



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015003018-5 A2

(22) Data do Depósito: 11/02/2015

(43) Data da Publicação: 24/01/2017



(54) **Título:** PROCESSO PARA A CONVERSÃO DA VINHAÇA EM MATERIAL SÓLIDO RICO EM CARBONO E NUTRIENTES E ÁGUA CLARIFICADA PARA REUSO

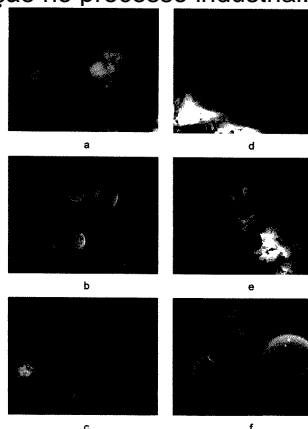
(51) **Int. Cl.:** C05F 5/00; C02F 9/02; C02F 9/04; C02F 9/10

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JULIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP

(72) **Inventor(es):** MÁRCIA CRISTINA BISINOTI; ODAIR PASTOR FERREIRA; ALTAIR BENEDITO MOREIRA; LAÍS GOMES FREGOLENTE

(74) **Procurador(es):** FABIÓLA DE MORAES SPIANDORELLO

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A CONVERSÃO DA VINHAÇA EM MATERIAL SÓLIDO RICO EM CARBONO E NUTRIENTES E ÁGUA CLARIFICADA PARA REUSO É descrito um processo para a obtenção de um ecomaterial rico em carbono e nutrientes e água clarificada para reuso a partir da vinhaça que consiste na carbonização hidrotérmica da vinhaça, com controle das variáveis temperatura, tempo de reação e acidez do meio reacional, transformando a matéria orgânica presente no meio em um material sólido rico em carbono e nutrientes com uso potencial como fertilizantes de uso geral e fertilizantes de entrega controlada, para fertilização de diversas culturas agrícolas, e água clarificada com potencial reutilização no processo industrial.



**PROCESSO PARA A CONVERSÃO DA VINHAÇA EM MATERIAL
SÓLIDO RICO EM CARBONO E NUTRIENTES E ÁGUA
CLARIFICADA PARA REUSO**

CAMPO DA INVENÇÃO

[01] A invenção descreve um processo para a obtenção de um ecomaterial rico em carbono e nutrientes e água clarificada para reuso a partir da vinhaça. Mais especificamente compreende um processo que consiste na carbonização hidrotérmica da vinhaça, com controle das variáveis temperatura, tempo de reação e acidez do meio reacional, transformando a matéria orgânica presente no meio em um material sólido rico em carbono e nutrientes com uso potencial como fertilizantes de uso geral e fertilizantes de entrega controlada, para fertilização de diversas culturas agrícolas, e água clarificada com potencial reutilização no processo industrial.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[02] 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. Ministério da Agricultura. Cana-de-açúcar. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar>].

[03] 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. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. *Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola*. P4.231, dez. 2006. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf], 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, 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].

[04] A vinhaça, segundo Brito e colaboradores [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], 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). Devido à elevada concentração de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), que varia de 10.000 a 12.000 mg L⁻¹ e à temperatura com que ela é gerada, a vinhaça é cerca de cem vezes mais poluente que o esgoto doméstico caso o lançamento seja em um corpo aquático receptor [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].

[05] Atualmente, a vinhaça é usada para fins de fertirrigação [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] e [SHEEHAN, G. J.; GREENFIELD, P. F. Utilization, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Research*, V.14, P.257-277, 1980], 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. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Manejo da Fertirrigação*].

[06] Essa prática quando aplicada à vinhaça apresentou resultados positivos quanto ao rendimento agrícola [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], sendo uma abordagem mais econômica, uma vez que dispensa gastos adicionais com fertilizantes, e por ser um modo de disposição de resíduos [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] e [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]. Nas regiões canavieiras, apresenta resultados satisfatórios por promover mudanças significativas quanto ao aumento de matéria orgânica no solo, aumento nos teores de cálcio, magnésio e potássio [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].

[07] Ainda que a aplicação de vinhaça no solo apresente vantagens, quando aplicada em quantidades elevadas pode trazer problemas como poluição do lençol freático e salinização do solo [CENTURIÓN, 1989, apud 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]. Neste sentido, estudos realizados por Brito e colaboradores [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] em solos de diferentes tipos após a aplicação de vinhaça, mostraram uma elevação na concentração de sódio nos lixiviados devido à competição com o potássio presente em altas quantidades na vinhaça, onde quanto maior a

dose aplicada maior era o teor de sódio lixiviado, onde esses íons lixiviados podem vir a poluir as águas do lençol freático.

[08] 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 um aumento na salinização do solo [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]. Desta forma, a aplicação contínua de vinhaça, ou de quantidades elevadas, sem um estudo quanto ao tipo de solo, pode ser prejudicial.

[09] No Estado de São Paulo, a fertirrigação é controlada pela Norma Técnica da CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental) de número P4.231, sendo necessário realizar o 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, 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].

[010] A literatura técnica descreve alternativas para o emprego da vinhaça.

[011] Dalri e colaboradores [DALRI, A. B. *et al.* Fertirrigação com vinhaça concentrada no desenvolvimento da alface. *Revista Agrogeoambiental*. V.6, N.2, P.93-100, 2014] estudaram a aplicação de vinhaça concentrada no cultivo da alface, tendo observado aumento significativo nas principais características morfológicas da planta.

[012] Da Silva e colaboradores [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] 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 e acréscimo significativo na quantidade de potássio no solo.

[013] O documento BRPI1100736 descreve um sistema de tratamento de vinhaça com geração de energia, geração de água de reuso e adubação orgânica concentrada que emprega um reator anaeróbio com geração e coleta de biogás, por meio de descargas elétricas em que a matéria orgânica presente é degradada.

[014] O documento BRPI1106809 descreve um processo para fixação de carbono e redução de turbidez de vinhaça de cana-de-açúcar para uso como meio de cultura para o cultivo de micro-organismos, incluindo microalgas e cianobactérias, dito processo incluindo a carbonatação da vinhaça.

[015] O documento BRPI0706144 descreve um processo tecnológico para reciclagem da vinhaça e do gás carbônico proveniente da queima do bagaço em destilarias de álcool e usinas de açúcar através do cultivo algal.

[016] O documento BRPI0401563 descreve um processo e equipamento para produção de fertilizante organo-mineral a partir de vinhoto mediante descarga elétrica com energia suficiente para degradação do material orgânico do vinhoto, seguido de evaporação.

[017] Neste sentido, o estado da técnica descreve inúmeros processos para reutilização da vinhaça, a qual, em grande parcela, é destinada à fertirrigação, mas tem outra parcela descartada, com o risco de trazer malefícios ao meio ambiente por disposição inadequada.

[018] Em um contexto de crescimento sustentável, levando em conta a preservação e proteção do meio ambiente e fazendo melhor uso dos recursos naturais, são previstos os ecomateriais, desenvolvidos levando-

se em consideração o impacto ambiental durante todo o seu ciclo de vida [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], não sendo assim prejudiciais ao meio ambiente ao mesmo tempo em que mantêm a performance e trazem benefícios em termos de conforto.

[019] Sendo assim, é objeto da presente invenção um processo de obtenção de um ecomaterial à base de carbono e nutrientes e água clarificada para reuso mediante carbonização hidrotérmica da vinhaça, provendo um ecomaterial também potencialmente útil como agente auxiliar para solos. A presente invenção é uma alternativa à fertirrigação. Os produtos sólidos obtidos pelo processo aqui apresentado podem ser aplicados como fertilizantes ou fertilizantes de entrega controlada, trazendo benefícios para as culturas agrícolas. Além disso, também trazem benefícios ao solo, como agente de retenção de água e fonte de carbono. Adicionalmente, a água pode ser reutilizada.

[020] A carbonização hidrotérmica 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, biomassa 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 à base de carbono (hidrocarbonos). Neste Documento, 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 e BYRAPPA, 2008).

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[021] A figura 1 apresenta espectros ATR-FTIR dos carbonos hidrotérmicos gerados nas reações Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8 e Ordem 11, obtidos na faixa espectral de 4000-400 cm^{-1} .

[022] A figura 2 apresenta os difratogramas de raios X dos carbonos hidrotérmicos obtidos em diferentes condições reacionais no intervalo de 5 a 65° (2θ) e a figura 3 os difratogramas 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).

[023] A figura 4 apresenta o diagrama de *Van Krevelen* para as amostras de carbono hidrotérmico obtidas seguindo o planejamento experimental.

[024] A figura 5 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de hidrocarbono a) Ordem 3, b) Ordem 5, c) Ordem 6, d) Ordem 8, e) Ordem 11 e f) Ordem 13.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[025] O processo de obtenção de um ecomaterial rico de carbono e nutrientes e água clarificada utilizando vinhaça, objeto da presente invenção, compreende em uma primeira etapa a disposição da vinhaça em um reator fechado de qualquer natureza e adição ou não de ácido ao meio reacional, preferencialmente, ácido sulfúrico 98%, em concentrações que podem variar entre 0 e 10 % (v/v), preferencialmente entre 1,78% (v/v) a 8,33 % (v/v), com preenchimento máximo do reator em 2/3 de seu volume.

[026] A reação hidrotérmica pode ser realizada em temperaturas que variam de 80 a 350 °C, preferencialmente, entre 100 a 200 °C com tempo de permanência de 0,5 a 48 horas, preferentemente entre 4 e 12 horas.

[027] Findo o tempo de reação, a mistura sólido-líquido, composta pelo material sólido (carbono hidrotérmico) e pela água clarificada (água-

mãe), pode ser separada por qualquer metodologia de separação sólido-líquido tais como filtração, centrifugação, decantação, entre outras, preferencialmente, filtração. Após esta etapa de separação obtém sólido, que pode sofrer lavagens ou não com água, e água clarificada.

[028] Em seguida, o material sólido segue para secagem em estufa e/ou *spray dryer*, preferencialmente em estufa a 70 °C até massa constante.

TESTE

[029] Foi realizado um planejamento experimental a fim de avaliar as melhores condições para a reação de carbonização hidrotérmica utilizando vinhaça como matéria prima e obtenção de água clarificada, levando 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).

[030] Tabela 1. Condições das reações do planejamento experimental, valores de massa de sólido recuperado e características do efluente gerado, sendo CTD a sigla de Carbono Total Dissolvido, CID a sigla de Carbono Inorgânico Dissolvido e COD a sigla de Carbono Orgânico Dissolvido.

| Amostra | Exp. | Temp (°C) | Tempo (h) | Ácido (%v/v) | Concentração de Carbono | | | Massa (g) |
|-----------------|------|-----------|-----------|--------------|-------------------------|-------------|-------------|-----------|
| | | | | | 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 |

[031] Com os resultados mostrados na Tabela 1 é possível inferir que as melhores condições de reação inicialmente seriam as condições mais agudas, pensando em maiores valores de massa obtida, acompanhadas 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 resultados mais satisfatórios.

[032] 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 à 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 que para as reações em menores acidez.

[033] Entretanto, para baixas temperaturas o mesmo efeito não é observado. Para a temperatura de 100 °C, o tempo de permanência da reação parece ter 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. Entretanto, para ambas, um aumento de massa foi observado para as que tiveram adição de 1,78 %(v/v) se comparado às reações com 8,33 %(v/v) de ácido.

[034] 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, é 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 que igual a reação com duração de 48 horas.

TESTES:

[035] Análise de infravermelho (FTIR)

[036] 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, mas tempos de permanência distintos, não apresentou diferença significativa nos espectros na região do infravermelho. O mesmo é observado para as reações que se processaram na temperatura de 200 °C, nos quais houve a mesma adição de ácido, pois os espectros das amostras processadas com máxima adição de ácido são bastante distintos quando comparados com os espectros das amostras com adição de ácido em menor volume.

[037] Para as condições intermediárias de temperatura (150 °C) ou de volume de ácido (5,17% (v/v)), nota-se que os espectros ficaram muito parecidos com os espectros de amostras cujas reações se deram com adições mínimas de ácido para temperaturas de 100 e 200 °C, e também para adições máximas de ácido nas reações com temperaturas de 100 °C.

[038] A banda presente na região de 3400-3300 cm^{-1} possivelmente é referente 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 às condições do meio reacional que influenciam nas características do material formado. Sendo assim, para reações em condições mais drásticas, a maioria destas ligações provavelmente foi eliminada do produto. No espectro da amostra Ordem 5 observa-se 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 do O-H no material.

[039] A figura 1 apresenta 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.

[040] Ainda os espectros de FTIR dessas amostras, além das bandas de atribuídas ao estiramento O-H ($3400-3300\text{ cm}^{-1}$), também apresentam bandas relativas aos estiramentos C-H ($2920-2880\text{ cm}^{-1}$), 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 à deformação H-O-H da água, (H_2O). Ainda, na região de $1200-1000\text{ cm}^{-1}$, podem ser observadas bandas atribuídas aos estiramentos e deformações C-O. A presença destes grupos dos grupos oxigenados é importante para a propriedade de retenção de água e entrega controlada de nutrientes vislumbradas para estes ecomateriais.

[041] Difração de Raio X

[042] 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), conforme apresentado nas figuras 2 e 3. Todos os difratogramas apresentam um pico largo (halo amorfo) de baixa intensidade entre 10 e 35° (2θ), com máximo em aproximadamente $21-24^\circ$ (2θ), indicando a presença de um material de baixa ordem estrutural (amorfo), conforme representado na figura 3). Adicionalmente, nestes difratogramas também são observados picos finos e intensos, inclusive sobrepostos ao halo, sugerindo a existência de fases cristalinas, conforme representado na figura 2.

[043] O pico largo de baixa intensidade centrado em aproximadamente 21° (2θ) para a maioria das amostras, exceto Ordens 5 e 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 $26,4^\circ$, 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 apresentam propriedades estruturais semelhantes à 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 CHNOS e de espectroscopia de infravermelho em relação ao maior grau de carbonização das amostras Ordem 5 e Ordem 13.

[044] 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 como catalisador nas reações hidrotérmicas. Esta observação corrobora com a concentração de cálcio encontrada na decomposição dos hidrocarbonos.

[045] Por outro lado, a existência de SiO₂, 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 aos diferentes tratamentos hidrotérmicos, a SiO₂ precipitaria juntamente com o sulfato de cálcio e carbono hidrotérmico. A presença das fases inorgânicas no carbono hidrotérmico justificariam os elevados teores de cinzas obtidos nestes materiais.

[046] Análises elementares (CHNOS e ICP-MS)

[047] Uma análise composicional elementar CHNOS do carbono hidrotérmico gerado nas diversas condições estabelecidas pelo planejamento experimental, permite inferir 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.

[048] Na Tabela 2 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.

[049] Tabela 2: Valores em porcentagem dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre obtidos através de análise elementar CHNOS e porcentagem de cinzas, presentes em cada amostra de hidrocarbono.

| Amostra | Nitrogênio | Carbono | Hidrogênio | Enxofre | Oxigênio | Cinzas |
|---------|------------|---------|------------|---------|----------|--------|
| Ordem 3 | 0,928 | 54,987 | 6,506 | 0,000 | 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 | 0,000 | 23,802 | 11,297 |
| Ordem 9 | 0,994 | 57,100 | 7,187 | 0,000 | 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 |

[050] É possível observar que embora os espectros no infravermelho 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 apresentam maior porcentagem de carbono na sua composição. Esta observação é explicada pelo fato de que as amostras que apresentaram maiores porcentagens de carbono na sua composição, Ordem 11 e Ordem 15. Para a síntese dessas amostras, as condições de reação não foram as mais extremas, sendo utilizada uma temperatura de 200 °C, por 48 horas porém apenas 1,78 %(v/v) de ácido, ou seja, o meio reacional não estava nas condições máximas de acidez.

[051] No entanto, quando analisadas as razões atômicas de C/H e C/O, e ambos em menores proporções, entende-se ter um material com maiores teores de carbono. 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 4.

[052] Desta forma, analisando as proporções H/C e O/C e também a correlação entre elas, entende-se que, quanto menores forem ambas as proporções, maior foi o processo de carbonização destas amostras, encontrando assim um material desidrogenado e “desidratado”. A

diminuição entre essas razões é evidenciada, sendo possível traçar um vetor que sai do canto superior direito em direção ao canto inferior esquerdo. Dadas então as amostras Ordem 5 e Ordem 13, pelo diagrama é verificado que as razões atômicas H/C e O/C são mínimas, indicando que estas amostras apresentaram maior desidrogenação, o que é evidenciado também pelas porcentagens de hidrogênio apresentadas por elas, 2,59 e 2,04% respectivamente, mostrando da mesma forma maior grau de desidratação.

[053] 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 o FTIR 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, elas ainda apresentam também elevadas porcentagens de hidrogênio, ou seja, sua desidrogenação foi menor durante a reação. Por isso é possível observar nos espectros ATR-FTIR bandas relativas 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.

[054] Uma análise do teor de elementos químicos, sendo que vários deles são relevantes para que o material possa ser aplicado no solo como fertilizantes e ou fertilizantes de entrega controlada de uso geral foram determinados utilizando um método semi-quantitativos sem utilização de padrões para a construção de uma curva analítica, no qual

as concentrações são determinadas automaticamente pelo equipamento ICP-MS. Os resultados encontrados estão expressos na Tabela 3.

[055] Tabela 3. Metais presentes nas amostras Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13, de *hidrocarbono*, realizada em modo semi-quantitativo do ICP-MS.

| Amostra de <i>hidrocarbono</i> | Na (g Kg ⁻¹) | Mg (mg Kg ⁻¹) | Al (mg Kg ⁻¹) | Ca (g Kg ⁻¹) | Fe (mg Kg ⁻¹) | Cu (mg Kg ⁻¹) | Zn (mg Kg ⁻¹) | Ba (mg Kg ⁻¹) |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Ordem 3 | 1,1 | 4,0 | 20,0 | 47,2 | 2,0 | ND | 0,2 | 0,2 |
| Ordem 5 | 0,9 | 6,0 | 10,0 | 2,3 | ND | 0,6 | 0,6 | 6,0 |
| Ordem 6 | 0,7 | 6,0 | 8,0 | 7,2 | 83,9 | 2,5 | 1,0 | 17,7 |
| Ordem 8 | 0,9 | 36,0 | 524,0 | 23,3 | 522,0 | 52,4 | 10,3 | 156,6 |
| Ordem 11 | 0,7 | 6,0 | 275,8 | 1,2 | 26,0 | 5,6 | 2,9 | 42,5 |
| Ordem 13 | 0,6 | 2,0 | 18,0 | 10,8 | 146,2 | 13,8 | 21,3 | 38,2 |
| Amostra de <i>hidrocarbono</i> | Ni (mg Kg ⁻¹) | K (mg Kg ⁻¹) | Cd (µg Kg ⁻¹) | Pb (µg Kg ⁻¹) | Mn (µg Kg ⁻¹) | B (mg Kg ⁻¹) | Si (g Kg ⁻¹) | P (mg Kg ⁻¹) |
| Ordem 3 | ND | 98,1 | ND | ND | 59,7 | 44,7 | 0,5 | 20,6 |
| Ordem 5 | ND | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 27,9 | 5,4 | 0,1 | 22,5 |
| Ordem 6 | ND | 165,9 | 4,0 | 28,0 | 403,9 | 2,0 | 0,2 | 3,4 |
| Ordem 8 | 1,0 | 1822,0 | 62,0 | 182,0 | 2879,8 | 3,6 | 0,2 | 27,0 |
| Ordem 11 | 0,4 | 12,0 | 8,0 | 16,0 | 152,5 | 5,4 | 0,1 | 93,5 |
| Ordem 13 | 2,7 | 258,3 | 226,3 | 84,1 | 717,9 | 18,0 | 0,1 | 4,6 |

[056] O material sólido gerado é rico em carbono, além de nutrientes essenciais que constam da composição dos fertilizantes comerciais (Tabela 3), tais como potássio, molibdênio, magnésio, zinco, cobre, manganês, magnésio, cálcio, bário e fósforo, o que o habilita a integrar formulações para tal uso.

[057] Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

[058] 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, com as imagens MEV das amostras Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13 sendo apresentadas na figura 5. Estas amostras são compostas de carbono com baixa organização estrutural e fases inorgânicas cristalinas (SiO_2 e CaSO_4). Uma vez que todas estas fases são mal condutoras de elétrons, foi realizada uma tentativa para minimizar o acúmulo de cargas durante as análises de MEV através do recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro, ou então, gotejamento direto sobre o porta amostra de alumínio. Contudo, nas imagens das amostras ordem 8 e 11 (Figuras 5d e 5e), é possível observar uma faixa clara, provavelmente resultante do acúmulo de cargas.

[059] As imagens MEV indicaram que a morfologia do hidrocarbono é diferente para cada condição de reação. De forma geral, apresentam partículas com tamanhos da ordem de poucos micrômetros com morfologias esféricas e irregulares (Figura 5). 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 do hidrocarbono é bastante irregular. Provavelmente, a presença de esferas no material isolado a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça seria devido à carbonização dos resíduos de sacarose não fermentada e de celulose em suspensão. As morfologias irregulares poderiam estar associadas ao depósito de carbono sobre as fases inorgânicos e/ou a precipitação das fases inorgânicas.

[060] Em uma análise um pouco mais detalhada das condições reacionais, verifica-se que à medida que a quantidade de ácido presente

no meio reacional e temperatura vão aumentando, as partículas do hidrocarbono apresentam-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 temos 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 é possível 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, observa-se um aumento do número de esferas de superfície lisa com o aumento da acidez do meio reacional e temperatura.

[061] Em outra análise, se observarmos apenas a variação quanto ao volume de ácido adicionado, podemos nos atentar apenas as amostras Ordem 11 e Ordem 13, sendo obtidas ambas com reações a 200 °C reagindo por 48 horas, com adição de 1,78 %(v/v) e 8,33 %(v/v) de ácido, respectivamente. Essa variação no volume de ácido adicionado provocou diferença nas características do material, onde maior adição de ácido proporcionou esferas mais definidas com superfícies mais lisas, enquanto que a menor adição de ácido (Figura 5e) gerou algumas esferas definidas, sendo que a maior parte das partículas apresenta morfologia irregular.

[062] Água Clarificada

[063] A água clarificada, ou água-mãe, é composta pelo líquido resultante do processo de tratamento hidrotérmico da vinhaça. Na Tabela 4 são apresentadas as concentrações de metais existentes em tal água. Esta água clarificada gerada tem potencial para ser empregada como água de reuso a ser incorporada em diversos processos industriais,

particularmente no setor sucroalcooleiro (ex: limpezas de máquinas, chão, resfriamento, entre outros). No caso de lançamento direto nos corpos aquáticos, há necessidade de tratamento adicional desta água clarificada, particularmente a correção de seu pH para fins de atendimento as condições previstas na legislação brasileira.

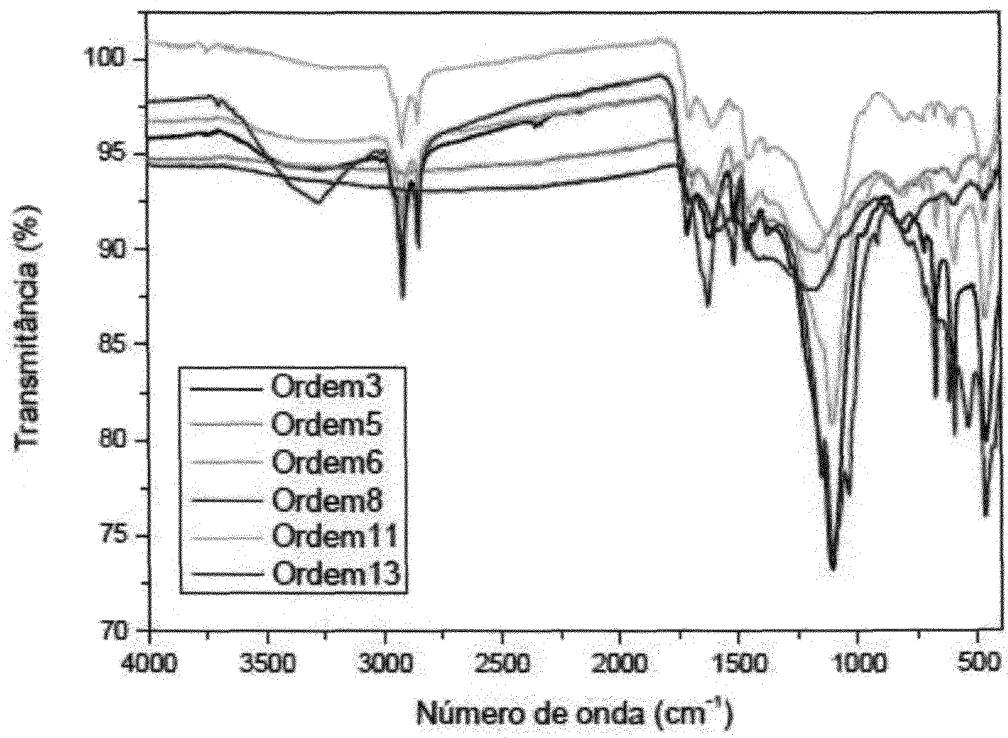
[064] Tabela 4. Metais presentes em amostras de água-mãe Ordem 3, Ordem 5, Ordem 6, Ordem 8, Ordem 11 e Ordem 13, e água-mãe do processo de recarbonização, realizada em modo semi-quantitativo do ICP-MS.

| Amostra | Na (mg L ⁻¹) | Mg (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) |
|----------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Ordem 3 | 8,7 | 103,5 | 3,3 | 9,2 | 0,2 | 14,7 | 44,4 | 5,4 |
| Ordem 5 | 10,1 | 120,6 | 3,9 | 13,0 | 0,2 | 0,3 | 87,2 | 27,2 |
| Ordem 6 | 9,6 | 117,3 | 3,8 | 8,0 | 0,2 | 21,2 | 76,6 | 5,8 |
| Ordem 8 | 8,5 | 106,2 | 1,7 | 5,9 | 0,2 | 1,8 | 75,1 | 5,7 |
| Ordem 11 | 8,8 | 109,9 | 1,8 | 8,0 | 0,1 | 1,4 | 155,6 | 6,8 |
| Ordem 13 | 8,4 | 108,3 | 3,3 | 1,1 | 0,2 | ND | 27,6 | 3,1 |
| Amostra | Ni (ng L ⁻¹) | K (mg L ⁻¹) | Cd (ng L ⁻¹) | Pb (ng L ⁻¹) | Mn (µg L ⁻¹) | B (µg L ⁻¹) | Si (µg L ⁻¹) | P (mg L ⁻¹) |
| Ordem 3 | 1827,0 | 19,7 | 101,0 | 108,0 | 30,0 | 29,0 | 111,0 | 3,2 |
| Ordem 5 | 38,0 | 41,2 | 99,0 | ND | 32,0 | 27,0 | 139,0 | 2,8 |
| Ordem 6 | 5566,0 | 43,0 | 218,0 | 17,0 | 33,0 | 26,0 | 31,0 | 3,3 |
| Ordem 8 | 3258,0 | 37,6 | 85,0 | ND | 32,0 | 21,0 | 61,0 | 2,7 |
| Ordem 11 | 1632,0 | 8,2 | 287,0 | 14,0 | 34,0 | 21,0 | 30,0 | 2,1 |
| Ordem 13 | ND | * | 19,0 | 1,0 | 33,0 | 36,0 | 90,0 | 2,8 |

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A CONVERSÃO DA VINHAÇA EM MATERIAL SÓLIDO RICO EM CARBONO E NUTRIENTES E ÁGUA CLARIFICADA PARA REUSO caracterizado por compreender no mínimo as etapas de:
 - a) reação hidrotérmica da vinhaça em um reator fechado de qualquer natureza, em temperaturas que variam de 80 a 350 °C, preferencialmente entre 100 a 200 °C, com tempo de permanência de 0,5 a 48 horas, preferentemente entre 4 e 12 horas; e
 - b) separação da mistura sólido-líquido.
2. PROCESSO PARA A CONVERSÃO DA VINHAÇA EM MATERIAL SÓLIDO RICO EM CARBONO E NUTRIENTES E ÁGUA CLARIFICADA PARA REUSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da etapa de reação hidrotérmica da vinhaça incluir a adição de ácido ao meio reacional, preferencialmente, ácido sulfúrico 98%, em concentrações que podem variar entre 0 e 10 % (v/v), preferencialmente entre 1,78% (v/v) a 8,33 % (v/v).
3. PROCESSO PARA A CONVERSÃO DA VINHAÇA EM MATERIAL SÓLIDO RICO EM CARBONO E NUTRIENTES E ÁGUA CLARIFICADA PARA REUSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por adicionalmente o material sólido poder ser submetido a uma etapa de secagem em estufa e/ou *spray dryer*, a 70 °C até massa constante.
4. MATERIAL SÓLIDO RICO EM CARBONO E NUTRIENTES caracterizado por ser obtido a partir do processo descrito nas reivindicações 1 a 3.
5. USO DO MATERIAL SÓLIDO RICO EM CARBONO E NUTRIENTES caracterizado por ser em formulações de fertilizantes agrícolas.

6. ÁGUA CLARIFICADA PARA REUSO caracterizada por ser obtida a partir do processo descrito nas reivindicações 1 a 3.

**Figura 1**

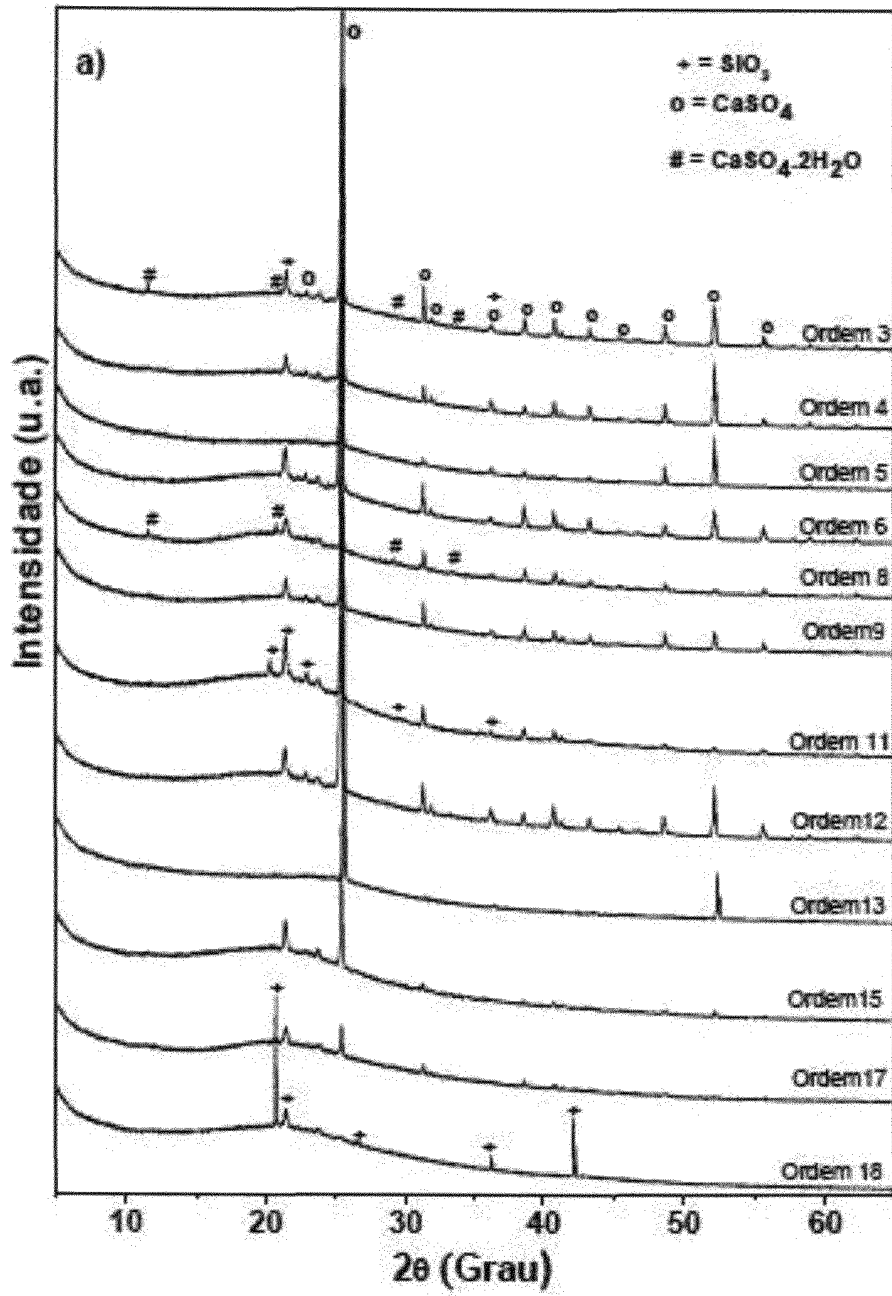


Figura 2

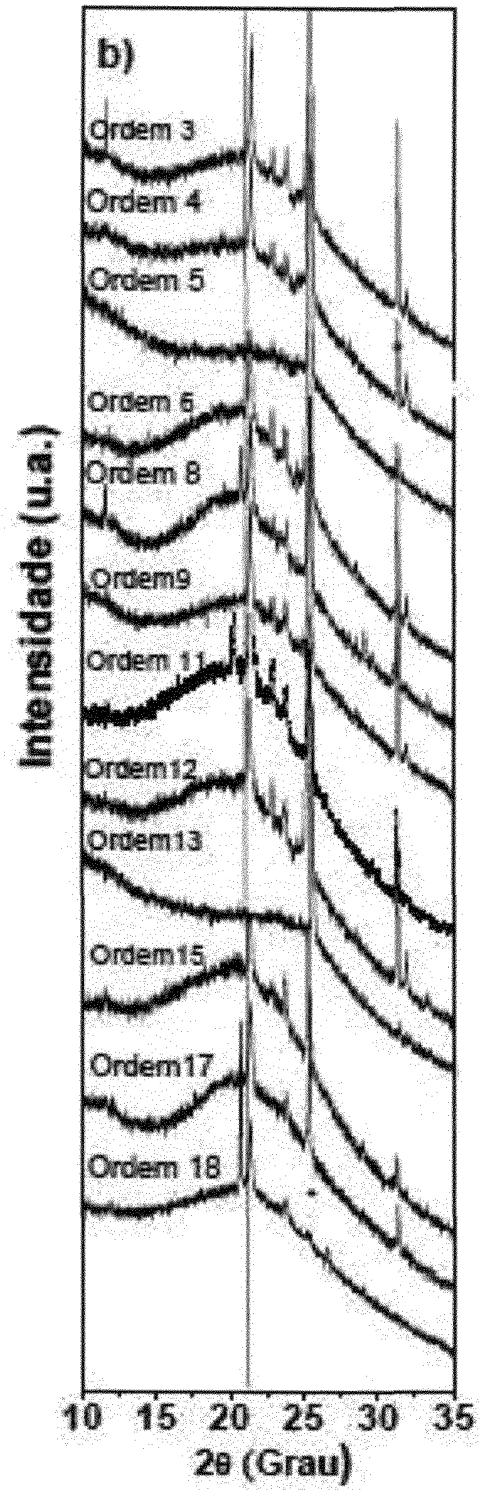


Figura 3

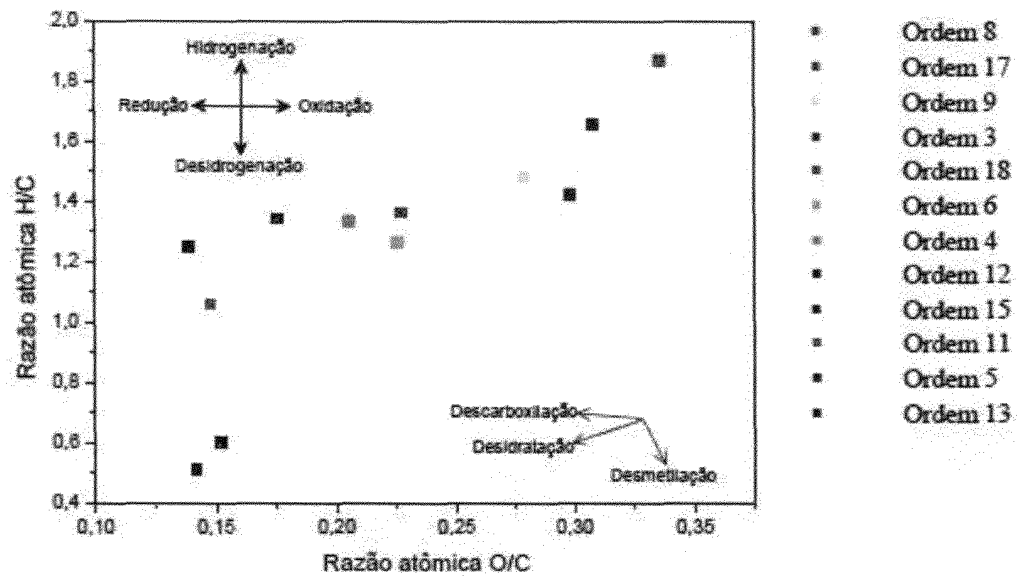
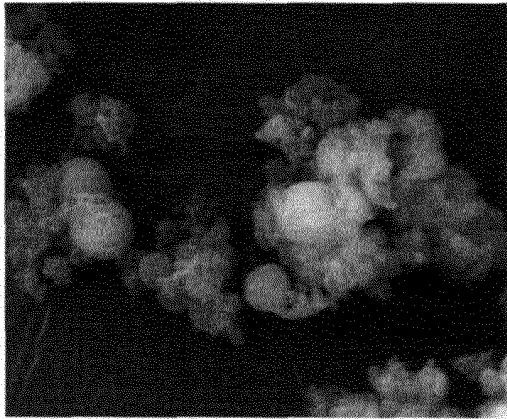


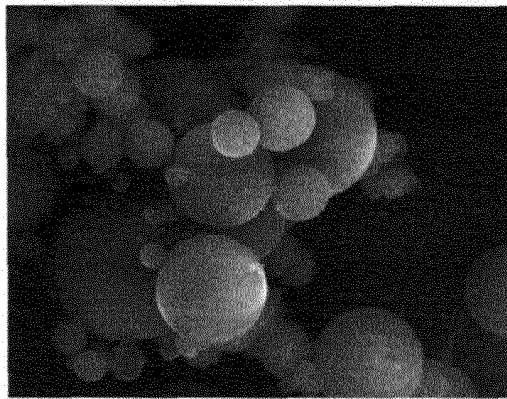
Figura 4



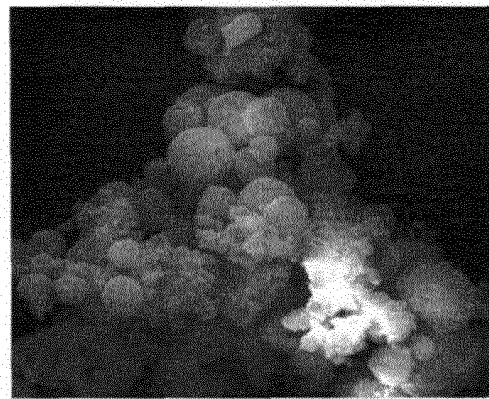
a



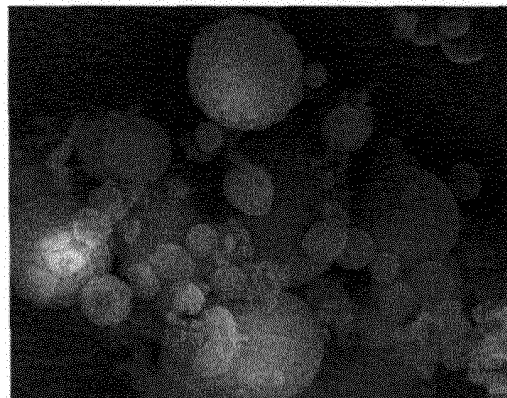
d



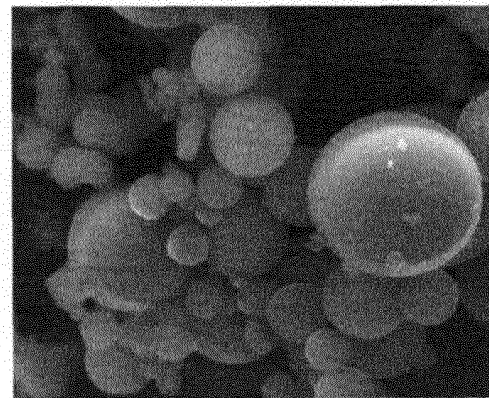
b



e



c



f

Figura 5

RESUMO
PROCESSO PARA A CONVERSÃO DA VINHAÇA EM MATERIAL
SÓLIDO RICO EM CARBONO E NUTRIENTES E ÁGUA
CLARIFICADA PARA REUSO

É descrito um processo para a obtenção de um ecomaterial rico em carbono e nutrientes e água clarificada para reuso a partir da vinhaça que consiste na carbonização hidrotérmica da vinhaça, com controle das variáveis temperatura, tempo de reação e acidez do meio reacional, transformando a matéria orgânica presente no meio em um material sólido rico em carbono e nutrientes com uso potencial como fertilizantes de uso geral e fertilizantes de entrega controlada, para fertilização de diversas culturas agrícolas, e água clarificada com potencial reutilização no processo industrial.