do meio reacional (vinhaça), adicionando, para tal, volumes de ácido de 1,78 % (v/v) a 8,33 % (v/v). O ácido utilizado foi ácido sulfúrico comercial 98,0 % da marca Synth.



Figura 1. Foto da autoclave utilizada para as reações de carbonização hidrotérmica.

Fonte: Autoria própria.

4.3 Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento experimental com três fatores (tempo, temperatura e acidez) em dois níveis, com quatro pontos centrais. Por tempo entende-se tempo de permanência do reator em aquecimento, e por acidez entende-se volume de ácido adicionado.

O planejamento foi realizado segundo o programa Minitab 17, gerando um total de 12 experimentos realizados de forma aleatória. As condições foram apresentadas de modo codificado, onde para os extremos inferiores foram representados por “-1”, para os extremos superiores “1”, e para os valores intermediários “0”. Essa mesma codificação irá aparecer nos gráficos gerados.

Para o tempo mínimo de reação foi estabelecido 12 horas, e máximo de 48 horas. Para temperatura, a mínima foi de 100 °C e a máxima de 200 °C. E por último, o volume mínimo de ácido adicionado foi de 1,78 % (v/v), e o máximo de 8,33 % (v/v). Desta forma, o ponto central é a média envolvendo cada um dos fatores, ficando assim determinado: temperatura de 150 °C, tempo de reação de 30 horas e volume de ácido de 5,17 % (v/v).

O ácido utilizado foi ácido sulfúrico comercial 98,0 %, da marca Synth.

4.4 Separação dos sólidos

Após o tempo de permanência na mufla, os reatores foram abertos e a solução filtrada a vácuo utilizando uma membrana de acetato/celulose 0,45 µm (Sartorius Biolab Products). O líquido, denominado de “água mãe”, foi recolhido e o sólido, retido na membrana foi lavado constantemente com água deionizada até pH na faixa de 3,5 à 4,0. Posteriormente este sólido foi seco em estufa a 70 °C por 24 horas.

4.5 Caracterização físico-química do efluente líquido gerado na carbonização hidrotérmica

4.5.1 pH

O pH foi medido com o uso do medidor de pH de bancada da marca Marconi modelo MA PA200, previamente aferido com solução tampão pH 7,0 e 4,0.

4.5.2 Carbono orgânico dissolvido

A quantificação de carbono orgânico total foi realizada utilizando o analisador de carbono orgânico total modelo TOC-VCSN da marca Shimadzu.

4.5.3 Turbidez

A turbidez foi determinada por meio do turbidímetro multiparâmetro modelo HI 93703 da marca Hanna Instruments, previamente aferido com padrões de zero, 10 e 500 FTU.

4.5.4 Condutividade

A determinação da condutividade foi realizada utilizando-se o condutivímetro de bancada da marca Marconi modelo MA CA150, previamente aferido com solução padrão de 146,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

4.5.5 Decomposição ácida das amostras de água-mãe para determinação de metais

As amostras tanto de água-mãe denominadas Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13, e também a água-mãe obtida no processo de recarbonização, foram decompostas seguindo o método 3050B (EPA, 1996) utilizando ácido nítrico 65 % P.A. da marca Dinâmica e peróxido de hidrogênio 20-30 % P.A. da marca Sigma-Aldrich.

4.6 Caracterização dos sólidos gerados na carbonização hidrotérmica

4.6.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Nas análises de infravermelho, foi utilizado um equipamento da PerkinElmer, o FT-IR Spectrometer modelo Spectrum TWO. A amostra sólida foi colocada diretamente sobre o cristal. Os espectros foram obtidos na faixa espectral 4000-400 cm^{-1} , com resolução espectral de 1 cm^{-1} .

4.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para as análises termogravimétricas foi utilizado o equipamento Thermogravimetric Analyzer, da PerkinElmer, modelo TGA 4000. Para tal foram empregados 8,5 mg de amostras, colocadas no porta amostra de cerâmica o qual foi posicionado no equipamento para iniciar as análises. O intervalo de temperatura programado foi de 50 a 900 $^{\circ}\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio de 20 mL min^{-1} .

4.6.3 Análise de difração de raio X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) dos sólidos (pós) foram obtidos a temperatura ambiente usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) gerada a 40 kV de tensão e 40 mA de corrente em um difratômetro D8 Advance da Bruker, com a geometria Bragg–Brentano. O feixe de raios X colimado foi subsequentemente restringido por uma fenda de 6 mm, antes de atingir a amostra, e uma fenda de 0,1 mm foi utilizada antes do sistema de detecção. O intervalo angular das medidas (em 2θ) foi de 5 a 65 $^{\circ}$, utilizando-se passos de 0,02 $^{\circ}$ e tempo de acumulação de 1 s por passo. O equipamento foi calibrado com uma amostra padrão de Al_2O_3 . A identificação das fases foi realizada com o auxílio do software X'pertHighscore Plus[®] da Panalytical[®] que se baseia num sistema de comparação dos picos mais intensos de cada fase do banco de dados com o difratograma da amostra. Utilizou-se o banco de dados PDF2 2003[®] da Panalytical[®] e a base dados ICSD - Inorganic Crystal Structure Database de 2014.

4.6.4 Análise elementar CHNS

As determinações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram realizadas pelo Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, com o auxílio de um analisador elementar da Fisons, modelo EA 1108 CHNS.

4.6.5 Determinação do teor de cinzas

As determinações das cinzas nos *hidrocarbonos* foram feitas seguindo o método 2540G do Standard Methods (Eaton et al, 2005).

4.6.6 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em dois microscópios da FEI Company: INSPECT 50 e FEG Quanta 450. As amostras foram estudadas utilizando-se diferentes maneiras de preparação para a obtenção das imagens: (i) os pós como sintetizados foram depositados em fita adesiva de carbono sobre porta amostras de alumínio; (ii) os pós foram suspensos em água deionizada por meio de ultrassom e as suspensões depositadas diretamente na superfície, previamente limpa, do porta amostra de alumínio. Neste caso as amostras foram secas a temperatura ambiente antes das análises; iii) Para as amostras que apresentaram acúmulo de cargas ao interagir com o feixe primário de elétrons, realizou-se um recobrimento com ouro, de aproximadamente 10 nm de espessura, antes das medidas através da técnica de *sputtering* utilizando um equipamento da Quorum, modelo Q150TES. As imagens foram obtidas utilizando o detector de elétrons secundário (SE) e tensão do feixe entre 5 e 20 kV.

A composição das amostras também foi estimada por espectroscopia de energia dispersiva por raios X e a avaliação da distribuição espacial elementar foi realizada por mapas de composição utilizando um detector de raios X da Oxford acoplada ao microscópio eletrônico de varredura FEG Quanta 450 sob voltagem de 15 kV. As amostras foram preparadas gotejando a suspensão do sólido diretamente sobre o porta-amostra de alumínio.

4.6.7 Decomposição ácida das amostras de *hidrocarbono* para determinação de metais

As amostras de *hidrocarbono* denominadas Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13, foram decompostas seguindo o método 3050B (EPA, 1996) utilizando ácido nítrico 65 % P.A. da marca Dinâmica e peróxido de hidrogênio 20-30 % P.A. da marca Sigma-Aldrich. A amostra de *hidrocarbono* obtida com a recarbonização não foi submetida a decomposição porque a quantidade de amostra obtida foi insuficiente.

4.7 Recarbonização da água mãe

Para a recarbonização, o volume de vinhaça utilizado nas carbonizações do planejamento experimental, foi substituído por água-mãe, a qual foi obtida com carbonização nas mesmas condições do experimento ordem 13. A este volume foi adicionado 8,33 % (v/v) de ácido sulfúrico. Esta reação permaneceu na mufla por 48 horas a uma temperatura de 200 °C. Para a separação de sólidos foi empregado o mesmo procedimento utilizado no planejamento experimental (seção 4.4), assim como as demais análises (seções 4.5 e 4.6).

4.8 Condições instrumentais para determinação de metais por ICP-MS

As determinações de metais foram feitas utilizando um ICP-MS da PerkinElmer modelo NexION 300X. As condições do instrumento foram: potência de radiofrequência de 1600W, vazão de gás no plasma de 18,00 L min⁻¹, vazão de gás auxiliar de 1,20 L min⁻¹, vazão de gás do nebulizador de 1,01 L min⁻¹, voltagem aplicada ao quadrupolo analisador de massas (QRO modo padrão) de 0 V, voltagem aplicada ao quadrupolo da cela de reação (CRO modo padrão) de -15,00 V. Para a aquisição dos dados o ICP-MS foi utilizado operando no modo padrão, utilizando o método TotalQuant, no modo “Peak Hopping”, com 5 varreduras por leitura, duas leituras, duas replicatas, intervalo entre amostras de 30 s, RPq (relacionado a voltagem aplicada as hastes do quadrupolo) 0,25, RPa 0,00 e vazão de gás na Cela de Colisão (CellGas A) de 0,00 mL min⁻¹.

Essas determinações foram feitas utilizando um método semi-quantitativo, uma vez que as amostras analisadas tinham características desconhecidas, sendo assim possível um conhecimento aproximado da sua composição química.

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das amostras de vinhaça

As amostras de vinhaça avaliadas como possíveis precursoras da reação de carbonização hidrotérmica foram analisadas primeiramente, segundo o seu pH e concentração de carbono orgânico dissolvido. Os resultados encontrados estão demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização de pH e carbono orgânico dissolvido (COD), das amostras de vinhaça analisadas.

Amostra	pH	COD
Vinhaça 1	4,24	8,2 g L ⁻¹
Vinhaça 2	4,08	7,6 g L ⁻¹
Vinhaça 3	4,51	75,2 g L ⁻¹

Os valores de pH obtidos nas três amostras empregadas neste trabalho apresentaram valores comparáveis as vinhaças caracterizadas por outros autores. Brito e colaboradores (2005) encontraram pH de 4,4 para amostra de vinhaça fornecida pela usina de Petribu, Lagoa de Itaenga-PE. Ferrarese (2011) analisou amostras de vinhaça da região noroeste do estado de São Paulo durante o período de novembro de 2009 a setembro de 2010, e encontrou uma variação de 4,2 a 4,9. Barros e colaboradores (2010) encontraram para amostra de vinhaça pH igual a 4,56.

Levando-se em consideração os critérios necessários para a reação de carbonização hidrotérmica, um dos fatores a serem avaliados na amostra de vinhaça é a quantidade de matéria orgânica presente na mesma, onde biomassa é a matéria prima para tal (LIBRA et al., 2011; TUSI, 2010). Desta forma, como a amostra vinhaça 3, apresentou maior concentração de COD, esta seria a mais indicada para a reação a priori.

Cada amostra de vinhaça foi submetida à reação de carbonização hidrotérmica, a fim de verificar como seria o comportamento de cada uma frente à reação, e também o rendimento apresentado. Para avaliar qual das três vinhaças apresentaria o melhor resultado foi observada

a variação entre os níveis de COD na vinhaça precursora e na água-mãe, resultante do processo de carbonização, assim como os valores de massa (*carbano hidrotérmico*) obtidos. Esses dados estão disponíveis na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação entre os valores de COD encontrados na água-mãe das reações hidrotérmicas com as vinhaças precursoras, e a massas de *hidrocarbonos* obtidas.

Amostra	COD inicial	COD final	Redução COD (%)	Massa Carbono
Vinhaça 1	8,2 g L ⁻¹	6,9 g L ⁻¹	16,2 **	0,0651 g
Vinhaça 2	7,6 g L ⁻¹	5,6 g L ⁻¹	26,5 *	0,0956 g
Vinhaça 3	75,2 g L ⁻¹	53,3 g L ⁻¹	29,2 *	1,8467 g
Vinhaça 3	75,2 g L ⁻¹	45,0 g L ⁻¹	40,2 **	2,0396 g

(*) Reação de carbonização hidrotérmica por 4 horas, à 200 °C, sem adição de ácido. (**) Reação de carbonização hidrotérmica por 48 horas, à 200 °C, sem a dição de ácido. COD – Carbono Orgânico Dissolvido.

A amostra vinhaça 3 se apresentou mais adequada para a reação de carbonização, pois o uso desta amostra como matéria-prima levou a maior massa de *hidrocarbano* (maior rendimento) e maior redução da concentração de COD. Desta forma, com base nestes parâmetros, escolheu-se a vinhaça 3 para a sequência dos estudos.

5.2 Testes preliminares

A fim de avaliar a possibilidade de maior rendimento nas reações, neste trabalho foi analisada a acidificação do meio reacional. Para tanto, as amostras foram acidificadas com quantidades de 1,78 % (v/v), 3,50 % (v/v) e 8,33 % (v/v) de ácido sulfúrico, permanecendo na mufla em temperaturas de 150 e 200 °C, por um período de 48 horas (Figura 2). Com estas condições de reação, foi observado que quanto mais ácido foi adicionado ao meio reacional, maiores eram os valores da massa de sólido obtido. Além disso, observou-se drástica redução nas concentrações de COD do efluente gerado em função do aumento da porcentagem de ácido no meio reacional. Adicionalmente, a temperatura também mostrou ter forte influência nos parâmetros massa de sólido e redução de COD, conforme demonstrado da Figura 2.

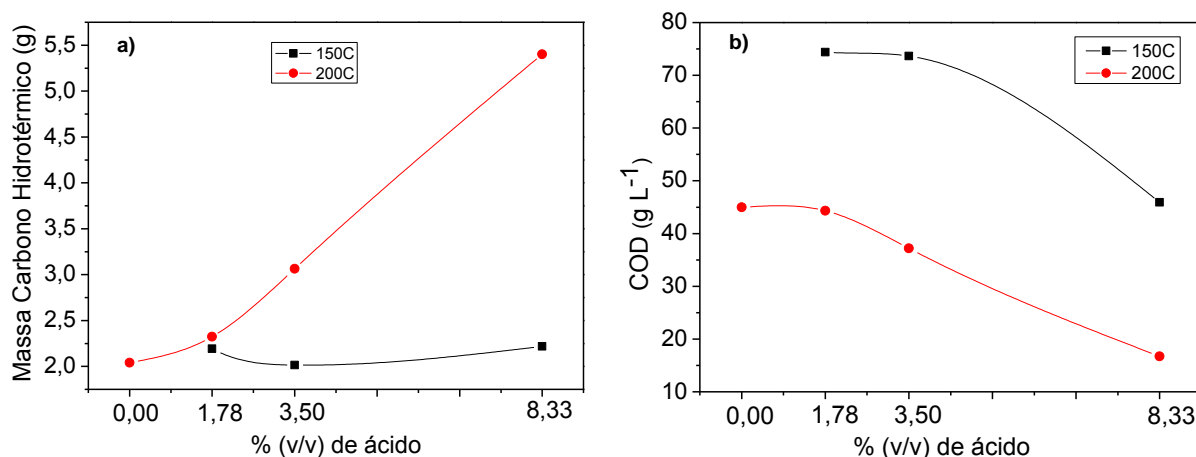


Figura 2. a) Gráfico referente a massa de *carbono hidrotérmico* obtido versus volume de ácido adicionado ao meio reacional; b) Gráfico da concentração de carbono orgânico dissolvido presente no efluente gerado versus volume de ácido adicionado ao meio reacional.

Uma vez comprovado que os melhores rendimentos foram encontrados em maiores temperaturas e com o pH do meio reacional mais ácido, realizou-se a caracterização físico-química do *carbono hidrotérmico* sintetizado. As amostras de carbono foram submetidas à análise espectroscópica na região do infravermelho e à análise de termogravimetria. Os resultados obtidos estão reunidos na Figura 3 e 4, respectivamente.

Observa-se, na Figura 3, uma semelhança espectral entre produtos formados, sugerindo que estes apresentaram características em comum. Porém, o perfil espectral difere-se drasticamente daquele apresentado pela vinhaça (espectro obtido com o resíduo sólido de secagem da vinhaça a 60 °C até massa constante). Observa-se forte redução na intensidade da banda larga presente entre 3700-3000 cm⁻¹, correspondente às vibrações de O-H, para os produtos da carbonização hidrotérmica. Além disso, o aumento do volume de ácido e da temperatura nas reações tendem a reduzir relativamente a intensidade de tal banda nos espectros dos sólidos, culminando com a eliminação, praticamente, completa no espectro da amostra produzida a 200 °C e 8,33 % (v/v) de ácido. Tais observações sugerem a desidratação da biomassa presente na vinhaça durante o processo hidrotérmico (SEVILLA; FUERTES, 2009a). Além da possibilidade de eliminação dos grupos hidroxila, para Kang e colaboradores (2012) a diminuição na intensidade referente a esse grupo, pode ser devido a formação de outros grupos

funcionais que contenham oxigênio, como a carbonila (C=O) cuja banda se apresenta em 1700 cm^{-1} , como pode ser observada na Figura 3. Porém, ainda segundo Kang e colaboradores (2012), o aumento da temperatura pode provocar a diminuição da conversão entre esses grupos contendo oxigênio.

Porém, a avaliação de outras regiões dos espectros, indicaram que ocorreu uma carbonização parcial da biomassa na vinhaça. Por exemplo, a banda em $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, correspondente às vibrações de ligações C-H de estruturas alifáticas, podem ser observadas nos espectros de todos os produtos, exceto para a amostra preparada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com $8,33\%$ (v/v) de ácido. Isso se deve ao fato de que esta carbonização foi mais intensa nas condições reacionais mais drásticas, sendo grande parte das ligações C-H eliminadas. A banda em 1620 cm^{-1} presente em todos os espectros, pode ser atribuída a vibrações de C=C de anéis aromáticos presentes nas estruturas.

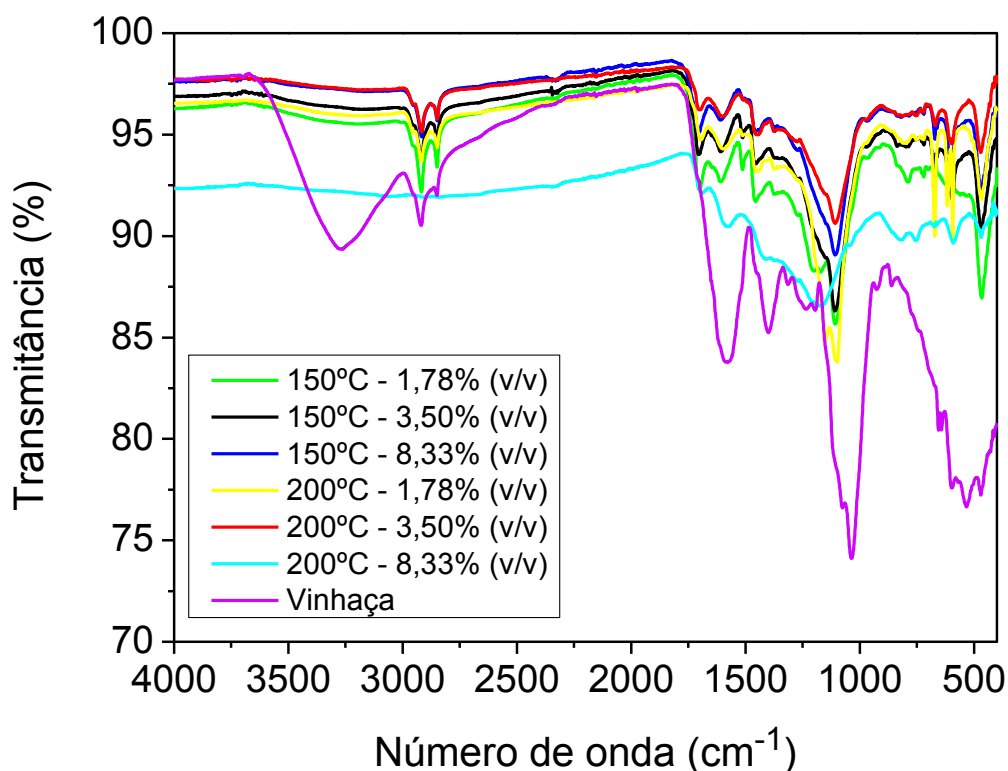


Figura 3. Espectros na região do infravermelho para os sólidos isolados dos experimentos realizados a 150 e $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, com acidificação do meio reacional.

Na Figura 4 estão apresentadas as curvas TGA (porcentagem em massa versus temperatura) para estas mesmas amostras de carbono, e também para a vinhaça (resíduo sólido obtido com a secagem da vinhaça em estufa a 60 °C até massa constante).

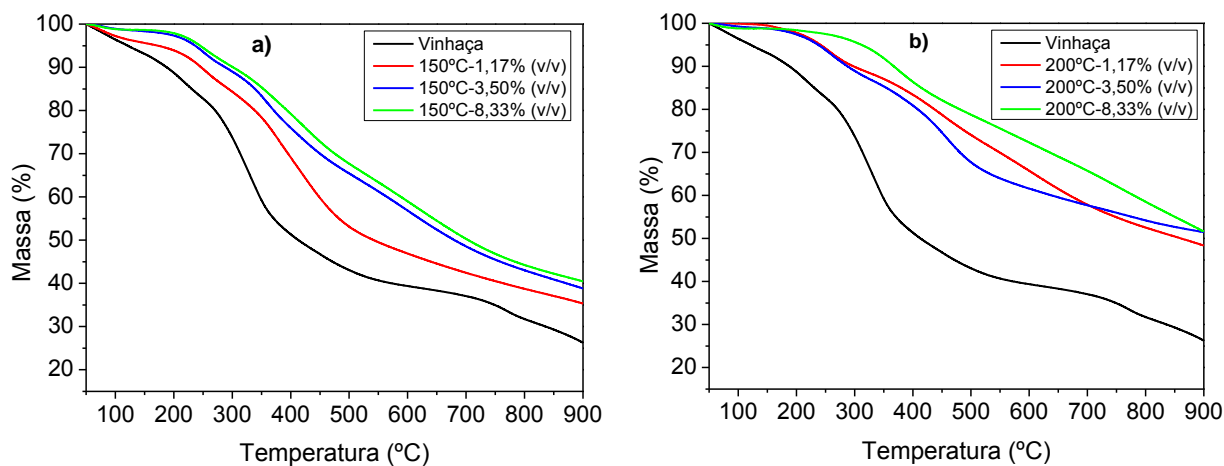


Figura 4. Curvas TGA para as amostras carbonizadas a a) 150 °C e b) 200 °C, com adições de 1,78 %(v/v), 3,50 %(v/v) e 8,33 %(v/v) de ácido, e tempo de permanência de 48 horas.

Com base nas informações das curvas TGA foi possível inferir que para a temperatura de 150 °C, quanto maior a quantidade de ácido adicionado ao meio reacional maior a quantidade de carbono no produto. Uma vez que tais curvas foram obtidas em fluxo de N₂, a perda do elemento carbono seria baixa e, desta forma, a maior porcentagem de resíduo da análise termogravimétrica indicaria maior nível de carbonização. Assim, para a amostra obtida com adição de 8,33 %(v/v) de ácido sulfúrico observa-se porcentagem residual de massa em torno de 41 % de massa. Já para a reação nas mesmas condições, porém com adição de 1,78 %(v/v) de ácido, a quantidade restante de massa em porcentagem foi em torno de 35 %. Desta forma entende-se que para uma temperatura de 150 °C, um aumento na acidez do meio provoca um aumento no nível de carbonização do carbono formado.

Para a temperatura de 200 °C obteve-se o mesmo tipo de resposta, pois para a reação com adição de 8,33 %(v/v) de ácido sulfúrico, o carbono gerado apresentou resíduo em massa de aproximadamente 55 %. E para uma adição de 1,78 %(v/v) de ácido sulfúrico no meio reacional, a porcentagem de massa restante foi de aproximadamente 50 %. Desta forma entende-se que

para uma reação a 200 °C, a adição de ácido acarreta em maior rendimento em carbono para o produto final.

Ainda, observa-se também que o resíduo final das reações obtidas a 200 °C são superiores aqueles encontrados para as reações a 150 °C, sugerindo maior nível de carbonização para as amostras obtidas em maiores temperaturas, no intervalo de estudo. Entretanto, em todos os gráficos (Figura 4) é possível observar que o material em questão apresentou uma estabilidade térmica a partir da temperatura de 550 °C, onde a maior perda de massa para ambos foi entre 200 °C e 350 °C aproximadamente, sendo que ela se mostrou mais evidente nas reações realizadas a 150 °C, ficando essa perda de massa mais visível para estas amostras.

Este estudo prévio sobre as condições do meio reacional que poderiam causar efeitos distintos sobre o *carbono hidrotérmico* formado e seu efluente gerado, mostrou que a temperatura, tempo de reação e acidez do meio reacional são de grande relevância na reação de carbonização utilizando a vinhaça como precursor.

5.3 Planejamento experimental

Desta forma, com base nas informações retiradas dos experimentos previamente realizados, referentes as alterações tanto em termos de massa quanto, nas características químicas dos *hidrocarbonos* obtidos com as diferentes temperaturas e volumes de ácido adicionado, foi realizado um planejamento experimental a fim de avaliar as melhores condições para a reação de carbonização hidrotérmica utilizando vinhaça como matéria-prima, levando-se em consideração a temperatura de reação, tempo de reação e acidez do meio reacional. Para tanto, o planejamento foi feito baseando-se em 12 experimentos, onde a temperatura variou de 100 a 200 °C, o tempo de permanência variou de 12 a 48 horas e a acidez foi avaliada segundo a adição de ácido sulfúrico, a qual variou de 1,78 % (v/v) a 8,33 % (v/v) (Anexo 1).

As condições das reações, assim como o valor massa de sólido recuperada, e as concentrações de carbono inorgânico dissolvido, carbono orgânico dissolvido e carbono total dissolvido restantes no efluente gerado (água-mãe), estão todos demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3. Condições das reações do planejamento experimental, valores de massa de sólido recuperado e características do efluente gerado.

Amostra	Experimento	Temp. (°C)	Tempo (horas)	Ácido (%v/v)	Concentração de Carbono			Massa (gramas)
					CTD (g L ⁻¹)	CID (g L ⁻¹)	COD (g L ⁻¹)	
Ordem 3	5	100	12	8,33	63,5	0,03	63,4	1,46
Ordem 8	1	100	12	1,78	69,0	0,04	68,9	1,49
Ordem 9	7	100	48	8,33	63,1	0,04	63,0	1,61
Ordem 17	3	100	48	1,78	59,0	0,05	58,9	1,78
Ordem 4	12	150	30	5,17	55,3	0,03	55,3	1,98
Ordem 6	5	150	30	5,17	63,0	0,03	63,0	1,96
Ordem 12	10	150	30	5,17	36,1	0,05	36,0	1,90
Ordem 18	9	150	30	5,17	70,4	0,06	70,3	3,16
Ordem 5	6	200	12	8,33	17,1	0,04	17,1	4,09
Ordem 11	4	200	48	1,78	43,8	0,05	43,8	2,16
Ordem 13	8	200	48	8,33	17,3	0,04	17,3	4,31
Ordem 15	2	200	12	1,78	42,8	0,05	42,7	2,18

CID – Carbono Inorgânico Dissolvido; COD – Carbono Orgânico Dissolvido. CTD – Carbono Total Dissolvido

Com os resultados mostrados na Tabela 3 é possível inferir que as melhores condições de reação inicialmente seriam as condições mais agudas, tomando como referência os maiores valores de massa obtida, acompanhada de uma baixa concentração de COD no efluente gerado. Ou seja, maior temperatura, acompanhada de maior tempo de reação assim como maior quantidade de ácido adicionado geraram maiores massas de carbono hidrotérmico.

Porém, quando comparadas às reações realizadas em 200 °C, com adição de 8,33 %(v/v) de ácido e tempos de permanência de 12 e 48 horas, não há grande variação quanto a massa de carbono obtida, o que indica que para as reações com meio reacional muito ácido, o tempo de permanência não tem o mesmo grau de influência do que para as reações com menor grau de acidez.

Este fato também foi observado por Liang e colaboradores (2011), onde as carbonizações foram realizadas com amido e água deionizada acidificando o meio reacional. O rendimento da reação não variou muito com o tempo de permanência quando se tinha elevada adição de ácido, ou seja, a reação praticamente acontecia nas primeiras horas, com pequena variação nas horas

subsequentes, enquanto que para condições com menor volume de ácido, o tempo de permanência da reação influenciava mais fortemente, pois a reação continuava se processando e aumentando assim os valores finais de da massa recuperada.

Entretanto, para baixas temperaturas nesta dissertação o mesmo efeito não é observado. Para a temperatura de 100 °C, o tempo de permanência da reação teve maior influência do que a acidez do meio reacional. Para as reações de 12 horas, uma adição de 1,78 %(v/v) de ácido apresentou um valor de massa final próximo à reação com adição de 8,33 %(v/v). Para as reações de 48 horas, o mesmo fato foi observado.

Desta forma entende-se que para elevadas temperaturas a acidez do meio se apresentou como fator mais importante em termos da massa recuperada, e que para baixas temperaturas, mais importante do que a acidez do meio reacional vem o tempo de permanência da reação. Observa-se que para 200 °C com a adição de um mesmo volume de ácido a reação com 12 horas de duração apresentou rendimento em massa quase igual a reação com duração de 48 horas.

Na Figura 5 está representado o gráfico de Pareto, cuja resposta analisada foi a massa de sólido (carbono) obtida, onde é possível identificar a ação, no caso a variável estudada, que implicará no melhor resultado. Ou seja, com este gráfico é possível identificar qual evento tem maior influência sobre o resultado obtido.

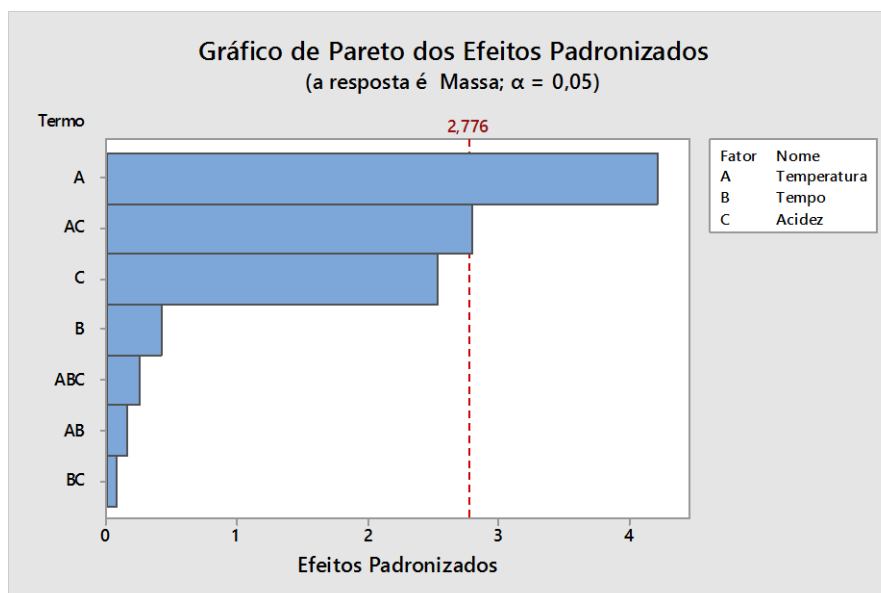


Figura 5. Gráfico de Pareto para massa como resposta.

Com o gráfico de Pareto também é possível avaliar o efeito acumulado das variáveis analisadas como, por exemplo, quais variáveis em conjunto vão influenciar de maneira mais efetiva no rendimento da carbonização pensando em massa de carbono final. Sendo assim, dentre as três variáveis estudadas, a temperatura apresenta-se como o fator de maior influência para a reação, seguido da acidez do meio reacional.

Sendo assim, o tempo de permanência não se mostrou de muita relevância neste caso, quando comparado aos demais fatores, em termos de massa de *hidrocarbono*. Da mesma forma, tal parâmetro aliados aos outros parâmetros estudados não apresentaram significados expressivos com relação a massa final.

Uma avaliação conjunta das variáveis estudadas no planejamento experimental se faz de suma importância, pois avaliando-as isoladamente as conclusões a serem retiradas poderiam ser diferentes. A partir do momento em que trabalhamos com estas em conjunto conseguimos melhores respostas. Se olhássemos apenas para as reações processadas a 100 °C, deduziríamos que o tempo de permanência é o principal fator de influência para a reação. Mas a partir do momento que nos atentamos as reações que ocorreram a 200 °C, observamos que maior acidez do meio acarretou maior rendimento da massa final do que o obtido pelo aumento apenas do tempo de permanência.

Desta forma com o planejamento experimental foi possível avaliarmos condições diversas de reação dentre alguns limites de extremos e mínimos estipulados para temperatura, acidez e tempo de reação. Analisando as respostas obtidas em conjunto, observou-se interpretações mais precisas dos resultados, identificando assim quais as variáveis em conjunto realmente influenciaram a reação, observando as alterações que provocaram simultaneamente nos resultados obtidos.

5.4 Caracterização do efluente gerado (água-mãe)

Na Tabela 4 estão descritos os resultados parciais dos parâmetros medidos para o efluente em cada reação. Uma correlação a ser estabelecida entre os dados é que quanto maior a porcentagem de ácido adicionada, maior foi o valor da condutividade medida para a água mãe, ou seja, mais íons foram liberados em solução. Os valores de pH do efluente foram de 0,92 a 3,83, sendo estes menores que o pH da vinhaça (4,24).

Em estudo das variáveis analisadas, para as concentrações de carbono orgânico dissolvido nas reações com elevadas temperaturas e concentrações de ácido, os valores encontrados no efluente eram menores, porém ainda bastante expressivos. Desta forma, sendo a concentração COD na vinhaça na ordem de $75,2 \text{ g L}^{-1}$, e que após a carbonização em condições mais extremas de reação a COD baixou para valores em torno de $17,1\text{-}17,3 \text{ g L}^{-1}$, ocorreu uma diminuição de aproximadamente 77 % da COD com a carbonização hidrotérmica. Em valores relativos, a redução de COD alcançada foi muito significativa. Por outro lado, em valores absolutos, pode-se considerar este valor ($17,1\text{-}17,3 \text{ g}$) como elevado, por se tratar ainda da ordem de gramas por litro.

Tabela 4. Valores de condutividade da água mãe, turbidez da água mãe, pH reacional e pH do efluente, concentração de carbono orgânico dissolvido na água mãe e as condições de reação para cada experimento.

pH vinhaça = 4,24 Condutividade vinhaça = 47,11 mS cm ⁻¹ Turbidez vinhaça = 90.200 FTU									
Amostra	Exp.	Temp. (°C)	Tempo (horas)	Ácido (mL)	pH Reacional	COD (g L ⁻¹)	pH Efluente	Cond. (mS cm ⁻¹)	Remoção Turb. (%FTU)
Ordem 3	5	100	12	8,33	0,39	63,4	1,60	370,0	99
Ordem 8	1	100	12	1,78	2,12	68,9	2,57	70,7	99
Ordem 9	7	100	48	8,33	1,21	63,0	1,76	314,2	100
Ordem 17	3	100	48	1,78	2,22	58,9	2,49	63,7	100
Ordem 4	12	150	30	5,17	0,88	55,3	0,92	200,9	99
Ordem 6	5	150	30	5,17	0,78	63,0	1,10	241,6	99
Ordem 12	10	150	30	5,17	1,00	36,0	1,87	200,5	99
Ordem 18	9	150	30	5,17	0,84	70,3	1,01	171,4	100
Ordem 5	6	200	12	8,33	0,27	17,1	1,22	250,4	99
Ordem 11	4	200	48	1,78	2,21	43,8	3,83	78,9	100
Ordem 13	8	200	48	8,33	1,24	17,3	1,12	157,1	99
Ordem 15	2	200	12	1,78	2,20	42,7	3,02	71,0	99

Para as reações processadas em 100 e 150 °C, a concentração de carbono orgânico dissolvido após a reação ainda permaneceu elevada. No entanto é de se destacar que houve sim uma redução, entre 6 e 26 %. A menor redução se encontra para temperatura de 100 °C com tempo de permanência de 12 horas e menor volume de ácido, 1,78 %(v/v).

Mais uma vez, com o conjunto de dados obtidos, é possível estabelecer uma correlação entre a temperatura de reação e o volume de ácido (Tabela 4). Desta forma, entende-se que o tempo de permanência da reação tem sua importância reduzida. Para reações tanto em condições mais drásticas quanto em condições mais brandas, se comparados o tempo de permanência observa-se que ele não causou influência significativa para redução de COD, pois os valores para tempos de 12 e 48 horas ficaram bastante próximos, onde uma maior diferença foi observada apenas para a reação a 100 °C com adição de 1,78 %(v/v) (redução de 13 % a mais para a reação de 48 horas).

Desta forma, fica evidente que após 12 horas de reação em condições mais intensas, não observou-se grande alteração na concentração de COD na água mãe (Tabela 4). Para Ordem

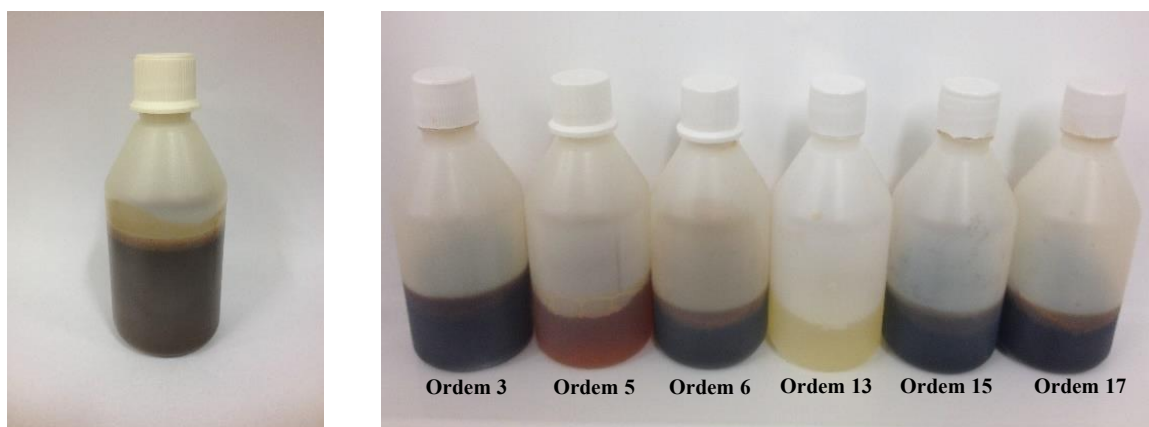
13, 200 °C, 48 horas de reação e adição de 8,33 % (v/v) de ácido, a COD foi de 17,3 g L⁻¹ e para Ordem 5, 200 °C, 12 horas de reação e adição de 8,33 % (v/v) de ácido, a COD foi de 17,1 g L⁻¹. Isto indica que a reação se processa rapidamente nas primeiras horas de permanência, e que após um determinado tempo a reação, provavelmente, entra em um estado de equilíbrio, não havendo alterações significativas quanto aos parâmetros observados. Assim, para uma maior redução de COD é necessário que a reação aconteça em elevadas temperaturas e com maior volume de ácido adicionado. Adicionalmente, o efluente gerado possui um cheiro bem menos desagradável do que a vinhaça *in natura*.

A água mãe gerada no processo de carbonização hidrotérmica (Tabela 4), é um efluente líquido, e segundo a na resolução CONAMA N°430 de maio de 2011 no que se refere ao descarte de efluentes líquidos, deve seguir algumas normas e parâmetros previamente estabelecidos para que seja realizado o seu descarte. Desta forma, para um descarte o pH do efluente deve estar entre 5 e 9. Se observarmos na Tabela 4 os valores do pH do efluente, veremos que eles não se enquadram na faixa estipulada, desta forma o efluente precisaria ser neutralizado antes de um possível descarte.

Quanto a concentração de carbono orgânico dissolvido, a resolução CONAMA N°430, não faz uma determinação específica, uma vez que ela expressa estes resultados em termos de demanda bioquímica de oxigênio, na qual o efluente deve ter uma remoção mínima de 60 %, considerando um período de 5 dias a 20 °C. Entendemos assim que embora a água-mãe tenha apresentado uma elevada e significativa redução de COD, ainda precisa de atenção antes de um descarte como efluente líquido.

A Figura 6 mostra uma foto da água mãe dos experimentos Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 13, Ordem15 e Ordem 17. Nesta foto observa-se que a grande alteração na cor do efluente de cada reação acompanha a variação significativa dos valores de COD. Para reações realizadas em condições mais drásticas, o efluente apresenta-se mais claro, provavelmente, devido as menores concentrações de COD. Sendo assim a reação Ordem13 se apresenta em tom amarelado, enquanto que a reação Ordem 5 apresenta uma coloração clara quando comparada com as outras, porém mais escura que a Ordem 13, embora tenham valores próximos de COD. Como a diferença entre as duas é apenas o tempo de permanência da reação, isto indica que este parâmetro pode ser significativo para a cor da água mãe. Por outro lado, a carbonização hidrotérmica de biomassa pode gerar nanopartículas de carbono em suspensão, sendo que estas

não seriam retidas pela membrana de $0,45\ \mu\text{m}$. A cor mais escura da amostra Ordem 5 também poderia estar relacionada a manutenção de “coloides” de carbono em suspensões.



a) Vinhaça

b) Água – mãe

Figura 6. a) Foto da vinhaça utilizada nas reações e b) do efluente gerado nas reações de carbonização denominadas de Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 13, Ordem 15, Ordem 17, respectivamente da esquerda para a direita.

Fonte: Autoria própria.

A água-mãe não apresenta turbidez considerável, pois como esses valores ficaram abaixo de 100 FTU, não são consideradas soluções realmente turvas. Todavia, considerando-se a turbidez elevada da vinhaça, a redução da turbidez com o processo de carbonização foi avaliada em termos de porcentagem, onde obteve-se praticamente 100 % de remoção.

Perante todas estas observações entende-se que as condições do efluente parecem mais atrativas em termos de COD e menos atrativas em termos de pH, quando comparadas com o precursor, para um possível descarte. Porém, se relacionarmos com os parâmetros estabelecidos pela resolução CONAMA N°430, a água-mãe ainda precisaria de um tratamento prévio para esse fim levando-se em consideração os parâmetros até aqui analisados.

5.4.1 Caracterização de metais presentes na água-mãe

As amostras de água-mãe foram decompostas via úmida em frascos abertos, seguindo o método 3035B por meio de adição de ácido nítrico (65,0 %), peróxido de hidrogênio (20-30 %) e aquecimento, para decomposição de toda matéria orgânica presente no meio.

A quantificação dos metais foi feita utilizando de um método semi-quantitativo, no qual não são utilizados padrões para a construção de uma curva analítica, sendo as concentrações determinadas automaticamente pelo equipamento. Desta forma, este método foi utilizado para um screening qualitativo de alguns metais, sendo necessário, posteriormente, optar por outra técnica para determinação exata das concentrações. No entanto, como o intuito neste trabalho era apenas um conhecimento prévio sobre a composição da água-mãe os resultados encontrados estão expressos na Tabela 5. Em função do método utilizado algumas concentrações não foram detectadas para algumas amostras.

As amostras apresentaram grande variação na análise qualitativa, fato este que pode ser explicado por cada amostra ser proveniente de determinadas condições de reação como temperatura, tempo de permanência e acidez do meio reacional. Isto então inviabiliza correlação entre eles, uma vez que hora determinado metal se concentra no efluente gerado, e hora esse mesmo metal se apresenta em maior concentração no *hidrocarbono*, o que pode ser observado se analisarmos juntamente as Tabelas 5 e 10. Os elementos analisados foram o sódio, magnésio, alumínio, cálcio, ferro, cobre, zinco, bário, níquel, potássio, cádmio e chumbo (Tabela 5).

Os dados da amostra recarbonização, são referentes ao efluente gerado na carbonização da água-mãe obtida em carbonizações precedentes. A recarbonização da água-mãe foi feita com o intuito de minimizar ainda mais a concentração de carbono orgânico dissolvido e também dos elementos como potássio, cálcio, sódio, entre outros, no efluente, ao mesmo tempo em que esperava-se obter mais *hidrocarbono*. Com os dados da Tabela 5 verificam-se que as concentrações dos elementos analisados na água-mãe da recarbonização ficaram próximas as concentrações presentes na água-mãe das carbonizações, não havendo assim alterações quanto a esses parâmetros com o processo de recarbonização.

Tabela 5. Screening de metais feito no modo semi-quantitativo do ICP-MS para as amostras de água-mãe Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13, e para a água-mãe do processo de recarbonização.

Amostra	Na (mg L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)	Ca (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Cu (µg L ⁻¹)	Zn (µg L ⁻¹)	Ba (µg L ⁻¹)	Ni (µg L ⁻¹)	K (mg L ⁻¹)	Cd (µg L ⁻¹)	Pb (µg L ⁻¹)
Resolução CONAMA 430/11				15,0 mg L ⁻¹	1000 µg L ⁻¹	5000 µg L ⁻¹	5000 µg L ⁻¹	2000 µg L ⁻¹		200 µg L ⁻¹	500 µg L ⁻¹
Ordem 3	8,7	3,3	9,2	0,2	14,7	44,4	5,4	1,8	19,7	0,1	0,1
Ordem 5	10,1	3,9	13,0	0,2	0,3	87,2	27,2	ND	41,2	0,1	ND
Ordem 6	9,6	3,8	8,0	0,2	21,2	76,6	5,8	5,6	43,0	0,2	ND
Ordem 8	8,5	1,7	5,9	0,2	1,8	75,1	5,7	3,3	37,6	0,1	ND
Ordem 11	8,8	1,8	8,0	0,1	1,4	155,6	6,8	1,6	8,2	0,3	ND
Ordem 13	8,4	3,3	1,1	0,2	ND	27,6	3,1	ND	*	ND	ND
Recarbonização	8,8	5,1	ND	0,1	0,2	0,1	11,0	0,3	1,8	ND	ND
Amostra	Mn (µg L ⁻¹)	Si (µg L ⁻¹)	P (mg L ⁻¹)								
Resolução CONAMA 430/11	1000 µg L ⁻¹										
Ordem 3	30,0	111,0	3,2								
Ordem 5	32,0	139,0	2,8								
Ordem 6	33,0	31,0	3,3								
Ordem 8	32,0	61,0	2,7								
Ordem 11	34,0	30,0	2,1								
Ordem 13	33,0	90,0	2,8								
Recarbonização	32,0	7,0	4,5								

(*) Parâmetro não analisado; ND – Não detectado pelo método.

Dos metais legislados pela resolução CONAMA 430/11, ferro, cobre, zinco, bário, níquel, cádmio e chumbo apresentaram nas amostras analisadas concentrações inferiores ao máximo permitido para lançamento de efluentes direto em corpo receptor, porém ressaltamos que os resultados gerados neste trabalho foi apenas uma varredura, sendo que a quantificação dos mesmos deverá ser checada empregando métodos quantitativos.

5.5 Caracterização do *carbono hidrotérmico*

5.5.1 Análise de infravermelho (FTIR)

O processo de carbonização hidrotérmica promove a conversão da matéria orgânica presente no meio reacional em um sólido com alto teor em carbono. Desta forma, os estudos empregando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho norteará quanto essa transformação foi efetiva através das análises das bandas relacionadas aos estiramentos e deformações C-H, estiramentos e deformações O-H e estiramentos e deformações C-O. A ausência ou diminuição na intensidade das bandas referentes às ligações O-H, C-H e C-O indicará a inexistência ou redução da quantidade destes grupos químicos no material, sugerindo então a eliminação de H₂O, ou seja, a carbonização. Além disso, a redução da intensidade das bandas supramencionadas poderá indicar como foi o processo de carbonização, mostrando qual produto se apresenta mais carbonizado, informação essa que pode ser corroborada pela presença (ou surgimento) de outras bandas.

Contudo, a inexistência de outras bandas e até mesmo a diminuição da quantidade de bandas no espectro indica que o material formado está cada vez mais rico em carbono, uma vez que vibrações C=C em carbono grafitico não são ativas na espectroscopia FTIR. Desta forma, com os espectros de infravermelho é possível acompanhar a diferença produzida na estrutura química do *carbono hidrotérmico* pelas diferentes condições aplicadas ao meio reacional.

Para as amostras cujas carbonizações foram realizadas a 100 °C, com tempos de permanência de 12 e 48 horas, os espectros se assemelharam bastante para reações com adições de mesmo volume de ácido. Ou seja, para adições máximas (Ordem 3 e Ordem9), mas tempos de permanência distintos, não apresentou diferença significativa nos espectros na região do

infravermelho. As amostras obtidas com adições mínimas e diferentes tempos de permanência (Ordem 8 e Ordem17) se comportaram da mesma forma. Os espectros de infravermelho dessas amostras estão apresentados na Figura 7a.

O mesmo é observado para as reações que se processaram na temperatura de 200 °C (Figura 7b) nos quais houve a mesma adição de ácido, pois os espectros das amostras processadas com máxima adição de ácido (Ordem 5 e Ordem 13) são bastante distintos quando comparados com os espectros das amostras com adição de ácido em menor volume (Ordem 11 e Ordem 15).

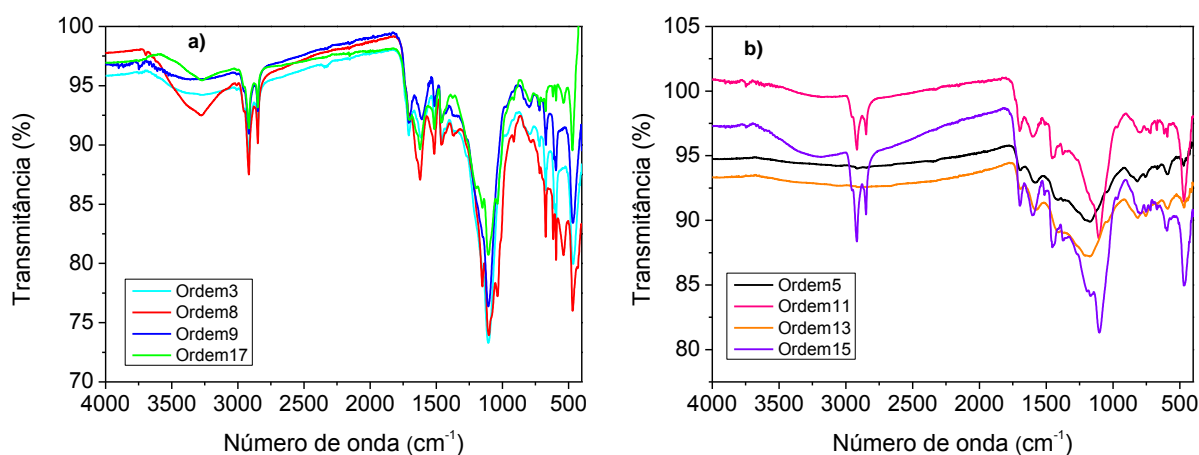


Figura 7. Espectros FTIR das amostras carbonizadas a a) 100 °C e a b) 200 °C.

Para as condições intermediárias de temperatura, 150 °C, ou de volume de ácido, 5,17 %(v/v) (Figura 8a), nota-se que os espectros ficaram parecidos com os de amostras cujas reações se deram com adições mínimas de ácido para temperatura 200 °C, e com as obtidas a 100 °C com adições máximas de ácido (Figura 9b).

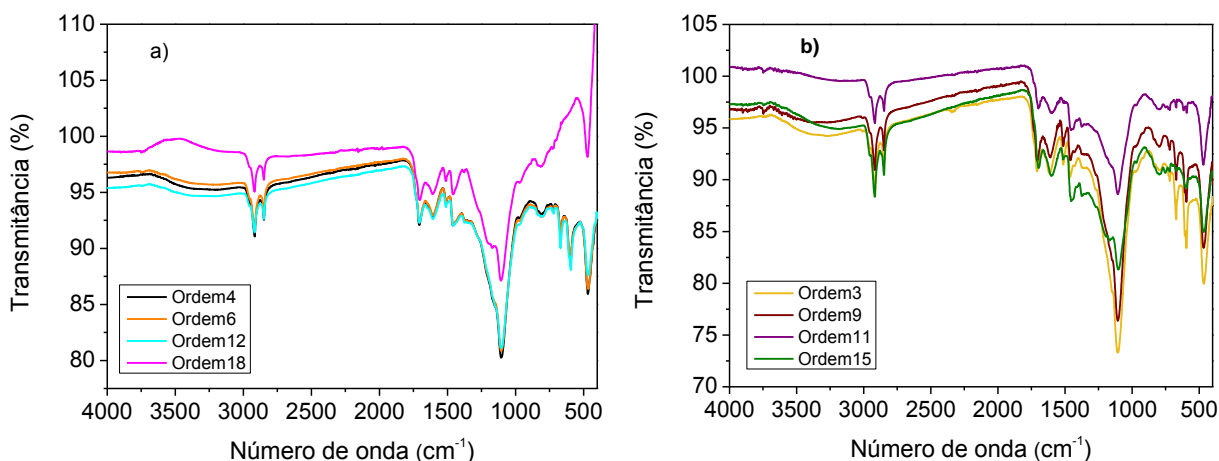


Figura 8. Espectro FTIR das amostras carbonizadas a a) 150 °C com adição de 3,50 %(v/v), b) 200 °C (Ordem 11 e Ordem 15) com adição de 1,78 %(v/v) e 100 °C (Ordem 3 e Ordem 9) com adições de 8,33 %(v/v).

Desta forma destacam-se algumas bandas que se fizeram presentes na maioria dos espectros analisados. Estas bandas, assim como outras singulares estão demonstradas na Tabela 6. Na Figura 9 estão apresentados alguns espectros das amostras analisadas a fim de que com elas seja possível identificar a diferença na estrutura química do carbono hidrotérmico de acordo com as condições do meio reacional.

A banda presente na região de 3400-3300 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos O-H. Nota-se que tal banda apresenta-se bastante intensa para algumas amostras e para outras ela aparece com baixa intensidade. Este comportamento se deve as condições do meio reacional que influenciaram nas características do material formado. Sendo assim, para reações em condições mais drásticas a maioria destas ligações provavelmente foram eliminadas do produto. No espectro da amostra Ordem 5 observa-se que este modo vibracional é inexistente, sugerindo que a reação em condições mais drásticas de acidez e temperatura provocou uma carbonização mais intensa, não havendo, desta forma, ligações O-H no material (dentro do limite da técnica utilizada).

A temperatura foi o principal parâmetro reacional da carbonização hidrotérmica da vinhaça, conforme demonstrado na análise da massa recuperada e valores de COD no efluente gerado. A análise dos resultados da espectroscopia no infravermelho foi concomitante, uma vez que para maiores temperaturas de reação, menor a intensidade da banda atribuída ao estiramento O-H. Assim, mais uma vez fica demonstrado que a temperatura também exerce forte influência nas propriedades químicas do material.

Duas outras bandas são observadas nos espectros das amostras, uma em 2917 cm^{-1} e a outra em 2850 cm^{-1} , as quais podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C-H alifáticos. Estas bandas estão presentes para a maioria das amostras. Contudo, são praticamente inexistentes (baixa intensidade) nos produtos que foram obtidos nas reações a 200 °C com adição de $8,33\%$ (v/v) de ácido ao meio reacional. Desta forma, uma reação em condições extremas de temperatura e acidez provoca mudanças mais intensas na característica do material formado.

Em 1610 cm^{-1} observou-se uma banda intensa para a maioria das amostras de carbonização hidrotérmica, a qual pode ser atribuída às ligações C=C. Já para as duas amostras cujas reações ocorreram em temperatura de 100 °C com adição de $1,78\%$ (v/v) de ácido, a banda aparece em 1620 cm^{-1} , podendo indicar a presença de água adsorvida.

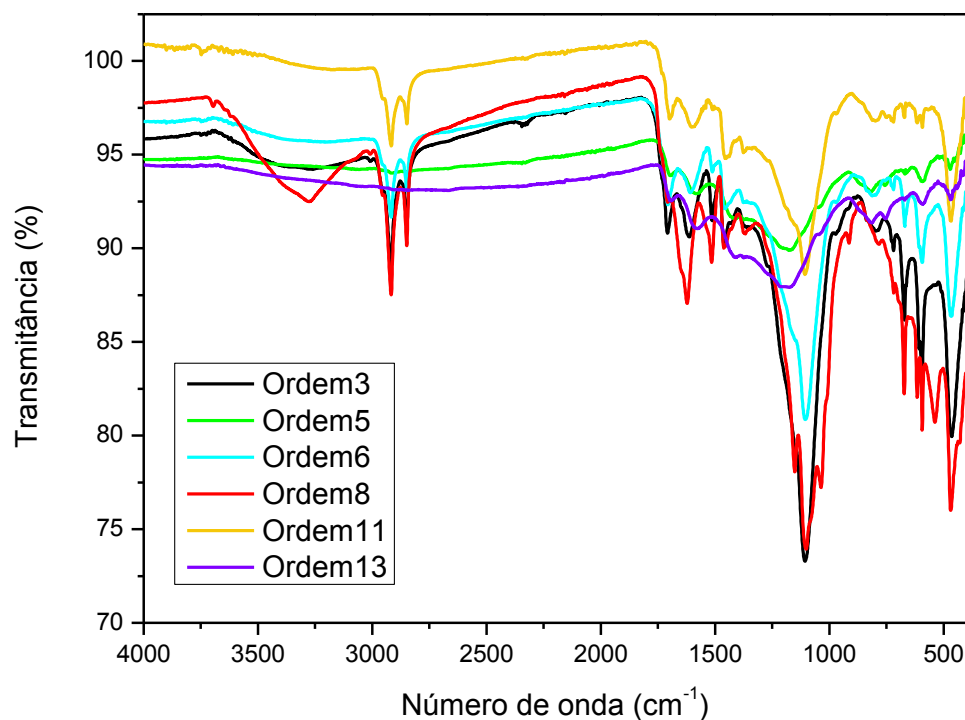


Figura 9. Espectros FTIR dos *carbonos hidrotérmicos* gerados nas reações Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13, obtidos na faixa espectral de 4000-400 cm^{-1} .

Outra banda que se mostrou presente nos espectros no infravermelho de todas as amostras analisadas (Figura 9), foi a banda referente à carbonila (C=O) de ácido carboxílico. Para a grande maioria das amostras observou-se esta banda em aproximadamente 1707 cm^{-1} . Porém para as duas amostras cujas reações ocorreram em 200 °C que tiveram adição de 8,33 % (v/v) de ácido ao meio reacional, a banda apareceu na região de 1699 cm^{-1} .

Na região de 1105 cm^{-1} verificou-se uma banda que pode ser atribuída às ligações do tipo C-O. Entretanto, esta banda não é observada nas amostras cujas carbonizações foram realizadas a 200 °C, com adição de 8,33 % (v/v) de ácido ao meio reacional (ex.: Ordem 5). Desta forma, entende-se mais uma vez que estas reações realizadas em condições tidas neste projeto como extremas, provocaram modificações intensas nas características químicas do material formado, quando comparados com os materiais obtidos em condições mais brandas de reação.

Na região de 1040 cm^{-1} é possível observar outra banda, presente apenas nos espectros das amostras que foram carbonizadas com adições máximas de ácido sulfúrico, ou seja, com

adições de 8,33 %(v/v) de ácido. Esta banda se faz presente nos espectros das amostras Ordem 5, Ordem 8, Ordem 13 e Ordem 17. Tal banda sugere uma presença de sulfato nas amostras de *hidrocarbano* causado pelo excesso de ácido utilizado no meio reacional. Assim apenas com a análise espectroscópica na região infravermelho não foi possível identificar a natureza deste grupo químico, por exemplo, se orgânico, onde o carbono sofreria uma reação de sulfonação/sulfatação e/ou inorgânico, na forma de um sal sulfatado. A difratometria de raios X (DRX), vide seção 5.6.3, auxiliou na inferência desta resposta.

Na Tabela 6 estão demonstradas as principais bandas observadas nos espectros de infravermelho das amostras de *hidrocarbano* do planejamento experimental.

Tabela 6. Relação das amostras submetidas à análise de infravermelho na faixa espectral de 4000-400cm⁻¹, com as atribuições tentativas principais das bandas observadas em cada espectro para os experimentos do planejamento experimental.

Atribuição	Amostras											
	Ord.3	Ord.8	Ord.9	Ord.17	Ord.4	Ord.6	Ord.12	Ord.18	Ord.5	Ord.11	Ord.13	Ord.15
<i>O-H</i> ^{1,2,3}	3320	3312	3331	3277	3404	3362	3297	3224	-	3333	-	3321
<i>C-H</i> ^{2,4}	2917	2917	2917	2917	2917	2917	2917	2918	-	2917	-	2918
<i>CH₂ Alifáticos</i> ^{2,4}	2849	2849	2850	2849	2849	2849	2849	2848	-	2849	-	2849
<i>C=O</i> ^{3,4}	1709	1712	1708	1708	1707	1707	1707	1706	1699	1700	1697	1699
<i>C=C</i> <i>Aromáticos</i> ^{3,4}	1614	-	1610	-	1609	1610	1610	1610	1589	1606	1584	1606
<i>Grupos</i> <i>Metileno CH₂</i> ¹	1463	1462	1463	1462	1462	1462	1462	1457	-	1452	-	1455
<i>Grupos metila</i> <i>CH₃</i> ¹	1376	1369	1377	1378	1376	1374	1376	1376	1374	1375	1377	1375
<i>C-O</i> ^{2,3}	1107	1102	1106	1106	1103	1106	1106	1107	1179	1107	1172	1102
<i>S=O</i> ³	-	1036	-	1037	-	-	-	-	1045	-	1043	-
<i>C-H Fora do</i> <i>plano</i> ¹	801	787	807	798	811	808	813	805	760	811	755	755

¹ LUA; YANG, 2004; ² SEVILLA; FUERTES, 2009a; ³ PAVIA et al., 2010; ⁴ CALUCCI et al., 2013

5.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas TGA para as amostras obtidas a baixas temperaturas foram bastante similares. A Figura 10a apresenta a curva TGA para a amostra coletada nas condições de 100 °C, 8,33%(v/v) de ácido e 12 h de reação. No intervalo de temperatura de 50 a 150 °C, observa-se uma perda de massa de 2%, podendo ser atribuída a eliminação de água adsorvida. O intervalo de temperatura de 150-450 °C, a qual se contabiliza uma perda de massa de aproximadamente 35% em massa, provavelmente ocorre o evento de perda de água estrutural. Para as temperaturas acima de 450 °C ocorre uma perda de massa de aproximadamente 30% podendo ser atribuída a eliminação de matéria constituída de carbono, oxigênio e nitrogênio (matéria orgânica) na forma de CO/CO₂ e/ou outras moléculas de carbono de baixo peso molecular.

Estas observações corroboraram com os espectros de FTIR dessas amostras (Figura 10b), as quais apresentaram bandas atribuídas ao estiramento O-H (3400-3300 cm⁻¹), estiramentos C-H (2920-2880 cm⁻¹), estiramento C=O (carbonila) em 1709 cm⁻¹, estiramento de ligações C=C região de 1611 cm⁻¹. A assimetria observada na banda de 1611 cm⁻¹ para maiores números de onda pode ser atribuída a deformação H-O-H da água, $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Ainda, na região de 1200-1000 cm⁻¹, observam-se bandas atribuídas aos estiramentos e deformações C-O. Assim a presença desses grupos identificados no espectro de FTIR justificam as perdas de massa observadas na análise de TGA para o intervalo de temperatura analisado.

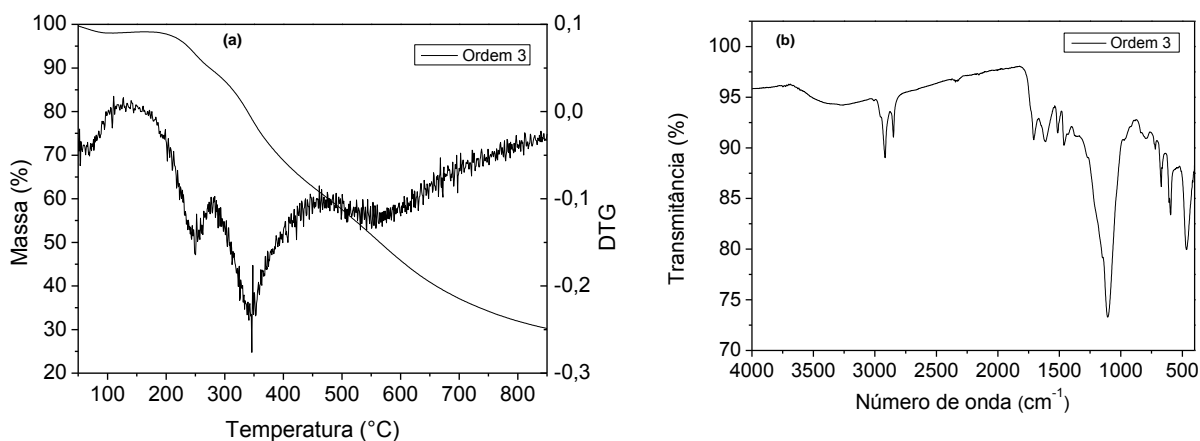


Figura 10. a) Curva TGA e b) espectros FTIR para a amostra Ordem 3, produzida a 100 °C, com adição de 8,33 %(v/v) de ácido sulfúrico e tempo de permanência de 12 horas.

De forma geral, os intervalos de temperatura e a identificação dos eventos térmicos correspondentes às perdas de massa para a análise termogravimétrica em atmosfera inerte de N₂ estão disponíveis na Tabela 7.

Tabela 7. Atribuição tentativa para os eventos térmicos observados nas curvas TGA em atmosfera inerte de N₂.

Intervalo de temperatura (°C)	Evento térmico
50-150	Perda de H ₂ O adsorvida
150-450	Perda de H ₂ O estrutural
450-850	Liberação de matéria orgânica

Devido ao comportamento distinto das amostras frente as variações de temperatura na análise térmica, para uma melhor identificação dos eventos térmicos atribuídos na Tabela 7, as curvas TGA das amostras obtidas com o planejamento experimental foram segmentadas em quatro intervalos de temperatura (Tabela 8). Desta forma, promoveu-se uma melhor separação entre os eventos térmicos, facilitando assim a atribuição dos mesmos pela identificação das porcentagens de perda de massa em intervalos menores de temperatura.

Tabela 8. Intervalos de temperaturas e as respectivas perdas de massa para as amostras obtidas no planejamento experimental.

Amostra	50-150 °C	150-300 °C	300-450 °C	450-850 °C	Final
Ordem 3	1,75	11,27	21,29	35,34	30,25
Ordem 4	4,69	9,87	17,97	23,57	43,90
Ordem 5	3,82	11,47	12,08	19,81	52,82
Ordem 6	2,62	8,94	18,00	30,10	40,34
Ordem 8	3,79	9,33	30,82	27,73	28,33
Ordem 9	2,72	10,01	25,14	20,14	41,99
Ordem 11	2,02	11,36	13,06	22,08	51,48
Ordem 12	3,19	8,81	19,48	20,32	48,20
Ordem 13	1,73	3,55	13,64	29,33	51,75
Ordem 15	1,71	11,08	16,92	21,69	48,60
Ordem 17	3,60	10,08	29,01	26,07	31,24
Ordem 18	3,73	9,33	23,89	19,80	43,25

Na Figura 11 estão presentes as curvas de TGA e DTG das amostras carbonizadas a 100 °C, nas quais é possível observar os três eventos térmicos descritos na Tabela 7 para todas as amostras. A maior perda de massa para elas se concentra no intervalo de temperatura de 150 a 450 °C, que é referente a eliminação de água estrutural, o que indica que estas amostras estão pouco carbonizadas. A perda de matéria orgânica, intervalo de 450 a 950 °C, também é grande ficando em torno de 32 a 40 % mostrando que parte da matéria orgânica presente não foi carbonizada. E a massa residual final destas amostras foi de 28 a 41%.

As reações a 100 °C foram realizadas com adições de 1,78 % (v/v) e 8,33 % (v/v) de ácido, e para cada condição foram analisados tempo de permanência de 12 e de 48 horas. A amostra Ordem 8, que teve tempo de permanência de 12 horas e adição de 1,78 % de ácido, a massa final foi a menor registrada (28,33 %) apresentando assim menor grau de carbonização. Para a amostra Ordem 17, obtida com 48 horas de reação e mesma adição de ácido, a massa final foi maior, 31,24 %. O mesmo aconteceu para as reações com adição máxima de ácido, 8,33 % (v/v), sendo obtido para a amostra com menor tempo de permanência (Ordem 3) massa residual final de 30,25 %, e para a amostra com maior tempo de permanência (Ordem 9) a porcentagem final foi de 41,99 %.

Com isso é possível inferir que a 100 °C, o tempo de permanência da reação promove mudança de estrutura química no material, uma vez que a amostra com maior tempo de permanência apresentou maior massa residual, sugerindo maior teor de carbono relativo nestes produtos de carbonização hidrotérmica. E também, dentre elas, a amostra obtida com maior adição de ácido (Ordem 9) foi a mais estável termicamente (Figura 11).

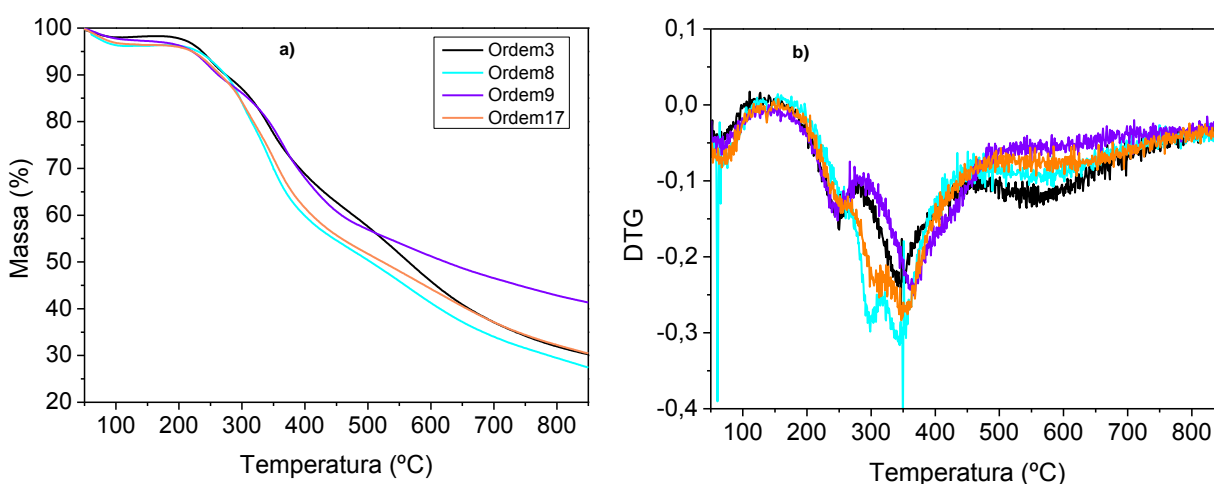


Figura 11. Curvas a) TGA, obtidas em atmosfera de N₂ e b) DTG para as amostras carbonizadas a 100 °C.

Para as amostras carbonizadas em temperatura de 200 °C observaram-se três eventos térmicos (Figuras 12a e 12b), sendo o primeiro referente à perda de água adsorvida, o segundo relativo à perda de água estrutural e o terceiro correspondente à liberação de matéria orgânica. No entanto essa perda de água estrutural é pouco pronunciada para amostras em que as reações foram feitas com adições máximas de ácido, ficando mais evidente uma perda de massa entre as temperaturas de 450 a 850 °C (Vide curvas DTG, Figura 12b).

Na Figura 12a estão as curvas de TGA para as amostras cujas carbonizações foram realizadas a 200 °C. Nota-se uma semelhança entre as curvas das amostras carbonizadas com adições máximas de ácido (Ordem 5 e Ordem 13), dois eventos térmicos mais pronunciados, que são referentes a perda de água adsorvida e eliminação de matéria orgânica. Já as amostras

obtidas com adição mínima de ácido (Ordem 11 e Ordem 15) apresentaram três eventos térmicos (Figura 12b).

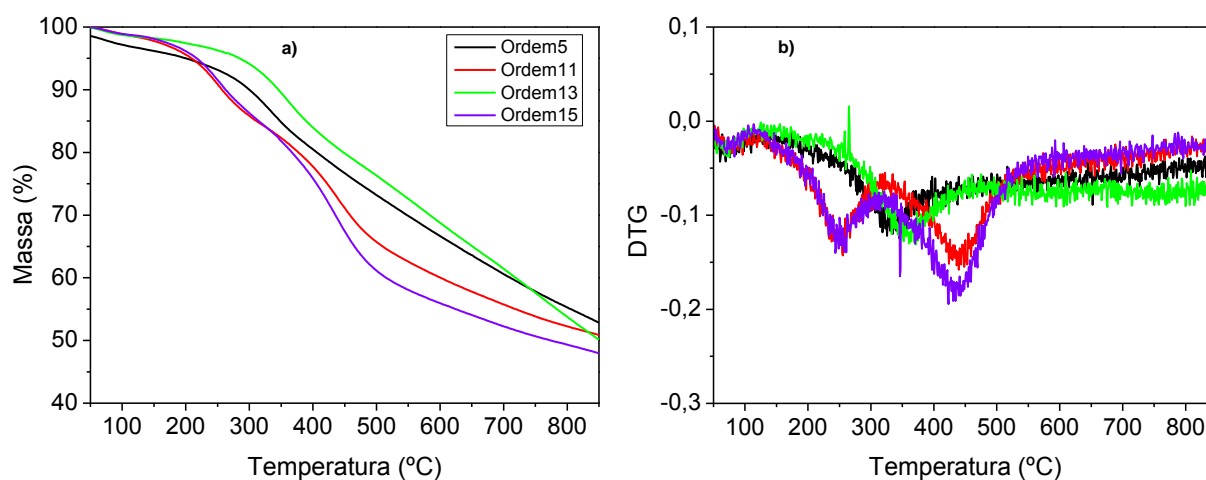


Figura 12. Curvas a) TGA, obtidas em atmosfera de N_2 , e b) DTG para as amostras carbonizadas a 200 °C.

Analisando a Tabela 8, nota-se que para essas amostras, a porcentagem de perda de água estrutural está bem próxima à porcentagem de eliminação de matéria orgânica, exceto para a amostra Ordem 13 em que a eliminação de matéria orgânica é maior do que a perda de água estrutural. A Figura 12b, revela que o segundo evento térmico para as amostras Ordem 5 e Ordem 13 ocorre próximo a temperatura de 350 °C. Isto explicaria a porcentagem de água estrutural eliminada ser próxima a encontrada para eliminação de matéria orgânica, uma vez que consideramos eliminação de água estrutural até a temperatura de 450 °C onde já podemos ter eliminação de matéria constituída de carbono, nitrogênio e oxigênio para as amostras mais carbonizadas, ou seja, a sobreposição de eventos térmicos.

Para a amostra Ordem 13 a porcentagem de resíduo final foi de 51,72 %, e para a amostra Ordem 5, a qual foi obtida sob as mesmas condições porém menor tempo de permanência (12 horas), a massa final foi de 52,82 %. Esses valores são bem próximos, e estas amostras foram

as que apresentaram maior massa final, indicando, portanto, que estas amostras foram as que sofreram maior nível de carbonização.

Com isso observamos diferenças nas propriedades térmicas entre as amostras, provocadas, provavelmente, pelo volume de ácido adicionado ao meio reacional, uma vez que as amostras com menor volume de ácido adicionado apresentaram menor massa residual e os três eventos térmicos, citados na Tabela 7, bem evidentes. Sendo assim, as amostras Ordem 13 e Ordem 5 se apresentaram mais carbonizadas que as amostras Ordem 11 e Ordem 15. Nota-se então que o tempo de permanência para as reações a 200 °C também pode influenciar na característica do material frente aos eventos térmicos avaliados.

Na Figura 13 estão apresentadas as curvas de TGA e DTG para as amostras carbonizadas a 150 °C, com adição de 5,17 %(v/v) de ácido, e tempo de permanência de 30 horas. Estas condições de reação foram iguais as das amostras Ordem 4, Ordem 6, Ordem 12 e Ordem 18.

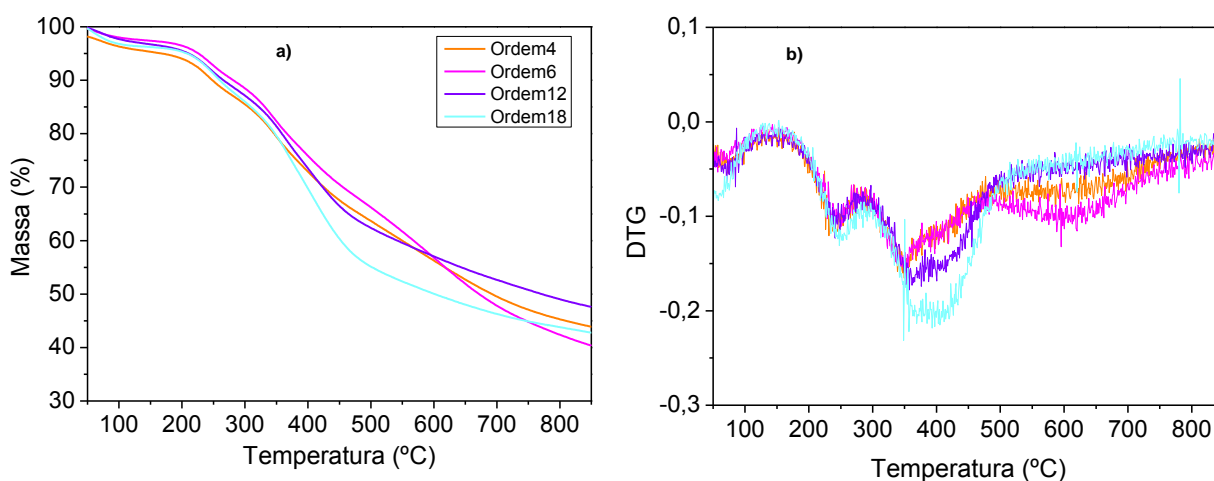


Figura 13. a) Curvas TGA, obtidas em atmosfera de N₂, e b) DTG para as amostras carbonizadas a 150 °C, adições de 5,17 %(v/v) de ácido e permanência de 30 horas.

Nas carbonizações realizadas em temperatura intermediária de 150 °C, também são observados três eventos térmicos, referentes a perdas de água adsorvida e estrutural, assim como a liberação de matéria orgânica. A maior perda de massa para estas amostras se

concentrou no intervalo de temperatura de 150-450 °C, caracterizando a eliminação de água estrutural. A porcentagem final de massa ficou entre 40-48 %, para as quatro reações submetidas às mesmas condições, indicando que o *hidrocarbono* apresenta estabilidade térmica.

A partir destas informações podemos inferir que o *hidrocarbono* gerado a 200 °C foi o que apresentou maior grau de carbonização, inclusive para tempos de permanência distintos. Entretanto é interessante destacar que para a temperatura de 100 °C, o maior grau de carbonização foi observado para amostras com maior tempo de reação.

5.5.3 Difração de Raios X (DRX)

Para avaliar a organização estrutural a médias e longas distâncias dos carbonos hidrotérmicos obtidos através da carbonização da vinhaça foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) (Figura 14). Todos os difratogramas apresentaram um pico largo (halo amorfo) de baixa intensidade entre 10 e 35° (2 θ), com máximo em aproximadamente 21-24° (2 θ), indicando a presença de um material de baixa ordem estrutural (amorfo) (Figura 13b). Adicionalmente, nestes difratogramas também são observados picos finos e intensos, inclusive sobrepostos ao halo, sugerindo a existência de fases cristalinas (Figura 13a).

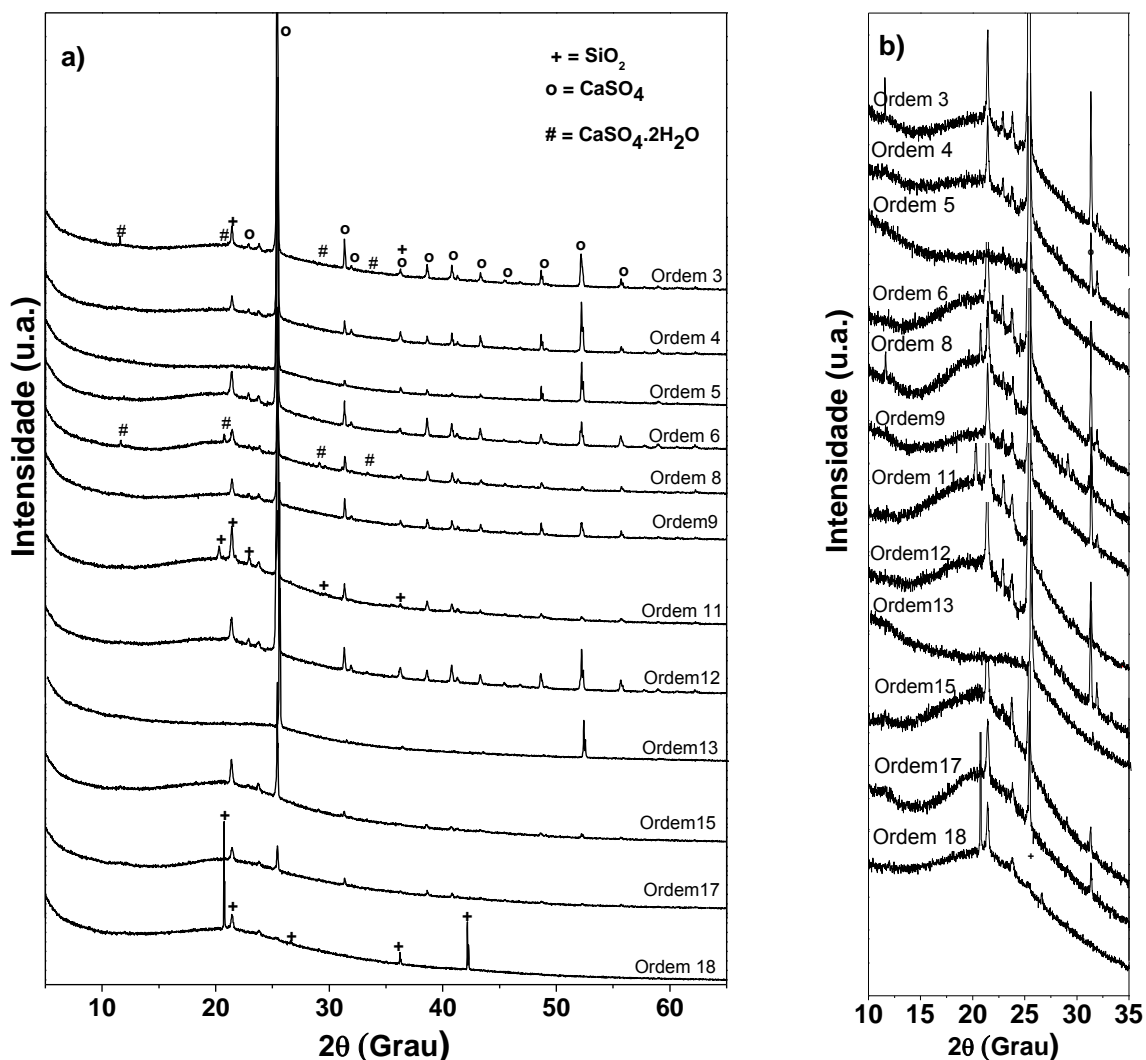


Figura 14. a) Difratoogramas de raios X dos carbonos hidrotérmicos obtidos em diferentes condições reacionais no intervalo de 5 a 65° (2θ) e b) Difratoogramas de raios X dos carbonos hidrotérmicos para o intervalo de 10 a 35° (2θ), evidenciando o pico largo com máximo de intensidade em aproximadamente 21-24° (2θ).

O pico largo de baixa intensidade centrado em aproximadamente 21° (2θ) para a maioria das amostras, exceto Ordem 5 e Ordem 13, poderia ser atribuído à reflexão (002) do grafite com célula unitária hexagonal (ICSD 076767). A ampla largura do pico e sua menor posição angular em 2θ , se comparado ao grafite cristalino onde a reflexão (002) se encontra em 26,4°, se deveria às orientações irregulares entre camadas policíclicas aromáticas de carbono. Tais orientações seriam semelhantes às existentes em carbonos amorfos (UNUR, 2013). Desta forma, os carbonos hidrotérmicos obtidos apresentaram propriedades estruturais semelhantes a do carbono amorfo. Contudo, para as amostras Ordem 5 e 13 observa-se um deslocamento do

máximo do pico largo para maiores ângulos (2θ), com máximo em torno de 24° . Tal deslocamento que representa uma redução da distância interplanar, provavelmente, seria devido ao maior nível de carbonização destas amostras, com a produção de cristalitos mais grafitizados, ou seja, com características estruturais mais próximas ao grafite, contudo ainda com baixo ordenamento estrutural. Estes resultados são concordantes com aqueles obtidos pelas análises elementares CHNS, de espectroscopia de infravermelho e análise termogravimétrica em relação ao maior grau de carbonização das amostras Ordem 5 e Ordem 13.

Os difratogramas de raios X também evidenciaram que juntamente com o carbono hidrotérmico encontram-se as fases cristalinas CaSO_4 (ICSD 15876 ou ICSD 01956), em todas as amostras, e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ICSD 002057) nas amostras Ordem 3 e Ordem 8. Além destas fases, também foi identificada a presença de SiO_2 em diferentes sistemas cristalinos (ICSD 15321, 34925 e 41672): cúbico, hexagonal e ortorrômbico. O sulfato de cálcio teria sua origem na reação de precipitação do cálcio, presente na vinhaça, com o sulfato do ácido sulfúrico utilizado nas reações hidrotérmicas. Esta observação corrobora com o teor de cálcio encontrado na decomposição dos *hidrocarbonos*, os quais foram na ordem de miligramas por litro (Tabela 5).

Por outro lado, a existência de SiO_2 , possivelmente, teria sua origem na facilidade de fases relacionada ao óxido de silício formarem suspensões coloidais estáveis durante processamento da cana-de-açúcar, mantendo-se estável na vinhaça. Devido às diferentes condições dos tratamentos hidrotérmicos, o SiO_2 precipitaria juntamente com o sulfato de cálcio e carbono hidrotérmico. A presença das fases inorgânicas no carbono hidrotérmico justificaria os elevados teores de cinzas obtidos nestes materiais (Tabela 9).

5.5.4 Análise elementar CHNS

Uma análise elementar CHNS do *carbono hidrotérmico* gerado nas diversas condições estabelecidas pelo planejamento experimental, permite avaliar qual condição reacional acarreta em um material mais rico em carbono, indicando sob quais condições a carbonização se mostra mais efetiva em termos de carbono e também sobre quais reações químicas foram mais intensas em cada condição reacional.

Na Tabela 9 estão descritas as porcentagens referentes aos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, assim como a porcentagem de cinzas, as quais correspondem aos componentes inorgânicos residuais, presentes em cada amostra de *hidrocarbono*. A porcentagem de oxigênio foi estimada indiretamente por diferença entre a porcentagem total e a porcentagem de nitrogênio, carbono, hidrogênio, enxofre e material inorgânico (cinzas).

Tabela 9. Valores em porcentagem dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre obtidos através de análise elementar CHNS, porcentagem de cinzas, e porcentagem de oxigênio estimado por diferença, presentes em cada amostra de *hidrocarbono*.

Amostra	Nitrogênio	Carbono	Hidrogênio	Enxofre	Oxigênio	Cinzas
Ordem 3	0,928	54,987	6,506	ND	21,858	15,721
Ordem 4	0,821	57,156	6,336	3,250	15,621	16,814
Ordem 5	0,228	51,625	2,597	27,322	10,456	7,773
Ordem 6	0,754	58,425	6,145	2,663	17,542	14,470
Ordem 8	3,424	53,189	8,288	ND	23,802	11,297
Ordem 9	0,994	57,100	7,187	ND	21,541	12,277
Ordem 11	3,112	69,926	6,181	0,930	13,787	6,064
Ordem 12	0,828	60,141	6,731	2,894	14,075	15,331
Ordem 13	0,249	47,788	2,040	36,949	9,036	3,937
Ordem 15	3,032	70,840	7,386	0,930	13,130	4,681
Ordem 17	3,364	57,998	8,015	0,851	23,782	5,990
Ordem 18	1,553	65,894	7,484	0,559	19,947	4,564

ND – Não detectado.

É possível observar que embora os espectros no infravermelho e as curvas TGA indiquem que as amostras Ordem 5 e Ordem 13 apresentariam uma estrutura com alto teor de carbono, com a presença de poucos grupos funcionais oxigenados e hidrogenados, estas não apresentaram maior porcentagem absoluta de carbono na sua composição. Em uma análise simplificada das informações fornecidas pelos espectros ATR-FTIR e curvas TGA deve tomar cuidado quanto a interpretação para composição do material carbonáceo final obtido nas reações de carbonização hidrotérmica, nas condições reacionais deste trabalho, como também já sugerido pelos difratogramas de raios X.

Esta observação é explicada pelo fato de que as amostras que apresentaram maiores porcentagens de carbono na sua composição, Ordem 11 e Ordem 15, não foram as que apresentaram maior massa de resíduo nas análises TGA.

No entanto, quando analisamos as razões atômicas H/C e O/C, podemos explorar de maneira mais adequada as informações da análise elementar, pois quanto menores os valores destas razões, maior maior o nível de carbonização relativo das amostras. Durante o processo de carbonização ocorrem reações como a desidratação e descarboxilação, que como resultados temos a redução da concentração de H e O no meio reacional (OLIVEIRA et al, 2013; ZHANG et al, 2012;) explicando assim as menores razões encontradas para as amostras mais carbonizadas. As amostras Ordem 13 e Ordem 5 se destacaram, nesse sentido, de um modo positivo. Isto pode ser observado no diagrama Van Krevelen apresentado na Figura 15.

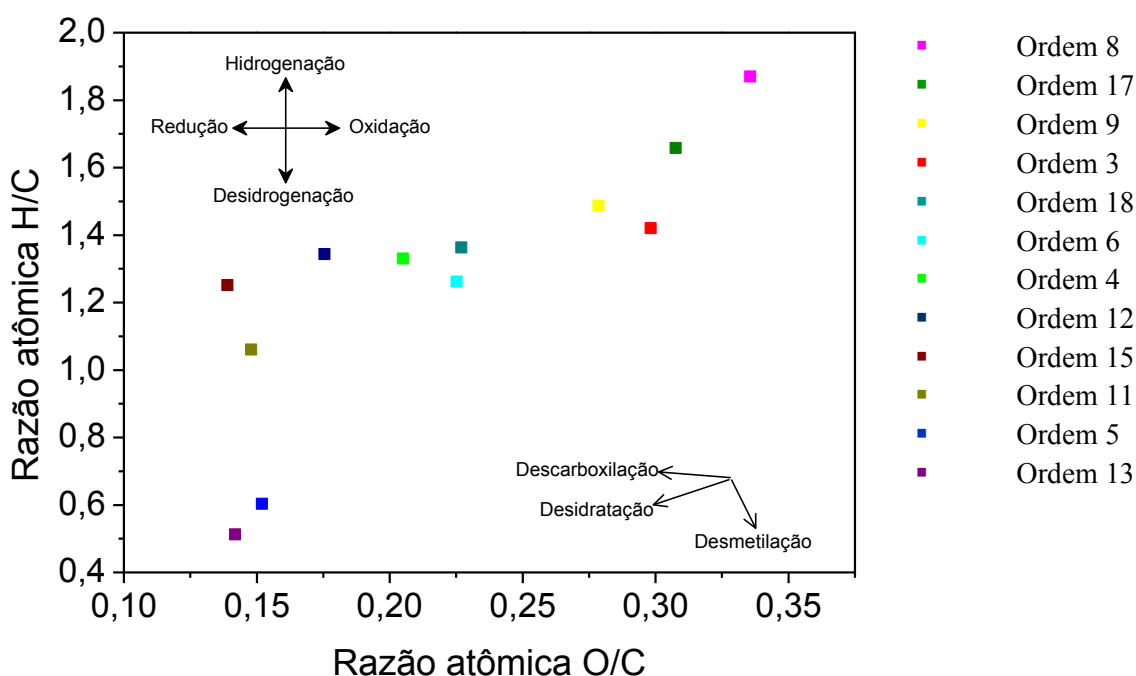


Figura 15. Diagrama de Van Krevelen para as amostras de *carbono hidrotérmico* obtidas seguindo o planejamento experimental.

Desta forma, analisando as proporções H/C e O/C e também a correlação entre elas, entendemos que quanto menores forem ambas as proporções, maior foi o processo de carbonização destas amostras, encontrando assim um material “desidrogenado” e

“desoxigenado”. A diminuição entre essas razões é evidenciada ao passo que conseguimos traçar uma linha que sai do canto superior direito em direção ao canto inferior esquerdo.

Dadas então as amostras Ordem 5 e Ordem 13, pelo diagrama (Figura 15) verifica-se que as razões atômicas H/C e O/C são mínimas, se comparado as demais amostras, indicando que estas apresentaram maior grau de carbonização, e mais precisamente um maior nível de desidrogenação, conforme indica o Diagrama de Van Krevelen. Tal fato é evidenciado também pelas porcentagens de hidrogênio apresentadas por elas, 2,59 e 2,04 % respectivamente, mostrando da mesma forma maior grau de desidratação (Figura 15).

No entanto, o processo de carbonização hidrotérmica é estudado e utilizado como uma maneira de se produzir materiais ricos em carbono. Neste aspecto, a análise elementar das amostras de *hidrocarbono* nos conduz para outro olhar do processo. Analisando apenas o teor de carbono das amostras, verifica-se que as amostras que apresentaram maior teor na sua composição não foram as mesmas amostras que apresentaram baixas razões de H/C e O/C. As amostras Ordem 11 e Ordem 15 foram as que apresentaram maior porcentagem de carbono na sua composição, de 69 a 70 % aproximadamente, e uma relação entre H/C e O/C maior que as amostras Ordem 5 e Ordem 13, as quais até então pareciam mais interessantes segundo TGA e em termos de carbonização. É importante notar que essas amostras com maiores porcentagens de carbono foram obtidas em reações a 200 °C, porém com adições de apenas 1,78 %(v/v) de ácido sulfúrico, apresentando também baixo teor de enxofre em sua composição.

A explicação para tal efeito é que essas amostras (Ordem 11 e Ordem 15) embora apresentem elevadas porcentagens de carbono na sua composição, ainda apresentam também elevadas porcentagens de hidrogênio, ou seja, sua desidrogenação foi menor durante a reação, fato este também observado pelo gráfico da Figura 14. Por isso é possível observar nos espectros FTIR bandas relativas a grupos funcionais que fazem/tem ligações com átomos de hidrogênio, bandas as quais para as amostras Ordem 5 e Ordem 13 não são observadas devido ao alto grau de desidrogenação sofrido no processo de carbonização hidrotérmica.

Com a análise elementar também conseguimos assumir que na caracterização química das amostras Ordem 5 e Ordem 13, no espectro de FTIR, de fato podemos sim ter ligações do tipo S=O, onde as bandas foram identificadas em 1036-1046 cm^{-1} , presentes nos experimentos realizados com volumes de 8,33 %(v/v) de ácido sulfúrico. Uma vez que as amostras obtidas com estes experimentos apresentaram em sua análise composicional porcentagens

significativas de enxofre, sendo elas na ordem de 27-36 %. A presença destes grupos químicos teria sua origem na precipitação do CaSO_4 , conforme indicou as análises de difratometria de raios X.

5.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a avaliação morfológica dos sólidos isolados a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras analisadas foram escolhidas com base em suas razões atômicas H/C e O/C, representando de maneira geral, os diferentes grupos de sólidos obtidos. As imagens MEV das amostras Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13 estão apresentadas na Figura 15. Como já discutido na seção 5.6.3, as amostras são compostas de carbono com baixa organização estrutural e fases inorgânicas cristalinas (SiO_2 e CaSO_4). Uma vez que todas estas fases apresentaram baixa condutividade eletrônica, foi realizada uma tentativa para minimizar o acúmulo de cargas durante as análises MEV através do recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro, ou então, gotejamento direto de suspensões das amostras sobre o porta amostra de alumínio. Contudo, nas imagens das amostras ordem 8 e 11 (Figuras 16d e 16e) pode ainda observar uma faixa clara, provavelmente, resultante do acúmulo de cargas supramencionado.

As imagens MEV indicaram que a morfologia do *hidrocarbono* é diferente para cada condição de reação. De forma geral, apresentaram partículas com tamanhos da ordem de poucos micrômetros com morfologias esféricas e irregulares (Figura 16). Para as reações Ordem 5 e Ordem 13 o material formado apresenta morfologia com esferas bem definidas. Por outro lado, para a reação Ordem 8 a morfologia das partículas do *hidrocarbono* é bastante irregular.

A literatura tem mostrado que esferas de carbono da ordem de poucos micrômetros são obtidas quando se realiza carbonização hidrotérmica de carboidratos tais como: celulose, sacarose, glicose, entre outros. (ROMERO-ANAYA et al., 2014; SEVILLA; FUERTES, 2009b). Desta forma, a presença de esferas no material isolado a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça, possivelmente, seria devido à carbonização dos resíduos de sacarose não fermentado e de celulose em suspensão (celulose advindo dos colmos da cana-de-açúcar).

As morfologias irregulares poderiam estar associadas ao depósito de carbono sobre as fases inorgânicos e/ou a precipitação das fases inorgânicas.

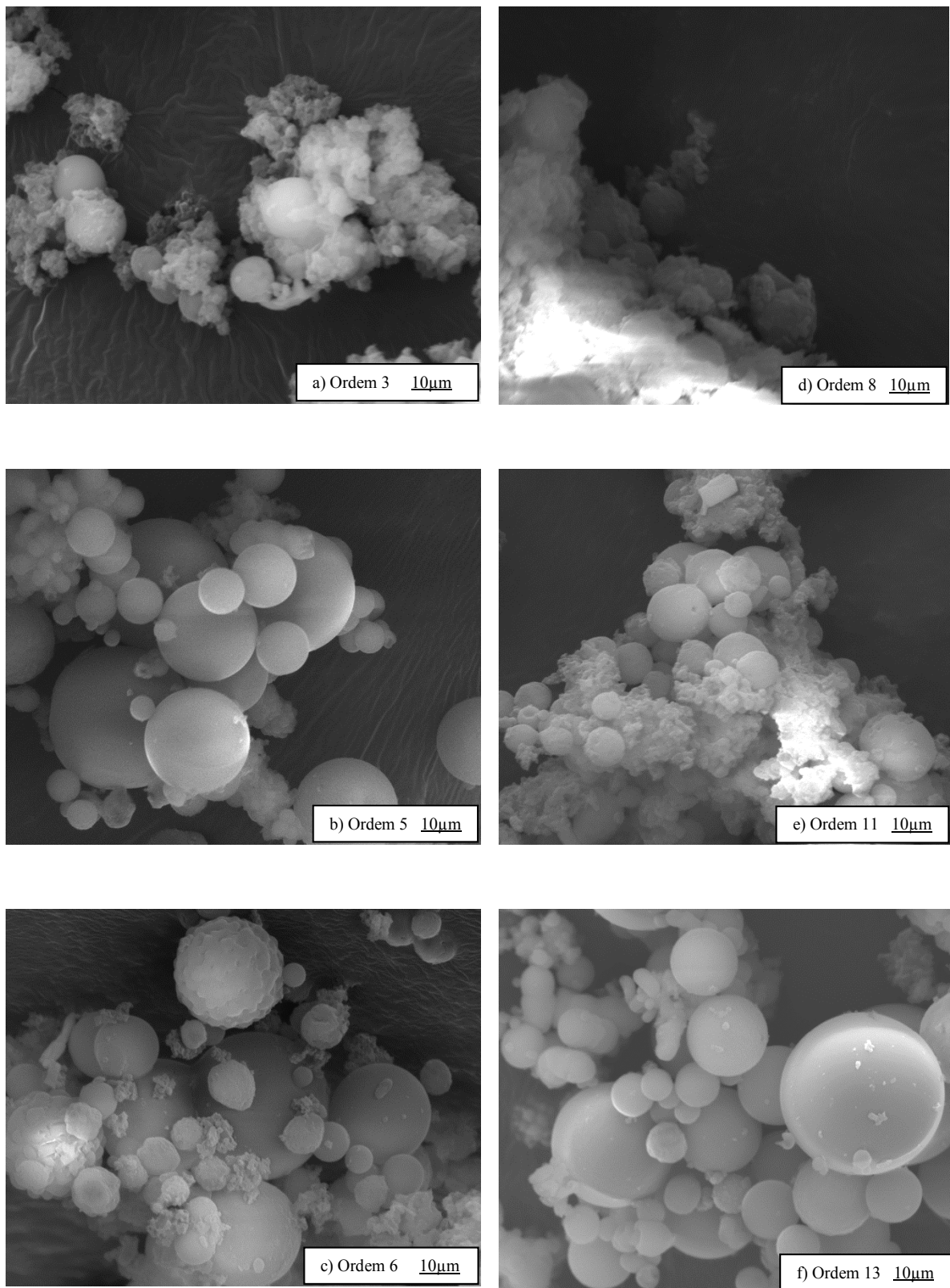


Figura 16. Imagens MEV para as amostras de *hidrocarbono* a) Ordem 3, b) Ordem 5, c) Ordem 6, d) Ordem 8, e) Ordem 11 e f) Ordem 13.

Em uma análise um pouco mais detalhada das condições reacionais, verifica-se que ao passo em que a quantidade de ácido presente no meio reacional e temperatura vão aumentando, as partículas do *hidrocarbono* apresenta-se em sua maioria na forma esférica. Ainda, para a maioria destas partículas, a superfície apresenta-se com baixa rugosidade, dentro do aumento analisado. Porém, algumas poucas partículas apresentam-se rugosas. Como exemplo tem-se a imagem MEV da amostra Ordem 6, em que a reação ocorreu com adição de 5,17 %(v/v) de ácido, temperatura de 150 °C permanecendo por 30 horas. Nesta imagem consegue-se observar a presença de esferas de carbono com superfície rugosa e também com superfície lisa. Considerando que as condições de reação são condições intermediárias, e que as condições de reação da amostra Ordem 13 são condições máximas de temperatura e acidez, conseguimos observar um aumento do número de esferas de superfície lisa com o aumento da acidez do meio reacional e temperatura.

Em outra análise, da variação quanto ao volume de ácido adicionado, amostras Ordem 11 e Ordem 13, verifica-se que o volume de ácido adicionado provocou diferença nas características do material, onde maior adição de ácido (Ordem 13, Figura 15f) proporcionou esferas mais definidas com superfícies mais lisas, enquanto que a menor adição de ácido (Ordem 11, Figura 15e) gerou algumas esferas definidas, sendo que a maior parte das partículas apresenta morfologia irregular. O trabalho desenvolvido por Wang e colaboradores (2015) na produção de esferas de carbono a partir da hemicelulose do tronco da *Canabis sativa* L. também mostrou diferenças no aspecto das esferas de carbono quando geradas na ausência e na presença de ácido sulfúrico no meio reacional. As esferas obtidas quando se tinha ácido sulfúrico no meio reacional apresentaram uma superfície mais lisa do que as geradas sob as mesmas condições, porém na ausência do ácido. O ácido faz com que a reação seja mais intensa, sendo assim as moléculas de celulose presentes na vinhaça são carbonizadas mais intensamente, dando origem a esferas de carbono mais definidas.

Adicionalmente também foi realizada uma avaliação composicional das amostras utilizando a espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura. Mais especificamente, devido à interação do feixe primário de elétrons acelerados com elementos contidos na amostra são emitidos raios X característicos, ou seja, com energia bem definida, possibilitando suas respectivas identificações. Além disso, tal técnica pode fornecer análises semi-quantitativas dos elementos presentes na região estudada e

também uma avaliação espacial da composição (mapas de composição). A Figura 17 apresenta a imagem MEV de uma região analisada para a amostra Ordem 9.

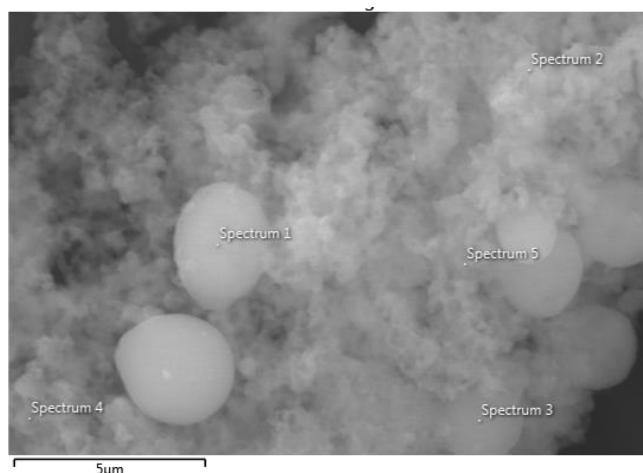


Figura 17. Imagem MEV da amostra Ordem 9 da qual foram obtidos os espectros EDS (por pontos).

Os espectros EDS, no modo pontos, obtidos para as regiões 1 e 2 (Figura 16) são mostrados na Figura 17 e são representativos dos demais pontos. Através da energia associada a cada pico foi possível identificar os elementos C, Al, O, Si, Ca, S, Mg e Cl. A maior parte do alumínio presente nestas amostras teria sua origem no porta amostra utilizado para as análises (porta amostra de alumínio) uma vez que as quantidades relativas medidas deste elemento através da abertura da amostras são pequenas (Tabela 10). É importante notar que as diferentes morfologias existentes levam a resultados similares tanto com relação à composição quanto para as quantidades relativas (vide no quadro a direita na Figura 17, de cada espectro onde é apresentada a porcentagem relativa em massa de cada elemento). Adicionalmente, fases contendo Si, Ca, S, C também foram identificadas nos difratogramas de raios X, na forma de carbono amorfo (C), óxido de silício (SiO_2) e sulfato de cálcio (CaSO_4 ou $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Os demais elementos (Mg e Cl) poderiam estar adsorvidos na amostra, ou então, em alguma fase minoritária não identificada nas análises de difratometria.

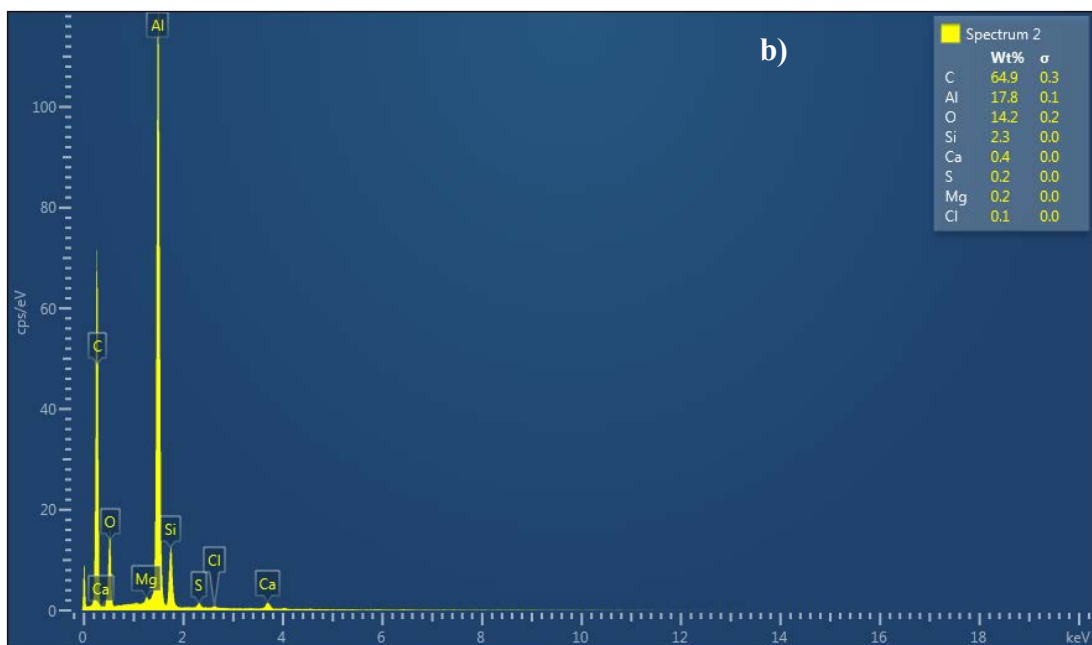
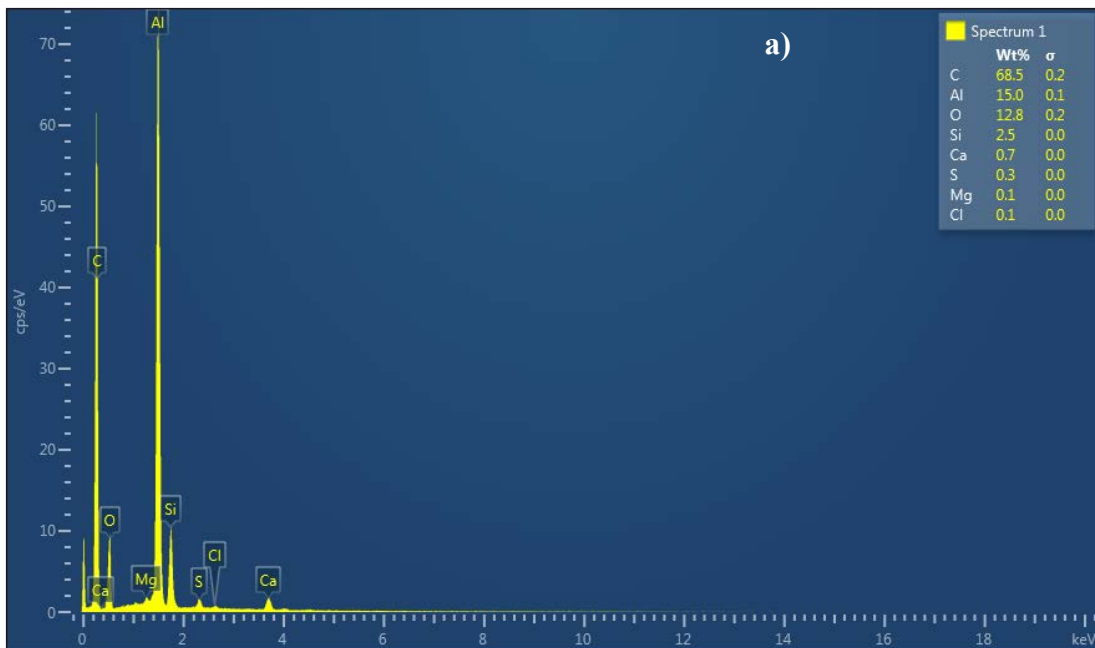


Figura 18. Espectros EDS a) região 1 e b) região 2 da Figura 16.

Os mapas elementares para C, O, Si, Mg, Ca e S da amostra Ordem 9 (para a região mostrada na Figura 17) são apresentados na Figura 18. Observa-se claramente que as partículas esféricas são ricas em carbono e oxigênio. Porém, tais elementos também são observados nas

outras regiões da amostra. Ainda, com relação às esferas, no mapa de silício, observa-se que estas contêm menor concentração deste elemento se comparado com as demais regiões. Os elementos Mg, Ca e S estão distribuídos uniformemente pela amostra. Desta forma, a análise composicional através dos mapas elementares sugere que as fases inorgânicas (CaSO_4 e SiO_2) observadas estariam revestidas e/ou dispersas na matriz de carbono.

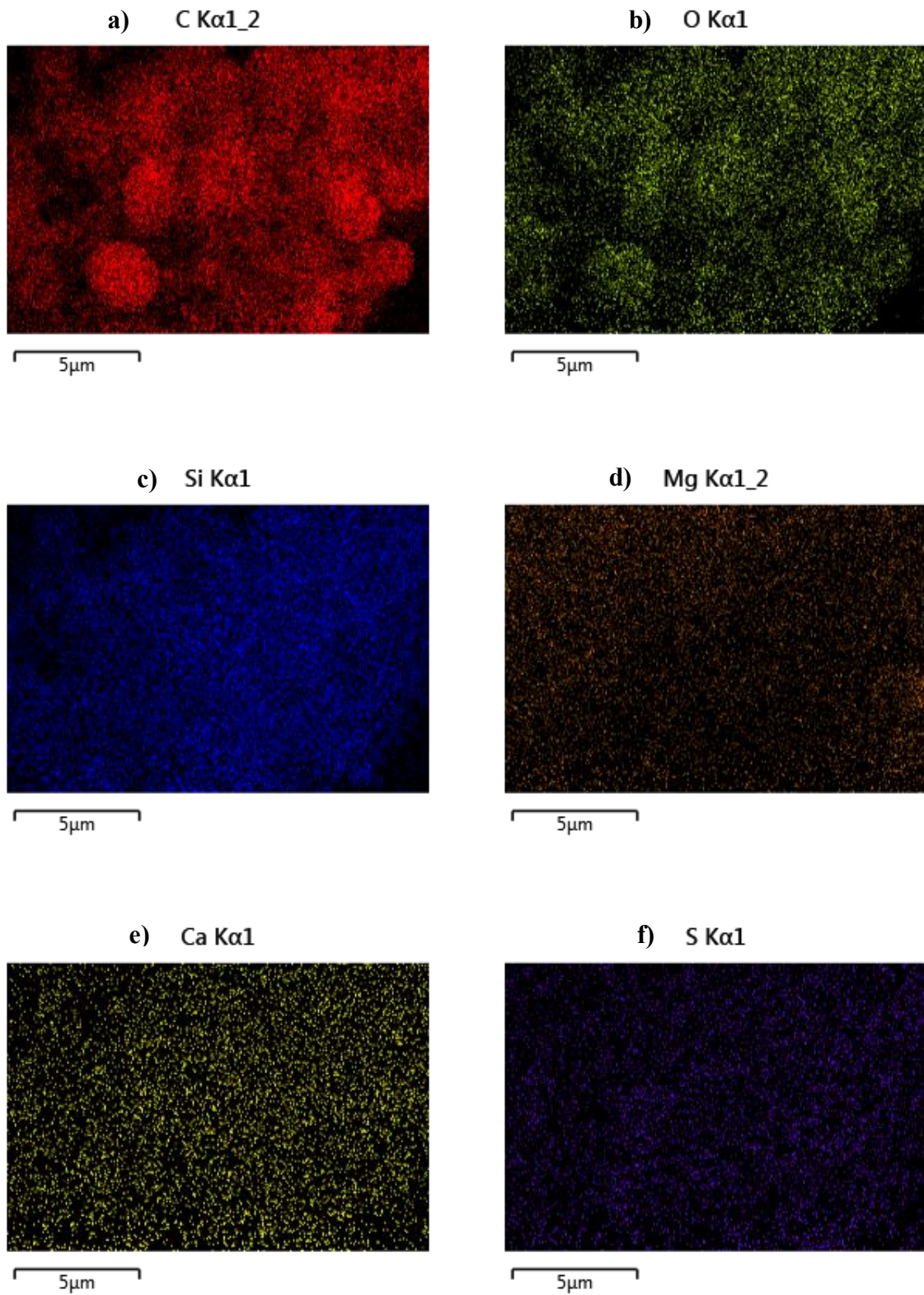


Figura 19. Mapas elementares, da amostra Ordem 9, para a) carbono, b) oxigênio, c) silício, d) magnésio, e) cálcio e f) enxofre.

5.6 Quantificação de metais presentes no *hidrocarbono*

As amostras de *hidrocarbono* também foram decompostas seguindo o método 3035B, com adição de ácido nítrico (65,0 %), peróxido de hidrogênio e aquecimento, para decomposição de toda matéria orgânica presente no meio. As amostras de *hidrocarbono* se comportaram de maneira distinta frente a decomposição, onde as amostras cujas reações foram mais intensas demoraram mais tempo para se decompor por completo. A Figura 19 é uma foto do processo de decomposição, sendo as amostras com cor amarelo (Ordem 3 e Ordem 8) decompostas mais facilmente e as amostras com coloração mais escuras foram mais resistentes a decomposição (Ordem 13 e Ordem 5).



Figura 20. Foto do processo de decomposição das amostras Ordem3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13 de *hidrocarbono*.

Fonte: Autoria própria.

A quantificação dos metais foi feita utilizando o mesmo método semi-quantitativo para quantificação nas águas-mães, sem utilização de padrões para a construção de uma curva analítica, no qual as concentrações são determinadas automaticamente pelo equipamento, para um conhecimento breve sobre os teores de alguns elementos. Os resultados encontrados

expressos na Tabela 10. Da mesma forma que para a água-mãe, algumas concentrações não foram detectadas para certas amostras, em função do método utilizado.

As amostras Ordem 3 e Ordem 8, apresentaram maior teor de cálcio que as demais amostras, e também apresentaram maior teor de cinzas (Tabela 9). Aliado ao fato de que a massa de carbono hidrotérmico obtido para estas amostras foram de 1,46 e 1,49 gramas respectivamente, e como ambas foram carbonizadas a 100 °C por 12 horas, ou seja, tempo e temperatura mínimos aqui analisadas, provavelmente, a maior parte do sólido obtido se deve ao sulfato de cálcio precipitado e não ao carbono hidrotérmico formado justificando assim esse elevado teor de cálcio no *hidrocarbono*.

Tabela 10. Screening de metais feito no modo semi-quantitativo do ICP-MS para as amostras Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13, de *hidrocarbono*.

Amostra de hidrocarbono	Na (g Kg ⁻¹)	P (mg Kg ⁻¹)	Ca (g Kg ⁻¹)	Fe (mg Kg ⁻¹)	Cu (mg Kg ⁻¹)	Zn (mg Kg ⁻¹)	Ba (mg Kg ⁻¹)	Ni (mg Kg ⁻¹)	K (mg Kg ⁻¹)	Cd (µg Kg ⁻¹)	Pb (µg Kg ⁻¹)
Ordem 3	1,1	20,6	47,2	2,0	ND	0,2	0,2	ND	98,1	ND	ND
Ordem 5	0,9	22,5	2,3	ND	0,6	0,6	6,0	ND	6,0	6,0	6,0
Ordem 6	0,7	3,4	7,2	83,9	2,5	1,0	17,7	ND	165,9	4,0	28,0
Ordem 8	0,9	27,0	23,3	522,0	52,4	10,3	156,6	1,0	1822,0	62,0	182,0
Ordem 11	0,7	93,5	1,2	26,0	5,6	2,9	42,5	0,4	12,0	8,0	16,0
Ordem 13	0,6	4,6	10,8	146,2	13,8	21,3	38,2	2,7	258,3	226,3	84,1
Amostra de hidrocarbono	Mn (µg Kg ⁻¹)	Si (g Kg ⁻¹)									
Ordem 3	59,7	0,5									
Ordem 5	27,9	0,1									
Ordem 6	403,9	0,2									
Ordem 8	2879,8	0,2									
Ordem 11	152,5	0,1									
Ordem 13	717,9	0,1									

(*) Parâmetro não analisado; ND – Não detectado pelo método

A amostra Ordem 8 foi obtida nas condições mais brandas de reação, sendo carbonizada a 100 °C, adição de 1,78 % (v/v) de ácido e tempo de permanência de 12 horas. Esta amostra de *hidrocarbono* foi a que apresentou maior diferença entre as concentrações dos elementos apresentados na Tabela 10. Com exceção do Na, Ca, Zn e Cd, para os demais elementos analisados, os teores presentes na amostra Ordem 8 foram superiores que os apresentados para as demais amostras. Isto indica que as condições da carbonização provocam alterações na composição do *hidrocarbono* quanto aos elementos analisados.

5.7 Recarbonização

O processo de recarbonização foi empregado com o objetivo de que este pudesse ser um tratamento da água-mãe, diminuindo a concentração de carbono orgânico ainda presente na mesma ao mesmo tempo em que se produziria mais *carbono hidrotérmico* e ainda melhorando a qualidade da água.

O trabalho de Weiner e colaboradores (2014) estudou a reutilização da água-mãe em novas reações de carbonização de papel. Nesta reação de carbonização eles utilizaram papel e a água mãe como fase aquosa. Com isso foi observado aumento de massa do *hidrocarbono* na primeira carbonização reutilizando a água-mãe, e nas carbonizações seguintes (utilizando novamente o efluente gerado, como fase aquosa) o aumento de massa foi pouco pronunciado. Entretanto, foi observado um aumento gradual na concentração de COD na água reutilizada ao passo que ela era utilizada para novas carbonizações.

O processo de recarbonização foi realizado utilizando a amostra de água-mãe obtida com a carbonização da vinhaça seguindo as condições de reação do experimento Ordem 13. Para a recarbonização, o volume de água-mãe utilizado foi o mesmo que o de vinhaça nas carbonizações anteriores, adicionando 8,33 % (v/v) de ácido, permanecendo 48 horas sob temperatura de 200 °C, condições estas iguais as submetidas ao experimento Ordem 13.

Com este processo foi obtido então uma nova água-mãe, chamada agora de água-mãe II, a qual apresentou pH de 0,82, com remoção de 99 % de turbidez e condutividade de 270,0 mS cm⁻¹, valores estes não diferentes dos encontrados para as águas-mães das reações anteriores. No entanto a massa de sólido obtido foi de 0,0413 g, sendo esta bem inferior às massas obtidas com as reações antecedentes, o que pode ser explicado pela concentração baixa de carbono

orgânico no meio disponível para reação de carbonização. A foto da água-mãe obtida com a recarbonização, e também o *hidrocarbono*, estão apresentadas na Figura 20.



a) Água-mãe II

b) *Hidrocarbono*

Figura 21. Fotos da a) água-mãe II e do b) *hidrocarbono* do processo de recarbonização.

Fonte: Autoria própria

O *hidrocarbono* foi caracterizado por infravermelho e análise térmica. O espectro FTIR da amostra, assim como a curva TGA, estão apresentados na Figura 21a e 21b, respectivamente.

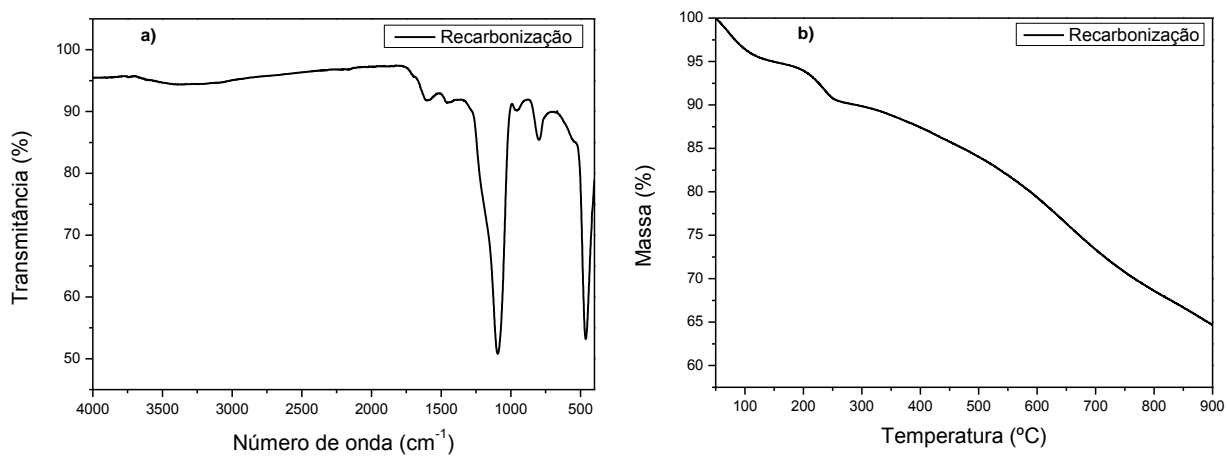


Figura 22. a) Espectro FTIR e b) curva TGA do *hidrocarbono* obtido com a recarbonização.

Para o espectro FTIR observam-se diferenças significativas quanto ao perfil de linha, se comparado aos espectros obtidos para as amostras de carbono hidrotérmico já demonstrados. Tal espectro é caracterizado por apresentar poucas bandas, assemelhando-se bastante a espectros de materiais inorgânicos como CaSO_4 e/ou SiO_2 (AL-JOBOURI, 2011; SCROCCARO, 2013). Porém, na avaliação detalhada, também são observadas bandas de baixa intensidade características de materiais carbonáceos como em 1610 cm^{-1} de ligações duplas entre carbonos aromáticos, assim como deformação angular C-H fora do plano em aproximadamente 795 cm^{-1} , observadas nos *hidrocarbonos* obtidos anteriormente.

Como o teor de Ca na água-mãe usada para o experimento de recarbonização é significativo, estando na ordem de $1,13\text{ mg L}^{-1}$ (Tabela 5, experimento Ordem 13), é possível inferir que este tenha reagido com o sulfato do ácido sulfúrico adicionado ao meio reacional precipitando na forma de sulfato de cálcio. Desta forma, neste produto reacional haveria uma elevada concentração de sulfato de cálcio precipitado junto com o *hidrocarbono* formado, explicando assim o perfil espectral na região do infravermelho desta amostra e também a redução no teor de Ca na água-mãe II, oriunda do processo de recarbonização (Tabela 5).

Analisando a curva TGA deste *hidrocarbono* observamos uma perda de aproximadamente 5,00 % no intervalo 50 a 150°C , 5,20 % de 150 a 300°C , 4,05 % de 300 a 450°C , e de 21,09 % de 450 a 900°C , apresentando uma massa final residual de 64,66 %. Sendo assim, a maior perda de massa foi registrada no intervalo de 450 a 900°C , o que corresponde a eliminação de matéria orgânica. Já a elevada massa residual, superando a encontrada para os *hidrocarbonos* antecedentes, pode indicar a presença em grande parte de material inorgânico ou também de maior concentração de material rico em carbono. Porém, somando as informações obtidas no espectro de FTIR, na análise termogravimétrica e análise química, o Ca ainda presente na água-mãe foi precipitado na forma de CaSO_4 , na reação de recarbonização.

6 Conclusão

Nesta dissertação foi realizado o estudo da carbonização hidrotérmica da vinhaça. Esta se apresentou como um bom precursor para as reações de carbonização baseando-se nos resultados obtidos.

Com os resultados obtidos na análise elementar observou-se que o experimento que gerou um material com maior teor de carbono foi o experimento realizado à 200 °C, com adição de 1,78 %(v/v) de ácido sulfúrico e tempo de permanência de 12 horas (Ordem15).

Porém, com relação às características físico-químicas dos *hidrocarbonos*, avaliados por espectroscopia ATR-FTIR, análise termogravimétrica, difração de raio X, análise elementar e microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que o experimento a 200 °C, com adição de 8,33 %(v/v) de ácido e tempo de permanência de 48 horas (Ordem 13) acarretou em um *hidrocarbono* mais carbonizado segundo o diagrama de Van Krevelen. O carbono hidrotérmico obtido com a reação Ordem 13 exibiu características de um material mais grafitizado, embora ainda com baixo ordenamento estrutural, apresentando morfologia mais definida que os demais, com partículas na ordem de poucos micrômetros.

Dentre os três parâmetros analisados para a carbonização hidrotérmica, a temperatura e acidez do meio reacional foram os principais fatores que influenciaram no rendimento em massa da reação.

Para o efluente gerado, o mesmo não atende as condições previstas na legislação brasileira em termos de lançamento direto nos corpos aquáticos, sendo necessária correção do pH. Contudo ainda pode ser estudada a aplicação como água de reuso a ser incorporado em outros processos dentro da usina.

7 Referências

- AGRIF LTDA. Marco Antonio Pachere. Paulo Dutra Pistoresi. **Processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir de vinhoto e recuperação de água limpa**. PI 0401563-0 B1. 05 de abril de 2004.
- AL-JOBOURI, H. A. FTIR Spectroscopy for Gypsum after Treatment with Steam Pressure. **Journal of Al-Nahrain University**, V.14, P.123-130, 2011.
- BARROS, R. P. et al. Alterações em atributos químicos de solo cultivado com cana-de-açúcar e adição de vinhaça. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, V.40, N. 3, P. 341-346, 2010.
- BEBÉ, F. V. et al. Avaliação de solos sob diferentes períodos de aplicação com vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, V. 13, N.6, P.781-787, 2009.
- BRITO, F. L.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R. Concentração de cátions presentes no lixiviado de solos tratados com vinhaça. **Engenharia Agrícola**, V.27, N. 3, P.773-781, 2007.
- BRITO, F. L.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R. Teores de potássio e sódio no lixiviado e em solos após a aplicação de vinhaça. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, V.9, P.52-56, 2005.
- BUENO, P. C. et al. Impacts caused by the addition of wine vinasse on some chemical and mineralogical properties of a Luvisol and a Vertisol in La Mancha (Central Spain). **Journal Soils Sediments**, N.9, P. 121-128, 2009.
- CALUCCI, L.; RASSE, D. P.; FORTE, C. Solid-state nuclear magnetic resonance characterization of chars obtained from hydrothermal carbonization of corncob and *Miscanthus*. **Energy & Fuels**, V.27, P.303-309, 2013.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Vinhaça –Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. P41.231, Dezembro de 2006**. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf. Acesso em 02 de abril de 2013.
- CONAB. 2014. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-açúcar, Quarto Levantamento – Abril de 2014**. Disponível em:http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/14_04_10_09_00_57_boletim_cana_portugues_-_4o_lev_-_13.pdf. Acesso em 20 de julho de 2014.
- CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente – **Resolução nº430 de 2011**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 16 de janeiro de 2015.
- DALRI, A. B. et al. Fertirrigação com vinhaça concentrada no desenvolvimento da alface. **Revista Agroambiental**. V.6, N.2, P.93-100, 2014.
- DA SILVA, A. P. M.; BONO, J. A. M.; PEREIRA, F. A. R. Aplicação de vinhaça na cultura da cana-de-açúcar: Efeito no solo e na produtividade de colmos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. V.18, N.1, P.1807-1929, 2014.
- EATON, A. D. et al. 2540G Total, Fixed and Volatile Solids in Solid and Semisolid Samples. In: **Standard Methods for the examination of water e wastewater**. 21th ed. New York: Centennial Edition, 2005.

- EMBRAPA. 2013. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manejo da Fertirrigação**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia22/AG01/arvore/AG01_53_24112005115222.html>. Acesso em 8 de abril de 2013.
- EPA – **Method 3050B** (Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils), Revision 2, 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 9 de dezembro de 2014.
- FERRARESE, R. F. M. S.; **Caracterização do aporte de Poluentes oriundos da atividade Sucralcooleira para a atmosfera, Água, solo e sedimento**. Dissertação de mestrado, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2011.
- FERREIRA, O. P.; ALVES, O. L. Ecomateriais: Desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental. **Química Nova**, V.30, P.464-467, 2007.
- FERREIRA, O. P.; **Nanotubos de carbono: preparação e caracterização**. Monografia correspondente ao Exame Geral de Qualificação de Doutorado. Instituto de Química da UNICAMP – Campinas-SP, 2003. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_monografias_odair_nanotubos_carbono.pdf>. Acesso em 01 de abril de 2013.
- FUNKE, A. E ZIEGLER, F.; Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, V.4, P.160-177, 2010.
- HU, B. et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced Materials**, V.22, P.813-828, 2010.
- KANG, S. et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, V.51, P.9023-9031, 2012.
- KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos avançados**, V.24, N.68, P.223-253, 2010.
- LAIME, E. M. O. et al. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão. **Trópica – Ciências Agrárias e Biológicas**, V.5, N.3, P.16-29, 2011.
- LIANG, J.; LIU, Y.; ZHANG, J. Effect of solution pH on the carbon microsphere synthesized by hydrothermal carbonization. **Procedia Environmental Sciences**, V.11, P.1322-1327, 2011.
- LIBRA, J. A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, V.2, N.1, P.89-124, 2011.
- LUA, A. C.; YANG, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. **Journal Colloid Interface Science**, V. 274, P. 594–601, 2004.
- LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A. Toposequência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental**, V.7, N. 3, P.525-532, 2003.

- MADEJÓN, E. et al. Agricultural use of three (sugar-beet) vinasse composts: effect on crops and chemical properties of a cambisol soil in the Guadalquivir valley (Spain). **Agriculture, ecosystems and environment**, V.84, P.55-65, 2001.
- MAPA. 2013. Ministério da Agricultura. **Cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>>. Acesso em 2 de abril de 2013.
- MARINHO, J. F. U. et al. Sugar cane vinasse in waterbodies: Impact assessed by liver histopathology in tilapia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, V.110, P.239-245, 2014.
- MEDINA, C. C.; BRINHOLI, O. Uso de resíduos agroindustriais nas produções de cana-de-açúcar, açúcar e álcool. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, V.33, N.11, P.1821-25, 1998.
- NOWOSIELSKI, R.; KANIA, A.; SPILKA, M. Development of ecomaterials and materials Technologies. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, V.21, P.27-30, 2007.
- OLIVEIRA, I.; BLÖHSE, D.; RAMKE, H. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. **Bioresource Technology**, V.42, P.138-146, 2013.
- OURO FINO PARTICIPAÇÕES E EMPREENDIMENTOS S. A. Dolivar Couracci Neto. **Processo tecnológico para reciclagem da vinhaça e CO₂ proveniente da queima do bagaço em destilarias de álcool e usinas de açúcar através do cultivo algal**. PI 0706144-7 A2, 06 de julho de 2007.
- OURO FINO PARTICIPAÇÕES E EMPREENDIMENTOS S/A. **Processo para fixação de carbono e redução de turbidez de vinhaça de cana-de-açúcar e, vinhaça assim tratada**. PI 1106809-4 A2, 20 de outubro de 2011.
- PARNAUDEAU, V. et al. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. **Bioresource Technology**, V.99, P.1553-1562, 2008.
- PAVIA, L. D. et al. Espectroscopia no Infravermelho. In: **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 4th ed. norte-americana, São Paulo, Brasil: Cengage Learning, 2010. Capítulo 2, P.15-82.
- ROMERO-ANAYA, A. J. et al. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. **Carbon**, V. 68, P. 296–307, 2014.
- RUIZ, H. A. et al. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V.21, P.35-51, 2013.
- SCROCCARO, K. I. **Desenvolvimento de catalisador de heteropoliácido suportado em sílica para reação de esterificação**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. **Chemistry - A European Journal**, V.15, P.4195-4203, 2009a.
- SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, V. 47, P. 2281–2289, 2009b.
- SHEEHAN, G. J.; GREENFIELD, P. F. Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. **Water Research**, V.14, P.257-277, 1980.

- SIAMIG. Associação das Indústrias Sucroenergética de Minas Gerais. **História do Etanol**. Disponível em:
<http://www.siamig.org.br/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=62>. Acesso em 2 de abril de 2013.
- SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, V.11, N.1, P. 108-114, 2007.
- SOUSA, P. N.; SCUR, G.; SOUZA, R. C. Panorama da cadeia produtiva do etanol no Brasil: gargalos e proposições para seu desenvolvimento. **GEPROS, Gestão da Produção, Operações e Sistemas**, N.3, P.145-159, 2012.
- STEINBEISS, S.; GLEIXNER, G.; ANTONIETTI, M. Effect of biochar amendment on soil carbono balance and soil microbial activity. **Soil Biology and Biochemistry**, V.41, P.1301-1310, 2009.
- SULAMITA FROHLICH. **Sistema de tratamento de vinhaça com geração de energia, geração de água de reuso e adubação orgânica concentrada**. PI 1100736-2 A2, 21 de janeiro de 2011.
- SUN, X.; LI, Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, V.43, P.597-601, 2004.
- TÁVORA, F. L. **História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil**. Centro de Estudos da Consultoria do Senado, 2011. Disponível em:
<<http://www12.senado.gov.br/publicacoes/estudos-legislativos/tipos-de-estudos/textos-para-discussao/td-89-historia-e-economia-dos-biocombustiveis-no-brasil>>. Acesso em 2 de abril de 2013.
- TEIXEIRA, W. G. et al. **As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Embrapa Amazônia Ocidental, 2009.
- TITIRICI, M. M. et al. Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy Environmental Science**, V.5, P.6796-6822, 2012.
- TUSI, M. M. **Preparação de híbridos metal/carbono por Carbonização hidrotérmica para aplicação na Oxidação eletroquímica de metanol**. Tese de doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- UMEZAWA, O.; SHINOHARA, Y; HALADA, K. New Aspects of Ecomaterials from the View points of the Consumer and Regional Communities. **Material Transactions**, Special Issue on Growth of Ecomaterials as a Key to Eco-Society VI, P.1-5, 2013.
- UMEZAWA, O.; NAGAI, K. A State of the Art and Development in Materials Process Desing and Technology for Sustainable Society. **Transactions of the Materials Research Society of Japan**, V.29, P.1925-1930, 2004.
- UNICA. 2014 a. União da Indústria de Cana-de-açúcar. **Relatório final da safra 2013/2014 da região centro-sul**. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/listagem.php?idMn=88>>. Acesso em 19 de outubro de 2014.
- UNICA. 2014 b. União da Indústria de Cana-de-açúcar. **UNICADATA**. Disponível em:<<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4>>. Acesso em 23 de outubro de 2014.

- UNUR, E. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, V. 168, P. 92–101, 2013.
- YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal of Materials Science**, V.43, N.7, 2085-2103, 2008.
- ZHANG, M. et al. Hydrophobic precipitation of carbonaceous spheres from fructose by a hydrothermal process. **Carbon**, V.50, P.2155-2161, 2012.
- WANG, Y. et al. Hydrothermal preparation of highly porous carbon spheres from hemp (*Cannabis sativa* L.) stem hemicellulose for use in energy-related applications. **Industrial Crops and Products**, V.65, P.216-226, 2015.
- WANG, Q. et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. **Carbon**, V.39, P.2211-2214, 2001.
- WEINER, B. et al. Influence of process water reuse on the hydrothermal carbonization of paper. **ACS Sustainable Chemistry e Engineering**, V.2, P.2165-2171, 2014.

Anexo 1 – Tabela com as condições de cada reação do planejamento experimental.

Tabela 11. Condições das reações do planejamento experimental.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Ácido (% v/v)
Ordem 3	100	12	8,33
Ordem 4	150	30	5,17
Ordem 5	200	12	8,33
Ordem 6	150	30	5,17
Ordem 8	100	12	1,78
Ordem 9	100	48	8,33
Ordem 11	200	48	1,78
Ordem 12	150	30	5,17
Ordem 13	200	48	8,33
Ordem 15	200	12	1,78
Ordem 18	150	30	5,17
Ordem 17	100	48	1,78

Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, ____/____/____.

Assinatura