



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de São José do Rio Preto

Camila Centurion Silva

Efeito do uso de diferentes aditivos na produção de hidrochar obtido da mistura  
bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça com potencial para aplicação agrícola

São José do Rio Preto

2017

Camila Centurion Silva

Efeito do uso de diferentes aditivos na produção de hidrochar obtido da mistura  
bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça com potencial para aplicação agrícola

Dissertação apresentada como parte dos requisitos 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.

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Cristina Bisinoti  
Orientadora

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira  
Dr<sup>a</sup> Camila de Almeida Melo  
Co-orientadores

São José do Rio Preto  
2017

Silva, Camila Centurion.

Efeito do uso de diferentes aditivos na produção de hidrochar obtido da mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça com potencial para aplicação agrícola / Camila Centurion Silva. -- São José do Rio Preto, 2017  
69 f. : il., tabs.

Orientador: Márcia Cristina Bisinoti

Coorientador: Odair Pastor Ferreira

Coorientador: Camila de Almeida Melo

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

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

CDU – 66:577.1

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

Camila Centurion Silva

Efeito do uso de diferentes aditivos na produção de hidrochar obtido da mistura  
bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça com potencial para aplicação agrícola

Dissertação apresentada como parte dos requisitos 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.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Márcia Cristina Bisinoti  
UNESP – S. J. Rio Preto  
Orientadora

Prof. Dr. Etelvino Henrique Novotny  
Embrapa Solos- Rio de Janeiro

Prof. Dr. Maurício Boscolo  
UNESP – S. J. Rio Preto

São José do Rio Preto  
2017

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus queridos pais Valter Silva e Sônia Centurion, que se fizeram presentes em todos os momentos desta caminhada e me incentivaram frente a cada dificuldade.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, porque é a minha luz, fortaleza, proteção e sabedoria.

Aos meus pais, Valter e Sônia, pelo incentivo e apoio incondicional durante todos esses anos, não deixando que eu desistisse ou perdesse a coragem frente aos novos desafios que surgiram. Tenho certeza que sem eles este trabalho não teria sido concluído.

Ao meu irmão Júnior pelas palavras de incentivo e carinho, sempre acreditando em mim.

Ao meu namorado Gustavo pelo amor, incentivo e companheirismo durante os momentos de alegrias, de dificuldades e de desânimos.

A professora Dr<sup>a</sup>. Márcia Cristina Bisinoti, ao professor Dr. Odair Pastor Ferreira e a Dr<sup>a</sup>. Camila de Almeida Melo pela orientação, amizade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Ao prof. Dr. Altair pela amizade e ajuda no laboratório.

A todos os amigos do LECA, pelas amizades e momentos de descontração ao longo destes dois anos de convivência. Em especial a Laís por ter sido além de companheira de laboratório, uma grande amiga e conselheira, que me ajudou sempre que precisei.

A amiga Isabela pelas muitas ajudas nos equipamentos, principalmente no FAAS e GFAAS.

A amiga Ariane, que foi companheira de laboratório e de apartamento. Obrigada pela parceria, pelos momentos de descontração e alegria.

Aos amigos Ana Paula, Jéssica, Nathalia, Marcelo, Olavo, Renata, Márcio entre outros que o mestrado me trouxe, muito obrigada pela ajuda nos equipamentos, nas disciplinas e pelos bons momentos.

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

A técnica de laboratório Daniela Oliveira pela amizade e ajuda dentro do laboratório.

Ao pessoal do Laboratório de Química Analítica e Sucoquímica pela ajuda com as análises de FTIR, em especial ao professor Dr. Maurício Boscolo por disponibilizar os equipamentos.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA) pelas análises de DRX e MEV.

A Central Analítica da Universidade Federal do Ceará por disponibilizar o microscópio eletrônico de varredura.

A CAPES pela bolsa concedida para o desenvolvimento deste trabalho.

A FAPESP e ao CNPq pelo auxílio financeiro necessário ao desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, gostaria de agradecer a todos que durante esses anos participaram de minha vida e contribuíram para que eu alcançasse este objetivo, muito obrigada!

## RESUMO

Durante o processo de obtenção de açúcar e álcool são geradas quantidades elevadas de resíduos, tais como bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça. Neste trabalho foi produzido hidrochar, utilizando a mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça, que possa ser empregado como fornecedor de nutrientes ao solo. Para tal, o processo de carbonização hidrotérmica (CHT) dos resíduos foi conduzido na presença de aditivos ácidos ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_3BO_3$ ), básicos (NaOH, KOH) e salinos ( $FeCl_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ), em três temperaturas e tempo de reação fixo. Nos hidrochars foram determinados o rendimento em massa, teor de umidade, cinzas, matéria orgânica, e foram feitas as caracterizações por espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise elementar (CHNS), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e quantificação de nutrientes (K, Ca, P, Mg, B, Zn, Cu, Mn, Fe). As águas de processo geradas na CHT, foram caracterizadas quanto ao pH, cor, turbidez, condutividade elétrica, concentração de carbono orgânico total (COT) e concentração de nutrientes. Os resultados indicaram que na presença dos aditivos, principalmente do  $H_3PO_4$  e  $(NH_4)_2SO_4$ , o rendimento do hidrochar aumentou à medida que o teor de cinzas aumentou devido à precipitação de fosfatos e sulfatos conforme observado por DRX. A temperatura de carbonização hidrotérmica teve influência no grau de carbonização dos hidrochars, os quais apresentaram maior teor de carbono na maior temperatura. O aumento da temperatura proporcionou maior imobilização de Ca, Mg, K, Mn, Zn, B, P e Fe em todos os hidrochars produzidos.  $H_3PO_4$  e NaOH imobilizaram maior quantidade de P, Mg e Mn, enquanto Ca foi imobilizado em maior quantidade na presença de  $H_3PO_4$ . A imobilização de B, não presente nas matérias-primas de partida, foi possível com a adição de  $H_3BO_3$ . Portanto, utilizando o processo de CHT, os principais elementos da vinhaça, do bagaço de cana-de-açúcar e dos aditivos podem ser concentrados nos hidrochars, sugerindo que esses materiais podem ser utilizados como fornecedores de nutrientes ao solo.

**Palavras-chave:** imobilização, carbonização hidrotérmica, bagaço de cana-de-açúcar, vinhaça, hidrochar

## ABSTRACT

During the process of obtaining sugar and alcohol, high amounts of residues are generated, such as sugarcane bagasse and vinasse. This work proposes to produce hydrochar, using the sugarcane bagasse and vinasse mixture, which can be used as a supplier of nutrients to the soil. The hydrothermal carbonization process (HTC) of the residues was conducted in the presence of acidic ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), basic ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) and saline ( $\text{FeCl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) additives, at three temperatures and fixed reaction time. On the hydrochars was determined the mass yield, moisture content, ash, organic matter, and characterizations were made by Infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (CHNS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) and quantification of nutrients (K, Ca, P, Mg, B, Zn, Cu, Mn, Fe). The process water generated in the HTC were characterized as pH, color, turbidity, electrical conductivity, concentration of total organic carbon (TOC) and nutrient concentration. The results indicated that in the presence of the additives, mainly  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , the yield of the hydrochar increased as the ash content increased due to the precipitation of phosphates and sulphates as observed by XRD. The temperature of hydrothermal carbonization influenced the degree of carbonization of the hydrochars, which they presented higher carbon content at the higher temperature. The increase in temperature caused higher immobilization of Ca, Mg, K, Mn, Zn, B, P and Fe in all the hydrochars produced.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{NaOH}$  immobilized higher amounts of P, Mg and Mn, while Ca was immobilized in higher quantities in the presence of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . The immobilization of B, not present in the starting raw material, was possible with the addition of  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Therefore, using the HTC process, the main elements of vinasse, sugarcane bagasse and additives can be concentrated in the hydrochars, suggesting that these materials can be used as suppliers of nutrients to the soil.

**Keywords:** immobilization, hydrothermal carbonization, sugarcane bagasse, vinasse, hydrochar.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática do processo de obtenção do hidrochar e da água de processo. Fonte: Próprio autor..... 25
- Figura 2.** Imagens dos hidrochars obtidos da carbonização hidrotérmica da mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça na presença e ausência de aditivos ácidos, básicos e salinos, nas temperaturas de 150, 190 e 230 °C. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>..... 31
- Figura 3.** Rendimento em massa de hidrochar para cada reação de carbonização hidrotérmica. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. O erro é menor do que 2% ..... 32
- Figura 4.** Diagrama de Van Krevelen para as biomassas e os hidrochars obtidos a partir da carbonização hidrotérmica utilizando aditivos ácidos, básico e sais, nas temperaturas de 150, 190 e 230°C. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. Regiões de biomassa, turfa, lignito, carvão e antracito são apresentadas para comparação. .... 36
- Figura 5.** Concentração de a) magnésio (Mg), b) potássio (K), e c) cálcio (Ca) presentes nos hidrochars. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. A decomposição dos hidrochars foi realizada em triplicata..... 40
- Figura 6.** Concentração de a) zinco (Zn), b) manganês (Mn) e c) cobre (Cu), presentes nos hidrochars. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. A decomposição dos hidrochars foi realizada em triplicata..... 41
- Figura 7.** Concentração de a) fósforo (P), b) ferro (Fe) e c) boro (B) presentes nos hidrochars. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. A decomposição dos hidrochars foi realizada em triplicata..... 42

- Figura 8.** Concentração de a) sódio (Na) e b) alumínio (Al) presentes nos hidrochars. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . A decomposição dos hidrochars foi realizada em triplicata..... 43
- Figura 9.** Espectros no infravermelho para mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça antes de CHT e hidrochars sem adição de aditivo, nas temperaturas de 150, 190 e  $230^\circ\text{C}$ .....46
- Figura 10.** Espectros no infravermelho para hidrochars com adição de aditivos ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), nas temperaturas de 150, 190 e  $230^\circ\text{C}$ . Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ..... 47
- Figura 11.** Espectros no infravermelho para hidrochars com adição de aditivos básicos (NaOH e KOH), nas temperaturas de 150, 190 e  $230^\circ\text{C}$ . Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . ...  
..... 48
- Figura 12.** Espectros no infravermelho para hidrochars com adição dos sais ( $\text{FeCl}_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), nas temperaturas de 150, 190 e  $230^\circ\text{C}$ . Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$   
..... 49
- Figura 13.** Difratomogramas de raios -X, no intervalo de 5 a  $85^\circ$  ( $2\theta$ ) para os *hidrochars* sem aditivo, nas temperaturas de 150, 190 e  $230^\circ\text{C}$ . Eixo x dos difratogramas: “ $2\theta$  (grau)””; eixo y: intensidade (u.a.)..... 51
- Figura 14.** Difratomogramas de raios - X, no intervalo de 5 a  $85^\circ$  ( $2\theta$ ) para os *hidrochars* obtidos de CHT com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a 150, 190 e  $230^\circ\text{C}$ . Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Eixo x dos difratogramas: “ $2\theta$  (grau)””; eixo y: intensidade (u.a.)..... 52
- Figura 15.** Difratomogramas de raios-X, no intervalo de 5 a  $85^\circ$  ( $2\theta$ ) para os hidrochars obtidos de CHT com KOH e NaOH a 150, 190 e  $230^\circ\text{C}$ . Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Eixo x dos difratogramas: “ $2\theta$  (grau)””; eixo y: intensidade (u.a.)..... 53

<b>Figura 16.</b> Difractogramas de raios - X, no intervalo de 5 a 85° (2θ) para os hidrochars obtidos de CHT com FeCl <sub>2</sub> e (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 150, 190 e 230°C. Para a reação (**) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L <sup>-1</sup> , e para as reações (*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L <sup>-1</sup> . Eixo x dos difratogramas: “2θ (grau)”;	eixo y: intensidade (u.a.) .....	54
<b>Figura 17.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os hidrochars obtidos d a CHT, na temperatura de 230°C, a) sem aditivo e com adição de b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , c) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , d) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , e) KOH, f) FeCl <sub>2</sub> , g) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Magnificação de 5000x .....		56
<b>Figura 18.</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os hidrochars obtidos da CHT com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , nas temperaturas de a) 150°C e b) 230°C. Magnificação de 5000x.....		57
<b>Figura 19.</b> Gráfico de barras para a cor das águas de processos obtidas das reações com os diferentes aditivos. Para a reação (**) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L <sup>-1</sup> , e para as reações (*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L <sup>-1</sup> . O erro associado para cada medida é menor do que 5% .....		58
<b>Figura 20.</b> Gráfico de barras para a condutividade das águas de processo obtidas das reações com os diferentes aditivos. Para a reação (**) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L <sup>-1</sup> , e para as reações (*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L <sup>-1</sup> . O erro associado para cada medida é menor do que 5%. .....		59
<b>Figura 21.</b> Gráfico de barras para a turbidez das águas de processo obtidas das reações com os diferentes aditivos. Para a reação (**) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L <sup>-1</sup> , e para as reações (*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L <sup>-1</sup> . O erro associado para cada medida é menor do que 5%. .....		60
<b>Figura 22.</b> Gráfico de barras para a concentração de carbono orgânico total (COT) das águas de processo obtidas das reações com os diferentes aditivos. Para a reação (**) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L <sup>-1</sup> , e para as reações (*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L <sup>-1</sup> . O erro associado para cada medida é menor do que 5%.....		61

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Condições instrumentais para a determinação de potássio (K), cálcio (Ca), sódio (Na), magnésio (Mg), zinco (Zn), alumínio (Al), cobre (Cu), manganês (Mn) e ferro (Fe) em hidrochars empregando FAAS..... 27
- Tabela 2.** Condições iniciais para obtenção dos hidrochars (pH da vinhaça, temperatura, tempo de reação, concentração do aditivo, pH reacional) e pH da água de processo..... 30
- Tabela 3.** Valores em porcentagem dos elementos nitrogênio (N), carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S), oxigênio (O), cinzas, umidade e matéria orgânica presentes em cada amostra de hidrochar ..... 34
- Tabela 4.** Elementos potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), ferro (Fe), boro(B), manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn), sódio (Na) e alumínio (Al) quantificados na vinhaça e no bagaço de cana-de-açúcar..... 39
- Tabela 5.** Concentração de potássio (K), sódio (Na), magnésio (Mg) presentes nas águas de processo. A decomposição das águas de processo foi realizada em triplicata ..... 62
- Tabela 6.** Concentração de ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu) presentes nas águas de processo. A decomposição das águas de processo foi realizada em triplicata..... 63

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico do Estado de São Paulo

CHT – Processo de Carbonização Hidrotérmica

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT Carbono Orgânico Total

DRX– Difração de Raios-X

FAAS - Espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

MAPA- Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

RMN- Ressonância Magnética Nuclear

UNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Produção de açúcar e álcool no Brasil, propriedades e aplicações dos seus resíduos.....	16
2.2 Carbonização hidrotérmica (CHT).....	18
2.3 Macro e micronutrientes.....	20
3 OBJETIVO.....	23
3.1 Objetivo geral.....	23
3.2 Objetivos específicos.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Matérias-primas.....	24
4.2 Obtenção do hidrochar por carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar e da vinhaça.....	24
4.3 Caracterização do produto sólido gerado a partir da carbonização hidrotérmica.....	25
4.3.1 Determinação de teor de umidade, cinzas e matéria orgânica.....	25
4.3.2 Análise elementar (CHNS).....	26
4.3.3 Quantificação de macro e micronutrientes no hidrochar.....	26
4.3.4 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	27
4.3.5 Análise de difração de raio X (DRX).....	28
4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	28
4.4 Caracterização físico-química da água de processo gerada na carbonização hidrotérmica.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1 Caracterização estrutural, química e morfológica dos hidrochars.....	30
5.1.1 Rendimento dos hidrochars.....	31
5.1.2 Análise elementar (CHNS).....	33

5.1.3 <i>Quantificação de macro e micronutrientes nos hidrochars</i> .....	36
5.1.4 <i>Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	44
5.1.5 <i>Análise de difração de raio -X (DRX)</i> .....	50
5.1.6 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	54
5.2 <i>Caracterização físico-química da água de processo gerada na carbonização hidrotérmica</i> .....	57
6 CONCLUSÃO.....	64
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	64

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de açúcar e álcool está atrelada à geração de resíduos, tais como bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça e quando descartados de maneira inadequada podem trazer sérios prejuízos ao ambiente. Para cada litro de álcool são produzidos de 10 a 18 litros de vinhaça (SILVA et al., 2007). Para o bagaço de cana-de-açúcar é estimado que para cada tonelada de cana-de-açúcar processada sejam gerados entre 200 a 300 kg desse resíduo (MARQUES et al., 2010), sendo que para cada litro de álcool produzido são necessários cerca de 22 kg de cana-de-açúcar (UNICA, 2016), o que permite dizer que para cada litro de álcool produzido geram-se entre 4,4 a 6,6 kg de bagaço de cana-de-açúcar.

O bagaço de cana-de-açúcar é composto por celulose, hemicelulose e lignina. Tem sido utilizado para fins de geração de energia elétrica por meio de queima em caldeiras. Esse processo, com o uso de equipamentos de controle de poluição atmosférica, reduz as emissões dos gases mais poluidores (ANDRADE, 2007). Apesar do baixo impacto ambiental do seu uso principal, outras tecnologias têm sido desenvolvidas dentro do contexto de biorefinarias, tais como produção de fibra natural, edulcorantes, ácido láctico, biopolímeros, substrato para a produção de enzimas, biohidrogênio, biobutanol, compósitos, ácidos orgânicos, produção de etanol de segunda geração, dentre outras (FERREIRA-LEITÃO et al., 2010; PESSOA-JR et al., 2005; SINDHU et al., 2016).

A vinhaça é um subproduto rico em matéria orgânica (40-110 g L<sup>-1</sup> em carbono orgânico total), potássio (2-5 g L<sup>-1</sup>), fósforo (0,04-0,20 g L<sup>-1</sup>), nitrogênio (0,1-1,2 g L<sup>-1</sup>), sódio (50 mgL<sup>-1</sup>), e outros elementos químicos tais como Ca, Mg, Cu, Al, etc. (MORAES et al., 2015; WILKIE et al., 2000). Sua aplicação no solo é prática adotada pelas usinas como forma de disposição desse resíduo, o que contribui por aumentar a produtividade da cultura canavieira (CHRISTOFOLETTI et al., 2013; MEDINA; BRINHOLI, 1998). Esse processo é conhecido como fertirrigação e pode prover alguns benefícios ao solo, tais como a disponibilidade de nutrientes, melhora na retenção de cátions e da atividade microbiana. Entretanto, se usado inadequadamente, pode trazer efeitos adversos, como o aumento da concentração de potássio e outros metais presentes, podendo provocar a salinização dos solos e contaminação das águas subterrâneas e superficiais (BIANCHI, 2008).



Frente ao exposto, a busca por novas tecnologias, que visam agregar valor ou possibilitar outros empregos a esses resíduos, é de grande relevância para o setor sucroenergético. No Brasil, a demanda por fertilizantes é crescente, sendo o consumo concentrado em algumas culturas, principalmente soja e milho, que juntas representam, mais da metade da demanda nacional (DIAS; FERNANDES, 2006). Fertilizantes são insumos básicos que, se empregados de forma correta, aumentam a produtividade agrícola, uma vez que são fontes de nutrientes (principalmente N, P, K) necessários ao desenvolvimento das plantas. O Brasil é o 4º maior consumidor mundial de nutrientes para a formulação de fertilizantes ficando atrás, apenas, da China, Índia e Estados Unidos (ANDA, 2015). Ressalta-se ainda a dependência externa do Brasil para a produção de fertilizantes, o que torna urgente a sua produção oriundos de outras fontes, por exemplo, biomassa.

A conversão térmica de biomassa tem sido realizada empregando pirólise ou carbonização hidrotérmica. A pirólise é uma técnica de decomposição térmica de biomassa conduzida sob atmosfera isenta de oxigênio e temperaturas que variam de 300 a 1000 °C, dando origem a um material sólido denominado *biochar* (NOVOTNY et al., 2015). A carbonização hidrotérmica (CHT) é um processo conduzido necessariamente em meio aquoso, em reatores fechados e temperaturas que variam de 100 a 300 °C. A CHT é capaz de converter biomassa em um produto final rico em carbono chamado hidrochar ou carbono hidrotérmico (TEKIN et al., 2014). Apresenta algumas vantagens em relação à pirólise, como o uso da biomassa úmida, despendendo menos energia (LIBRA et al., 2011).

Há vários estudos que abordam a carbonização hidrotérmica (CHT) de biomassa e o efeito do uso de aditivos no meio reacional (KARAGOZ, et al., 2005; LYNAM et al., 2011; LYNAM et al., 2012; MELO et al., 2016; TEKIN et al., 2013; ZHAO et al., 2013). Lynam et al. (2011) realizaram a CHT de biomassa lignocelulósica na presença de ácido acético e verificaram que a adição do ácido aumentou a capacidade calorífica dos materiais sólidos e reduziu os rendimentos dos mesmos. Karagoz et al. (2005) avaliaram a influência da adição de RbOH e CsOH na CHT de madeira de pinho e verificaram favorecimento na formação de água de processo, obtendo-se um menor rendimento do material sólido. Dos poucos estudos realizados com biomassa oriunda da usina sucroenergética MELO et al. (2016) aumentou a incorporação de P no hidrochar oriundo da CHT de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça na presença de ácido fosfórico, com potencial de aplicação agrícola.

Dessa forma, a hipótese desse trabalho é que com o uso de diferentes aditivos seria possível incorporar nutrientes essenciais no hidrochar formado, de maneira a atender a demanda quanto a um possível emprego na agricultura, bem como avaliar o efeito desses no meio reacional durante a CHT.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Produção de açúcar e álcool no Brasil, propriedades e aplicações dos seus resíduos**

Na produção de açúcar e álcool são gerados resíduos tais como o bagaço de cana-de-açúcar e a vinhaça. Tendo em vista que a produção de açúcar e álcool vem crescendo ao longo dos anos, os resíduos gerados também se tornam preocupantes, do ponto de vista ambiental. Dados da safra 2015/2016 da região Centro-Sul do Brasil apontaram que o processamento de 617 milhões de toneladas de cana-de-açúcar produziu 31 milhões de toneladas de açúcar e 28 bilhões de litros de álcool (UNICA, 2016). Se para cada tonelada de cana-de-açúcar moída são produzidos cerca de 200 a 300 kg de bagaço de cana-de-açúcar e para cada litro de álcool são gerados cerca de 10 a 18 L de vinhaça, os resíduos gerados na safra 2015/2016 foram de 124 a 186 bilhões de kg e 280 a 504 bilhões de litros, respectivamente.

A vinhaça é um subproduto das indústrias sucroenergéticas, proveniente da destilação do caldo de cana-de-açúcar fermentado, para obtenção de álcool. Sua composição é alterada em função da sazonalidade, e por isso estudos prévios da vinhaça e do solo onde a mesma será aplicada devem ser realizados. Estudo feito por Ferrarese (2011) utilizando vinhaça obtida de uma usina de açúcar e álcool durante o período de novembro de 2009 a outubro de 2010 demonstrou que a concentração de potássio variou de 2,012 a 4,639 g L<sup>-1</sup>, a de cálcio de 1,076 a 3,303 g L<sup>-1</sup> e a de magnésio de 0,619 a 1,690 g L<sup>-1</sup>. O conteúdo de carbono orgânico total (COT) variou de 11,117 a 30,466 g L<sup>-1</sup>. Os valores de pH variaram de 4,2 a 4,9. Por ser rica em matéria orgânica, potássio, nitrogênio, fósforo, cálcio e magnésio, a vinhaça substitui de forma parcial a adubação mineral (MORO et al, 2011).

Diversas propostas têm sido feitas para a destinação da vinhaça tais como: tratamento com digestão anaeróbica (FROHLICH, 2014), tratamento biológico (OURO FINO SAÚDE ANIMAL PARTICIPAÇÕES, 2007), concentração e posterior clarificação da vinhaça (CARVALHO; FRANCA, 2014), utilização como meio de cultura para cultivo

de micro-organismos, na agricultura empregada como fonte de nutrientes (N, P, K) (HORIZONTE QUÍMICA COMERCIAL LTDA, 2006), fertirrigação, entre outros. A fertirrigação é uma das práticas mais adotadas pelas usinas como forma de reuso da vinhaça, uma vez que apresenta baixo custo inicial e de manutenção e é uma forma rápida de eliminação do resíduo, dispensando tecnologias complexas (SANTANA; MACHADO, 2008). Apresenta resultados satisfatórios em relação às alterações químicas no solo, como o aumento da matéria orgânica, dos teores de cálcio, magnésio e potássio, aumentando a produtividade agrícola da cultura canavieira, o que implica em uma redução e/ou eliminação do uso de fertilizantes químicos (CHRISTOFOLETTI et al., 2013). Assim, se aplicada corretamente ao solo, respeitando-se as recomendações técnicas, a vinhaça traz diversos benefícios, com certa segurança ambiental. No entanto, se aplicada inadequadamente, a vinhaça pode trazer efeitos indesejáveis ao solo, como a salinização devido à alta concentração de sódio, desequilíbrio de nutrientes e lixiviação de metais presentes no solo para às águas subterrâneas (CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

No Estado de São Paulo, com a finalidade de estabelecer os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça no solo, foi criada a norma P4.231 pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). Essa foi elaborada em função da concentração de potássio presente na vinhaça, levando em consideração o teor de  $K_2O$  e a capacidade de troca catiônica do solo. Esse controle deve ser feito periodicamente para indicar a quantidade de vinhaça a ser aplicada. A CETESB também orienta quanto às áreas de aplicação e o monitoramento (pH, concentrações de ferro, potássio, cálcio; sulfato; nitrato; nitrito, entre outros) que deve ser feito no solo onde ela é aplicada (CETESB, 2006).

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto fibroso resultante da moagem da cana-de-açúcar, sendo constituído por matéria orgânica vegetal rica em celulose (32–45%), hemicelulose (27–32%) e lignina (19–24%), os quais conferem resistência mecânica à planta. O restante da biomassa é composto por substâncias como proteínas, óleos vegetais e minerais (SOARES, 2012). Pode ter diferentes usos, desde a sua utilização como matéria-prima para indústria química, até incorporação ao solo ou como parte integrante da alimentação bovina. Mas sua principal aplicação dá-se na cogeração de energia, através de sua queima em caldeiras (LEME et al., 2003; SILVA et al., 2010).

Outro destino que pode ser dado ao bagaço de cana-de-açúcar excedente é sua utilização para a produção de etanol de segunda geração ou etanol celulósico. O processo consiste em um pré-tratamento da matéria-prima para reduzir o teor de lignina e aumentar a exposição da celulose, seguida da hidrólise enzimática para a conversão da celulose a monômeros de açúcar (glicose) e, por fim, ocorre a fermentação do açúcar para etanol. Os principais desafios econômicos e técnicos desse processo é o desenvolvimento de pré-tratamentos mais baratos que melhorem a acessibilidade das enzimas a celulose sem a formação de compostos tóxicos para a fermentação (MESA et al., 2011; RABELO et al., 2011).

## **2.2 Carbonização hidrotérmica (CHT)**

Biomassas podem ser tratadas termicamente, dando origem a materiais carbonáceos com alto poder energético, os quais possuem diversas aplicações. Um dos tratamentos térmicos mais conhecidos para tal finalidade é a pirólise, que decompõe a biomassa, sob temperatura elevada (300-1000 °C) e ausência de oxigênio. O processo resulta em três produtos principais: material sólido rico em carbono (*biochar*), fase líquida (bio-óleo) e fase gasosa (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, entre outros) (BRIDGWATER, 2012).

Outro método de tratamento térmico, que vem tendo destaque, é a carbonização hidrotérmica (CHT). Esse método é capaz de converter biomassa em produtos à base de carbono, o qual é realizado em meio aquoso, com temperaturas relativamente baixas (100 – 300 °C) e pressões autogeradas (TITIRICI et al., 2012). Sua principal vantagem em relação à pirólise é o fato de permitir o emprego da biomassa úmida, enquanto que na pirólise é necessária uma quantidade de energia para a etapa de secagem da matéria-prima (TEKIN et al., 2014; TITIRICI et al., 2012). Dessa maneira, a CHT é um processo adequado para utilização de resíduos de biomassa com altos teores de umidade, tais como aqueles gerados pela agricultura e indústrias alimentícias, além de estrumes de animais, resíduos provenientes de esgoto, entre outros (LIBRA et al., 2011; TEKIN et al., 2014).

Outra característica importante desse processo é que o mesmo utiliza água como único solvente, sendo considerado ambientalmente adequado. Na presença de condições térmicas, esse solvente tem suas propriedades físico-químicas alteradas, não sendo necessário o uso de outros solventes orgânicos, para a dissolução de substâncias não polares, por exemplo. Assim, a água sob altas temperaturas facilita a quebra de ligações da biomassa (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

Após a carbonização hidrotérmica são gerados três produtos: sólido (hidrochar), líquido (água de processo) e gasoso (principalmente CO<sub>2</sub>). As características e os rendimentos dos produtos dependem da matéria-prima e das condições do processo. O tempo e a temperatura de reação têm sido observados como parâmetros importantes para a reação de carbonização. A temperatura, quanto mais elevada, origina materiais com menor rendimento em massa, no entanto, com maior teor em carbono. Kang et al. (2012) observaram um decréscimo de rendimento de 53 para 48%, 50 para 47%, 60 para 53%, 58 para 52%, com o aumento da temperatura de 225 a 265°C para a carbonização hidrotérmica de celulose, D-xilose, lignina e pó de madeira de pinho, respectivamente. Fang et al. (2015) reportaram que na carbonização hidrotérmica de biomassas derivadas de plantas (bagaço de cana-de-açúcar, noqueira e casca de amendoim) o rendimento decresceu com o aumento da temperatura de 200 a 300°C, variando de 54,6 a 26,8% e que dentre as três biomassas o bagaço de cana-de-açúcar apresentou o menor rendimento.

Estudos têm demonstrado que a temperatura durante a CHT, também, reflete na estrutura química e morfológica do hidrochar. Sevilla e Fuertes (2009) mostraram que na carbonização hidrotérmica de quaisquer dos sacarídeos (glicose, sacarose e amido) o aumento da temperatura de reação intensificou o processo de desidratação e aromatização dos materiais sólidos e levou a um aumento do diâmetro das micropartículas formadas. Falco et al. (2011) comparou as diferenças químicas entre hidrochars derivados de glicose, celulose e a biomassa lignocelulósica. Os autores relataram a presença de sinais de celulose no espectro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) do hidrochar derivado de palha de centeio na temperatura 200 °C. Contudo, não foram observados sinais, na mesma temperatura, para os hidrochars obtidos a partir de glicose e celulose. Essa diferença foi atribuída à presença de lignina na palha de centeio, que estabilizou a celulose. Jain et al. (2015) avaliaram o efeito das temperaturas de carbonização hidrotérmica (200, 275, 315 e 350 °C) na formação de grupos funcionais oxigenados em hidrochars obtidos a partir de casca de coco. Os autores observaram um maior número desses grupos na temperatura de 275 °C e um menor número a 315 e 350 °C devido à maior decomposição de grupos funcionais oxigenados e formação de produtos gasosos em temperaturas mais elevadas.

O hidrochar obtido na CHT possui alto poder energético e tem diversas aplicações, desde o uso como adsorventes, na catálise heterogênea, na fotocatálise, para o armazenamento de energia em baterias e supercapacitores, até para aplicações biológicas e agrícolas (TITIRICI et al., 2012, ZHAO et al., 2013). Dentro das aplicações agrícolas,

pesquisas recentes têm sido conduzidas a fim de se empregar biomassas ou resíduos do agronegócio (estrupe de animais, esturpe de suínos, palha de trigo, resíduos das indústrias sucroenergéticas, entre outros), como matérias-primas para a imobilização, extração ou recuperação de nutrientes como P, N e K por meio da carbonização hidrotérmica (EKPO et al., 2016; HEILMANN et al., 2014; MELO et al., 2016; UNESP, 2015; UNESP 2016; WIEDNER et al., 2013).

Além disso, alguns autores têm avaliado o efeito do meio reacional, variando o pH e fazendo o uso de aditivos, sob diferentes condições experimentais de temperatura e tempo de reação, na incorporação e recuperação de nutrientes (DAI et al., 2015; EKPO et al., 2016; REZA et al., 2016; SMITH; ROSS, 2016). Reza et al. (2016) demonstraram, a partir da CHT de glicose em meio salino, um incremento da concentração de nutrientes (N, Fe e P) nos hidrochars produzidos em maiores temperaturas. Em trabalho recente feito pelo nosso grupo de pesquisa foi avaliado o efeito do tempo de reação, da temperatura e da adição de ácido sulfúrico ao meio reacional na CHT de vinhaça obtida de indústrias sucroenergéticas (UNESP, 2015). Em um segundo trabalho, esses mesmos parâmetros foram avaliados na CHT de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça com a adição de ácido fosfórico, com o objetivo de incorporar o fósforo no hidrochar. Foi observado que esse nutriente foi imobilizado no material sólido, possivelmente através da precipitação de estruvita K ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$  e  $Mg_3(PO_4) \cdot 22H_2O$ ) (MELO et al., 2016; UNESP 2016).

### **2.3 Macro e micronutrientes**

Fertilizantes são insumos básicos que, se empregados de forma correta, aumentam a produtividade agrícola. Dependendo da sua natureza e origem, podem ser classificados em químicos ou orgânicos, naturais ou sintéticos e simples ou complexos. Fertilizantes químicos são assim denominados por serem formados por compostos químicos não naturais, feitos a partir de nutrientes específicos, necessários ao crescimento das plantas. Os fertilizantes orgânicos são obtidos de matérias-primas de origem animal ou vegetal, sejam elas provenientes do meio rural, de áreas urbanas ou ainda de agroindústrias (TIMILSENA et al, 2015).

Alguns nutrientes são necessários não só para o crescimento saudável das plantas, mas também para o desenvolvimento das sementes, flores e frutos. Além do C, H e O (orgânicos), outros elementos (minerais) são considerados essenciais para o

desenvolvimento das plantas, sendo estes divididos por aspectos quantitativos em dois grupos: macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (B, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn). Elementos como C, O e H estão disponíveis no meio ambiente e são de fácil assimilação pelas plantas, por isso, praticamente não são fornecidos por meio de fertilizantes químicos. Outros nutrientes, ainda que disponíveis em grandes quantidades na natureza, têm sua absorção dificultada e são fornecidos artificialmente por meio de fertilizantes, como é o caso de N, P e K (MALAVOLTA, 1980).

O nitrogênio é um dos nutrientes mais exigidos quantitativamente pela maioria das plantas. Participa em todas as fases de crescimento, floração e frutificação. Atuando como componente das proteínas e da clorofila, frequentemente, é fator primordial no aumento da produtividade agrícola. Culturas como arroz, milho e trigo exigem entre 45-122 kg ha<sup>-1</sup> desse nutriente para o desenvolvimento de seus grãos (MALAVOLTA, 1980). O fósforo é, dos macronutrientes, um dos menos exigidos pelas plantas, sendo responsável pelos processos vitais, pelo armazenamento e utilização de energia, promovendo o crescimento das raízes e a melhora da qualidade dos grãos, além de acelerar o amadurecimento dos frutos (FAQUIN, 2005). Para o desenvolvimento dos grãos, culturas como milho, arroz e trigo necessitam entre 8-24 kg ha<sup>-1</sup> desse nutriente. O potássio é o segundo nutriente mais exigido pelas plantas depois do nitrogênio. As plantas produtoras de amido, açúcar e fibras parecem ser particularmente exigentes desse nutriente. Concentrações entre 12-30 kg ha<sup>-1</sup> são adequadas para o desenvolvimento de grãos como trigo, milho e arroz (MALAVOLTA, 1980).

O cálcio é chamado macronutriente secundário juntamente com os elementos magnésio e enxofre. O cálcio melhora o crescimento das raízes, aumenta a atividade microbiana, aumentando a disponibilidade de outros nutrientes. É um nutriente exigido em quantidades muito variadas em diferentes culturas e seu teor nos tecidos foliares também variam amplamente entre diferentes espécies. Culturas como arroz, milho e trigo necessitam entre 0,4-3 kg ha<sup>-1</sup> de cálcio para o desenvolvimento de seus grãos (MALAVOLTA, 1980). O magnésio é um componente importante da clorofila, atuando como ativador de enzimas e no metabolismo de nitrogênio. Esse nutriente contribui para a absorção de fósforo. Sua deficiência reduz o crescimento das plantas, inibe a floração e pode causar a morte prematura das folhas. Para o desenvolvimento dos seus grãos, culturas como arroz, milho e trigo exigem entre 3-10 kg ha<sup>-1</sup> de magnésio (MALAVOLTA, 1980).

Dos micronutrientes citados, nas plantas o boro atua no metabolismo de carboidratos e transportes de açúcares através das membranas, na formação da parede celular, na divisão celular e no movimento da seiva. A concentração requerida para o desenvolvimento de grãos como arroz, trigo e milho varia entre 13-100 g ha<sup>-1</sup>. Plantas deficientes desse nutriente podem apresentar grãos leves, bem como maior queda de florada (FAQUIN, 2005). O cobre atua em processos enzimáticos relacionados à fotossíntese e a respiração das plantas. A deficiência desse nutriente prejudica o bom desempenho destas enzimas, ocorrendo, como consequência, a redução do crescimento foliar das plantas. A concentração de cobre requerida para o desenvolvimento de grãos como arroz, trigo e milho varia entre 17-25 g ha<sup>-1</sup> (MALAVOLTA, 1980).

O ferro está associado principalmente ao transporte de substâncias fundamentais no processo de respiração. Encontra-se em duas formas possíveis no solo, Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup>, dependendo das condições de pH do meio, potencial redox e agentes complexantes. O Fe<sup>+2</sup> é a forma disponível de ferro para as plantas, enquanto o Fe<sup>+3</sup> não é assimilado por elas. A deficiência de ferro nos solos influencia no brotamento de novas folhas e frutos. A concentração de ferro para o desenvolvimento de grãos como arroz, trigo e milho varia entre 123-190 g ha<sup>-1</sup> (MALAVOLTA, 1980).

O manganês forma diversos minerais com valências dos cátions Mn<sup>+2</sup>, Mn<sup>+3</sup> e Mn<sup>+4</sup>. Isso faz com que esse elemento participe principalmente das reações de oxido-redução nas plantas como o transporte de elétrons na fotossíntese (EPSTEIN E BLOOM, 2006). A principal forma de Mn para a nutrição das plantas é o Mn<sup>2+</sup>. O nível crítico do Mn para grãos como arroz, milho e trigo varia de 53 a 140g ha<sup>-1</sup> (FAQUIN, 2005; MALAVOLTA, 1980). O elemento zinco é um dos nutrientes mais importantes para as reações enzimáticas das plantas, influenciando, também, no processo de fotossíntese. A concentração ótima de zinco para os grãos como arroz, trigo e milho varia de 120-178 g ha<sup>-1</sup> (MALAVOLTA, 1980).

O Brasil não tem autossuficiência nos nutrientes fundamentais utilizados (NPK) na formulação de fertilizantes. O país é o 4º maior consumidor mundial de nutrientes, consumindo cerca de 6% de NPK, mas representa apenas 2% da produção mundial, sendo assim um grande importador. O Brasil importa mais de 70% dos fertilizantes que utiliza, ou seja, a produção nacional responde por cerca de 30% das necessidades atuais do país, configurando uma forte dependência externa (ANDA, 2015).



A produção de insumos para fertilizantes nitrogenados depende da oferta de amônia e enxofre que, por sua vez, são subprodutos derivados do petróleo e gás natural. O Brasil importa quase a totalidade do suprimento de enxofre. Os principais produtores são os EUA, Rússia e países do Oriente. Em relação ao potássio, o Brasil não possui elementos químico-minerais de fácil acesso e o fósforo, atualmente, é o insumo menos dependente das importações (DIAS; FERNANDES, 2006).

Nesse contexto, a busca pela produção de um material sólido que possa vir a ser empregado como fertilizante, a partir do reaproveitamento de nutrientes presentes em resíduos de biomassas é de grande interesse. A carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar e da vinhaça, na presença de ácido fosfórico demonstrou ter grande potencial para imobilizar no hidrochar nutrientes oriundos das biomassas de partida e, principalmente o fósforo do aditivo empregado (MELO et al., 2016; UNESP, 2016).

### **3 OBJETIVO**

#### **3.1 Objetivo geral**

O principal objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de diferentes aditivos na incorporação de nutrientes no hidrochar produzido, bem como no processo de carbonização hidrotérmica da mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça, visando sua aplicação futura como fertilizante.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Avaliar o efeito da adição de aditivos ácidos, básicos e salinos, e de diferentes temperaturas no processo de carbonização hidrotérmica da mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça;
- Caracterizar os hidrochars produzidos na presença de diferentes aditivos e temperatura quanto à composição, estrutura e morfologia;
- Avaliar a incorporação de macro e micronutrientes nos hidrochars produzidos, visando o uso potencial como fertilizante;
- Caracterizar a água de processo gerada na CHT.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

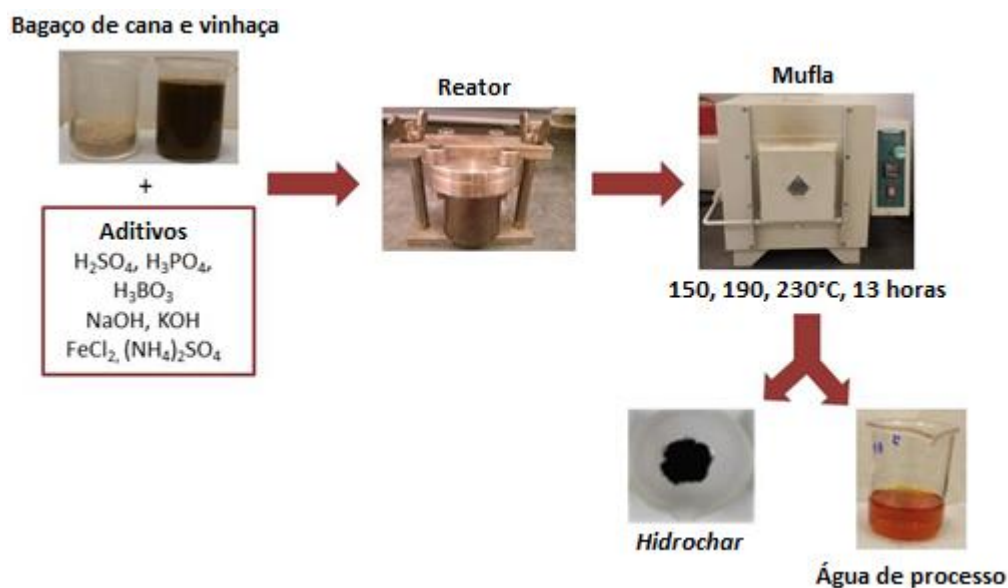
### 4.1 Matérias-primas

O bagaço de cana-de-açúcar e a vinhaça empregados nesse trabalho são oriundos de uma usina sucroenergética do estado de São Paulo. O bagaço de cana-de-açúcar foi seco em temperatura ambiente, moído, homogeneizado e peneirado (<0,5 mm). A vinhaça foi homogeneizada anterior ao uso.

### 4.2 Obtenção do hidrochar por carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar e da vinhaça

Os hidrochars foram obtidos em um reator fechado de teflon revestido com aço inoxidável, e aquecido em forno mufla nas temperaturas de 150, 190 e 230 ± 10°C, durante 13 horas (Figura 1) conforme patente (UNESP, 2015; UNESP, 2016). A mistura de bagaço de cana-de-açúcar foi utilizada na proporção de 1:20 (m/v) juntamente com a adição individual de cada aditivo. A concentração final dos aditivos ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), básicos (NaOH, KOH) e salinos (FeCl<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Para os aditivos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH e FeCl<sub>2</sub> as carbonizações, também, foram conduzidas com as concentrações 0,5, 0,4 e 0,4 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Ademais, também foram obtidos hidrochars na ausência dos aditivos, para comparação. Os hidrochars produzidos foram nomeados da seguinte forma: H para Hidrochar, seguido pela fórmula molecular do aditivo ou sem aditivo (SA), da temperatura empregada e concentração do aditivo (HADitivoTemperaturaConcentração). Por exemplo, HSA150 representa o hidrochar produzido sem aditivo a 150° C e HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>2300,1 representa o hidrochar produzido com adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>0,1 molL<sup>-1</sup> no meio reacional a 230 °C. O pH do meio reacional foi medido, após a mistura das biomassas e do aditivo, utilizando-se pHmetro previamente calibrado (Marconi, MAPA200). O efeito da temperatura foi avaliado para reações conduzidas a 150, 190 e 230 °C, sendo que para os aditivos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH e FeCl<sub>2</sub> nas concentrações 0,5, 0,4 e 0,4 mol L<sup>-1</sup> foram conduzidas reações apenas na temperatura de 230 °C. Ao final do período, o reator foi resfriado em banho de gelo, para que cessasse a reação. O hidrochar foi separado da fase aquosa por filtração a vácuo, lavado com água deionizada até pH constante e seco em estufa durante 24 horas a 50 °C. A fase aquosa, denominada de água de processo foi coletada e armazenada em geladeira para posterior caracterização (CETESB, 2011).

**Figura 1.** Representação esquemática do processo de obtenção do hidrochar e da água de processo. Fonte: Próprio autor.



O rendimento para cada reação foi calculado de acordo com a Equação 1, onde  $M_h$  é a massa do hidrochar,  $M_s$  a massa seca da mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça ou massa seca da mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça e aditivo.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_h}{M_s} \times 100 \quad (1)$$

### 4.3 Caracterização do produto sólido gerado a partir da carbonização hidrotérmica

#### 4.3.1 Determinação de teor de umidade, cinzas e matéria orgânica

Em todos os hidrochars foram determinados os teores de umidade, cinzas e matéria orgânica, por meio do método D2974-14 (ASTM, 2014). O teor de umidade foi determinado pesando-se cerca de 0,5 g das amostras de hidrochars em cadinhos de porcelana previamente tarados, sendo essas aquecidas em estufa a  $105 \pm 5$  °C por 16h. A massa final foi obtida após resfriamento em dessecador até peso constante. Para obter o teor de cinzas, as amostras, descontadas da umidade, foram calcinadas em forno mufla a  $750 \pm 38$  °C por 4h. A massa final foi obtida após resfriamento em dessecador até peso constante. A matéria orgânica foi determinada pela diferença: (100- % cinzas).

### **4.3.2 Análise elementar (CHNS)**

As determinações de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram feitas pelo Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, empregando um analisador elementar da Fisons, modelo EA 1108 CHNS. As porcentagens de oxigênio foram obtidas por:  $O = 100 - (\%N + \%C + \%H + \%S + \%Cinzas)$ .

### **4.3.3 Quantificação de macro e micronutrientes no hidrochar**

Amostras de hidrochars foram submetidas à decomposição ácida seguindo o método 3050B (EPA, 1996), que faz uso de aquecimento, ácido nítrico 65% PA e peróxido de hidrogênio 30 volumes. A quantificação dos elementos K, Na (modo de emissão atômica) e Ca, Mg, Al, Zn, Cu, Mn, Fe (modo de absorção atômica) foi feita em um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) da marca Varian modelo AA24OFS. As condições instrumentais estão apresentadas na Tabela 1. O elemento B foi quantificado utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por forno de grafite com corretor Zeeman (Varian, modelo AA280Z), as condições experimentais foram adaptadas das sugeridas pelo fabricante. O volume de amostra injetado foi de 6  $\mu\text{L}$  e o modificador químico empregado foi uma solução contendo 150  $\mu\text{L}$  de Pd 10 g  $\text{L}^{-1}$  e 850  $\mu\text{L}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  1000 mg  $\text{L}^{-1}$ . A concentração de P foi determinada pelo método espectrofotométrico do ácido vanadomolibdofosfórico (APHA, 1999) usando espectrofotômetro de absorção na região do visível (Fento, 700 Plus, Brasil).

O Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA), no qual este trabalho foi desenvolvido, participa do Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Nutrição Animal realizado pela Embrapa. No ano de 2015, realizou-se em três rodadas a quantificação de metais K, Na, Cu, Fe, Mg, Zn e Mn em amostras de forrageira, ingrediente de origem vegetal para ração animal e suplemento mineral. Essas amostras foram utilizadas como amostras referências certificadas na quantificação dos macro e micronutrientes no hidrochar e na água de processo.

**Tabela 1.** Condições instrumentais para a determinação de potássio (K), cálcio (Ca), sódio (Na), magnésio (Mg), zinco (Zn), alumínio (Al), cobre (Cu), manganês (Mn) e ferro (Fe) em hidrochars empregando FAAS.

Elemento	Comp. de Onda (nm)	Fenda (nm)	Corrente da Lâmpada (mA)	Chama	Estequiometria da Chama (L min <sup>-1</sup> )
<b>K</b>	766,5	0,2	-	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,00)
<b>Ca</b>	239,0	0,2	10	N <sub>2</sub> O/ Acetileno	Oxidante (11,20/7,15)
<b>Na</b>	589,9	0,2	-	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,00)
<b>Mg</b>	202,6	0,2	4	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,00)
<b>Al</b>	309,3	0,2	10	N <sub>2</sub> O/ Acetileno	Oxidante (11,20/7,15)
<b>Zn</b>	213,9	0,2	5	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,00)
<b>Cu</b>	324,7	0,5	4	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,00)
<b>Mn</b>	279,5	0,2	5	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,00)
<b>Fe</b>	248,3	0,2	5	Ar/Acetileno	Oxidante (13,50/2,00)

(-) leitura no modo emissão, sem uso de lâmpada de cátodo oco.

#### **4.3.4 Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As análises de ATR-FTIR foram feitas com o equipamento da Perkin Elmer (FT-IR Spectrum Two – UART Two), disponível no laboratório Sucroquímica e Química Analítica na UNESP/SJRP. As amostras sólidas, previamente homogeneizadas, foram colocadas diretamente sobre o cristal de diamante. Os espectros foram obtidos na faixa espectral de 400-4000 cm<sup>-1</sup>, sendo a média de 20 varreduras.

#### ***4.3.5 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, disponível no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA), da Universidade Federal do Ceará. 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  $2\theta$ ) foi de 5 a  $85^\circ$ , 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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 StructureDatabase de 2014.

#### ***4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio FEG Quanta 450 da FEI Company, disponível no Laboratório de Materiais Funcionais Avançados (LaMFA), da Universidade Federal do Ceará. 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 e tensão do feixe entre 5 e 20 kV.

#### **4.4 Caracterização físico-química da água de processo gerada na carbonização hidrotérmica**

A água de processo gerada após cada carbonização hidrotérmica foi caracterizada quanto ao pH, cor, turbidez, condutividade e concentração de carbono orgânico total (COT). As medidas de cor, turbidez e condutividade foram realizadas logo após a coleta, enquanto que o COT foi analisado no prazo de 28 dias. O pH da água de processo foi medido utilizando-se um pHmetro (Marconi, MAPA 200). Para a medida de cor utilizou-se um colorímetro da marca Hanna Instruments, modelo HI 96727. As análises de turbidez foram feitas por meio do turbidímetro multiparâmetro modelo HI 93703 da marca Hanna Instruments. A condutividade elétrica foi determinada através do condutivímetro da marca Marconi modelo MA CA150. A quantificação do carbono orgânico total foi realizada no analisador de carbono orgânico total modelo TOC-VCSN da marca Shimadzu. A decomposição das amostras de águas de processo foi realizada seguindo o método 3010A (EPA, 1992) e a quantificação de macro e micronutrientes foi realizada conforme item 4.3.3.

### **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Na Tabela 2 estão apresentadas as condições iniciais para a obtenção dos hidrochars. Verifica-se que o pH da vinhaça utilizada variou de 4,24 a 4,64 e o pH do meio reacional, que foi medido após a adição de bagaço de cana-de-açúcar, vinhaça e aditivo antes da carbonização hidrotérmica, variou de 1,02 a 10,50 em função de cada aditivo e da concentração empregada.

**Tabela 2.** Condições iniciais para obtenção dos hidrochars (pH da vinhaça, temperatura, tempo de reação, concentração do aditivo, pH meio reacional) e pH da água de processo.

Exp.	Temp. (°C)	Tempo (horas)	Aditivo (mol L <sup>-1</sup> )	Código	pH Meio Reacional	pH Água de processo
<b>pH vinhaça = 4,24 - 4,64</b>						
<b>Sem Aditivos</b>	150	13	0,0	HSA 150	4,57	4,43
	190	13	0,0	HSA 190	4,57	4,72
	230	13	0,0	HSA 230	4,58	4,96
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	150	13	0,1	HH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 150 0,1	4,34	4,03
	190	13	0,1	HH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 190 0,1	4,43	4,39
	230	13	0,1	HH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 230 0,1	3,95	4,79
	230	13	0,5	HH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 230 0,5	1,02	1,68
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	150	13	0,1	HH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 150 0,1	4,34	4,27
	190	13	0,1	HH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 190 0,1	4,39	4,62
	230	13	0,1	HH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 230 0,1	4,35	4,94
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	150	13	0,1	HH <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 150 0,1	4,69	4,48
	190	13	0,1	HH <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 190 0,1	4,68	4,77
	230	13	0,1	HH <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 230 0,1	4,64	5,15
<b>NaOH</b>	150	13	0,1	HNaOH 150 0,1	5,00	4,64
	190	13	0,1	HNaOH 190 0,1	5,00	5,06
	230	13	0,1	HNaOH 230 0,1	5,05	5,72
	230	13	0,4	HNaOH 230 0,4	10,50	8,24
<b>KOH</b>	150	13	0,1	HKOH 150 0,1	4,60	4,41
	190	13	0,1	HKOH 190 0,1	4,63	4,91
	230	13	0,1	HKOH 230 0,1	4,59	5,19
<b>FeCl<sub>2</sub></b>	150	13	0,1	HFeCl <sub>2</sub> 150 0,1	4,33	4,23
	190	13	0,1	HFeCl <sub>2</sub> 190 0,1	4,35	4,54
	230	13	0,1	HFeCl <sub>2</sub> 230 0,1	4,40	4,70
	230	13	0,4	HFeCl <sub>2</sub> 230 0,4	3,95	4,32
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	150	13	0,1	H(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 150 0,1	4,60	4,36
	190	13	0,1	H(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 190 0,1	4,71	4,73
	230	13	0,1	H(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 230 0,1	4,70	5,15

### 5.1 Caracterização estrutural, química e morfológica dos hidrochars

Em temperaturas mais brandas (150 °C) foi possível observar que os hidrochars obtidos pela carbonização hidrotérmica com os sete diferentes aditivos apresentaram cor marrom, enquanto que nas temperaturas mais elevadas, 190 e 230 °C, coloração preta (Figura 2). O odor característico dos hidrochars após cessar as reações foi semelhante ao de café torrado somado a açúcar queimado.



**Figura 2.** Imagens dos hidrochars obtidos da carbonização hidrotérmica da mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça na presença e ausência de aditivos ácidos, básicos e salinos, nas temperaturas de 150, 190 e 230 °C. Para a reação (\*\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>.



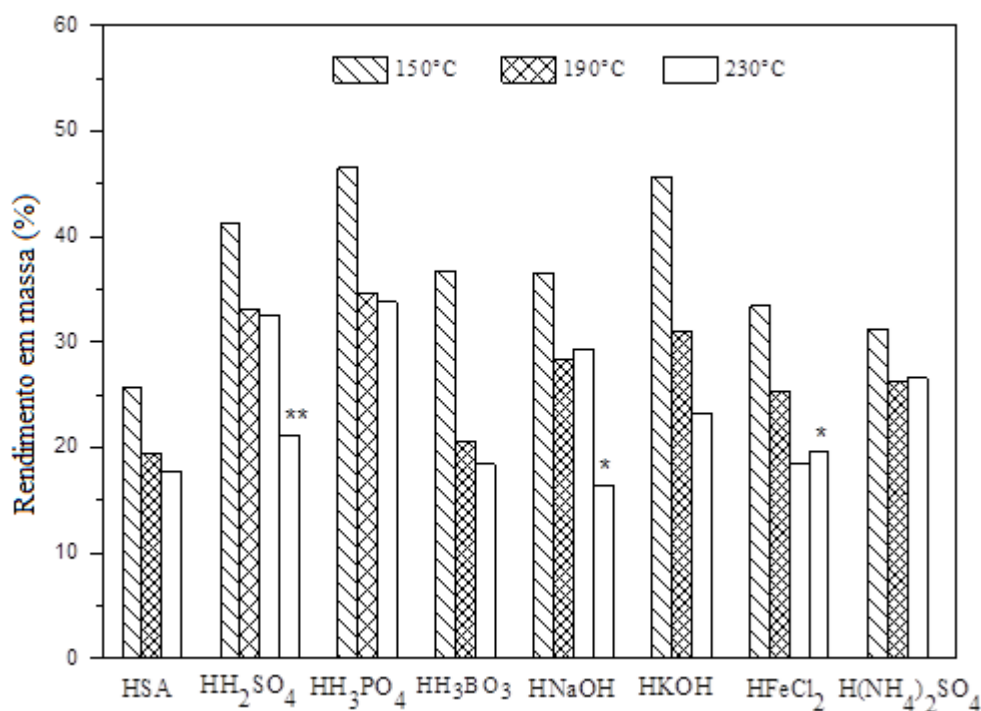
### 5.1.1 Rendimento dos hidrochars

Na Figura 3 está mostrada a variação do rendimento em função dos diversos aditivos nas temperaturas de 150, 190 e 230 °C. Com o aumento da temperatura observou-se um decréscimo no rendimento de 46,5 a 17,6%, sendo verificados maiores rendimentos na temperatura de 150 °C e menores rendimentos na temperatura de 230 °C, os quais estão associados às reações que levam a desidratação e demais conversões de matéria orgânica no processo de carbonização hidrotérmica (KANG, et al., 2012). A vinhaça utilizada possui alto conteúdo de matéria orgânica que foi degradada com o aumento da temperatura, contribuindo para diminuir o rendimento dos hidrochars. Além disso, o

bagaço de cana-de-açúcar é constituído de hemicelulose e celulose, que se decompõem parcialmente em temperaturas menores do que 230 °C (HU et al., 2010).

A adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ao meio reacional e temperatura de 150 °C proporcionou maiores rendimentos em massa (33 a 46%). Por outro lado, a carbonização sem a adição de aditivo na temperatura de 230 °C apresentou o menor rendimento (17%). Neste trabalho, era esperado que com a adição de ácidos a carbonização da matéria orgânica presentes nas biomassas fosse mais efetiva, gerando rendimentos menores. Entretanto, foi verificado comportamento inverso, sugerindo que a adição desses ácidos poderia estar contribuindo também para a formação de compostos insolúveis, por meio de reações de precipitação envolvendo cátions e ânions presentes na vinhaça e/ou no bagaço de cana-de-açúcar e aditivos. Berge et al. (2011) realizaram carbonização hidrotérmica de diferentes resíduos de biomassa, encontrando rendimentos entre 29-63% para resíduos de papel, de alimentos, de digestão anaeróbica e mistura de resíduos sólidos municipais. Kang et al. (2012) reportaram rendimentos entre 45-65% de *hydrochars* obtidos da carbonização hidrotérmica de lignina, celulose, D-xilose e madeira.

**Figura 3.** Rendimento em massa de hidrochar para cada reação de carbonização hidrotérmica. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . O erro da triplicata é menor do que 2%.



### 5.1.2 Análise elementar (CHNS)

Na Tabela 3 está apresentado o teor de nitrogênio (N), carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), enxofre (S), cinzas, umidade e matéria orgânica para os hidrochars. Pode-se observar que o teor de cinzas variou de 3,8-22% e aumentou com a elevação da temperatura de carbonização hidrotérmica, enquanto que o teor de matéria orgânica decresceu, variando de 91 a 77%. Na CHT, quando ocorre a conversão térmica da biomassa, o teor de matéria orgânica nos hidrochars obtidos em temperaturas mais elevadas diminui já que as reações de desidratação e desoxigenação são mais intensas, enquanto que as cinzas aumentam. Já o teor de umidade diminuiu com o aumento da temperatura e essa diminuição seria devida à redução do volume de poros no hidrochar e também ao maior grau de carbonização que tornaria o hidrochar mais hidrofóbico.

Com relação ao teor de cinzas, os hidrochars obtidos na presença dos aditivos apresentaram maiores teores do que os obtidos na ausência de aditivos, corroborando com a hipótese de que a matéria inorgânica foi precipitada na forma de óxidos, sulfatos e fosfatos com componentes iônicos presentes na vinhaça, no bagaço de cana-de-açúcar e nos aditivos. Dessa maneira, os maiores rendimentos observados nos hidrochars produzidos com os aditivos poderiam ser justificados pelos maiores teores de cinzas observados nestas amostras.

A adição de  $H_3PO_4$  na CHT da vinhaça e do bagaço de cana-de-açúcar, gerou hidrochars com os maiores teores de cinzas, seguido da adição de  $FeCl_2$  e  $(NH_4)_2SO_4$ . A formação de fosfatos e sulfatos de baixa solubilidade, assim como a formação de óxidos/hidróxidos metálicos poderiam ser os responsáveis por este aumento do teor de cinzas.

O processo de carbonização hidrotérmica, transforma a biomassa em materiais sólidos que apresentam alto teor de carbono e baixo teor de oxigênio e hidrogênio (TITIRICI et al., 2012). Pode-se observar que os aditivos exerceram influencia no processo, sendo maior o teor de carbono e menor o teor de oxigênio quando comparado aos hidrochars obtidos na ausência de aditivos. O teor de carbono variou de 53 a 72% sendo que o maior valor foi encontrado para a reação conduzida com  $H_2SO_4$  a 230 °C (Tabela 3). Foi observado, também, um aumento no teor de carbono com o aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica e um decréscimo de oxigênio, indicando que em temperaturas maiores a conversão da biomassa é mais efetiva. O aumento do teor de carbono pode estar

associado às reações de condensação. Entretanto, esse processo ainda é incompleto nos hidrochars com os diferentes aditivos, já que hidrogênios ainda estão presentes.

**Tabela 3.** Valores em porcentagem dos elementos nitrogênio (N), carbono (C), hidrogênio (H), enxofre (S) e oxigênio (O), cinzas, umidade e matéria orgânica presentes em cada amostra de hidrochar.

<b>Experimentos</b>	<b>N (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>O (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Matéria Orgânica (%)</b>
<b>Vinhaça seca*</b>	3,0	35,2	6,1	0,9	39,3	19,4	10,0	80,6
<b>Bagaço de cana-de-açúcar*</b>	-	37,2	5,8	-	50,8	6,5	4,6	93,5
<b>HSA 150</b>	3,3	55,1	6,1	1,4	28,5	5,5	5,2	89,4
<b>HSA 190</b>	3,7	61,4	5,7	1,8	18,1	9,4	2,8	87,8
<b>HSA 230</b>	3,8	66,5	6,5	1,5	9,4	12,2	2,3	85,4
<b>HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 0,1</b>	3,8	62,8	7,6	0,2	21,8	3,8	5,1	91,1
<b>HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 190 0,1</b>	4,8	69,6	8,3	0,3	9,6	7,4	3,5	89,1
<b>HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 230 0,1</b>	4,6	71,7	7,8	0,9	3,5	11,4	3,1	85,5
<b>HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 230 0,5</b>	3,2	62,3	5,2	2,8	18,9	7,7	14,9	77,4
<b>HH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 150 0,1</b>	3,4	57,0	7,0	0,2	24,1	8,3	5,1	86,6
<b>HH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 190 0,1</b>	4,3	65,6	7,5	0,2	10,1	12,4	3,4	84,1
<b>HH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 230 0,1</b>	4,1	66,5	6,8	0,2	5,1	17,2	3,3	79,5
<b>HH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 150 0,1</b>	3,2	58,3	7,8	0,3	24,2	6,1	5,2	88,7
<b>HH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 190 0,1</b>	3,7	65,8	7,1	1,2	14,4	7,9	4,1	88,0
<b>HH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 230 0,1</b>	4,4	66,5	5,8	2,3	7,7	13,1	2,7	84,1
<b>HNaOH 150 0,1</b>	4,0	53,9	5,9	1,1	25,7	9,3	3,7	87,0
<b>HNaOH 190 0,1</b>	4,8	64,9	6,6	1,1	13,4	9,3	3,7	87,0
<b>HNaOH 230 0,1</b>	5,1	65,7	6,2	1,7	8,3	13,0	2,1	84,9
<b>HNaOH 230 0,4</b>	4,6	58,5	5,7	1,5	13,6	16,2	5,5	78,3
<b>HKOH 150 0,1</b>	3,8	56,6	6,3	0,9	27,5	4,9	3,9	91,2
<b>HKOH 190 0,1</b>	4,9	64,1	6,3	1,5	14,3	8,8	3,0	88,1
<b>HKOH 230 0,1</b>	4,4	65,6	6,2	2,0	8,9	13,0	3,0	83,9
<b>HFeCl<sub>2</sub> 150 0,1</b>	3,4	53,9	6,2	1,2	24,1	11,0	7,1	81,9
<b>HFeCl<sub>2</sub> 190 0,1</b>	4,0	59,6	5,9	1,8	15,7	13,0	3,2	83,8
<b>HFeCl<sub>2</sub> 230 0,1</b>	3,8	63,2	5,8	1,3	11,9	14,0	2,8	83,2
<b>HFeCl<sub>2</sub> 230 0,4</b>	2,9	56,3	4,8	2,1	12,6	21,2	2,2	76,6
<b>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 0,1</b>	4,2	55,3	6,0	1,2	26,5	6,9	5,4	87,7
<b>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 190 0,1</b>	4,9	60,7	5,8	2,2	15,1	11,3	3,2	85,5
<b>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 230 0,1</b>	5,3	63,3	5,8	3,0	6,6	16,0	2,9	81,1

(-)-Não detectável. (\*) Fonte: MELO et al., 2016

O diagrama de Van Krevelen (Figura 4) indica as reações que ocorreram durante o processo de carbonização hidrotérmica. Um decréscimo de H/C indica reação de desmetilação (perda de  $\text{CH}_3$ ), ou seja, perda de hidrogênio. O decréscimo da razão O/C é indicativo de processo de desoxigenação. Entretanto, a diminuição de ambas as razões H/C e O/C sugere reação de desidratação, dando origem a produtos mais ricos em carbono (WIEDNER et al, 2013). No diagrama também foram acrescentadas as razões atômicas típicas para biomassa, turfa, lignito, carvão e antracito para auxiliar na avaliação do grau de carbonização atingido pelas condições reacionais estabelecidas neste trabalho. Bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça são mostrados no canto superior direito do diagrama próximos à região de biomassas.

Com o aumento da temperatura de CHT pode-se observar que os hidrochars apresentaram menores razões H/C e O/C que as biomassas, evidenciando mais uma vez a transformação da biomassa com o processo de carbonização. A redução das razões H/C e O/C é evidência de que as biomassas perderam grupos O-H por meio de reação de desidratação e grupos carbonila e/ou carboxila por meio de reações de descarboxilação (FUNKE; ZIEGLER, 2010).

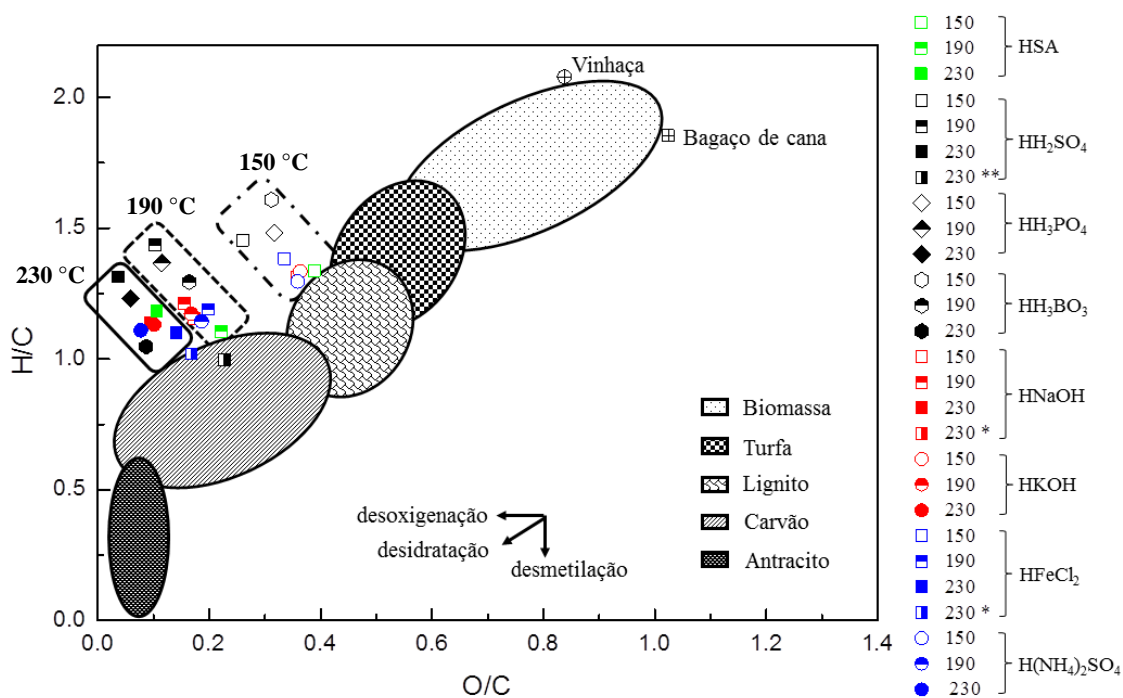
A temperatura mostrou ter influência no processo de carbonização, sendo possível agrupar no diagrama os hidrochars com as mesmas temperaturas de reação. Pode-se observar também que a diferença entre as razões H/C e O/C dos hidrochars produzidos a 150 °C é bastante expressiva quando comparadas aos demais hidrochars produzidos a 190 e 230 °C. Os hidrochars obtidos na temperatura de 150 °C encontram-se próximos à região de lignito, enquanto que os hidrochars produzidos a 190 e 230 °C apresentam-se próximos a região característica de carvão, mostrando um maior grau de carbonização. Nos hidrochars produzidos a 190 e 230 °C, as razões H/C mantiveram-se dentro da mesma ordem de magnitude, 1,0 a 1,5, enquanto as razões O/C diminuíram com o aumento da temperatura. Dessa maneira, esses resultados indicaram que a partir da temperatura de 190 °C, somente as reações de desoxigenação atuaram na formação dos hidrochars, sendo as reações de desmetilação praticamente não mais evidenciadas.

Com a adição dos aditivos básicos e salinos pode-se verificar poucas alterações nas razões H/C e O/C dos hidrochars quando comparadas aos dos hidrochars produzidos apenas com a mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça. As maiores diferenças foram

observadas nos hidrochars produzidos com a adição dos ácidos, em que a razão H/C foi maior e a razão O/C foi menor nestas amostras do que nos demais hidrochars.

Com o aumento da concentração dos aditivos observa-se que os hidrochars  $\text{HH}_2\text{SO}_4$ 2300,5 e  $\text{HFeCl}_2$ 2300,4 apresentaram menor razão H/C, indicando a possibilidade de domínios mais grafitizados neste materiais do que nos demais hidrochars. Tais características também serão evidenciadas pelos espectros no infravermelho (Figuras 9 a12, seção 5.1.4).

**Figura 4.** Diagrama de Van Krevelen para as biomassas e os hidrochars obtidos a partir da carbonização hidrotérmica utilizando aditivos ácidos, básico e sais, nas temperaturas de 150, 190 e 230°C. Para a reação (\*\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Regiões de biomassa, turfa, lignito, carvão e antracito são apresentadas para comparação.



### 5.1.3 Quantificação de macro e micronutrientes nos hidrochars

Na Tabela 4 estão apresentadas as concentrações dos elementos K, Ca, Mg, P, Fe, B, Mn, Cu, Zn, Na e Al quantificados na vinhaça e no bagaço de cana-de-açúcar. Podemos observar que os elementos K, Ca, Mg, Mn e Na encontram-se em maiores concentrações na vinhaça, enquanto que para o bagaço de cana-de-açúcar os elementos em concentrações mais elevadas foram P, Fe, B, Cu, Zn e Al. Nas Figuras 5 e 6 estão apresentadas as concentrações dos macronutrientes (K, Mg e Ca) e micronutrientes (Mn, Cu e Zn)

quantificados nos hidrochars. As concentrações dos macronutrientes Ca, Mg e K variaram de 1 a 24 g kg<sup>-1</sup>, 0,2 a 15 g kg<sup>-1</sup> e 0,4 a 4 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 5). Em geral, pode-se observar que os hidrochars obtidos das reações com os aditivos apresentaram maiores concentrações de macronutrientes em comparação com os que foram obtidos na ausência de qualquer aditivo. Esses resultados indicam que os aditivos auxiliaram na imobilização dos nutrientes no hidrochar, sendo que a natureza química de cada aditivo pode influenciar nas respectivas quantidades de cada nutriente.

**Tabela 4.** Elementos potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), ferro (Fe), boro (B), manganês (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn), sódio (Na) e alumínio (Al) quantificados na vinhaça e no bagaço de cana-de-açúcar.

Amostras	K	Ca	Mg	P	Fe	B	Mn	Cu	Zn	Na	Al
Vinhaça (g L <sup>-1</sup> )	21,79	3,85	3,64	0,32	0,17	0,0004	0,026	0,0032	0,006	0,25	0,42
Bagaço de cana-de-açúcar (g kg <sup>-1</sup> )	1,5	0,71	0,72	7,06	0,36	0,025	0,019	0,002	0,007	0,04	3,05

Para os elementos Ca e Mg, verifica-se que a temperatura tem influência na imobilização destes nutrientes, sendo a concentração diretamente proporcional ao aumento da temperatura de carbonização hidrotérmica. Como Ca apresenta-se em grande concentração nos materiais, há a possibilidade desse elemento estar precipitando na forma de sulfato (oriundo dos aditivos ou da vinhaça), como será mostrado pelos difratogramas de DRX apresentados na seção 5.1.5. As maiores concentrações de Ca foram observadas nos hidrochars produzidos com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e as maiores concentrações de Mg foram observadas nos hidrochars produzidos com NaOH e com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. O Mg precipita como hidróxido ((Mg(OH)<sub>2</sub>) em pH 10, justificando assim a maior concentração desse elemento para o hidrochar obtido com NaOH 0,4 mol L<sup>-1</sup>, visto que o pH do meio reacional atingiu 10,5 (Tabela 2). Por outro lado, o Mg verificado nos hidrochars produzido com a adição de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> deve-se, possivelmente, a formação de estruvita-K ou fosfatos de magnésio, como também observado por Melo et al. (2016).

Em relação ao elemento K, observa-se que houve um incremento da concentração desse nutriente com o aumento da temperatura de carbonização apenas quando os aditivos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram utilizados. O K, por ser um metal alcalino terroso, muito

solúvel e com alta constante de ionização (SKOOG et al., 2004), dificilmente ficaria incorporado no material sólido, permanecendo na fase aquosa, por isso, dentre os macronutrientes, as concentrações de potássio foram menores nos hidrochars.

As concentrações dos micronutrientes Zn, Cu e Mn variaram de 0,02 a 0,06 g kg<sup>-1</sup>, 0,02 a 0,04 g kg<sup>-1</sup> e 0,02 a 0,45 g kg<sup>-1</sup> nos hidrochars, respectivamente (Figura 6). Uma análise nos gráficos dos micronutrientes mostra, em geral, um aumento da concentração desses com o aumento da temperatura de reação. A adição dos aditivos ácidos, básicos e salinos promoveu a imobilização apenas dos micronutrientes Zn e Mn, sendo as concentrações desses elementos maiores quando se utilizou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no meio reacional, respectivamente. As concentrações de Cu se mantiveram na mesma ordem de magnitude nos hidrochars produzidos sem e com aditivos, além de não variar em função da temperatura.

Na Figura 7 as concentrações dos nutrientes P, B e Fe estão apresentadas para os hidrochars produzidos nas temperaturas de 150, 190 e 230 °C. Esses nutrientes foram separados dos demais tendo em vista que a adição de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e FeCl<sub>2</sub> foi feita com o intuito de fornecer os nutrientes P, B e Fe aos hidrochars. No geral, as concentrações dos nutrientes P e Fe foram maiores nos hidrochars produzidos com a adição de ácidos, bases e sais quando comparadas aquelas dos hidrochars produzidos apenas com a mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça. As concentrações de P variaram de 0,62 a 8,9 g kg<sup>-1</sup> para todos materiais sólidos produzidos, com exceção dos hidrochars produzidos com a adição de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, em que as concentrações observadas foram de 9,7 a 16,7 g kg<sup>-1</sup>.

O elemento Fe presente no aditivo FeCl<sub>2</sub> foi imobilizado nos hidrochars HFeCl<sub>2</sub>1500,4, HFeCl<sub>2</sub>1900,4, HFeCl<sub>2</sub>2300,4, os quais apresentaram concentrações bastante elevadas em relação aos demais materiais. As concentrações de B, micronutriente essencial para o crescimento de diversas culturas, não presente nas matérias-primas empregadas, foram observadas apenas na CHT com a adição de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Tais concentrações foram crescentes com o aumento da temperatura (0,77 a 1,37 g kg<sup>-1</sup>). Portanto, utilizando o processo de CHT, os principais elementos da vinhaça, do bagaço de cana-de-açúcar e dos aditivos podem ser concentrados nos hidrochars, sugerindo que é possível produzir um material com características específicas, dependendo dos objetivos.

As concentrações de Al e Na (Figura 8) também foram determinadas nos hidrochars uma vez que esses elementos estão presentes na composição da vinhaça e do bagaço de

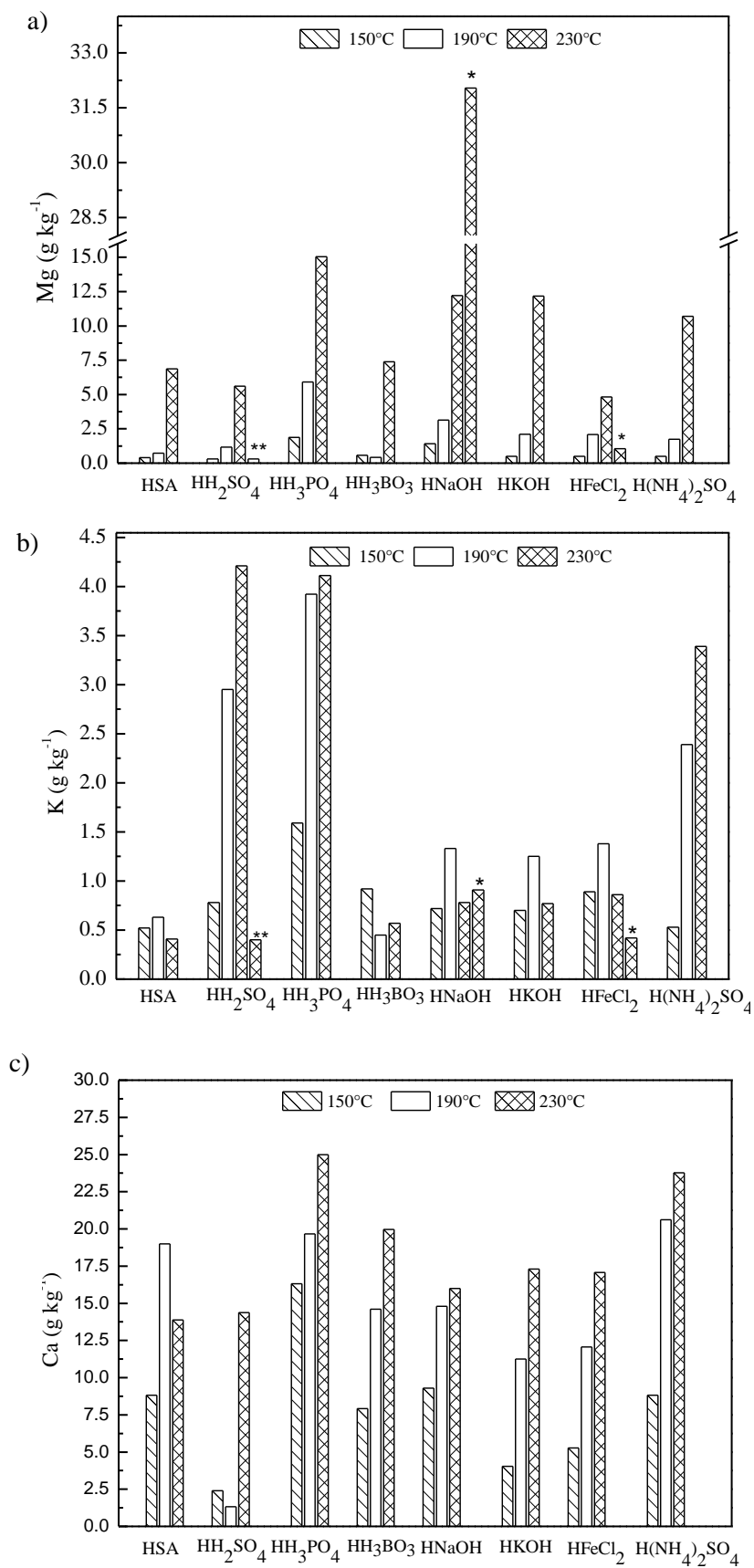


cana-de-açúcar e não são desejáveis em um material a ser utilizado como fertilizante. As concentrações de Al em todos os hidrochars variaram de 1,7 a 5,4 g kg<sup>-1</sup>, não sendo observado aumento da concentração com o aumento da temperatura, tampouco aumento das concentrações em função da adição de ácidos, bases e sais. As concentrações de Na nos hidrochars variaram de 0,25 a 1,36 g kg<sup>-1</sup>, sendo observadas as maiores concentrações com o aumento da temperatura e com a adição dos ácidos, bases e sais.

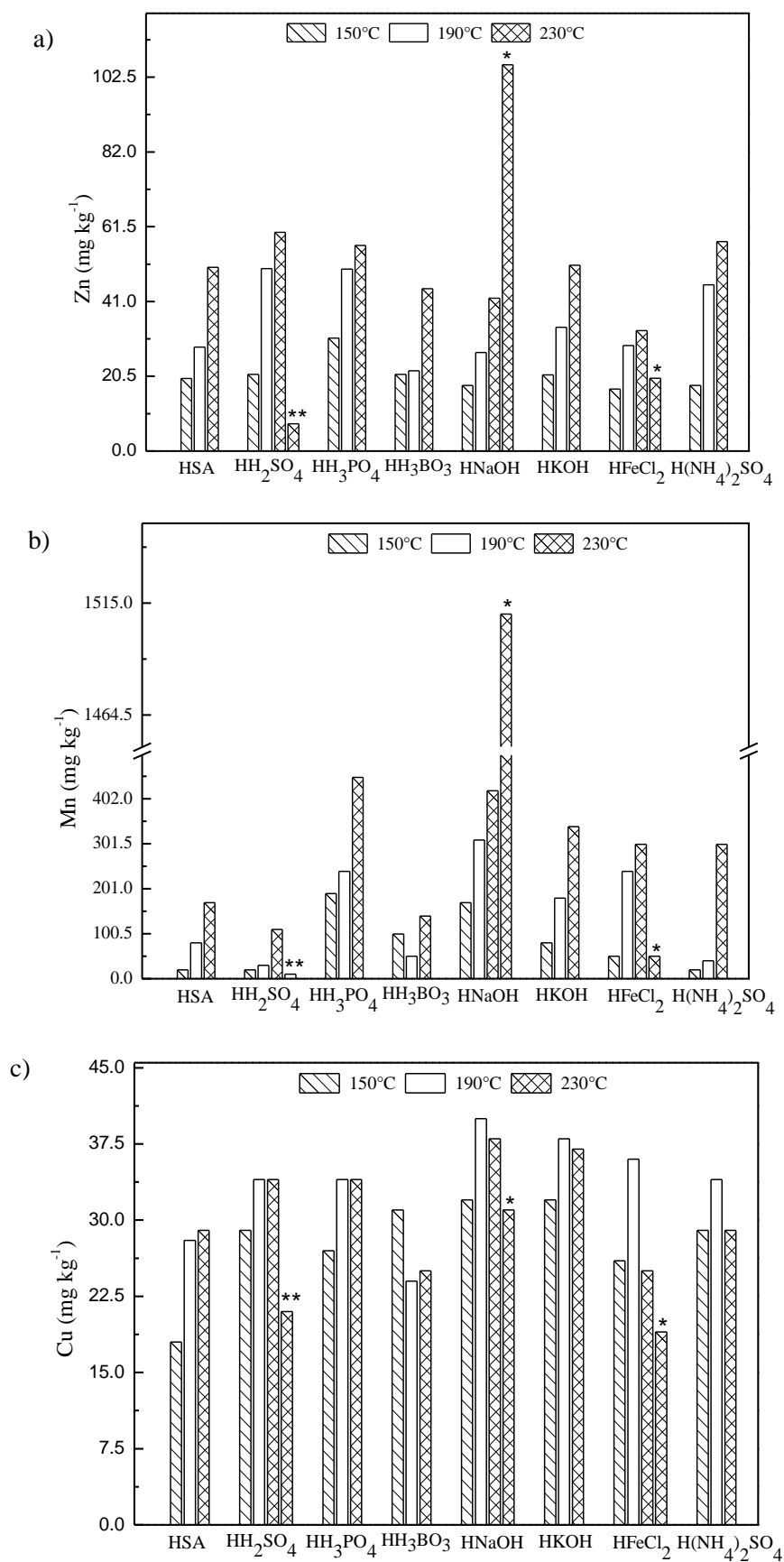
Neste trabalho, alguns fatores podem estar contribuindo para a imobilização dos nutrientes no hidrochar devido ao aumento da temperatura. O bagaço de cana-de-açúcar contém elevados teores de celulose, hemicelulose e lignina, assim como a vinhaça contém alto teor de matéria orgânica. Ambas as matérias-primas contribuíram para a formação de partículas porosas com grupos funcionais (característicos da carbonização de celulose (GUIOTOKU et al., 2012)) que poderiam sorver os macro e micronutrientes presentes na própria vinhaça e nos aditivos utilizados.

Assim, as características identificadas nos hidrochars (alto conteúdo de matéria orgânica, presença de grupos funcionais na superfície, etc) juntamente com a presença de macro e micronutrientes sugerem que os hidrochars produzidos a partir da mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça apresentam um grande potencial de uso como fertilizantes, podendo contribuir para melhorar a qualidade do solo. No entanto, análises complementares, são necessárias para a determinação da concentração disponível de cada um dos nutrientes.

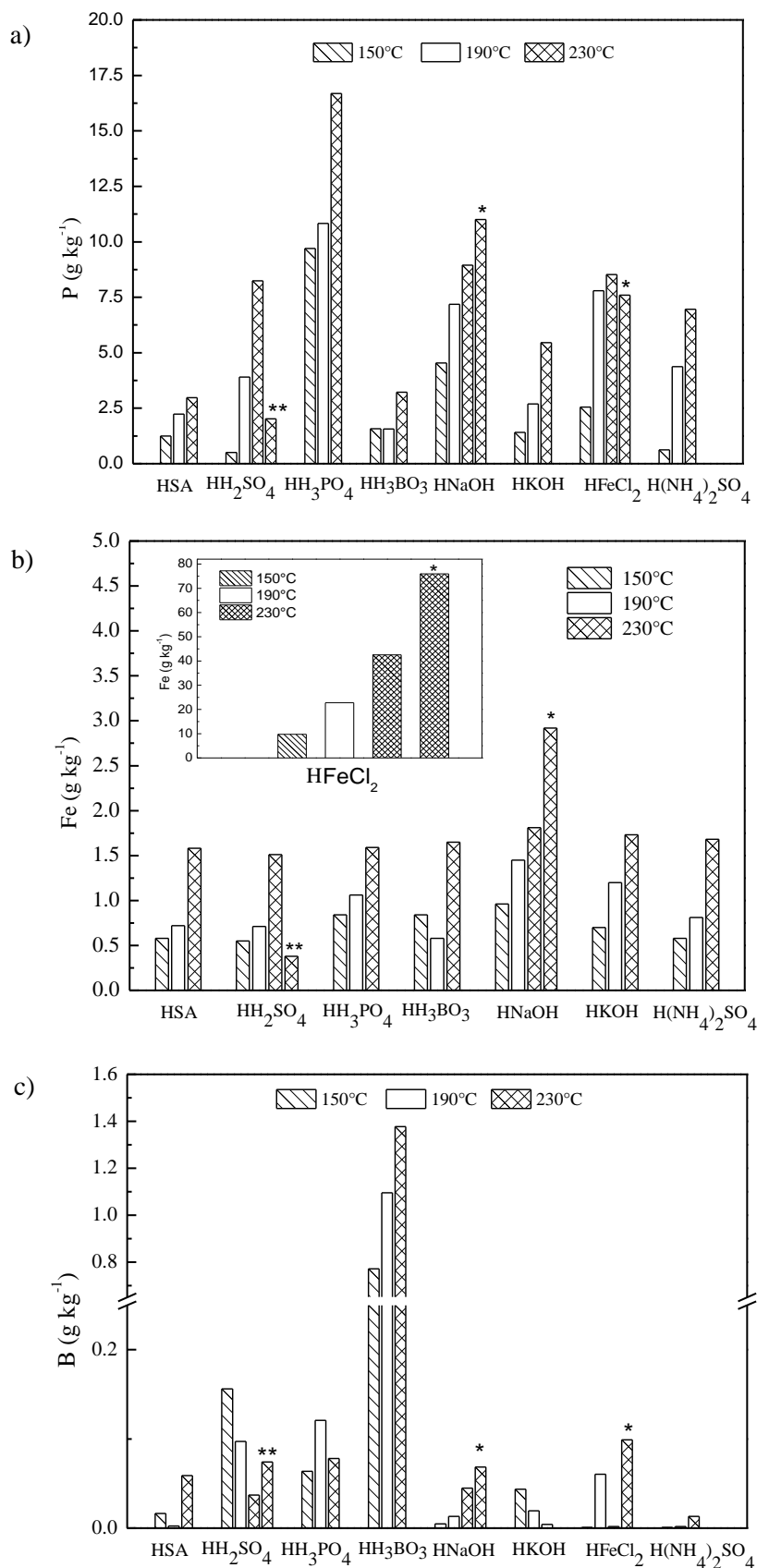
**Figura 5.** Concentração de a) magnésio (Mg), b) potássio (K), e c) cálcio (Ca) presentes nos hidrochárs. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . A decomposição dos hidrochárs foi realizada em triplicata.



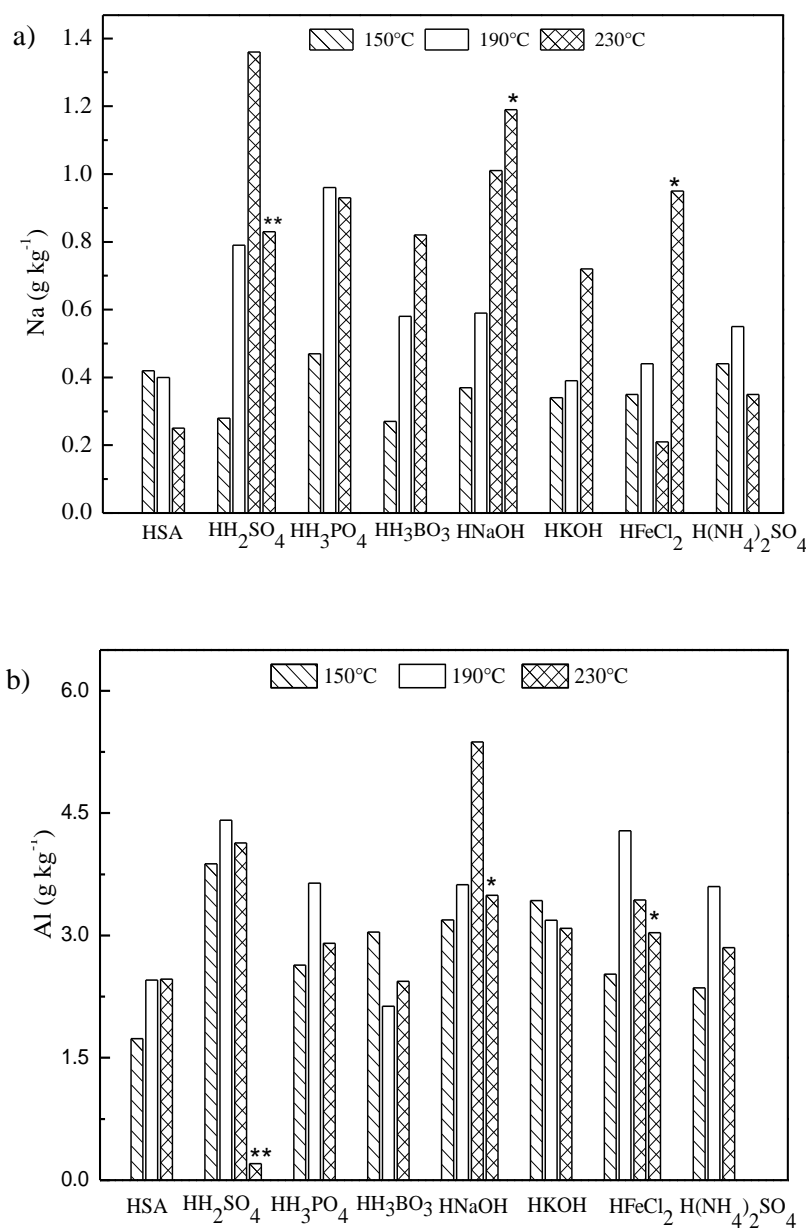
**Figura 6.** Concentração de a) zinco (Zn), b) manganês (Mn) e c) cobre (Cu), presentes nos hidrochars. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . A decomposição dos hidrochars foi realizada em triplicata.



**Figura 7.** Concentração de a) fósforo (P), b) ferro (Fe) e c) boro (B) presentes nos hidrochars. Para a reação (\*\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. A decomposição dos hidrochars foi realizada em triplicata.



**Figura 8.** Concentração de a) sódio (Na) e b) alumínio (Al) presentes nos hidrochars. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . A decomposição dos hidrochars foi realizada em triplicata.



### 5.1.4 Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos hidrochars preparados na ausência de aditivos, com adição dos aditivos ácidos, básicos e salinos nas temperaturas de 150, 190 e 230°C são apresentados nas Figuras 9 a 12. De forma geral, na maioria dos espectros, foi possível observar bandas nas seguintes regiões (SEVILLA; FUERTES, 2009; SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000):

- i) 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$ : uma banda larga referente às vibrações das ligações O-H e N-H;
- ii) 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ : três bandas atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H em estruturas alifáticas;
- iii) 1700  $\text{cm}^{-1}$ : uma banda discreta referente às ligações C=O de ácidos carboxílicos;
- iv) 1600  $\text{cm}^{-1}$ : uma banda atribuída às ligações C=C em anéis aromáticos;
- v) 1530-1470  $\text{cm}^{-1}$ : duas bandas atribuídas às ligações N=O, N-H (amidas secundárias) e deformações C-H;
- vi) 1250-1030  $\text{cm}^{-1}$ : bandas sobrepostas atribuídas possivelmente de vibrações de ligação C-O-C de grupos metoxila (lignina) e do anel glicosídico da celulose e hemicelulose;
- vii) 870-750  $\text{cm}^{-1}$ : atribuídas a vibrações de grupamentos C-H fora do plano, em aromáticos.

A banda larga na região de 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  referente às vibrações de grupos hidroxila (O-H) de estruturas fenólicas, de álcoois e ácidos carboxílicos (LISPERGUER et al., 2009) fica menos intensa à medida que a temperatura de carbonização hidrotérmica é elevada até 230 °C. Tal observação indica que ocorreu reação de desidratação, dando origem a um material menos hidrofílico, nesta temperatura. As bandas localizadas na região de 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações C-H, apresentam-se mais intensas do que na matéria-prima e possuem perfis de vibrações relacionadas aos grupos -CH<sub>2</sub> e -CH<sub>3</sub> de estruturas alifáticas. Esse resultado corrobora com aqueles apresentados no diagrama de Van Krevelen que indicaram que os hidrochars possuem ainda razão H/C superiores ao carvão e lignito. Assim, mesmo sendo observada uma diminuição do número de grupos O-H nos hidrochars, a permanência das bandas C-H indicou uma carbonização incompleta.

Uma banda aparece na região de 1700  $\text{cm}^{-1}$  e fica mais definida com o aumento da temperatura de CHT, principalmente para o ácido sulfúrico e ácido fosfórico, quando comparada com a banda C=C na região de 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Esta banda pode ser atribuída às

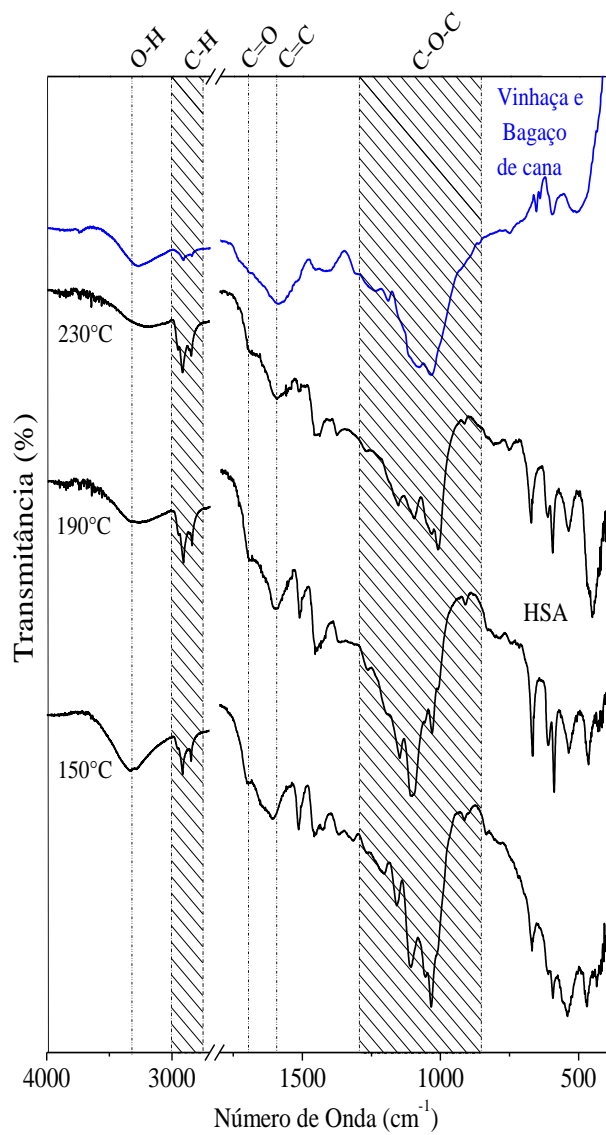
vibrações de C=O de ácidos carboxílicos, que podem ser formados devido à oxidação do carbono superficial em contato com o meio ácido da reação.

Uma análise na região de 1250-1030  $\text{cm}^{-1}$  mostra que ocorreram alterações nos perfis das bandas para os hidrochars na ausência e presença de aditivos em comparação com a biomassa (mistura de vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar). Além disso, pode-se observar que essas alterações foram diferentes em relação aos aditivos ácidos, básicos e salinos. No entanto, é difícil fazer uma identificação exata das bandas, já que apresentam perfis muito complexos (bandas sobrepostas), contendo informações relativas a grupamentos C-O-C, fases inorgânicas como Si-O-Si e ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  os quais puderam ser identificados por DRX ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaSO}_4$ ).

Bandas na região abaixo de 1000  $\text{cm}^{-1}$  praticamente não foram observadas no espectro de FTIR da matéria-prima original (Figura 9). Por outro lado, no espectro de FTIR dos hidrochars produzidos sem aditivos e com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  na temperatura de 230 °C, as bandas referentes aos modos S-O de sulfatos em 670 e 590  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas (MAKRESKI et al., 2005).

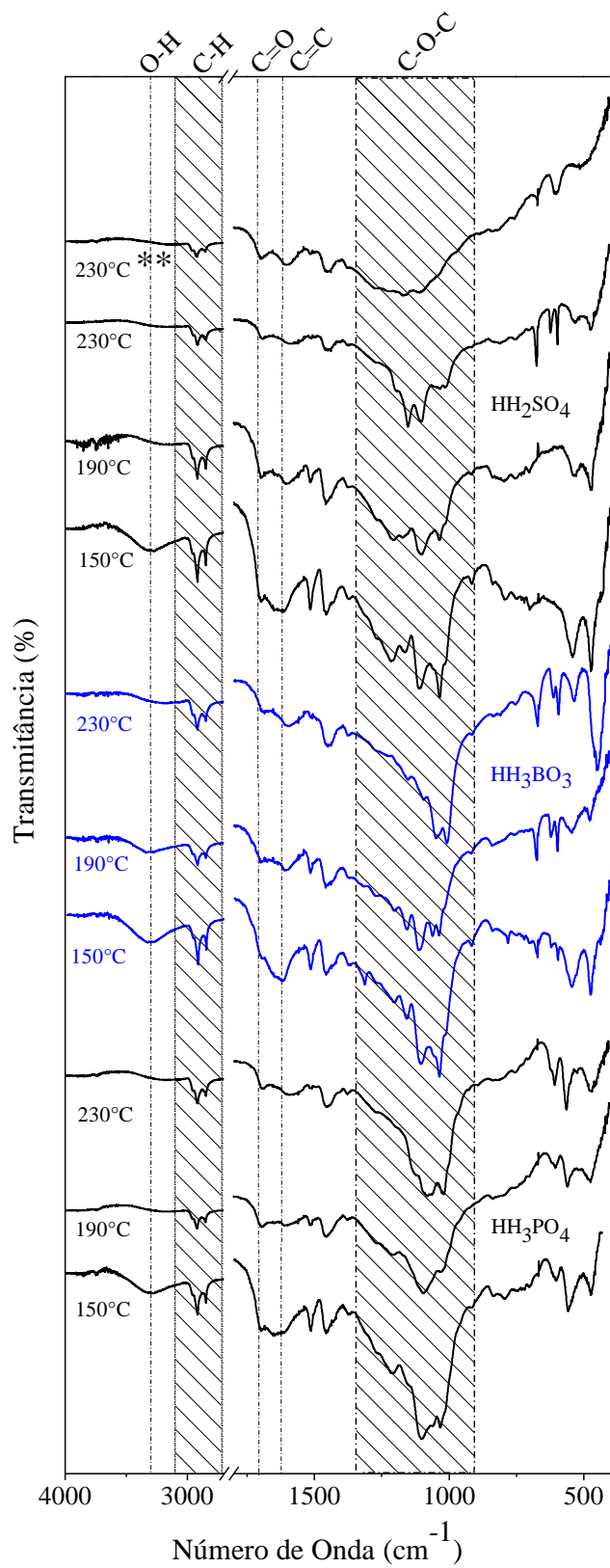
Portanto, a variação na temperatura promoveu alterações principalmente nas bandas localizadas nas regiões de 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$  (O-H), 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1600  $\text{cm}^{-1}$  (C=C) e 1530 e 1470  $\text{cm}^{-1}$  (N=O, N-H, C-H). Com o aumento de 150 para 230 °C houve redução na intensidade, principalmente, da banda atribuída aos estiramentos O-H, aumento das intensidades da banda referente a C=O, desaparecimento da banda atribuída a N=O e alteração das bandas referentes a C=C e N-H, permanecendo estas últimas menos intensas, porém mais largas. Esses resultados sugerem que a elevação da temperatura provoca a desidratação adicional das matérias-primas, a formação de ácidos carboxílicos, a presença de domínios aromáticos e a transformação de óxidos de nitrogênio em amidas. A presença destes grupos funcionais na estrutura dos hidrochars confere ao material a capacidade de adsorver cátions metálicos tais como: Fe, Mn, Ca, Mg, entre outros. Tal propriedade é importante na imobilização dos nutrientes no hidrochar.

**Figura 9.** Espectros no infravermelho para mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça antes de CHT e hidrochars sem adição de aditivo, nas temperaturas de 150, 190 e 230°C.

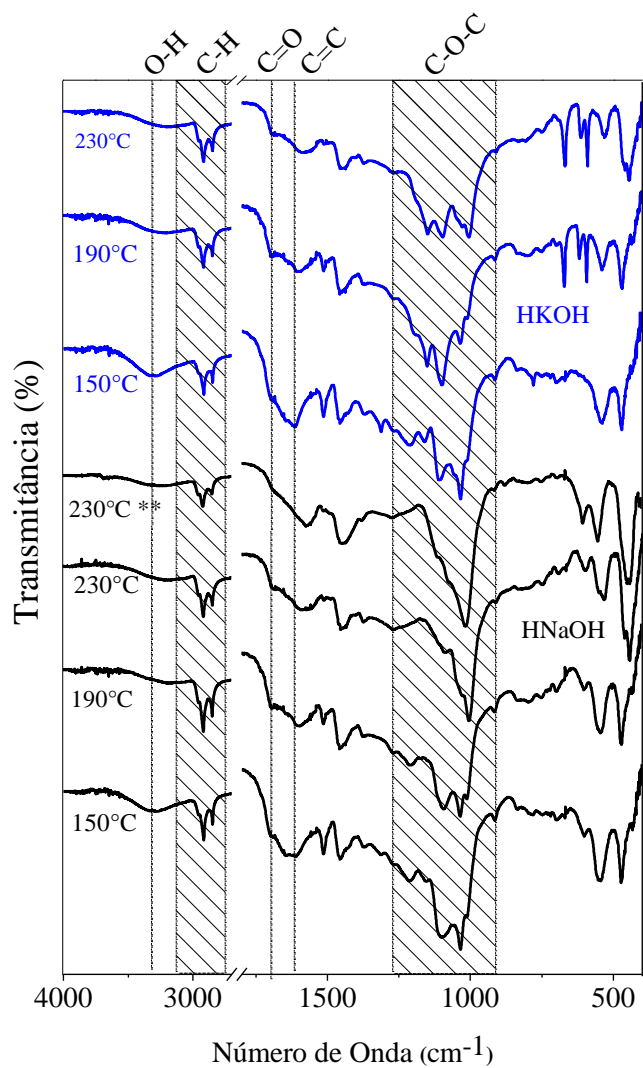




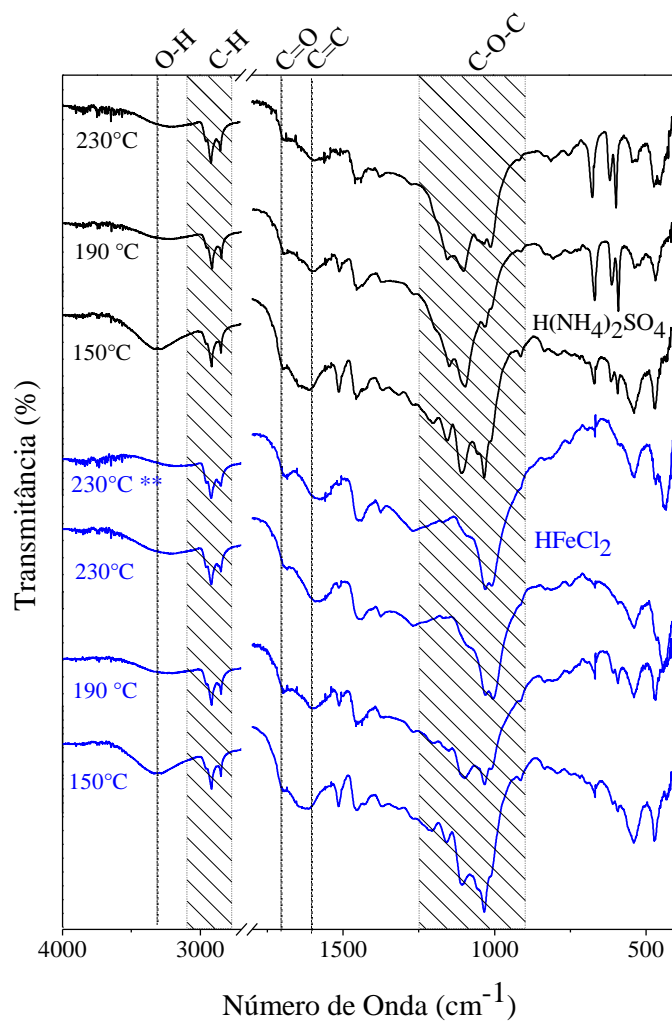
**Figura10.** Espectros no infravermelho para hidrochars com adição de aditivos ácidos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), nas temperaturas de 150, 190 e 230°C. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol  $\text{L}^{-1}$ .



**Figura 11.** Espectros no infravermelho para hidrochars com adição de aditivos básicos (NaOH e KOH), nas temperaturas de 150, 190 e 230°C. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura12.** Espectros no infravermelho para hidrochars com adição dos sais ( $\text{FeCl}_2$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), nas temperaturas de 150, 190 e 230°C. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .



### 5.1.5 Análise de difração de raio -X (DRX)

Nas Figuras 13 a 16 estão apresentados os difratogramas de raios-X para os hidrochars obtidos na ausência e presença dos sete aditivos. Em todos os difratogramas observam-se picos largos e de baixa intensidade, entre 10 e 30° (2θ), sobrepostos a picos finos e intensos. Tal característica indica que o hidrochar é composto por material de baixa ordem estrutural (responsável pelos picos largos de baixa intensidade) e material cristalino (responsável pelos picos finos de alta intensidade).

O largo pico nos hidrochars obtidos com aditivos ácidos, básicos e salinos pode ser atribuído a carbonos amorfos, os quais foram originados da matéria orgânica presente na vinhaça e no bagaço de cana-de-açúcar. Nos difratogramas dos produtos das reações conduzidas a 150 °C também podem ser observados dois picos largos sobrepostos ao halo-amorfo. Tais picos podem ser atribuídos à celulose (ICSD 0502241) remanescente do bagaço de cana-de-açúcar evidenciando uma parcial carbonização em temperaturas mais brandas (SEVILLA; FUERTES, 2009). Contudo, para as reações conduzidas em maiores temperaturas verifica-se a ausência de difrações características de celulose.

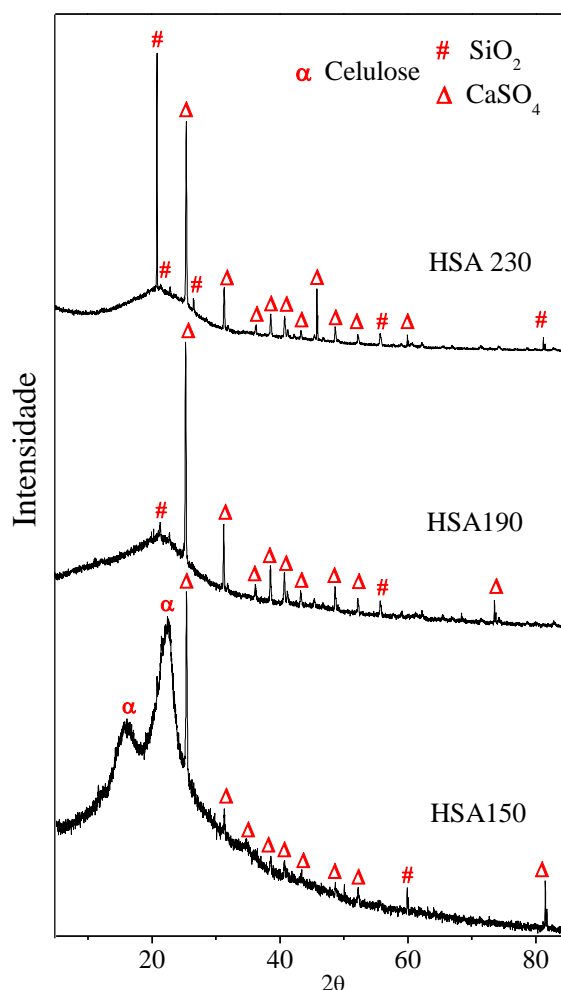
Uma análise do difratograma do hidrochar obtido com o aditivo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 150°C pode fornecer algumas informações interessantes (Figura 14). Observa-se nesse difratograma perda de intensidade para os picos de difração atribuídos a celulose, se comparado com aquele do material obtido na ausência de aditivo na mesma temperatura (Figura 13). Assim, o ácido auxilia na carbonização, porém não tão drasticamente, porque ainda é possível verificar a presença de celulose, mas essa já não possui ordenamento tão regular como observado anteriormente. Analisando o teor de carbono no hidrochar (Tabela 3) é possível verificar a concordância dessa afirmação, uma vez que para o hidrochar HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>1500,1 obteve-se 62% de carbono, enquanto que para o hidrochar HSA150 o teor foi de 55%. Isto significa que a carbonização em HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>1500,1 foi mais efetiva do que em HSA150.

Os elevados teores de cinzas e os altos rendimentos em massa obtidos nos hidrochars justificam a presença das fases cristalinas inorgânicas. Duas fases cristalinas majoritárias foram encontradas em todos os materiais: CaSO<sub>4</sub> (ICSD 016382 ou ICSD 00260328) e SiO<sub>2</sub> (ICSD 034923 ou ICSD 089279). O sulfato de cálcio teria sido originado da precipitação de cálcio com o sulfato presente na vinhaça ou devido à presença de sulfato presente como contra íon nos aditivos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Essa observação está

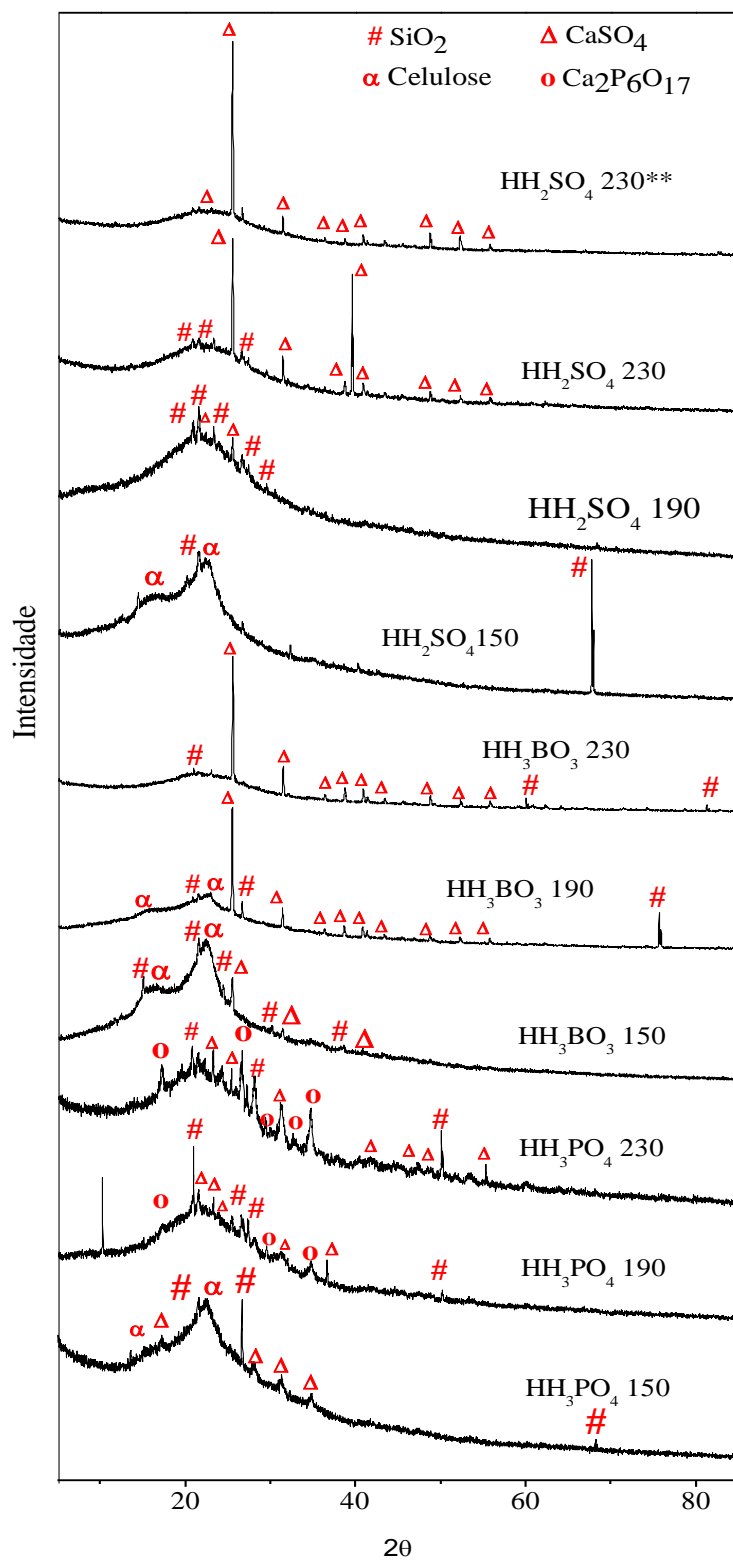
de acordo com as elevadas concentrações de cálcio encontradas na decomposição dos hidrochars (Figura 5, seção 5.1.3) e enxofre determinada pelo CHNS. Já o óxido de silício teria sua origem durante o processamento da cana-de-açúcar e no próprio bagaço de cana-de-açúcar.

Nos difratogramas dos hidrochars produzidos com a adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  não foi possível identificar a fase cristalina estruvita K ( $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Figuras 14 e 16), como seria esperado. Isso se deve possivelmente a baixa concentração de K e Mg no hidrochar (menor que 5% em massa), quando comparado as outras fases cristalinas presentes, não sendo detectável na análise de DRX. Na presença de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  também foi possível verificar a formação de pirofosfato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ ) nos hidrochars produzidos a  $230^\circ\text{C}$  (Figura 14), justificando as maiores concentrações de P encontradas.

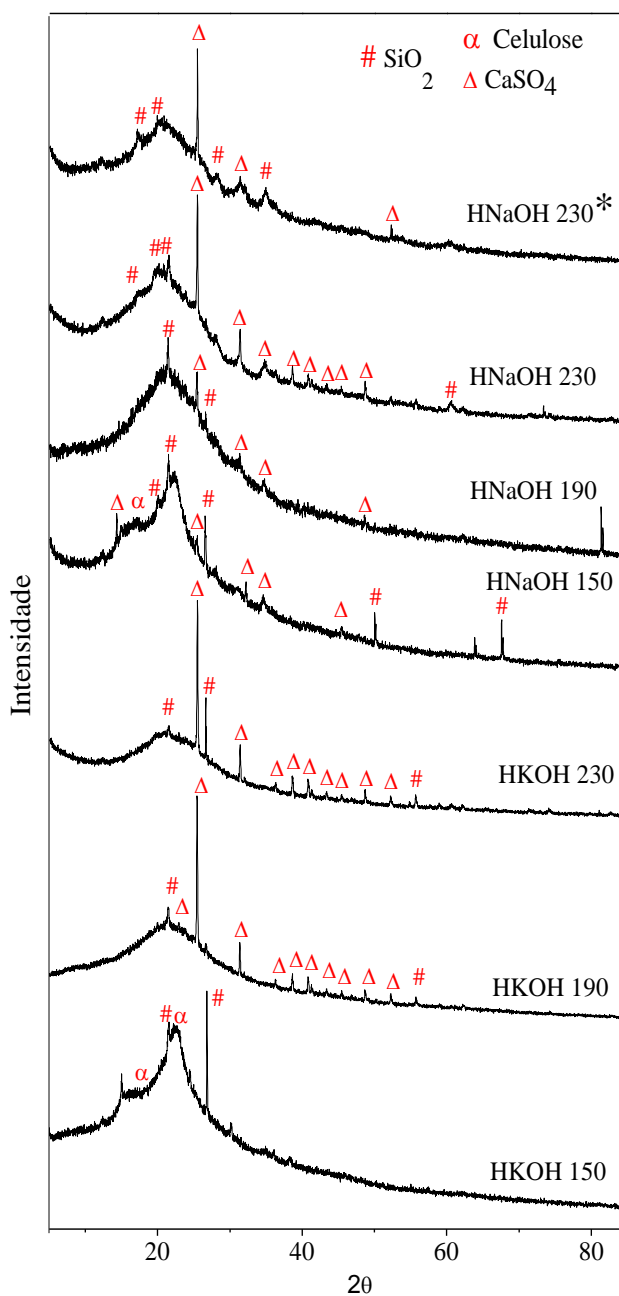
**Figura 13.** Difratogramas de raios -X, no intervalo de 5 a  $85^\circ$  ( $2\theta$ ) para os hidrochars sem aditivo, nas temperaturas de 150, 190 e  $230^\circ\text{C}$ . Eixo x dos difratogramas: “ $2\theta$  (grau)””; eixo y: intensidade (u.a.).



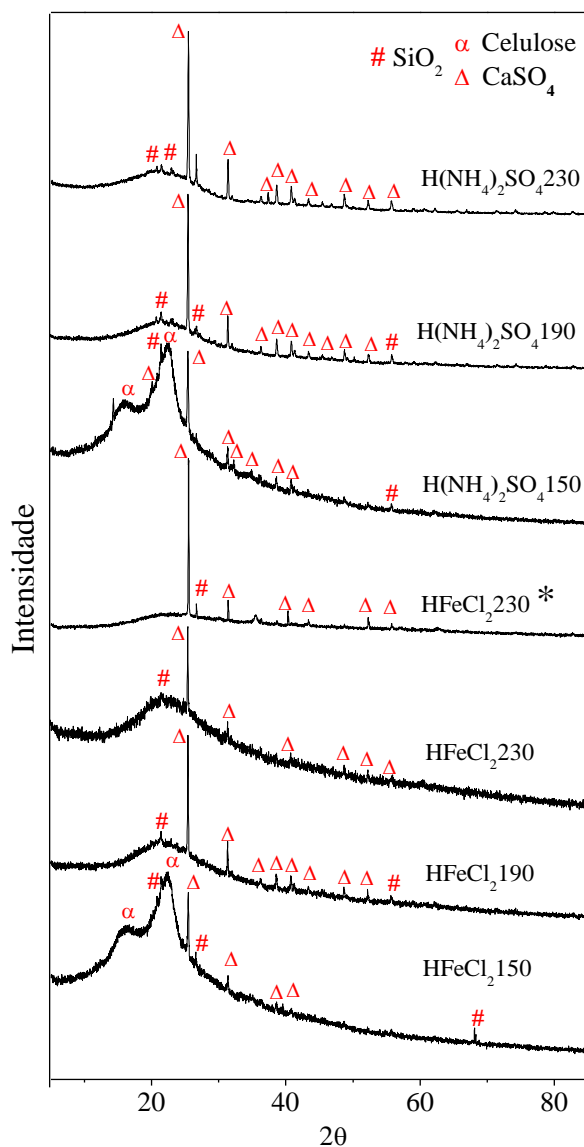
**Figura 14.** Difratogramas de raios - X, no intervalo de 5 a 85° (2θ) para os hidrochars obtidos de CHT com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a 150, 190 e 230°C. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. Eixo x dos difratogramas: “2θ (grau)” ; eixo y: intensidade (u.a.).



**Figura 15.** Difratogramas de raios - X, no intervalo de 5 a 85° (2 $\theta$ ) para os hidrochars obtidos de CHT com KOH e NaOH a 150, 190 e 230°C. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. Eixo x dos difratogramas: “2 $\theta$  (grau)”; eixo y: intensidade (u.a.).



**Figura 16.** Difratogramas de raios - X, no intervalo de 5 a 85° (2 $\theta$ ) para os hidrochars obtidos de CHT com FeCl<sub>2</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 150, 190 e 230°C. Para a reação (\*\*\*) a concentração do aditivo foi de 0,5 mol L<sup>-1</sup>, e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de 0,4 mol L<sup>-1</sup>. Eixo x dos difratogramas: “2 $\theta$  (grau)” ; eixo y: intensidade (u.a.).



### 5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 17 estão apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os hidrochars obtidos na ausência e presença dos aditivos ácidos, básicos e salinos, na temperatura de 230°C. Como já apresentado na seção 5.1.5, os hidrochars são compostos por carbono com baixa ordem estrutural e por duas fases cristalinas majoritárias (SiO<sub>2</sub> e CaSO<sub>4</sub>). Uma vez que estas fases são mal condutoras de elétrons, foi realizado o recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro (10 nm), para minimizar o acúmulo de cargas durante as análises.



A partir das imagens de MEV é possível identificar como os nutrientes podem ser encontrados nos hidrochars formados. Essas imagens mostram que as morfologias dos hidrochars são diferentes para cada aditivo utilizado, apresentando, em geral, partículas de poucos micrômetros com morfologia irregular e aglomerados de esferas com tamanhos diferentes. Para a reação com  $H_3PO_4$  o material formado apresentou morfologia com esferas mais definidas. Por outro lado, para as reações com os demais aditivos as morfologias dos hidrochars foram bastante irregulares.

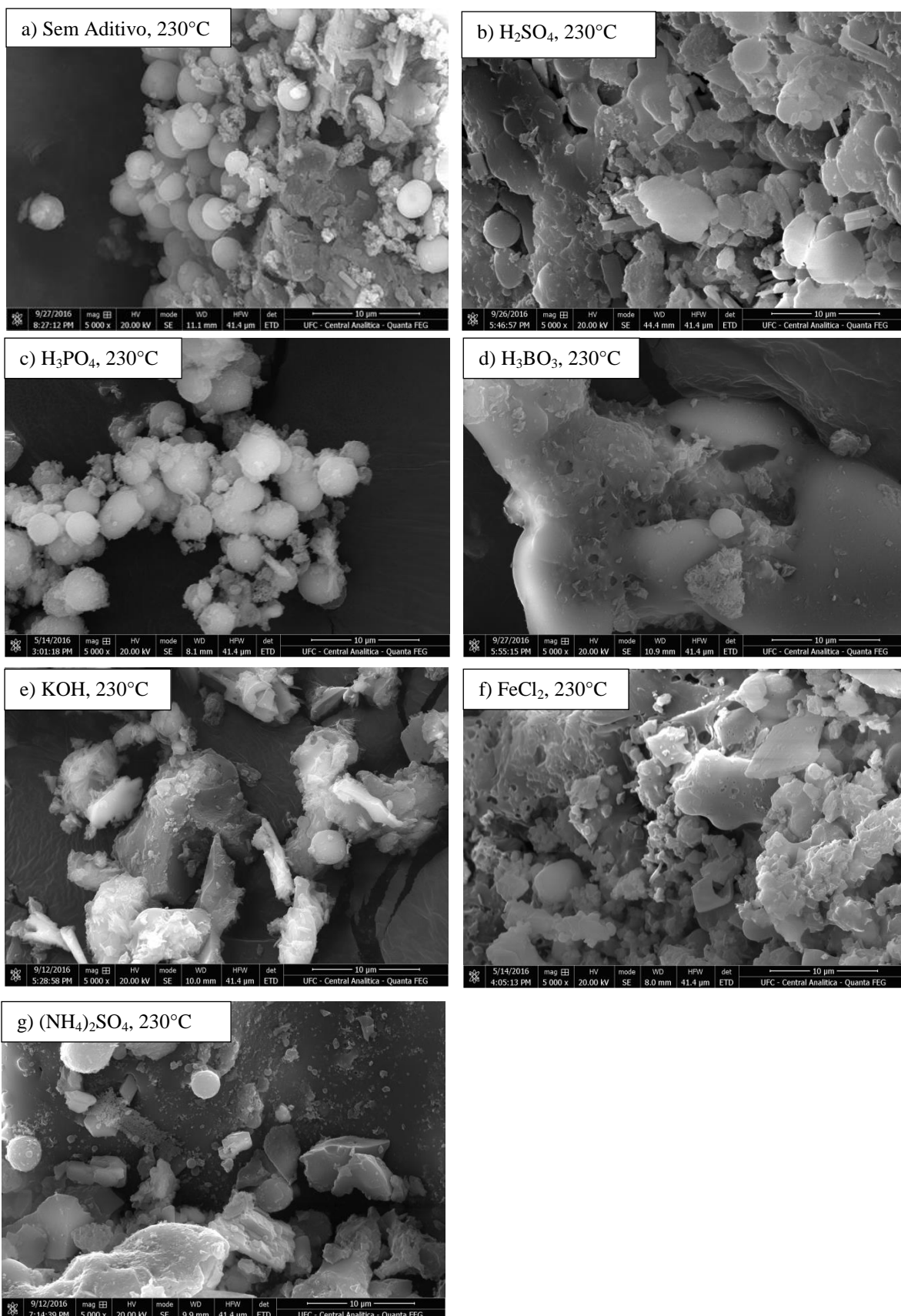
Sevilla e Fuertes (2009) relataram a carbonização hidrotérmica de glicose, sacarose e amido, obtendo partículas esféricas com diâmetro de 0,4 a 6  $\mu m$ . Guiotoku et al (2012) obtiveram microesferas agregadas de aproximadamente 2,0  $\mu m$  de diâmetro, para a carbonização hidrotérmica de celulose. Assim, a presença de esferas nos hidrochars, possivelmente, seria devido à carbonização da celulose presente no bagaço de cana-de-açúcar. Já as morfologias irregulares poderiam estar associadas à precipitação das fases inorgânicas.

A presença de esferas com grupos funcionais formadas, a partir de açúcares pode vir a absorver/complexar os nutrientes no hidrochar, assim como pode adsorver/interagir com os precipitados insolúveis contendo os nutrientes. Além disso, os precipitados inorgânicos podem também estar no hidrochar não associado a nenhuma morfologia regular. Essas informações são importantes, pois indicam como os nutrientes incorporados no hidrochar podem ser disponibilizados no ambiente.

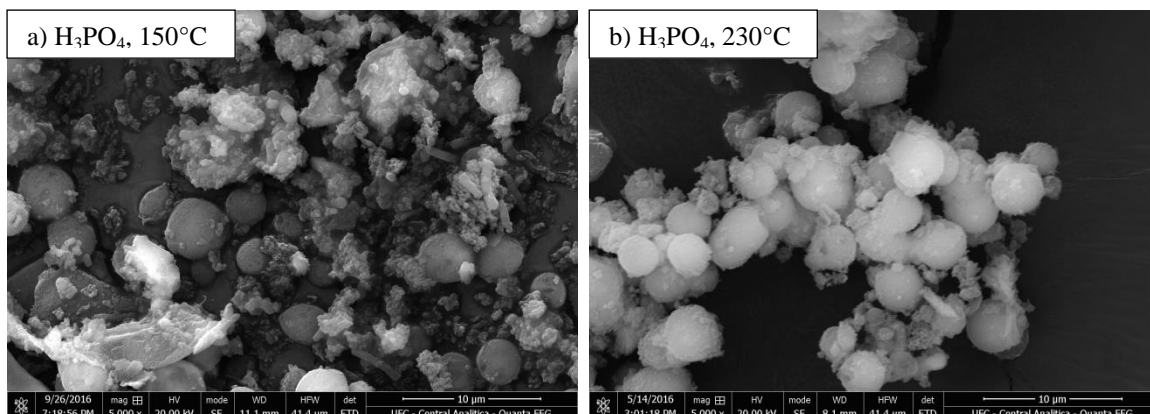
Na Figura 17 é possível observar que os aglomerados presentes nos hidrochars produzidos apenas com a mistura vinhaça e com ácido fosfórico estão distribuídos na superfície da esfera. Já os aglomerados observados nos hidrochars produzidos com ácido sulfúrico e sulfato de amônio não estão associados a nenhuma esfera e sim distribuídos aleatoriamente.

Para comparar o efeito que a temperatura de carbonização hidrotérmica exerce na morfologia dos materiais, na Figura 18 estão apresentadas as imagens de MEV para os hidrochars obtidos na presença de  $H_3PO_4$  a 150 e 230 °C. Em ambas as temperaturas avaliadas foi possível observar partículas com morfologia esféricas, porém a 230°C o hidrochar apresentou maior número de esferas e essas parecem mais definidas. Melo et al. (2016) observaram morfologia semelhante ao carbonizar a mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça na presença de ácido fosfórico a 1 e 4% (m/m).

**Figura 17.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os hidrochars obtidos da CHT, na temperatura de 230°C, a) sem aditivo e com adição de b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , c)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , d)  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , e)  $\text{KOH}$ , f)  $\text{FeCl}_2$ , g)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Magnificação de 5000x.



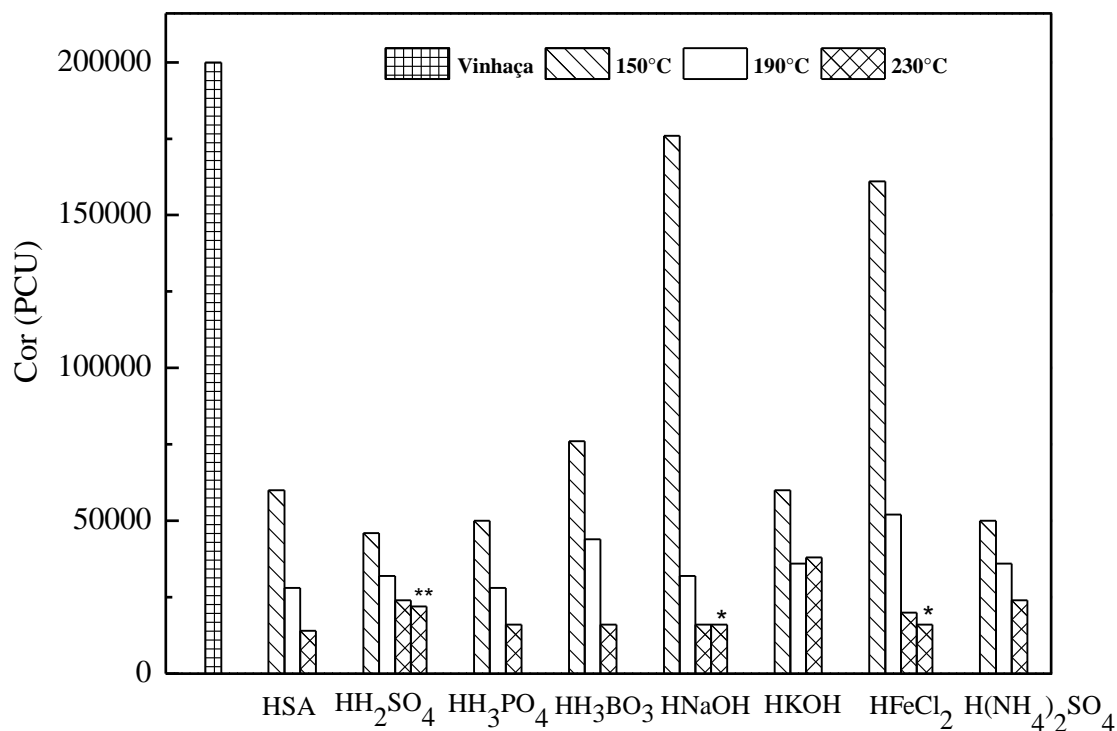
**Figura 18.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para os hidrochars obtidos da CHT com  $H_3PO_4$ , nas temperaturas de a)  $150^\circ C$  e b)  $230^\circ C$ . Magnificação de 5000x.



## 5.2 Caracterização físico-química da água de processo gerada na carbonização hidrotérmica

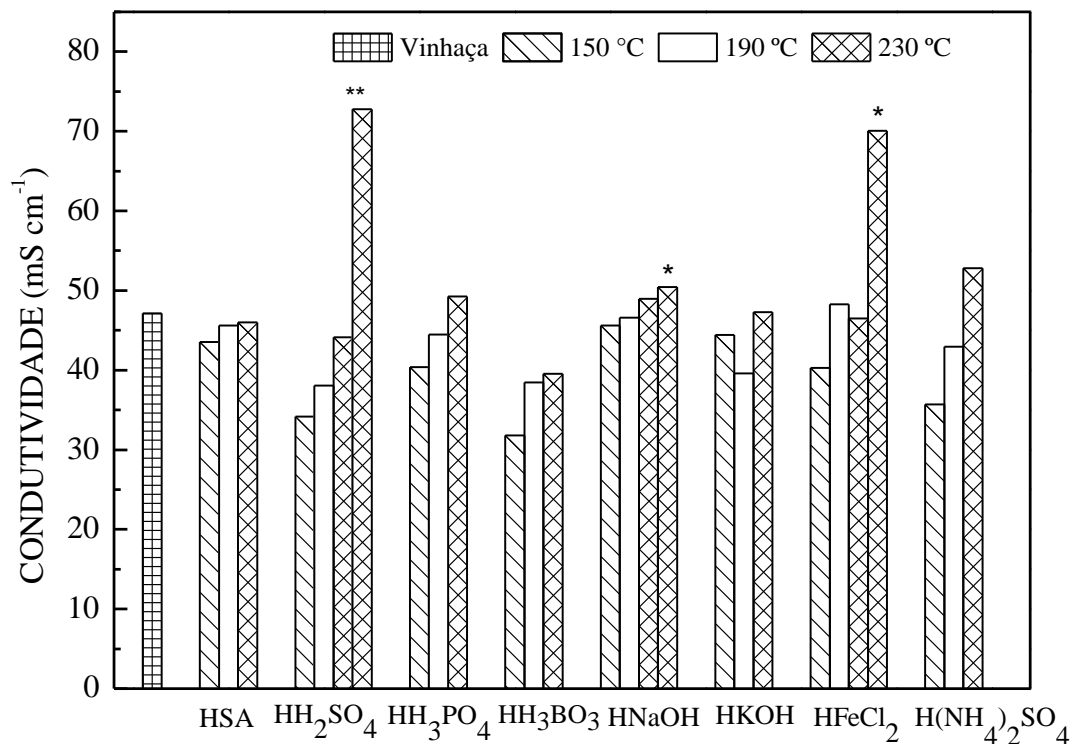
Na Tabela 2 estão registrados os pH da água de processo após 13 h de reação. Estes valores encontram-se na faixa entre 4-8. Verificou-se também que a intensidade da cor da água de processo sofreu um decréscimo à medida que se elevou a temperatura de carbonização hidrotérmica, analisando um mesmo aditivo (Figura 19) e que a carbonização utilizando vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar na ausência de aditivo, na temperatura  $230^\circ C$  foi a que apresentou um líquido de menor coloração.

**Figura 19.** Gráfico de barras para a cor das águas de processo obtidas das reações com os diferentes aditivos. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . O erro associado para cada medida é menor do que 5%.



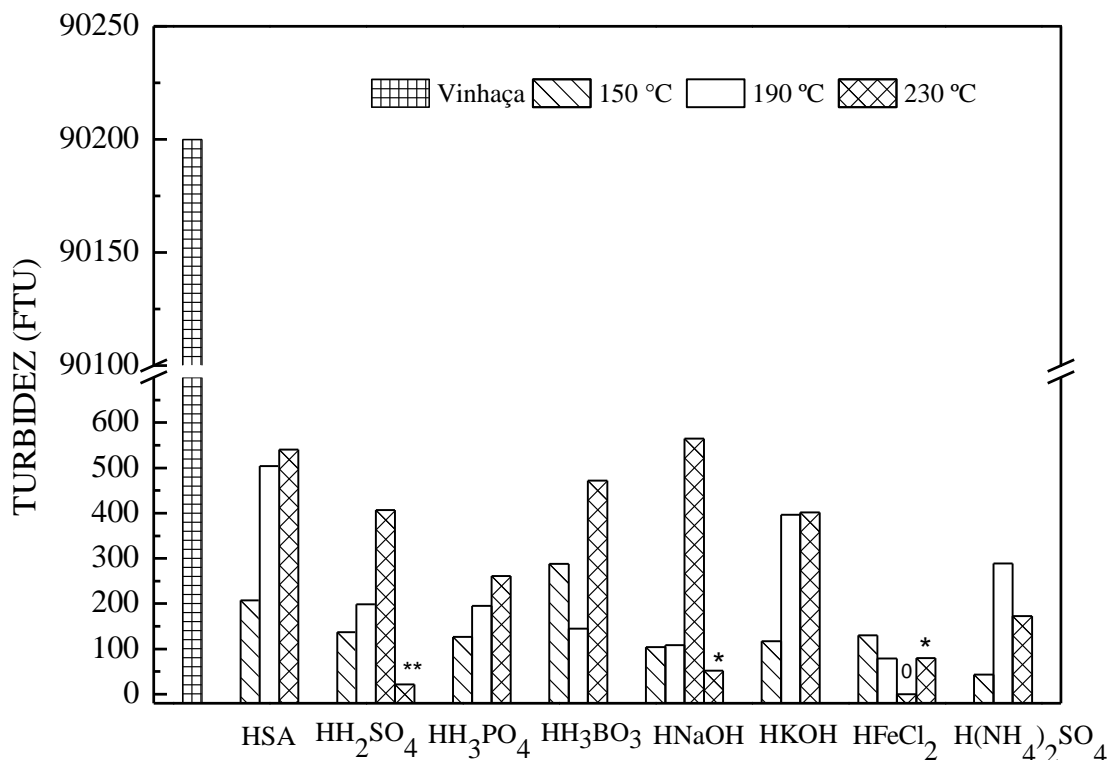
Na Figura 20 está apresentada a variação à condutividade da água de processo em função da temperatura e da adição dos diversos aditivos. Verificou-se para a maioria dos aditivos que quanto maior a temperatura utilizada na carbonização hidrotérmica maior a condutividade e que para as reações conduzidas em maiores concentrações (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , NaOH,  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e FeCl<sub>2</sub>,  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ), a condutividade foi mais elevada.

**Figura 20.** Gráfico de barras para a condutividade das águas de processo obtidas das reações com os diferentes aditivos. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . O erro associado para cada medida é menor do que 5%.



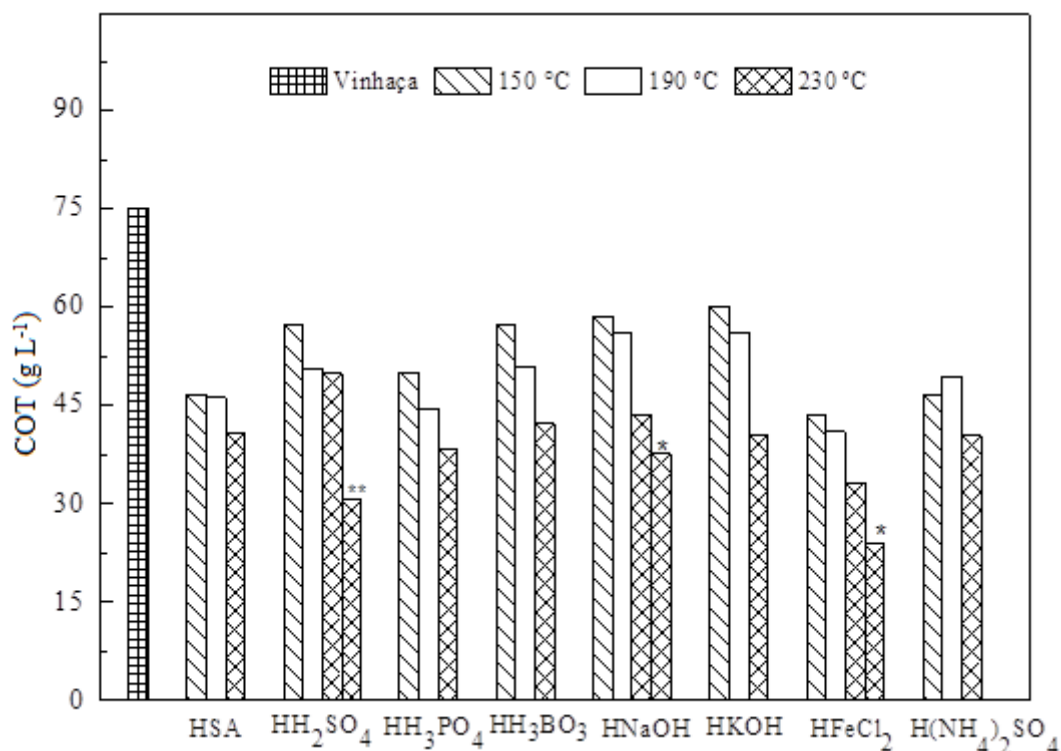
Os valores de turbidez para as águas de processo estão apresentados na Figura 21. Pode-se observar que os valores obtidos foram muito inferiores à vinhaça (90200 FTU), representando uma redução de praticamente 100%. Portanto, fazendo-se uma avaliação em termos de porcentagem de redução em relação à biomassa, pode-se dizer que o processo de CHT removeu grande parte da turbidez das amostras.

**Figura 21.** Gráfico de barras para a turbidez das águas de processo obtidas das reações com os diferentes aditivos. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . O erro associado para cada medida é menor do que 5%.



Para os valores de carbono orgânico total (COT) (Figura 22) verificou-se um decréscimo nos valores com o aumento da temperatura, o que significa que em temperaturas mais elevadas a carbonização é mais efetiva. Esses resultados são corroborados pela análise elementar apresentada dos *hidrochars* (Tabela 3), os quais indicaram que esses estão mais carbonizados em maiores temperaturas, por possuírem maior porcentagem em carbono. Em relação ao conteúdo de carbono considerando apenas a vinhaça, cujo COT foi de  $75,2 \text{ g L}^{-1}$ , o experimento de CHT a  $230^\circ\text{C}$  utilizando  $\text{FeCl}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como aditivo foi o que apresentou maior remoção de carbono, representando uma redução de aproximadamente 60% em relação a esse precursor.

**Figura 22.** Gráfico de barras para a concentração de carbono orgânico total (COT) das águas de processo obtidas das reações com os diferentes aditivos. Para a reação (\*\*) a concentração do aditivo foi de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , e para as reações (\*) a concentração do aditivo foi de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . O erro associado para cada medida é menor do que 5%.



A água de processo obtida da carbonização hidrotérmica é um efluente líquido. Pesquisas conduzidas pelo grupo estão avaliando o seu potencial de uso, seja como fertilizante, seja no reuso industrial ou ainda descarte como um efluente líquido. Analisando os valores de concentração de nutrientes (Tabela 5), pode-se verificar que o potássio é o elemento mais abundante e se destaca em relação aos demais. Assim, o reuso da água de processo em fertirrigação é interessante. Porém, pode-se pensar em outras aplicações, como por exemplo:

- i) Evaporação da água de processo para obter um concentrado de sais à base de potássio;
- ii) Usar um destilador solar, para purificar a água de processo e produzir um concentrado dos nutrientes;
- iii) Colocar a água de processo para dialisar visando à separação do COT dos sais.

Para se realizar um descarte da água de processo como um efluente líquido, a mesma deve seguir algumas normas e parâmetros previamente estabelecidos. No Brasil, a legislação vigente é a resolução CONAMA N° 430 de maio de 2011. Para um possível

descarte o pH do efluente deve estar entre 5 e 9. Na Tabela 5, pode-se observar que alguns dos valores de pH do efluente não condizem com a faixa estabelecida, dessa forma o efluente precisaria passar por uma correção de acidez, elevando o pH para a faixa ideal. Dos metais incluídos nessa resolução, foram quantificados nas águas de processo ferro, manganês, zinco e cobre, sendo que apenas cobre e zinco apresentaram concentrações inferiores, para todas as amostras, ao máximo permitido para lançamento de efluentes direto em corpo receptor (Tabela 6). Os metais potássio, sódio e magnésio não são incluídos pela resolução CONAMA.

**Tabela 5.** Concentração de potássio (K), sódio (Na) e magnésio (Mg) presentes nas águas de processo. A decomposição das águas de processo foi realizada em triplicata.

Macronutrientes						
Experimentos	K (g L <sup>-1</sup> )	sd	Na (g L <sup>-1</sup> )	sd	Mg (g L <sup>-1</sup> )	sd
HSA 150	21,71	0,75	0,25	0,02	2,83	0,05
HSA 190	22,29	1,15	0,25	0,02	2,74	0,03
HSA 230	21,92	1,02	0,25	0,02	2,51	0,08
HH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 150 0,1	20,42	1,42	0,21	0,02	2,37	0,04
HH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 190 0,1	20,60	1,12	0,21	0,02	2,15	0,22
HH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 230 0,1	21,92	1,23	0,23	0,03	2,19	0,07
HH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 230 0,5	23,48	1,78	0,27	0,02	3,13	0,07
HH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 150 0,1	22,42	0,96	0,20	0,01	2,26	0,06
HH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 190 0,1	24,37	1,91	0,23	0,02	2,07	0,07
HH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 230 0,1	25,62	1,35	0,25	0,02	1,47	0,01
HH <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 150 0,1	21,08	0,51	0,22	0,02	2,50	0,09
HH <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 190 0,1	22,31	1,39	0,23	0,01	2,80	0,21
HH <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 230 0,1	18,98	0,44	0,19	0,01	2,09	0,05
HNaOH 150 0,1	21,87	0,53	2,42	0,10	2,45	0,10
HNaOH 190 0,1	21,46	0,19	2,51	0,23	2,37	0,04
HNaOH 230 0,1	21,71	0,10	2,43	0,23	1,67	0,03
HNaOH 230 0,4	17,90	0,94	0,26	0,01	1,29	0,05
HKOH 150 0,1	21,44	1,20	0,21	0,02	2,55	0,12
HKOH 190 0,1	23,52	0,31	0,22	0,01	2,61	0,08
HKOH 230 0,1	22,56	0,51	0,21	0,01	1,89	0,05
HFeCl <sub>2</sub> 150 0,1	18,39	1,46	0,20	0,03	2,36	0,16
HFeCl <sub>2</sub> 190 0,1	21,10	0,24	0,22	0,02	2,7	0,04
HFeCl <sub>2</sub> 230 0,1	18,06	0,60	0,21	0,01	2,28	0,01
HFeCl <sub>2</sub> 230 0,4	17,06	1,02	0,23	0,02	2,29	0,09
H(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 150 0,1	19,39	1,02	0,22	0,01	4,64	0,11
H(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 190 0,1	23,00	0,92	0,26	0,02	2,63	0,02
H(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 230 0,1	23,94	0,78	0,26	0,02	2,01	0,09

sd = Desvio padrão



**Tabela 6.** Concentração de ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn) e cobre (Cu) presentes nas águas de processo. A decomposição das águas de processo foi realizada em triplicata.

<b>Micronutrientes</b>							
<b>Experimentos</b>	<b>Fe</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>sd</b>	<b>Mn</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>sd</b>	<b>Zn</b> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>sd</b>	<b>Cu</b> (mg L <sup>-1</sup> )
<b>Resolução CONAMA 430/11</b>	15,0	-	1,0	-	5,0	-	1,0
<b>HSA 150</b>	96,71	10,63	41,54	2,52	3,63	0,00	<0,03
<b>HSA 190</b>	57,54	9,04	50,71	0,51	3,31	0,09	<0,03
<b>HSA 230</b>	4,33	0,94	41,33	0,31	2,81	0,09	<0,03
<b>HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 0,1</b>	124,63	10,90	44,88	2,50	3,75	0,01	<0,03
<b>HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 190 0,1</b>	67,54	11,81	55,04	0,95	1,75	0,01	<0,03
<b>HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 230 0,1</b>	4,29	1,12	37,88	0,66	1,25	0,01	<0,03
<b>HH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 230 0,5</b>	177,96	6,41	22,08	7,53	2,75	0,02	<0,03
<b>HH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 150 0,1</b>	92,96	8,87	23,54	0,07	1,25	0,03	<0,03
<b>HH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 190 0,1</b>	38,13	0,45	12,21	0,47	0,62	0,01	<0,03
<b>HH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 230 0,1</b>	4,50	0,78	40,21	0,07	2,94	0,09	<0,03
<b>HH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 150 0,1</b>	95,88	9,76	48,29	0,38	3,25	0,18	<0,03
<b>HH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 190 0,1</b>	34,08	0,90	33,46	0,89	2,31	0,09	<0,03
<b>HH<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 230 0,1</b>	1,92	1,23	31,04	0,19	3,00	0,18	<0,03
<b>HNaOH 150 0,1</b>	90,46	1,44	21,88	0,07	1,88	0,02	<0,03
<b>HNaOH 190 0,1</b>	25,54	0,69	13,83	0,04	0,25	0,03	<0,03
<b>HNaOH 230 0,1</b>	3,08	0,29	44,00	0,07	3,19	0,27	<0,03
<b>HNaOH 230 0,4</b>	2,75	0,88	33,75	0,07	2,68	0,09	<0,03
<b>HKOH 150 0,1</b>	185,88	6,25	24,29	4,16	1,31	0,27	<0,03
<b>HKOH 190 0,1</b>	40,71	0,52	40,50	0,57	2,88	0,35	<0,03
<b>HKOH 230 0,1</b>	5,38	0,90	35,42	1,23	3,25	0,02	<0,03
<b>HFeCl<sub>2</sub> 150 0,1</b>	2049,63	196,45	29,63	3,45	2,81	0,09	<0,03
<b>HFeCl<sub>2</sub> 190 0,1</b>	2341,29	61,34	100,5	0,52	3,06	0,09	<0,03
<b>HFeCl<sub>2</sub> 230 0,1</b>	930,88	27,24	48,63	0,57	2,63	0,01	<0,03
<b>HFeCl<sub>2</sub> 230 0,4</b>	10312,13	125,00	29,21	4,00	1,06	0,09	<0,03
<b>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 150 0,1</b>	183,42	18,93	32,83	3,93	3,94	0,27	<0,03
<b>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 190 0,1</b>	80,04	8,04	41,96	5,73	5,31	0,09	<0,03
<b>H(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 230 0,1</b>	6,96	0,83	2,458	0,40	0,19	0,09	<0,03

sd = Desvio padrão

## 6 CONCLUSÃO

A temperatura de carbonização hidrotérmica atuou diretamente na conversão da biomassa (mistura de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça). Em temperaturas maiores houve um aumento do conteúdo de carbono e dos nutrientes nos hidrochars. A adição de  $H_3PO_4$  favoreceu a imobilização dos macronutrientes K, Mg, Ca e P, enquanto que as maiores concentrações dos micronutrientes B e Fe foram observadas nos hidrochars produzidos com  $H_3BO_3$  e  $FeCl_2$ , respectivamente.

O uso de aditivos ácidos como o  $H_2SO_4$  e o  $H_3PO_4$ , atuou principalmente nas reações de desidratação, promovendo a presença de grupos carboxílicos e compostos inorgânicos como sulfatos e fosfatos de cálcio. A presença desses grupos funcionais é importante devido à sua capacidade de interagir com moléculas hidrofílicas e cátions. Além disso, os hidrochars apresentaram estrutura amorfa e morfologia que é influenciada pela temperatura de carbonização e concentração dos aditivos utilizados.

A água de processo apresentou ainda elevada concentração de carbono e nutrientes. Algumas alternativas tais como fertirrigação, reuso industrial ou aplicação como fertilizante foliar podem ser usadas. Para o lançamento direto em corpos aquáticos é necessário a correção do pH.

Portanto, a carbonização hidrotérmica da mistura bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça mostrou ser uma boa alternativa para o destino desses subprodutos, produzindo um material sólido rico em carbono e nutrientes com potencial para uso agrícola.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDA. Associação Nacional para difusão de adubos. **Nutrientes para a vida: o fertilizante conhecido**, 2015. Disponível em: <<http://anda.org.br/index.php?mpg=06.02.00&ver=por>>. Acesso em: 16 de setembro de 2016.

ANDRADE, J. M. F.; DINIZ K. M. **Impactos Ambientais da Agroindústria da Cana-de-açúcar-de-açúcar**: Subsídios para a Gestão. Monografia, Universidade de São Paulo – ESALQ, Piracicaba, São Paulo, 2007.

APHA. **Method 4500-P C (Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric)**. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Standard Methods, 1999.

ASTM. **Method D2974-14. Standard test methods for moisture, ash, and organic matter of peat and other organic soils**, 2014.

BERGE, N.D.; RO, K.S.; MAO, J.; FLORA, J.R.V.; CHAPPELL, M.A.; BAE, S. Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 5696–5703, 2011.

BIANCHI, S. R. **Avaliação química de solos tratados com vinhaça e cultivados com alfafa**. Dissertação de mestrado, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia-Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

BRIDGWATER, A. V. A review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass Bioenergy**. v.38, p. 68-94, 2012.

CARVALHO, J. R. C; FRANCA, J. J. **Método de processamento de vinhaça**. BR 10 2014 030683 8 A2. 08 dez. 2014.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**, 2011.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**. P41.231 (Dez/2006). Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4\\_231.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf)>. Acesso em: 29 de abril de 2015.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v.33, p.2752–2761, 2013.

DAI, L.; TAN, F.; WU, B.; HE, M.; WANG, W.; TANG, X.; HU, Q.; ZHANG, M. Immobilization of phosphorus in cow manure during hydrothermal carbonization. **Journal Environment Management**, v.157, p.49–53, 2015.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. Fertilizantes: Uma Visão Global Sintética. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138, 2006.

EKPO, U.; ROSS, A.B.; CAMARGO-VALERO, M.A.; FLETCHER, L.A. Influence of pH on hydrothermal treatment of swine manure: Impact on extraction of nitrogen and phosphorus in process water. **Bioresource Technology**, v. 214, p.637–644, 2016.

EPA. **Method 3010A (Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy)**, Revision 1, 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov>>. Acesso em: 12 novembro de 2015.

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 12 novembro de 2015.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição mineral das plantas: princípios e perspectivas**. Londrina: Planta, 2006.

FALCO, C.; BACCILE, N.; TITIRICI, M. M. Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons. **Green Chemistry**, v.13, p. 3273–3281, 2011.

FANG, J.; GAO, B.; CHEN, J.; ZIMMERMAN, A. R. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p.253-259, 2015.

FAQUIN, V. **Nutrição Mineral de Plantas**. Lavras: UFLA / FAEPE, 2005.

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-LEITÃO, V.; GOTTSCHALK, L.M.F.; FERRARA, M.A.; NEPOMUCENO, A.L.; MOLINARI, H.B.C.; BON, E.P.S. Biomass Residues in Brazil: Availability and Potential Uses. **Waste and Biomass Valorization**, v.1, p.65–76, 2010.

FROHLICH, S. **Melhoramento do sistema de tratamento de vinhaça com geração de energia, geração de água de reuso e adubação orgânica concentrada**. BR Pat 13 2014 019425 7 E2, 06 ago. 2014.

FUNKE, A.; 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.

GUIOTOKU, M.; HANSEL, F. A.; NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. F. Molecular and morphological characterization of hydrochar produced by microwave-assisted hydrothermal carbonization of cellulose. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.47, n.5, p.687-692, 2012.

HEILMANN, S.M.; MOLDE, J.S.; TIMLER, J.G.; WOOD, B.M.; MIKULA, A.L.; VOZHDAYEV, G. V.; COLOSKY, E.C.; SPOKAS, K.A.; VALENTAS, K.J. Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures. **Environmental Science Technology**, v. 48, p.10323–10329, 2014.

HORIZONTE QUÍMICA COMERCIAL LTDA. ANDRADE, L. C. L. **Tratamento dos resíduos da agroindústria canavieira**. PI 0606012-9 A2. 18 out. 2006.

HU, B., WANG, K., WU, L., YU, S.H., ANTONIETTI, M., TITIRICI, M. M. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced Materials** v.22, p.813–828, 2010.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M.P. Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization, **Microporous Mesoporous Mater**, v. 203, p. 178–185, 2015.

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.

KARAGOZ, S.; BHASKAR, T.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Catalytic hydrothermal Treatment of pine wood biomass: effect of RbOH and CsOH on product distribution. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.80, p.1097–1102, 2005.

LEME, P. R.; SILVA, S. L.; PEREIRA, A. S. C.; PUTRINO, S. M.; LANNA, D. P. D.; NOGUEIRA, J. C. M. F.; Utilização do Bagaço de Cana-de-açúcar-de-Açúcar em Dietas

com Elevada Proporção de Concentrados para Novilhos Nelore em Confinamento. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.32, n.6, p.1786-1791, 2003.

LIBRA, J. A.; RO, K. S.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M. M.; FÜHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K. H. 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.

LISPERGUE, J.; PEREZ, P.; URIZAR, S. Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. **Journal Chilean Chemical Society**, v.54, n. 4, 2009.

LYNAM J. G., CORONELLA C. J.;YAN, W.; REZA M. T.; VASQUEZ, V. R. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.102, p.6192–6199, 2011.

LYNAM, J. G.; TOUFIQ, R. M.; VASQUEZ, V. R.; CORONELLA, C.J. Effect of salt addition on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Fuel**, v. 99, p. 271–273, 2012.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. 251p.

MARQUES, M. O.; SILVA NETO, H. F.; TASSO JÚNIOR, L. C.; MARQUES, D; SILVA, J. D. R. **Potencial de cultivares tardios de cana-de-açúcar-de-açúcar, em relação à produção de bagaço durante o período de safra**. In: Congresso Latino americano y del caribe de ingeniería agrícola, 9 (clia) – Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 39 (CONBEA). 2010.

MAKRESKI, P.; JOVANOVSKI, G.; DIMITROVSKA, S. Minerals from Macedonia: XIV. Identification of some sulfate minerals by vibrational (infrared and Raman) spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v.39, p.229–239, 2005.

MEDINA, C. C.; BRINHOLI, O. Uso de resíduos agroindustriais nas produções de cana-de-açúcar-de-açúcar, açúcar e álcool. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, v.33, n.11, p.1821-25, 1998.

MELO, C. A.; SOARES JUNIOR, F. H.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P. Transforming sugarcane bagasse and vinasse wastes into hydrochar in the presence of phosphoric acid: An evaluation of nutrient contents and structural properties. Aceito, **Waste and Biomass Valorization**, 2016.

MESA, L.; GONZÁLEZ, E.; CARA, C.; GONZÁLEZ, M.; CASTRO, E.; MUSSATTO, S.I. The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**. v.168, p.1157–1162, 2011.

MORAES, B.S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.44, p.888–903, 2015.

MORO, C.C.; RODRIGUES, J.A.; DA SILVA, M.C.; LIMA, E.P.; DE MACEDO, M.F. **Utilização da vinhaça como fertilizante no cultivo da cana-de-açúcar-de-açúcar**.

Artigo (Especialização). Pós Graduação Tecnológica em Química Industrial. Centro Universitário de Lins-Unilins, Lins-SP. 2011.

NOVOTNY, E. H.; MAIA, C. M. B. F.; CARVALHO, M. T. M.; MADARI, B. E. Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use- A critical review. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 321-344, 2015.

OURO FINO SAÚDE ANIMAL PARTICIPAÇÕES S.A. COURACCI, D. N. **Processo tecnológico para reciclagem da vinhaça e CO<sub>2</sub> proveniente da queima do bagaço em destilarias de álcool e usinas de açúcar através do cultivo algal**. PI 07 06 144-7 A2. 06 jul. 2007.

PESSOA-JR, A.; ROBERTO, I.C.; MENOSSI, M.; SANTOS, R.R.; ORTEGA FILHO, S.; PENNA, T.C. V. Perspectives on Bioenergy and Biotechnology in Brazil. **Applied Biochemistry Biotechnology**, p.121–124, 2005.

RABELO, S.C.; CARRERE, H.; MACIEL FILHO, R.; COSTA, A.C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. **Bioresource Technology**, v.102, p.7887-7895, 2011.

REZA, M.T., LYNAM, J.G., UDDIN, M.H., CORONELLA, C.J. Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics. **Biomass and Bioenergy**, v.49, p.86–94, 2013.

SANTANA, V. S.; MACHADO, R. C. F. Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. **Catalysis Today**, v. 133–135, p. 606–610, 2008.

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, 2009.

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.

SILVA, V.S.; GARCIA, C.A.; SILVA, C.M. O Destino Do Bagaço Da Cana-de-açúcar-De-Açúcar: Um Estudo a Partir Das Agroindústrias Sucroalcooleiras do Paraná. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v.3, p.59-76, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 6<sup>a</sup>. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.

SINDHU, R.; GNANSOUNOU, E.; BINOD, P.; PANDEY, A. Bioconversion of sugarcane crop residue for value added products. **Renewable Energy**, p. 1–13, 2016.

SKOOG, D. A, WEST, D.M., HOLLER, F.J., Crouch, S.R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 2004.

SMITH, A.M.; ROSS, A.B. Production of bio-coal, bio-methane and fertilizer from seaweed via hydrothermal carbonisation. **Algal Research**. v.16, p.1–11, 2016.

SOARES, L. C. S. R. **Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar-de-açúcar para utilização em processos fermentativos**. 2012. Dissertação de Mestrado em Microbiologia Aplicada - Escola de Engenharia de Lorena,

(USP), Lorena. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97132/tde-27082013-153809/>>. Acesso em: 05 de maio de 2015.

TEKIN, K.; KARAGOZ, S.; BEKTAS, S. Hydrothermal conversion of woody biomass with disodium octaborate tetrahydrate and boric acid. **Industrial Crops and a Product**, v. 49, p. 334-340, 2013.

TEKIN, K.; KARAGOZ, S.; BEKTAS, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.**, v. 40, p.673–687, 2014.

TIMILSENA, Y. P.; ADHIKARI, R.; CASEY, P.; MUSTER, T.; GILLA, H.; ADHIKARI, B. Enhanced efficiency fertilisers: a review of formulation and nutrient release patterns. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, p.1131–1142, 2015.

TITIRICI, M. M.; WHITE, R. J.; FALCO, C.; SEVILLA, M. Black perspectives for a green future: Hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. **Energy Environmental Science**, v. 5, p. 6796-6822, 2012.

UNESP. FREGOLENTE, L. G.; BISINOTI, M. C.; FERREIRA, O. P.; MOREIRA, A. B. **Processo para conversão da vinhaça em material sólido rico em carbono e nutrientes e água clarificada para reuso**. PI BR102015003018-5. 11 de fevereiro de 2015.

UNESP. MELO, C. A.; HOLANDA JUNIOR, F.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P. LOBO, R. R.; BISINOTI, M. C. **Processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana-de-açúcar e produto obtido**. PI BR1020160022215. 01 fevereiro de 2016.

UNICA 2016. **União da Indústria de Cana-de-açúcar-de-açúcar**. Relatório da safra 2015/2016 da região Centro-Sul. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=1803&safra=2015%2F2016&estado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF>>. Acesso em: 20 de junho de 2016.

WIEDNER, K.; NAISSE, C.; RUMPEL, C.; POZZI, A.; WIECZOREK, P.; GLASER, B. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization - What makes the difference, temperature or feedstock? **Organic Geochemistry**, v.54, p.91–100, 2013.

WILKIE, A.C.; RIEDESEL, K.J.; OWENS, J.M. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. **Biomass and Bioenergy**, v.19, p.63–102, 2000.

ZHAO, Y.; LI, W.; ZHAO, X.; WANG, D. P.; LIU S. X. Carbon spheres obtained via citric acid catalysed hydrothermal carbonisation of cellulose. **Materials Research Innovations**, v. 17, p. 546-551, 2013.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de São José do Rio Preto

### TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 28 / 03 / 2017

Camila Constantino Silva

Assinatura do autor