

RESSALVA

Atendendo solicitação da autora,
o texto completo desta tese será
disponibilizado somente a partir
de 12/07/2021



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

Laís Gomes Fregolente

**Carvão Hidrotérmico: avaliação das características húmicas e do efeito
no desenvolvimento de plantas**

São José do Rio Preto
2019

LAÍS GOMES FREGOLENTE

**Carvão Hidrotérmico: avaliação das características húmicas e do efeito
no desenvolvimento de plantas**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES
CNPq-Processo 445487/2014-3
FAPESP-Processos 2014/22400-3 e
2018/15733-7

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Márcia Cristina Bisinoti
Coorientador: Prof. Dr. Altair Benedito Moreira

São José do Rio Preto
2019

F859c	<p>Fregolente, Laís Gomes</p> <p>Carvão Hidrotérmico: avaliação das características húmicas e do efeito no desenvolvimento de plantas / Laís Gomes Fregolente. -- São José do Rio Preto, 2019</p> <p>108 f.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto</p> <p>Orientadora: Márcia Cristina Bisinoti</p> <p>Coorientador: Altair Benedito Moreira</p> <p>1. Carbonização. 2. Substâncias húmicas. 3. Germinação. 4. Adubos e fertilizantes Aplicação. 5. Indústria açucareira Subprodutos. I. Título.</p>
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

LAÍS GOMES FREGOLENTE

Carvão Hidrotérmico: avaliação das características húmicas e do efeito no desenvolvimento de plantas

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor 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”, Câmpus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES

CNPq-Processo 445487/2014-3

FAPESP-Processos 2014/22400-3 e
2018/15733-7

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Márcia Cristina Bisinoti

Coorientador: Prof. Dr. Altair Benedito Moreira

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Altair B. Moreira
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Mário H. González
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. Diogo. P. Volanti
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. César Ricardo T. Tarley
UEL – Londrina

Prof^ª. Dr^ª. Maria Josefa S. Yabe
UEL - Londrina

São José do Rio Preto
12 de Julho de 2019

DEDICATÓRIA

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

AGRADECIMENTOS

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

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

Ao meu irmão, tias, tios, primas, e avós, pelas muitas palavras e mensagens de incentivo e carinho, sempre acreditando em mim.

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

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

A todos os amigos do LECA, Leila, Lucas, Isabela, Ariane, Márcio, Renata, Camila, Isabele, Mariana, Vinícius, Erick, Carlos, Stefani, e em especial para os alunos de iniciação científica João Vitor e Felipe, que me auxiliaram na execução deste trabalho.

Aos amigos do LIQAV, Daniela, Cibele, Marcos, Olavo, Bianca, Jorge e Pâmela pelas amizades e momentos de descontração ao longo destes seis anos de convivência.

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

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

Aos amigos Silvana, Giovanni, Giuseppe, Melania, Claudia, Mariavittoria, Luigi, Diana, Antonio, Hiari, Yuanjun, Faten, e todos os outros, que tanto me ajudaram durante o período de estágio na Itália, tanto dentro como fora do laboratório, fazendo com que a minha experiência tão longe de casa fosse a mais maravilhosa possível. E um

agradecimento em especial para os professores Dr. Riccardo Spaccini e Dr. Alessandro Piccolo por todo o acolhimento e conhecimento compartilhado.

Ao laboratório CERMANU (NMR Research Centre for Agriculture, Food, Environment and Innovative Materials) do Departamento de Agricultura da Universidade de Napoli Federico II, pela parceria no desenvolvimento do trabalho e pelas análises realizadas.

Aos amigos Emílio e Thaiz pelo auxílio durante a execução de partes deste trabalho.

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

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento dos projetos 2014/22400-3 e 2018/15733-7.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do projeto 445487/2014-3.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar do mundo. A produção de açúcar e etanol a partir da cana gera subprodutos, como a vinhaça e o bagaço de cana. A vinhaça vem sendo empregada na fertirrigação de culturas, e o bagaço de cana na cogeração de energia. Problemas como salinização do solo, contaminação de lençol freático, com a mosca do estábulo (dificultado o ganho de peso do gado e provocando diminuição na produção de leite) são relatados. O emprego destes na carbonização hidrotérmica (CHT) é uma alternativa, ambientalmente adequada, para sua disposição. A CHT é um processo de conversão termoquímica de biomassa, o qual produz um material sólido rico em carbono (carvão hidrotérmico), e uma fração líquida (água de processo). As características do carvão hidrotérmico mostram potencial para sua utilização como condicionantes de solos. Já a água de processo poderia ser utilizada como fertilizante líquido. Assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar o carvão hidrotérmico quanto as suas características húmicas, comparando-as com as de solos Terra Mulata; avaliar os efeitos da aplicação de carvão hidrotérmico como fertilizante na cultura de milho para diferentes solos e taxas de aplicação. Ainda, foram avaliados os efeitos no desenvolvimento inicial de milho, alface e tomate, na presença da água de processo; a toxicidade da água de processo para *Artemia salina*; e o efeito do carvão hidrotérmico no desenvolvimento inicial de milho e tomate, por meio de extratos obtidos em água e solução ácida. A caracterização húmica mostrou que compostos resultantes de degradação biológica, assim como diferentes estruturas de lignina estavam presentes da composição dos ácidos húmicos de solos Terra Mulata, porém não foram observados na composição do material tipo-húmico. Entre as culturas analisadas, a água de processo melhor estimulou o desenvolvimento das sementes de milho, especialmente na concentração de 250 mg C L⁻¹. A água de processo foi classificada como praticamente não tóxica para *Artemia salina*. O extrato aquoso de carvão hidrotérmico melhor estimulou o desenvolvimento tanto de milho quanto de tomate, cujas melhores concentrações foram 100 e 50 mg C L⁻¹ respectivamente. Para a aplicação em solo, não foram observadas diferenças na produção de biomassa entre as taxas de aplicação avaliadas, indicando que o mesmo não atuou negativamente no desenvolvimento de milho.

Palavras-chave: solos, fertilizante, germinação, crescimento, carbonização.

ABSTRACT

Brazil is the largest producer of sugarcane in the world. The production of sugar and ethanol from sugarcane generates by-products such as vinasse and sugarcane bagasse. Vinasse has been used in crop fertigation, and sugarcane bagasse is used in energy cogeneration. Although their applications are known, there is a surplus of these materials that are stocked at the industries. Problems linked to soil salinization, groundwater contamination, problems with the stable fly (decrease at cattle gain weight and decrease in milk production) are reported. Their use in hydrothermal carbonization (CHT) is an environmentally friendly alternative for their disposal. CHT is a biomass thermochemical conversion process, which produce a solid material rich in carbon (hydrochar), and liquid fraction (process water). The hydrochar characteristics showed potential for its use as soil conditioners. Further, the process water could be used as liquid fertilizer. Thus, the aim of this work was the hydrochar characterization regarding its humic characteristics, comparing them with those from Terra Mulata soils; the evaluation of hydrochar as fertilizer in maize crop with different application rates using different soils. Further, it was evaluated the effects of maize, lettuce and tomato in the inicial development by the use of process water; the process water toxicity to *Artemia salina* organisms; the effects of hydrochar in the inicial development of maize and lettuce by acid and water extracts obtained from hydrochar. The humic characterization showed that compounds from microbiological degradation as different lignin derivatives were present in the humic acid from Terra Mulata soils, however these compounds were not observed in the humic-like material. Among the crops evaluated, the process water better stimulated the development of maize seeds, specially at concentration of 250 mg C L⁻¹. The process water was classified as practically non-toxic to *Artemia salina*. The aqueous extract from hydrochar better stimulated the development for maize at 100 mg C L⁻¹ and for tomato at 50 mg C L⁻¹. For soil application it was not observed differences in biomass production among the applications rates studied. This suggests that the hydrochar did not affected negatively the maize development.

Key-words: soil, fertilizer, germination, growth, carbonization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico da relação entre o volume de água de processo e massa de carvão hidrotérmico obtidos em cada reação de carbonização hidrotérmica.....	42
Figura 2. Gráficos de FTIR para as amostras de carvão hidrotérmico a) referente a cinco diferentes carbonizações escolhidas ao acaso e b) referente a três amostragens diferentes após a mistura de todo carvão hidrotérmico produzido.....	43
Figura 3. Diagrama de Van Krevelen para as amostras de carvão hidrotérmico.....	45
Figura 4. Análise termogravimétrica do carvão hidrotérmico.....	46
Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de carvão hidrotérmico HH_3PO_4	47
Figura 6. FTIR das amostras de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de solos Terra Mulata (TM I, TM II e TM III).....	52
Figura 7. FTIR das amostras tipo-ácidos húmicos (MTH) e fúlvicos (MTF) extraídos de carvão hidrotérmico.....	53
Figura 8. Espectros de fluorescência molecular das amostras de ácido húmico e fúlvico extraídos de solos, e MTH e MTF extraídos de carvão hidrotérmico.....	55
Figura 9. Diagrama de Van Krevelen, no qual estão apresentadas as relações entre as razões atômicas H/C e O/C das amostras de ácido húmico TM I, TM II, TM III, e material tipo húmicos.....	57
Figura 10. Cromatogramas obtidos por CG-EM para as amostras de ácido húmico a) TM I, b) TM II e c) TM III, e para d) MTH.....	60
Figura 11. Efeito da concentração da água de processo sobre a porcentagem de germinação de sementes de milho, alface e tomate durante sete dias.....	63

Figura 12. Correlação do índice de velocidade de germinação das sementes de milho, alface e tomate com o aumento da concentração de AP expresso em função da concentração de carbono presente na AP.....	63
Figura 13. Porcentagem de germinação das sementes de milho, alface e tomate após 7 (sete) dias para as diferentes concentrações de água de processo.....	64
Figura 14. Comprimento a) da raiz e b) parte aérea ao final de 7 (sete) dias de experimento para as diferentes concentrações de água de processo.....	69
Figura 15. Avaliação da toxicidade de água de processo utilizando náuplios de <i>Artemia salina</i> como modelo experimental.....	70
Figura 16. Microscopia óptica e eletrônica de varredura de náuplios de <i>Artemia salina</i> expostos aos testes de toxicidade da água de processo.....	72
Figura 17. Espectros de fluorescência MEE para as frações AQ e AC nas diferentes concentrações de carbono (D0, D1 e D2).....	74
Figura 18. Nutrientes presentes nas diferentes concentrações dos extratos de carvão hidrotérmico.....	75
Figura 19. Porcentagem de germinação das sementes de milho e tomate, e comprimento de raízes e partes aéreas, para as diferentes concentrações das frações solúveis de carvão hidrotérmico.....	77
Figura 20. Comprimento da parte aérea das plântulas de milho após 1 semana da emergência (12 dias do plantio, dia do desbaste).....	79
Figura 21. Massa seca das raízes e folhas de milho recolhidas ao final do experimento de crescimento em solos Terra Mulata, e, também, solos tipo latossolo e argissolo, que receberam diferentes taxas de carvão hidrotérmico.....	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização da vinhaça utilizada no processo de carbonização (macro e micronutrientes, pH, COT), e, também, em vinhaças utilizadas por outros autores.....	40
Tabela 2. Concentração de macros e micronutrientes presente na amostra de bagaço de cana utilizada no processo de carbonização, e, também, em bagaço de cana utilizado por outros autores.....	41
Tabela 3. Determinação de macros e micronutrientes presentes na água de processo e no bagaço de cana.....	48
Tabela 4. Razões de absorvância de UV-Vis para as amostras de ácido húmico e ácido fúlvico extraídos de solos Terra Mulata, e material tipo-húmico (MTH) e tipo-fúlvico (MTF) de carvão hidrotérmico.....	50
Tabela 5. Teores de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) para amostras de AH dos solos TM e MTH extraído de carvão hidrotérmico.....	56
Tabela 6. Razões atômicas H/C e C/N obtidas a partir da Análise Elementar dos AH e MTH.....	58

ANEXO A - CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS PARA ANÁLISE EM FAAS.....

Tabela 1. Condições instrumentais para determinação de alumínio, cálcio, cobre, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio e zinco por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS).....	99
--	----

ANEXO B – RELAÇÃO DOS COMPOSTOS LIBERADOS POR THERMOCHEMOLYSIS PARA AS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO E MATERIAL TIPO-HÚMICO.....

Tabela 1. Principais compostos identificados por GC-MS liberados pela amostra de ácido húmico Terra Mulata I (AH TMI) após <i>thermochemistry</i>	100
Tabela 2. Principais compostos identificados por GC-MS liberados pela amostra de ácido húmico Terra Mulata II (AH TMII) após <i>thermochemistry</i>	102
Tabela 3. Principais compostos identificados por GC-MS liberados pela amostra de ácido húmico Terra Mulata III (AH TMIII) após <i>thermochemistry</i>	104
Tabela 4. Principais compostos identificados por GC-MS liberados pela amostra de material tipo-húmico (MTH) após <i>thermochemistry</i>	106

LISTA DE ABREVIATURAS

AC Solução Ácida

AF Ácido Fúlvico

AQ Solução Aquosa

AH Ácido Húmico

CH Carvão Hidrotérmico

CHT Carbonização Hidrotérmica

CL₅₀ Concentração Letal Cinquenta

COT Carbono Orgânico Total

D0 Concentração de 10 mg L⁻¹

D1 Concentração de 50 mg L⁻¹

D2 Concentração de 100 mg L⁻¹

D3 Concentração de 250 mg L⁻¹

D4 Concentração de 500 mg L⁻¹

D5 Água de processo concentrada

FAAS Absorção Atômica com
Atomização por Chama

FTIR Espectroscopia no Infravermelho
com Transformada de Fourier

IHSS Sociedade Internacional de
Substâncias Húmicas

MOD Matéria Orgânica Dissolvida

MOS Matéria Orgânica do Solo

MTF Material Tipo-Fúlvico

MTH Material Tipo-Húmico

AP Água de Processo

SH Substâncias Húmicas

TM Terra Mulata

TM I Terra Mulata I

TM II Terra Mulata II

TM III Terra Mulata 3

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Cana-de-açúcar e vinhaça.....	17
2.2 Carbonização Hidrotérmica.....	18
2.3 Substâncias húmicas	21
2.4 Tipos de Solos e fertilizantes.....	23
2.4 Aplicação de biochar e carvão hidrotérmico	25
3 OBJETIVO	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Carbonização hidrotérmica.....	29
4.1.1 Caracterização da vinhaça e bagaço de cana	29
4.1.2 Reações de carbonização hidrotérmica.....	29
4.1.3 Caracterização do carvão hidrotérmico	30
4.1.4 Caracterização da água de processo (AP).....	30
4.2 Substâncias húmicas e material tipo-húmico.....	31
4.2.1 Coleta dos solos	31
4.2.2 Extração e caracterização das substâncias húmicas e material tipo-húmico .	31
4.3 Avaliação da aplicação dos produtos da carbonização hidrotérmica	34
4.3.1 Água de processo.....	34
4.3.2 Carvão hidrotérmico	36
4.3.3 Análise Estatística.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Caracterização da vinhaça e bagaço de cana-de-açúcar	39
5.2 Carbonização Hidrotérmica e caracterização dos produtos gerados	41
5.3 Substâncias Húmicas	49

5.3.1 Caracterização dos Ácidos Húmicos e Fúlvicos.....	49
5.4 Avaliação da aplicação da água de processo	61
5.4.1 Experimentos de germinação e desenvolvimento de sementes	61
5.4.2 Avaliação por meio da letalidade de náuplios de Artemia salina.....	70
5.5 Avaliação da aplicação de carvão hidrotérmico	72
5.5.1 Caracterização da fração solúvel de Carvão Hidrotérmico	72
5.5.2 Experimentos de germinação com as frações solúveis do carvão hidrotérmico	76
5.5.3 Experimento de Crescimento de Milho	79
6 CONCLUSÃO.....	83
REFERÊNCIAS	84
ANEXO A – CONDIÇÕES INSTRUMENTAIS PARA ANÁLISE EM FAAS	99
ANEXO B – RELAÇÃO DOS COMPOSTOS LIBERADOS POR <i>THERMOCHEMOLYSIS</i> PARA AS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO E MATERIAL TIPO-HÚMICO.....	100

1 INTRODUÇÃO

Como resultado da vasta extensão territorial do Brasil, a produção agrícola é uma das bases da economia do país, ocupando cerca de 7,6 % de seu território nacional, o que equivale a uma área de 65.913.738 hectares (EMBRAPA, 2017). Dentre esta área, a produção de cana-de-açúcar merece destaque, compreendendo mais de 8 milhões de hectares, colocando o Brasil como um dos maiores produtores e consumidores tanto de açúcar quanto de etanol (CHRISTOFOLETTI et al., 2013). Embora a produção de cana seja bastante ampla em todo território nacional, ela se concentra principalmente na região centro-sul, produzindo mais de 38 milhões de toneladas de açúcar e mais de 27 bilhões de litros de etanol na safra 2017/2018 (UNICA, 2018).

A partir da cana-de-açúcar são produzidos o etanol e o açúcar, cujos principais resíduos de produção são a vinhaça e o bagaço de cana. A vinhaça é uma solução aquosa, rica em matéria orgânica, apresentando elevadas concentrações de potássio, sódio, cálcio, magnésio, entre outros (CHRISTOFOLETTI et al., 2013; MARINHO et al., 2014; MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015), gerada no processo para obtenção do etanol. Em média, para cada litro de etanol produzido, são gerados de 10 a 18 litros de vinhaça. Já o bagaço de cana é composto basicamente por celulose, hemicelulose e lignina (REZENDE et al., 2011).

A quantidade de resíduos produzidos pela indústria sucroenergética, assim como a falta de um método adequado para disposição destes, sem causar prejuízos ao meio ambiente, foram os motivos que levaram Melo e colaboradores (2016a) a propor o processo de Carbonização hidrotérmica (CHT) como uma forma alternativa para utilização destes resíduos. A carbonização hidrotérmica tem surgido como uma nova forma de tratamento dos resíduos da agroindústria, ganhado destaque nos últimos anos, mostrando-se como um método adequado para conversão de biomassa em materiais ricos em carbono (carvão hidrotérmico) (KAMBO; DUTTA, 2015a; LIBRA et al., 2011; YOSHIMURA; BYRAPPA, 2008). O processo de carbonização hidrotérmica ocorre na presença de água (KAMBO; DUTTA, 2015b; NIZAMUDDIN et al., 2017), e são geradas uma fase gasosa, uma fase líquida (água de processo) e uma sólida (carvão hidrotérmico) (POERSCHMANN et al., 2014; TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014).

Atualmente, os carvões hidrotérmicos têm sido estudados como possíveis fonte de energia, como condicionantes de solo, ou ainda como adsorventes (FANG et al., 2018; WANG et al., 2018). A avaliação do potencial de uso do carvão hidrotérmico para fins agrícolas têm sido conduzidos por meio de experimentos com plantas, avaliando tanto o processo de germinação (BARGMANN et al., 2013; FANG et al., 2015) quanto o de crescimento (REIBE et al., 2015a; RILLIG et al., 2010a), bem como as alterações provocadas na biota do solo pelo carvão hidrotérmico (GEORGE et al., 2012; MELO et al., 2017b; SALEM et al., 2013). Estes estudos têm mostrando desde resultados positivos, como aumento da produção de biomassa após aplicação de carvão hidrotérmico (MELO et al., 2018), quanto resultados negativos como a inibição da germinação de sementes de *B. rapa* e *Z. mays* em taxa de aplicação de 10 t ha⁻¹ (BUSCH et al., 2013).

Estudos sobre emprego da água de processo da CHT também têm sido relatados, principalmente, quanto a sua utilização em novos processos de carbonização (KABADAYI CATALKOPRU; KANTARLI; YANIK, 2017; LU; FLORA; BERGE, 2014; WEINER et al., 2014), como meio de cultura para crescimento de algas (BILLER et al., 2012; HOGNON et al., 2015), em estudos de germinação de sementes (BARGMANN et al., 2013; VOZHDAYEV et al., 2015) e mais recentemente utilizando *Artemia salina* para avaliar os efeitos tóxicos (MELO et al., 2017b).

Com o aumento populacional e a limitação quanto às terras que são agricultáveis, a busca por insumos que intensifiquem a produção em uma determinada área, ou seja, que ajudem na obtenção de maior rendimento das culturas, é de grande relevância, visto a crescente necessidade de alimentos (SPIERTZ, 2010). Segundo a empresa VALE S.A., que é uma produtora/fornecedora de insumos para fertilizantes, o Brasil é o quinto maior consumidor de fertilizantes no mundo (VALE, 2015). Com a utilização de recursos naturais para sua produção, uma das grandes preocupações é com as reservas de fósforos que são limitadas.

Pesquisadores da EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) têm buscado produzir condicionantes de solos que se assemelhem com as chamadas “Terras Pretas de Índio” (TPI) (EMBRAPA, 2015). Estes solos são rico em carbono e nutrientes, e apresentam elevada fertilidade, a qual é mantida mesmo com o uso em cultivos sucessivos (JORIO et al., 2010; NOVOTNY et al., 2009). Estes solos recebem, também, a denominação de Terra Mulata (TM), quando apresentam coloração mais clara (KERN

et al., 2009). Tais solos são relatados como sendo de origem pré-colombiana, localizados principalmente na região da bacia amazônica. As particularidades dos solos Terra Preta de Índio despertam o interesse de pesquisadores, fazendo com que diversos materiais sejam produzidos a partir do processamento da biomassa no intuito de tentar reproduzir tais características. Dentre os processos mais empregados destaca-se a pirólise de biomassa (biochar), e mais recentemente a carbonização hidrotérmica (carvão hidrotérmico) (NOVOTNY et al., 2015). A ideia é que carvão hidrotérmico, ou biochar, possa ser aplicado em solos pobres em carbono ou nutrientes, de maneira que possam ser melhorados, sem a adição de fertilizantes minerais (EMBRAPA, 2013). Estudos avaliando a aplicação de materiais a base de carbono em solos têm mostrado efeitos tanto positivos quanto negativos (ANDERT; MUMME, 2015; BARGMANN et al., 2013; FORNES; BELDA; LIDÓN, 2015; MELO et al., 2018; RILLIG et al., 2010b).

Contudo, mesmo que métodos de conversão termoquímica de biomassa assegurem a produção de materiais ricos em carbono, os benefícios, em termos de nutrientes, que são disponibilizados pelo solo para o desenvolvimento das plantas estão diretamente relacionados as substâncias húmicas presentes, uma vez que elas influenciam nas propriedades químicas e físicas do solo, tais como a CTC (Capacidade de Troca de Cátions) (LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2018; PICCOLO, 1996). As substâncias húmicas encontram-se naturalmente nos solos, fazendo parte da matéria orgânica do solo (MOS). Ainda, a MOS tem influência na capacidade de retenção e armazenamento de água pelo solo, razões pelas quais é utilizada como um indicativo da qualidade do mesmo (KWIATKOWSKA-MALINA et al., 2015 a,b).

Neste sentido, embora as características, já avaliadas, do carvão hidrotérmico obtido da carbonização de vinhaça e bagaço de cana, sejam um indicativo de que este possa atuar como condicionador de solos, é de extrema importância uma avaliação dos efeitos da aplicação, antes da sua utilização em larga escala. Ainda, a caracterização da água de processo, que ainda não foi realizada, e, também, a avaliação dos resultados da sua utilização como fertilizante, se positivos, viabilizariam a utilização deste processo como forma alternativa para tratamento destes resíduos. A presença de substâncias húmicas em materiais produzidos por métodos de conversão termoquímica poderia influenciar na melhora da fertilidade dos solos, o que agregaria valor a estes materiais.

6 CONCLUSÃO

O aumento da capacidade do reator utilizado nas reações de carbonização hidrotérmico não provocou alterações estruturais no carvão hidrotérmico, cujas diferenças identificadas foram atribuídas principalmente as características da matéria-prima utilizada. A caracterização das substâncias tipo-húmicas extraídas de carvão hidrotérmico mostrou que, embora sugeridas a presença de grupamentos funcionais e estruturas similares aquelas apresentadas pelas substâncias húmicas de solos Terra Mulata, sua organização estrutural provavelmente é diferente. Tais observações, são, principalmente, devidas ao processo de formação dos materiais, onde para carvões hidrotérmicos são obtidos por um processo termoquímico, e para Terras Mulatas as substâncias húmicas foram formadas por processo natural de humificação.

Os resultados observados da utilização da água de processo em experimentos de germinação mostraram potencial para que ela seja utilizada como fertilizante, sendo capaz de estimular a germinação e o desenvolvimento inicial das sementes de milho e tomate, quando aplicada na concentração correta. Ainda, foi observado que a resposta para a utilização desse material pode ser espécie-dependente, sendo observados resultados diferentes quanto utilizada para diferentes culturas.

O efeito positivo da utilização de extratos de carvão hidrotérmico na germinação de sementes de milho mostra que o material tem potencial para estimular o desenvolvimento das mesmas. Quando aplicado diretamente em solo não foi observado desenvolvimento acima do obtido para solos que não receberam o material, tanto para latossolo quanto para argissolo, podendo assim inferir que efeitos positivos da aplicação de carvão hidrotérmico podem ser esperados para maiores tempos de contato do material com o solo. Assim, embora não observado desempenho das sementes semelhante ao observado para solos Terra Mulata, é reconhecido o potencial do carvão hidrotérmico de atuar como fertilizante de solos.

REFERÊNCIAS

- ABEL, S. et al. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. **Geoderma**, v. 202–203, p. 183–191, 2013.
- ALVES, P. R. L. et al. Ecotoxicological characterization of sugarcane vinasses when applied to tropical soils. **Science of The Total Environment**, v. 526, p. 222–232, 2015.
- ANDERT, J.; MUMME, J. Impact of pyrolysis and hydrothermal biochar on gas-emitting activity of soil microorganisms and bacterial and archaeal community composition. **Applied Soil Ecology**, v. 96, p. 225–239, 2015.
- APHA. 2540G. Total, Fixed, and Volatile Solids in Solid and Semisolid Samples. In: WILDER, B. H. et al. (Eds.). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. [s.l.: s.n.]. p. 60–61.
- ARAUJO, J. R. et al. Selective extraction of humic acids from an anthropogenic Amazonian dark earth and from a chemically oxidized charcoal. **Biology and Fertility of Soils**, p. 1223–1232, 2014.
- BARGMANN, I. et al. Hydrochar and biochar effects on germination of spring barley. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 199, n. 5, p. 360–373, 2013.
- BARGMANN, I. et al. Initial and subsequent effects of hydrochar amendment on germination and nitrogen uptake of spring barley. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 177, n. 1, p. 68–74, 2014.
- BEGUM, P.; IKHTIARI, R.; FUGETSU, B. Graphene phytotoxicity in the seedling stage of cabbage, tomato, red spinach, and lettuce. **Carbon**, v. 49, n. 12, p. 3907–3919, 2011.
- BENTO, L. R. et al. Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. **Geoderma**, v. 334, n. June 2017, p. 24–32, 2019.
- BHATTACHARYA, J.; KHUSPE, S. S. In vitro and in vivo germination of papaya (*Carica papaya* L.) seeds. **Sci Hort**, v. 91, 2001.
- BILLER, P. et al. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process. **Algal Research**, v. 1, n. 1, p. 70–76, 2012.
- BORCHARD, N. et al. Application of biochars to sandy and silty soil failed to increase maize yield under common agricultural practice. **Soil and Tillage Research**, v. 144, p. 184–194, 2014.

- BRITO, F. L.; ROLIM, M. M.; PEDROSA, E. M. R. Concentração de cátions presentes no lixiviado de solos tratados com vinhaça. **Engenharia Agrícola**, v.27, n. 3, p.773-781, 2007.
- BUDZIAK, C. R.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da Indústria madeireira. **Química Nova**, v.27, n.3, 339-403, 2004.
- BUENO, P. C. et al. Impacts caused by the addition of wine vinasse on some chemical and mineralogical properties of a Luvisol and a Vertisol in La Mancha (Central Spain). **Journal of Soils and Sediments**, v. 9, n. 2, p. 121–128, 2009.
- BUSCH, D. et al. Genotoxic and phytotoxic risk assessment of fresh and treated hydrochar from hydrothermal carbonization compared to biochar from pyrolysis. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 97, p. 59–66, 2013.
- BUTNAN, S. et al. Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy. **Geoderma**, v. 237–238, p. 105–116, 2015.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M. ; MORAES, A. A. ; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com a adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n.12, p. 1529-1538, 2001.
- CANELLAS, L.P.; FAÇANHA, A.R. Chemical nature of soil humifiel fractions and their bioactivity. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, p. 233-240, 2004.
- CANELLAS, L.P. SANTOS, G.A. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas, 309 p, 2005.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. P41.231, fevereiro de 2015. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/dd/DD-045-2015-C.pdf>>. Acesso em 11 de abril de 2015.
- CHEFETZ, B. et al. Characterization of Organic Matter in Soils by Thermochemolysis Using Tetramethylanunonium Hydroxide (TMAH). **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, n. June 1999, p. 583–589, 2000.
- CHEN, W. et al. **Fluorescence excitation - Emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter** *Environmental science & technology*, 2003.

- CHEN, J.; LEBOEUF, E. J.; DAÍ, S.; GU, B. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, p. 639–647, 2003.
- CHRISTOFOLETTI, C. A. et al. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v. 33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.
- COSTA, M. L. DA et al. The ceramic artifacts in archaeological black earth (terra preta) from Lower Amazon Region, Brazil: chemistry and geochemical evolution. **Acta Amazonica**, v. 34, n. 3, p. 375–386, 2004.
- CUNHA, T. J. F. et al. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 91–98, 2007.
- DA SILVA, R. C. J. **Identificação de compostos orgânicos não voláteis no carvão hidrotérmico e na água de processo obtidos da carbonização hidrotérmica de subprodutos da indústria sucroenergética**. [s.l.] Universidade Estadual de São Paulo “Júlio de Mesquita Filho”, 2018.
- DAVID, G. F. et al. Thermochemical conversion of sugarcane bagasse by fast pyrolysis: High yield of levoglucosan production. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 133, n. March, p. 246–253, 2018.
- DE SOUZA DIAS, M. O. et al. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35–51, 2015.
- DICK, D. P.; GOMES, J.; ROSINHA, P. B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, p.603-611, 1998.
- DOBBS, L. B.; RUMKANECK, V. M.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; CANELLAS, L. P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p.51-63, 2009
- DU, Z. et al. Cultivation of a microalga *Chlorella vulgaris* using recycled aqueous phase nutrients from hydrothermal carbonization process. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 354–357, 2012.
- EIBISCH, N.; SCHROLL, R.; FUSS, R. Effect of pyrochar and hydrochar amendments on the mineralization of the herbicide isoproturon in an agricultural soil. **Chemosphere**, v. 134, p. 528–535, 2015.
- EMBRAPA. 2015. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manejo da

- Fertirrigação. Terra Preta de Índio desperta interesse da ciência internacional – 05/06/13. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1493237/terra-preta-de-indiodesperta-interesse-da-ciencia-internacional->>. Acesso em 30 de setembro de 2015
- EMBRAPA. 2013. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Terra Preta de Índio desperta interesse da ciência internacional. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/web/portal/busca-de-noticias/-/noticia/1493237/terra-preta-de-indio-desperta-interesse-da-ciencia-internacional->>. Acesso em 15 de julho de 2015
- EMBRAPA. Determinações Analíticas. In: DO CARMO, C. A. F. DE S. et al. (Eds.). . **Métodos de análise de tecidos vegetais utilizados na Embrapa Solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2000. p. 47.
- EMBRAPA, E. B. D. P. A. **NASA confirma dados da Embrapa sobre área plantada no Brasil** **Conteúdo relacionado** **Tweetar**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/30972114/nasa-confirma-dados-da-embrapa-sobre-area-plantada-no-brasil>>.
- FANG, J. et al. Hydrochars derived from plant biomass under various conditions: Characterization and potential applications and impacts. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 253–259, 2015.
- FANG, J. et al. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 15–21, 2018.
- FERRARESE, R. F. M. S. **Caracterização do Aporte de Poluentes Oriundos da Atividade Sucralcooleira Para a Atmosfera , Água , Solo e Sedimento**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2011.
- FINNEY D. J. **Probit analysis**. Cambridge University Press, Cambridge, p. 333, 1971.
- FOOKEN, U.; LIEBEZEIT, G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. **Marine Geology**, v. 164, p.173-181, 2000.
- FORNES, F.; BELDA, R. M.; LIDÓN, A. Analysis of two biochars and one hydrochar from different feedstock: focus set on environmental, nutritional and horticultural considerations. **Journal of Cleaner Production**, v. 86, p. 40–48, 2015.
- FREGOLENTE, L. G. et al. Toxicity evaluation of process water from hydrothermal

- carbonization of sugarcane industry by-products. **Environmental Science and Pollution Research**, n. November 2017, p. 1–11, 2018.
- FREGOLENTE, L. G. et al. New Proposal for Sugarcane Vinasse Treatment by Hydrothermal Carbonization: An Evaluation of Solid and Liquid Products. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1–11, 2019.
- FUESS, L. T.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 29–40, 2018.
- 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.
- FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 6, n. 3, p. 246–256, 2012.
- GEORGE, C. et al. Divergent consequences of hydrochar in the plant-soil system: Arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects. **Applied Soil Ecology**, v. 59, p. 68–72, 2012.
- GESAMP. **The Revised GESAMP Hazard Evaluation Procedure for Chemical Substances Carried by Ships**. 1^a Edição, IMO, Londres, Reino Unido, 2002.
- GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 75, n. 5, p. 575–573, 1996.
- GONÇALVES, S. P. C. et al. Activated carbon from pyrolysed sugarcane bagasse: Silver nanoparticle modification and ecotoxicity assessment. **Science of the Total Environment**, v. 565, p. 833–840, 2016.
- HARTEMINK, A. E.; GERZABEK, M. H.; LAL, R. McSweeney. Soil carbon research priorities. **Soil Carbon**, p. 483–490, 2014.
- HELAL, A.A.; MURAD, G.A. Characterization of different humic materials by various analytical techniques. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 51-54, 2011.
- HOARAU, J. et al. Sugarcane vinasse processing : Toward a status shift from waste to valuable resource . A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 24, n. January, p. 11–25, 2018.

- HOGNON, C. et al. Comparison of pyrolysis and hydrothermal liquefaction of *Chlamydomonas reinhardtii*. Growth studies on the recovered hydrothermal aqueous phase. **Biomass and Bioenergy**, v. 73, p. 23–31, 2015.
- JAFARZADEH, A. A.; ALIASGHARZAD, N. Salinity and salt composition effects on seed germination and root length of four sugar beet cultivars. **Biologia**, v. 62, n. 5, p. 562–564, 2007.
- JAMAL, S. N.; IQBAL, M. Z.; ATHAR, M. Phytotoxic effect of aluminum and chromium on the germination and early growth of wheat (*Triticum aestivum*) varieties Anmol and Kiran. **International journal of Environmental Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 411–416, 2006.
- JINDO, K. et al. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. **Biogeosciences**, v. 11, n. 23, p. 6613–6621, 2014.
- JORIO, A. et al. Brazilian science towards a phase transition. **Nature materials**, v. 9, n. 7, p. 528–531, 2010.
- KABADAYI CATALKOPRU, A.; KANTARLI, I. C.; YANIK, J. Effects of spent liquor recirculation in hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 89–93, 2017.
- KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015a.
- KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 2015b.
- KAMBO, H. S.; MINARET, J.; DUTTA, A. Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Waste or a Valuable Product? **Waste and Biomass Valorization**, p. 1–9, 2017.
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis : A review of product properties and effects of pyrolysis parameters and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1126–1140, 2015.
- KERN, C. D. et al. Parte II - As Terras Pretas de Índio na Amazônica: Evolução do Conhecimento em Terra Preta de Índio. In: **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: Sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas**

- áreas. [s.l: s.n.]. p. 72–81.
- KUITERS, A. T. Effects of phenolic acids on germination and early growth of herbaceous woodland plants. **Journal of Chemical Ecology**, v. 15, n. 2, p. 467–479, 1989.
- KUMAR, M.; OLAJIRE OYEDUN, A.; KUMAR, A. A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. March, p. 1742–1770, 2018.
- KWIATKOWSKA-MALINA, J. The comparison of the structure of humic acids from soil amended with different sources of organic matter. *Pol. J. Soil Science*. XLVIII/1, p.57–64, 2015a.
- KWIATKOWSKA-MALINA, J. The influence of organic matter on selected chemical and physico-chemical properties of soil. *Pol. J. Soil Science*. XLVIII/2, p.173–180, 2015b.
- LARANJA, M. J. **Identificação de compostos orgânicos semivoláteis e voláteis nos produtos obtidos a partir do processo de carbonização hidrotérmica de bagaço de cana e vinhaça**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2018.
- LEMOS, V. P. et al. Nutrients in Amazonian Black Earth from Caxiuanã Region. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 4, p. 772–779, 2011.
- LI, G. et al. A comparison of the toxicity of landfill leachate exposure at the seed soaking and germination stages on *Zea mays* L. (maize). **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 55, n. 2008, p. 206–213, 2017a.
- LI, M. et al. Predicting potential release of dissolved organic matter from biochars derived from agricultural residues using fluorescence and ultraviolet absorbance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 334, p. 86–92, 2017b.
- LIBRA, J. A et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71–106, 2011.
- LINHARES, C. R. et al. Reproducing the organic matter model of anthropogenic dark earth of Amazonia and testing the ecotoxicity of functionalized charcoal compounds. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 47, n. 5, p. 693–698, 2012.
- LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. Humic substances , their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil : A review. **Chemosphere**, v. 202, p. 420–437, 2018.

- LIU, Z.; ZHANG, F. S.; WU, J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 510–514, 2010.
- LU, X.; FLORA, J. R. V; BERGE, N. D. Influence of process water quality on hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 154, p. 229–239, 2014.
- LUA, A. C.; YANG, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 594-601, 2004.
- LYU, J. et al. Testing the toxicity of metals , phenol , e ffl uents , and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa* L . **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, n. October 2017, p. 225–232, 2018.
- MA, L. et al. A review of thermal-chemical conversion of lignocellulosic biomass in China. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 4, p. 859–873, 2012.
- MADARI, B. E. et al. Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): Suas Características e Papel na Sustentabilidade da Fertilidade do Solo. **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**, p. 422, 2003.
- MADHAV, M. R.; DAVID, S. E. M.; KUMAR, R. S. S. et al. Toxicity and accumulation of Copper oxide (CuO) nanoparticles in different life stages of *Artemia salina*. **Environmental Toxicology and Pharmacology** , v. 52, p. 227–238, 2017.
- MAGUIRE, J. D. Speed of germination - aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigor. **Croop Science**, v. 2, p. 176–177, 1962.
- MARINHO, J. F. U. et al. Sugar cane vinasse in water bodies: Impact assessed by liver histopathology in tilapia. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 110C, p. 239–245, 2014.
- MELO, C. A. et al. Transforming sugarcane bagasse and vinasse wastes into hydrochar in the presence of phosphoric acid: an evaluation of nutrient contents and structural properties. **Waste and Biomass Valorization**, n. 8, p. 1139–1151, 2016.
- MELO, C. D. A. et al. **Identification of organic compounds in the products obtained from the hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse and vinasse**. IUPAC 2017. **Anais...2017a** Disponível em: <<http://www.neopixdmi.com.br/@mci/iupac2017/>>
- MELO, T. M. et al. Effect of biosolid hydrochar on toxicity to earthworms and brine

- shrimp. **Environmental Geochemistry and Health**, p. 1–14, 2017b.
- MELO, T. M. et al. Plant and soil responses to hydrothermally converted sewage sludge (sewchar). **Chemosphere**, v. 206, p. 338–349, 2018.
- MESCONT, C. S. T. M. et al. Distribution and Availability of Copper, Iron, Manganese and Zinc in the Archaeological Black Earth Profile from the Amazon Region. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1484, 2011.
- MEYER, B. et al. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. **Planta Medica**, v. 45, p.31–34, 1982.
- MIA, S. et al. Biochar application rate affects biological nitrogen fixation in red clover conditional on potassium availability. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 191, p. 83–91, 2014.
- MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, 2015.
- MOSSE, K. P. M. et al. Winery wastewater inhibits seed germination and vegetative growth of common crop species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 63–70, 2010.
- NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. Basis of a Humeomics Science : Chemical Fractionation and Molecular Characterization of Humic Biosuprastructures. p. 1187–1199, 2011.
- NIELSEN, S. et al. Comparative analysis of the microbial communities in agricultural soil amended with enhanced biochars or traditional fertilisers. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 191, p. 73–82, 2014.
- NIZAMUDDIN, S. et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 1289–1299, 2017.
- NOVOTNY, E. H. et al. Biochar: Pyrogenic Carbon for Agricultural Use - A Critical Review. **Revista Brasileira de Ciência de Solo**, n.2, v.39, p.321-344, 2015.
- NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1003–1010, 2009.
- OH, T. K. et al. Effect of aqueous extract of biochar on germination and seedling growth of lettuce (*Lactuca sativa* L.). **Journal of the Faculty of Agriculture**, v. 57, n. 1, p. 55–60, 2012.

- OLIVEIRA, I.; BLÖHSE, D.; RAMKE, H. G. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. **Bioresource Technology**, v. 142, p. 138–146, 2013.
- ÖZÇİMEN, D.; ERSOY-MERİÇBOYU, A. Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials. **Renewable Energy**, v. 35, p. 1319–1324, 2010.
- PAREDES, C. et al. Characterization of olive mill wastewater (alpechin) and its sludge for agricultural purposes. **Bioresource Technology**, v. 67, p. 111–115, 1999.
- PARSHETTI, G. K. et al. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal. **Fuel**, v. 111, p. 201–210, 2013.
- PARSHETTI, G. K.; KENT HOEKMAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 683–689, 2013.
- PICCOLO, A. Chapter 5 - Humus and Soil Conservation. **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**, p. 225–264, 1996.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Adv. Agron.**, p. 57–134, 2002.
- PIERANTOZZI, P. et al. Physico-chemical and toxicological assessment of liquid wastes from olive processing-related industries. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 92, n. 2, p. 216–223, 2012.
- PINHO, I. A. et al. Phytotoxicity assessment of olive mill solid wastes and the influence of phenolic compounds. **Chemosphere**, v. 185, p. 258–267, 2017.
- POERSCHMANN, J. et al. Characterization of biocoals and dissolved organic matter phases obtained upon hydrothermal carbonization of brewer's spent grain. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 162–169, 2014.
- PRIAC, A.; BADOT, P.-M.; CRINI, G. Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: Focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies**, v. 340, n. 3, p. 188–194, 2017.
- QIAN, K. et al. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1055–1064, 2015.
- RASHID, M. A. **Geochemistry of Marine Humic Compounds**. Springer- verlage, Nova Iorque, 1985.
- REIBE, K. et al. Impact of quality and quantity of biochar and hydrochar on soil

- Collembola and growth of spring wheat. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 83, p. 84–87, 2015a.
- REIBE, K. et al. Impact of hydro-/biochars on root morphology of spring wheat. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 61, n. 8, p. 1041–1054, 2015b.
- REZENDE, C. et al. Chemical and morphological characterization of sugarcane bagasse submitted to a delignification process for enhanced enzymatic digestibility. **Biotechnology for Biofuels**, v. 4, n. 1, p. 54, 2011.
- RILLIG, M. C. et al. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. **Applied Soil Ecology**, v. 45, n. 3, p. 238–242, 2010a.
- RILLIG, M. C. et al. Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. **Applied Soil Ecology**, v. 45, n. 3, p. 238–242, 2010b.
- ROLIM, M. M. et al. Influência de uma lagoa de distribuição de vinhaça na qualidade da água freática. **Revista Ambiente e Água**, v.8, n.1, 2013.
- ROSS, A. B. et al. Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. **Fuel**, v. 89, p. 2234–2243, 2010.
- SALEM, M. et al. Earthworms can modify effects of hydrochar on growth of *Plantago lanceolata* and performance of arbuscular mycorrhizal fungi. **Pedobiologia**, v. 56, n. 4–6, p. 219–224, 2013.
- SANG, N. et al. Landfill leachate affects metabolic responses of *Zea mays* L. seedlings. **Waste Management**, v. 30, n. 5, p. 856–862, 2010.
- SANTOS, G. A., CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre, Gênese, p.508, 1999.
- SANTOS, H. G. et al. **I - Estudo do Solo. In: Solos Para Todos, Perguntas e Respostas**. 1ª Edição, EMBRAPA, Rio de Janeiro, Brasil, p.11-50, 2014.
- SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. **Analytica Chimica Acta**, 1990.
- SENESI, N. et al. Characterization, Differentiation and Classification of Humic Substances by Fluorescence Spectroscopy. **Soil Science**, 1991.
- SENESI, N. et al. A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 1244–1262, 2007.

- SHENG, G. P.; YU, H. Q. Characterization of extracellular polymeric substances of aerobic and anaerobic sludge using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy. **Water Research**, p. 1233–1239, 2006.
- SILVA, C. C. et al. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213–221, 2017.
- SILVA, P.; MATOS, M. Assessment of the impact of Aluminum on germination, early growth and free proline content in *Lactuca sativa* L. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 131, p. 151–156, 2016.
- SILVA, M. A S. DA; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático\nUse of stillage and its impact on soil properties and groundwater. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108–114, 2007.
- SILVA, I.R.; MENDONÇA, E.S. **Matéria orgânica do solo**. In: Fertilidade do solo. SBCS, Viçosa, 2007.
- SONG, X. D. et al. Application of biochar from sewage sludge to plant cultivation: Influence of pyrolysis temperature and biochar-to-soil ratio on yield and heavy metal accumulation. **Chemosphere**, v. 109, p. 213–220, 2014.
- SPACCINI, R. et al. Molecular evaluation of soil organic matter characteristics in three agricultural soils by improved off-line thermochemolysis : The effect of hydrofluoric acid demineralisation treatment. **Analytica Chimica Acta**, p. 46–55, 2013.
- SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular Characterization of Compost at Increasing Stages of Spectroscopy. **Journal of agricultural and food Chemistry**, v. 55, p. 2303–2311, 2007.
- SPIERTZ, H. Food production, crops and sustainability: restoring confidence in science and technology. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, V.2, P.439-443, 2010.
- SPOKAS, K. A. Review of the stability of biochar in soils: predictability of O:C molar ratios. **Carbon Management**, v. 1, n. 2, p. 289–303, 2010.
- STEMANN, J.; PUTSCHEW, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization: Process water characterization and effects of water recirculation. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 139–146, 2013.
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2ª Edição, Nova

- Iorque, John Willey, p. 496, 1994.
- SUN, J. et al. The molecular properties of biochar carbon released in dilute acidic solution and its effects on maize seed germination. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 858–867, 2017.
- SUN, X.; LI, Y. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 5, p. 597–601, 2004.
- TADINI, A. M. et al. Off-line TMAH-GC/MS and NMR characterization of humic substances extracted from river sediments of northwestern São Paulo under different soil uses. **The Science of the total environment**, v. 506–507, p. 234–40, 2015.
- TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTAŞ, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 673–687, 2014.
- TRAVERSA, A. et al. Chemical and spectroscopic characteristics of humic acids and dissolved organic matter along two Alfisol profiles. **Chemosphere**, v. 111, p. 184–194, 2014.
- TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.
- UNICA. 2015. União da Indústria de Cana-de-açúcar. UNICADATA. Disponível em: <<http://www.unicadata.com.br>>. Acesso em 29 de abril de 2015.
- UNICA. **Relatório de moagem de cana e produção de açúcar e álcool safra 2017 2018**. Disponível em: <www.unicadata.com.br>. Acesso em: 10 ago. 2018.
- URBANO, V. R. et al. Effects of treated wastewater irrigation on soil properties and lettuce yield. **Agricultural Water Management**, v. 181, p. 108–115, 2017.
- US EPA. Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy. In: **Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)**. [s.l: s.n.]. p. 1–5.
- US EPA. Acid Digestion Of Sediments, Sludges, and Soils. In: **Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods (SW-846)**. [s.l: s.n.]. p. 1–12.
- US EPA, U. S. E. P. A. Method 9045D - Soil and waste pH. n. November, p. 1–5, 2004.
- VACCARI, F. P. et al. Biochar as a strategy to sequester carbon and increase yield in durum wheat. **European Journal of Agronomy**, v. 34, n. 4, p. 231–238, 2011.

- VALE. Vale S. A. Disponível em:
<<http://www.vale.com/PT/business/mining/fertilizers/Paginas/default.aspx>>.
Acesso em 23 de julho de 2015.
- VANE, C. H. et al. Degradation of Lignin in Wheat Straw during Growth of the Oyster Mushroom (*Pleurotus ostreatus*) Using Off-line Thermochemolysis with Tetramethylammonium Hydroxide and Solid-State ¹³ C NMR. p. 2709–2716, 2001.
- VOZHDAYEV, G. V. et al. Response of maize germination and growth to hydrothermal carbonization filtrate type and amount. **Plant and Soil**, v. 396, n. 1–2, p. 127–136, 2015.
- WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017.
- WANG, T. et al. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, n. March, p. 223–247, 2018.
- WEINER, B. et al. Influence of Process Water Reuse on Hydrothermal Carbonization of Paper. **Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 9, p. 2165–2171, 2014.
- WILLIAMNS, R. D.; HOAGLAND, R. E. The Effects of Naturally Occurring Phenolic Compounds on Seed Germination. **Weed Science**, v. 30, n. 2, p. 206–212, 1982.
- WOLF, J.D. **Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture**. Nova Iorque: John Wiley, 1994. p. 360
- WU, H.; DONG, X.; LIU, H. Evaluating fluorescent dissolved organic matter released from wetland-plant derived biochar: Effects of extracting solutions. **Chemosphere**, 2018.
- YAMASHITA, Y.; TANOUE, E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. **Marine Chemistry**, p. 255–271, 2003.
- YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: Past, present and future. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 7, p. 2085–2103, 2008.
- YOUNG, B. J. et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 1, p. 182–186, 2012.
- ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and

mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v. 79, p. 117–161, 1997.

ZHOU, L. et al. Toxic effect of perfluorooctanoic acid (PFOA) on germination and seedling growth of wheat (*Triticum aestivum* L.). **Chemosphere**, v. 159, p. 420–425, 2016.