



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

**Miron de Paiva Menezes**

**CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL NO APROVEITAMENTO DE VINHAÇA E  
TORTA DE FILTRO COMO CONDICIONADOR DE SOLOS**

**Goiânia, 2014.**

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

Miron de Paiva Menezes

**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA NO APROVEITAMENTO DE VINHAÇA E TORTA DE FILTRO COMO CONDICIONADOR DE SOLOS**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPG-TPS- IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos.

Orientador: Prof. Dr. Joachim Werner Zang  
Coorientadora: Prof. Dr<sup>a</sup>. Warde Antonieta da Fonseca Zang

**Goiânia, 2014.**

M5246c Menezes, Miron de Paiva.

Carbonização hidrotermal no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos / Miron de Paiva Menezes. – Goiânia : Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2014.

72f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Joachim Werner Zang.

Co-orientadora: Prof. Dra. Warde Antonieta da Fonseca Zang.

Dissertação (mestrado) – Mestrado Profissional em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás.

Inclui anexos e apêndices.

1. Condicionador de solos - hidrocarvão. 2. Carbonização hidrotermal – biomassa. I. Zang, Joachim Werner (orientador). II. Zang, Warde Antonieta da Fonseca (co-orientadora). III. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. IV. Título.

**CDD 668.64**

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Lana Cristina Dias Oliveira CRB1/ 2.631  
Biblioteca Professor Jorge Félix de Souza,  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Câmpus Goiânia.

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL**  
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE GOIÁS**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS GRADUACAO**  
**IFG CAMPUS GOIÂNIA**  
**MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS SUSTENTÁVEIS**

Miron de Paiva Menezes

**CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL NO APROVEITAMENTO DE VINHAÇA E  
TORTA DE FILTRO COMO CONDICIONADOR DE SOLOS**

Programa de Pós-Graduação stricto sensu em Tecnologia de Processos Sustentáveis do IFG (PPG-TPS- IFG) - Dissertação de Mestrado Profissional. Área de Concentração: Tecnologia de Sistemas de Produção Limpa. Linha de Pesquisa: Tecnologia de Redução e Gerenciamento de Resíduos.

---

Dr. Joachim Werner Zang, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG - Presidente da banca e orientador

---

Dra. Warde Antonieta da Fonseca Zang, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG – Coorientadora

---

Dr. Wilson Mozena Leandro, Escola de Agronomia/Universidade Federal de Goiás – UFG – Examinador externo

Aprovado em: 08/agosto/2014.

## DEDICATÓRIA

*À minha vó Zilda (in memoriam),  
pela maravilha de ter vivido uma vida que valeu a pena.*

*À minha mãe, companheira de sonhos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho é fruto da coletividade de pessoas que estiveram prontas para me ajudar. A generosidade de meus amigos e o companheirismo da família foram importantíssimos na consecução deste sonho. As palavras não conseguirão descrever o sentimento real de agradecimento a todos.

Sempre agradeço a Deus pela oportunidade da vida. Peço-lhe equilíbrio para manter seguindo nesta caminhada.

Minha família, que acompanham meus sonhos, são fiéis expectadores nas dificuldades e realizações. Seguram o “pilar” que sustentam o revés com o sentimento mais nobre, o amor.

A orientação luxuosa de Joachim Werner Zang e Warde Antonieta da Fonseca Zang. Com leveza discutimos e compartilhamos o conhecimento. Warde, obrigado por ter insistido sempre na minha melhor realização.

Ao Lanagro-GO, em especial a Adriane Reis Cruvinel, que entende de forma inteligente que o conhecimento adquirido é também compartilhado. Grato pela paciência quando tive que me ausentar.

Agradeço igualmente a duas companheiras de estrada deste trabalho, Carolina Brom Aki de Oliveira e Rosana Aparecida de Freitas, o trio inseparável nas conversas, estudos e pesquisa. Meninas vocês nem imaginam o quanto foram peças fundamentais para que eu chegasse até aqui.

Um agradecimento especial a Luiz Sávio Medeiros de Teixeira. O que move é a simplicidade em ajudar. Por inúmeras vezes abriu mão de seu valioso tempo para “doar” parte de seu vasto conhecimento. Grato pelo seu apoio, pelas nossas discussões e preocupações compartilhadas. Tenha certeza de que esse trabalho não chegaria ao final se não fosse sua orientação informal e fundamental.

Ao laboratório IAC, em especial a Dra. Mônica Ferreira Abreu, pela ajuda no momento mais oportuno para alcance dos objetivos da pesquisa.

A Leila Ninon, pela elegância e presteza que sempre nos recebeu quando precisamos de sua ajuda.

Ao professor Wilson Mozena Leandro, pelas valiosas contribuições na qualificação e também ter aceitado participar da avaliação deste trabalho.

Aos alunos Stefan Sack, que iniciou a pesquisa, e Carlos Eduardo Cunha que me ajudou na fase final do projeto.

A FAPEG pelo financiamento da pesquisa.

A nossa equipe “Níkn Voleibol” que me proporcionou equilibrar mente e corpo pela prática deste esporte do qual sou apaixonado.

A todos os pesquisadores que contribuem com sua inteligência para o desenvolvimento de Processos Sustentáveis, nosso planeta também compartilha deste agradecimento.

Obrigado com muita intensidade!

## EPÍGRAFE

*"O conhecimento é uma ilha cercada por um oceano de mistério."*

(Ludwig Wittgentein)

*"Mudam-se os tempos, mudam-se as vontades,  
Muda-se o ser, muda-se a confiança;  
Todo o mundo é composto de mudança,  
Tomando sempre novas qualidades."*

(Camões)

Título: Carbonização hidrotermal no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos

Autor: Miron de Paiva Menezes

Orientador: Joachim Werner Zang

Coorientadora: Warde Antonieta da Fonseca Zang

## RESUMO

A forma atual de gerenciamento dos subprodutos da indústria do etanol é baseada na disposição desses resíduos no solo e na grande maioria das usinas do Brasil essa prática não é acompanhada por uma avaliação ambiental. A biomassa da indústria da cana de açúcar assim como a maioria dos resíduos obtidos nas atividades agrícolas e industriais possui matérias primas capaz de produzir energia e/ou materiais ricos em carbono com diversas aplicações no solo. Nos últimos anos a carbonização hidrotermal (CHT) de biomassa tem sido investigada como fonte de produtos sólidos rico em carbono e a sua aplicação na agricultura. A carbonização hidrotermal é um processo de conversão térmica de matérias-primas úmidas em material sólido denso rico em carbono, muitas vezes mencionado como hidrocarvão. Este estudo incidiu sobre a modificação físico-química de biomassa da indústria do etanol, vinhaça e torta de filtro, através da CHT em aplicações de diferentes temperaturas (160°C, 180°C e 200°C) e tempo (2h, 4h e 6h). O objetivo desta pesquisa foi avaliar o uso da tecnologia de carbonização hidrotermal (CHT) no aproveitamento dos resíduos da produção de etanol a fim de obter material rico em carbono que possua características físico-químicas de acordo com o estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento no que o órgão define como condicionador de solo. Os resultados apresentaram CTC (229,5 a 346,5 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>), Carbono orgânico (34,4 a 46,0 dag kg<sup>-1</sup>), Nitrogênio total (1,01 a 1,68 dag kg<sup>-1</sup>), CTC/C (5,18 a 10,07 mmol<sub>c</sub> dag<sup>-1</sup>), C/N (24,75 a 41,86), CRA (234,7 a 334,8% m/m) e pH (4,1 a 4,6) com valores variados e comparados com a biomassa bruta, torta de filtro. A CHT apresentou-se como uma tecnologia viável no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos. Com exceção da relação C/N e pH todos os valores, incluindo a torta de filtro in natura, apresentaram valores melhores que a especificação mínima exigida pelo MAPA. De maneira geral o melhor hidrocarvão obtido após a utilização da técnica de carbonização hidrotermal está no tempo de 2h e temperaturas de 160°C e 200°C. Estes resultados abrem caminho para estudos examinando o uso e estabilidade de hidrocarvão no campo, e demonstrar, em princípio, como a gestão de resíduos orgânicos em canaviais poderia ser modificado para melhorar a qualidade do solo.

Palavras-chave: carbonização hidrotermal, hidrocarvão, vinhaça, torta de filtro, condicionador de solos.

Title: Hydrothermal Carbonization in the Use of Vinasse and Filter Cake as a Soil Conditioner.

Author: Miron de Paiva Menezes

Adviser: Joachim Werner Zang

Co-adviser: Warde Antonieta da Fonseca Zang

## ABSTRACT

The current form of management of by-products of the ethanol industry is based on the disposal of these wastes in the soil and in most mills in Brazil this practice is not accompanied by an environmental assessment. The biomass of the sugarcane industry as well as most of the residues in agricultural and industrial activities has raw materials capable of producing energy and/or carbon-rich materials with diverse applications in the soil. Hydrothermal carbonization is a process of thermal conversion of raw materials into wet rich carbon solid material, often referred to as hydrochar. This study focused on the physicochemical modification of biomass to ethanol, vinasse and filter cake industry by hydrothermal carbonization technology (HTC) at different temperatures (160 °C, 180 °C and 200 °C) and time (2h, 4h and 6h). The objective of this research was to evaluate the use of HTC in waste recovery in order to obtain material rich in carbon that has physicochemical characteristics in accordance with the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (BMALS) which the agency defines as soil conditioner. The results showed CEC (229.5 to 346.5 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>), organic carbon (34.4 to 46.0 dag kg<sup>-1</sup>), total nitrogen (1.01 to 1.68 dag kg<sup>-1</sup>), CEC/C (5.18 to 10.07 mmol<sub>c</sub> dag<sup>-1</sup>) C/N (24.75 to 41.86), WHC (234.7 to 334.8% m/m) and pH (4.1 to 4.6) with varying values and compared to the raw biomass, filter cake. The HTC was presented as a viable technology in the use of vinasse and filter cake as a soil conditioner. With the exception of the C/N and pH all values, including the raw filter cake, showed better results than the specification required by BMALS. In general the best hydrochar was obtained after 2 hours and with temperatures between 160°C and 200°C. These results show ways for following studies examining news applications in the field, and demonstrate, in principle, that the management of organic waste in sugarcane could enhance soil quality.

Keywords: hydrothermal carbonization, hydrochar, vinasse, filter cake, soil conditioner.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comparação entre perfis de solos, Terra Preta de Índios (no meio), solo fértil (direita) e latossolo pobre em nutriente (esquerda).....	21
Figura 2: Processo de carbonização hidrotermal. Mistura de biomassa da indústria de etanol (vinhaça e torta de filtro) em meio ácido disposto em reator de CHT.....	24
Figura 3: Produtos gerados através da aplicação da tecnologia de carbonização hidrotermal em biomassas. ....	26
Figura 4: Hidrocarvão obtido por CHT de biomassa (vinhaça e torta de filtro) da indústria do etanol no IFG. Na esquerda o hidrocarvão no processo de secagem e a direita após seco em estufa a 60°C. ....	27
Figura 5: Saída de vinhaça da bica de destilação em uma usina de etanol situado no estado de Goiás. ....	28
Figura 6: Torta de filtro na saída de filtros rotativos de uma usina de etanol situado no estado de Goiás. ....	29
Figura 7: Objetivos da produção e aplicação do biocarvão obtido a partir da transformação de biomassas. ....	30
Figura 8: Processos de geração de biocarvão de diferentes tecnologias aplicadas. ....	31
Figura 9: Mistura de vinhaça e torta de filtro para reação hidrotermal. ....	44
Figura 10: Reator de carbonização hidrotermal situado no campus do IFG em Goiânia.....	44
Figura 11: Fase líquida (A) e hidrocarvão (B) após carbonização hidrotermal da mistura vinhaça e torta de filtro. ....	45
Figura 12: Hidrocarvão seco em estufa a 60°C. ....	45
Figura 13: Estrutura dos hidrocarvões produzidos sob condições diferentes de tempo e temperaturas. ....	46
Figura 14: Comparação da CTC dos hidrocarvões em relação a CTC da torta de filtro. ....	50
Figura 15: Comportamento da CTC para diferentes hidrocarvões.....	50
Figura 16: Comportamento do carbono orgânico total para diferentes hidrocarvões comparado com resultados de CTC.....	52
Figura 17: Comportamento da CTC/C para difentes hidrocarvões. ....	51
Figura 18: Comportamento do nitrogênio total para diferentes hidrocarvões.....	52

Figura 19: Comportamento da razão C/N para diferentes hidrocarbões. ....53

Figura 20: Resultados de CRA em função do tempo de reação. .... 54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das quantidades de biomassas utilizadas nos experimento dentro do reator.....	43
Tabela 2 - Caracterização físico-química dos hidrocarvões obtidos pela carbonização hidrotermal da mistura de vinhaça e torta de filtro em comparação com o resultado analítico da biomassa sólida, torta de filtro, e garantais mínimas segundo Instruções Normativas do MAPA.....	48
Tabela 3 – Coeficiente de correlação simples entre os diversos parâmetros analisados para os diferentes hidrocarvões.....	54
Tabela 4 - Representação dos melhores resultados para o hidrocarvão em relação ao tempo de reação e temperatura empregada durante a CHT da biomassa de vinhaça e torta de filtro, de acordo com as garantias e exigências do MAPA. ....	555

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CHT	Carbonização Hidrotermal
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
CRA	Capacidade de Retenção de Água
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
FAPEG	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás
IAC	Instituto Agrônomo de Campinas/São Paulo
IFG	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás
IN	Instrução Normativa
IPEA	Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada
LANAGRO	Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
SDA	Secretaria de Defesa Agropecuária
TPI	Terra Preta de Índios
ÚNICA	União da Indústria de Cana-de-Açúcar

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta H_R$  – Variação de entalpia  
bar – Unidade de pressão  
°C – Grau Celsius  
C – Carbono  
CaCl<sub>2</sub> – Cloreto de cálcio  
CH<sub>4</sub> – Metano  
C/N – Relação mássica de carbono e nitrogênio  
CRA – Capacidade de retenção de água  
CTC – Capacidade de troca catiônica  
CTC/C – Relação entre a capacidade de troca catiônica e carbono  
CO – Monóxido de carbono  
CO<sub>2</sub> – Dióxido de carbono  
COT – Carbono orgânico total  
h - Horas  
H – Hidrogênio  
H<sub>2</sub>O – Molécula de água  
H/C – Relação hidrogênio e carbono  
O/C – Relação oxigênio e carbono  
kg – Unidade básica de massa  
kJ – Quantidade de energia  
kJ/mol – Relação de quantidade de energia por mol encontrado  
kPa – Unidade de pressão  
mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> – Unidade de medida de formas adsorvidas em solos  
mol.L<sup>-1</sup> - Unidade de quantidade de matéria por volume de solução  
Mol – Grandeza de quantidade de substância  
MPa – Unidade de pressão  
m/m – Relação massa por massa  
L – Unidade de medida de volume  
N – Nitrogênio  
O – Oxigênio  
Pa – Unidade padrão de pressão (SI)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	21
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
<b>2</b>	<b>CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
2.1	TERRA PRETA DE ÍNDIOS .....	22
2.2	CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL.....	23
2.2.1	MECANISMO DE REAÇÃO .....	25
2.2.2	INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE PROCESSOS .....	26
2.2.3	PRODUTOS GERADOS.....	28
2.3	INDÚSTRIA DO ETANOL - PRODUÇÃO DE RESÍDUOS UTILIZADOS COMO BIOMASSA.....	29
2.3.1	A VINHAÇA.....	30
2.3.2	TORTA DE FILTRO.....	31
2.4	HIDROCARVÃO - MATERIAL RICO EM CARBONO .....	32
2.4.1	BIOCARVÃO NO SOLO E AS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICA .....	35
2.4.2	BIOCARVÃO NO SOLO E INTERAÇÃO BIOLÓGICA .....	36
2.4.3	HIDROCARVÃO E A DINÂMICA DO NITROGÊNIO SOLÚVEL EM SOLOS.....	36
2.5	REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA .....	37
<b>3</b>	<b>CAPÍTULO II - ARTIGO ORIGINAL: CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL NO APROVEITAMENTO DE VINHAÇA E TORTA DE FILTRO COMO CONDICIONADOR DE SOLO.....</b>	<b>42</b>
	INTRODUÇÃO .....	43
	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
	MATÉRIAS - PRIMAS .....	46
	EXPERIMENTOS NO REATOR CHT .....	46
	CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCARVÃO .....	50
	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
	CONCLUSÃO.....	58
	AGRADECIMENTO .....	59
	REFERÊNCIAS.....	59
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>62</b>
4.1	REFERÊNCIA DAS CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	64
	APÊNDICE A - HYDROTHERMAL BIOCHAR AS SOIL CONDITIONER IN ECOLOGICAL AGRICULTURE: WASTE RECOVERY FROM THE ETHANOL INDUSTRY.....	66

<b>ANEXO A - INSTRUÇÃO NORMATIVA DA SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUARIA Nº 35/2006 .....</b>	<b>68</b>
<b>RESUMO DO CURRÍCULO LATTES .....</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A produção de resíduos industriais, domésticos e agrícolas tem sido uma preocupação crescente em todos os setores da sociedade, tanto pela quantidade gerada quanto à sua destinação final. A forma atual de gerenciamento dos subprodutos da indústria do etanol é baseada na disposição desses resíduos no solo e na grande maioria das usinas do Brasil essa prática não é acompanhada por uma avaliação ambiental.

Os principais resíduos gerados pela produção do etanol, muitas vezes constituídos de compostos perigosos, como a vinhaça, torta de filtro e cinzas da caldeira necessitam de tratamento e disposição correta como forma de evitar impactos ao meio ambiente. Segundo levantamento do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea), em 2012, foram gerados aproximadamente 142 milhões de toneladas de torta de filtro e 357 milhões de metros cúbicos de vinhaça. Estes resíduos conseguem devolver ao solo quantidades significativas de potássio, fósforo, nitrogênio, enxofre, cálcio e magnésio, diminuindo gastos com a compra de fertilizantes minerais, o que aumenta a lucratividade da produção do etanol (BARBALHO e CAMPOS, 2010). Porém, sabe-se que principalmente a vinhaça aplicada sem tratamento no solo pode causar desequilíbrio de nutrientes, além de induzir a uma saturação de potássio no solo, ocasionando problemas de lixiviação de macro e micronutrientes para águas subterrâneas (NETO, 2008).

Nos últimos anos novas tecnologias têm sido desenvolvidas para transformar biomassa em produto final mais estável. A biomassa da indústria da cana de açúcar assim como a maioria dos resíduos obtidos nas atividades agrícolas e industriais possui matérias primas capaz de produzir energia e/ou materiais ricos em carbono com diversas aplicações no solo.

A tecnologia de carbonização hidrotermal (CHT) é um processo termoquímico de conversão de biomassa produzindo substâncias solúveis em água e um produto sólido rico em carbono. O produto sólido rico em carbono é comumente chamado de biocarvão e sua aplicação tem sido proposta como melhoria da fertilidade de solos (GLASER et al., 2002; MARRIS, 2006; LEHMANN, 2009).

Os efeitos observados sobre a fertilidade do solo têm sido explicado principalmente pela melhoria física e química das propriedades como aumento do pH em solos ácidos, capacidade de troca catiônica, retenção de nutrientes, retenção de água e sorção de contaminantes (LIANG et al., 2006; VERHEIJEN et al., 2010; VAN ZWIETEN et al., 2010). Os im-

pactos sobre atividade microbiana do solo não são bem investigados (LEHMANN et al., 2011).

A aplicação de biocarvão na agricultura, a fim de melhorar a qualidade do solo foi discutida pela primeira vez após a descoberta do fenômeno da Terra Preta de Índios (TPI). Esses solos são caracterizados pelo alto teor de nutrientes e grandes quantidades de carvão (GLASER E BIRK, 2012). A partir da constatação de que é possível sintetizar substâncias húmicas de alta estabilidade e de alta reatividade a partir de carvão e seus subprodutos, surge a ideia de aproveitar as enormes quantidades de biomassa que são produzidos no Brasil, principalmente pela indústria do etanol (BENITTES et al, 2009). A utilização direta do carvão como condicionador de solo representa um potencial gigantesco a ser explorado. Nesse sentido a utilização da técnica de carbonização hidrotermal como fonte de material rico em carbono apresenta-se como uma alternativa viável.

O presente estudo teve como objetivo aplicar a tecnologia de CHT no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos.

Quanto à estrutura da dissertação optou-se pelo modelo em capítulos composto por artigo científico. A introdução apresentou de forma geral a produção de resíduos da indústria do etanol, problemática e utilização de nova tecnologia para conversão e obtenção de novo material sólido. Também consta o objetivo geral e específicos da pesquisa. O capítulo I apresenta a revisão bibliográfica sobre o tema de forma específica. O capítulo II é destinado à apresentação dos resultados da pesquisa por meio de artigo original, sendo formatado de acordo com as normas da dissertação. A formatação exigida pela revista será realizada quando do envio do mesmo. Os demais capítulos completam o formato exigido para elaboração do trabalho. Em anexo encontra-se um resumo submetido ao 9º Simpósio Internacional de Meio Ambiente e Agricultura - AgroEnviron 2014.

## **OBJETIVO GERAL**

Aplicar a tecnologia de carbonização hidrotermal no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos.

### **1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Otimizar os parâmetros de temperatura e tempo (reações hidrotermais) do reator para as biomassas vinhaça e torta e filtro;
- b) Caracterizar a matéria-prima (torta de filtro) e o material sólido (hidrocarvão) de acordo com os parâmetros: carbono orgânico total (C), capacidade de troca catiônica (CTC), capacidade de retenção de água (CRA), relação carbono e nitrogênio (C/N), relação troca catiônica e carbono (CTC/C), potencial de hidrogênio (pH) e nitrogênio total (N) de acordo com metodologia analítica do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA);
- c) Propor o uso do hidrocarvão como condicionador de solo por meio de análise dos resultados obtidos e parâmetros definidos na IN 35/2006 do MAPA.

## 2 CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 TERRA PRETA DE ÍNDIOS

Na Amazônia a variedade de solos apresentados, em sua grande maioria, exibe elevada acidez, baixa capacidade de troca catiônica e baixa fertilidade natural. Apesar dessas características, há a ocorrência de áreas contendo solos com elevada fertilidade e com grande potencial produtivo, mantidos mesmo após várias décadas de uso. Estes intrigantes perfis de solos observados no ambiente amazônico são conhecidos como Terra Preta de Índios (TPI) (GLASER E BIRK, 2012; NEVES JUNIOR, 2008).

São manchas de solo que ocorrem por toda Amazônia, geralmente encontradas próximas aos cursos de água, em locais bem drenados e em áreas com posição topográfica que permite boa visualização espacial (KERN et al., 2003). Estes solos apresentam coloração escura decorrente principalmente da presença da combustão incompleta de material orgânico. A origem da TPI ainda é motivo de controvérsia entre os pesquisadores, mas a grande maioria relaciona o seu aparecimento à atividade humana, provavelmente por populações pré-colombianas. Acredita-se que os índios manejavam o solo de uma forma diferente do processo tradicional praticado nos trópicos, através de um processo de queima controlada no qual obtinha o carvão vegetal como produto final ao invés da cinza (LIMA et al, 2002; NEVES JUNIOR, 2008).

A Figura 1 mostra a comparação dos solos.



(a)

(b)

(c)

Figura 1: Comparação entre perfis de solos: (a) solo fértil (direita), (b) Terra Preta de Índios (no meio) e (c) latossolo pobre em nutriente (esquerda). FONTE: VERHEIJEN et al., 2010.

Muitos pesquisadores têm se dedicado ao estudo desse fenômeno em todo o mundo e a maioria dos trabalhos trata da investigação das características e de como estas provavelmente foram formadas. A elucidação da gênese dos horizontes antrópicos nas TPI contém informações valiosas que podem gerar novas tecnologias e novas soluções para a agricultura tropical. Aspectos relacionados à fertilidade desses solos vão aos poucos se tornando mais claros, e a replicação de algumas condições observadas nesses ambientes começam a apontar um caminho viável. Vários autores têm caracterizado a matéria orgânica encontrada nas Terras Pretas de Índio e demonstrado que grande parte da porção umidificada tem origem na transformação de resíduos em carvão (GLASER et al., 2002; BENITTES et al., 2009).

## 2.2 CARBONIZAÇÃO HIDROTHERMAL

Nos últimos quinze anos a tecnologia hidrotermal tem ganhado interesse de cientistas e tecnólogos de diferentes áreas (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001; FREITAS, 2000; FUNKE e ZIEGLER, 2010; LILLIESTRALE, 2007; SEVILLA e FUERTES, 2009; TITIRICI et al., 2010; YU et al., 2004).

O termo hidrotermal é puramente de origem geológica. Foi usado pela primeira vez pelo geólogo britânico Roderick Murchison para descrever a ação da água em temperatura elevada e pressão pelas mudanças da crosta terrestre na formação de rochas e minerais (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001). A compreensão da formação mineral na natureza sob elevadas condições de pressão e temperatura, na presença de água levou ao desenvolvimento da tecnologia hidrotermal. Deste modo a técnica hidrotermal tornou-se um meio de simular em laboratório as condições naturais existentes para obtenção de novos materiais.

A carbonização é definida como o processo através do qual um material orgânico tem sua estrutura modificada, mediante tratamento térmico em atmosfera inerte, dando origem a um resíduo sólido com aumento no seu teor de carbono (FITZER, 1998).

O processo de CHT envolve transformações físicas e químicas no material, havendo uma progressiva organização da estrutura em unidades localmente semelhantes ao grafite. Os mecanismos são térmicos, mas outros meios físicos podem ser utilizados na carbonização, como a aplicação de pressões elevadas (FREITAS, 2000).

A pirólise é atualmente o processo mais comumente utilizado para produção de resíduo sólido rico em carbono. Durante a carbonização o material orgânico é degradado termicamente por tratamento em temperaturas elevadas (400°C – 1000°C) na ausência parcial ou

total de oxigênio para que a gaseificação não ocorra extensivamente. Existem dois tipos de pirólise a convencional ou lenta e a pirólise rápida (BRIDGWATER, 2006).

Em 1913, Bergius e Specht descreveram a transformação hidrotermal de celulose em carvão. Já naqueles dias as composições elementares, o caráter espontâneo e exotérmico da reação foi reconhecido. Foi também Bergius que primeiro variou os parâmetros de temperatura, pH e fez uso de catalisadores de forma mais sistemática e encontrou uma certa flexibilidade na decomposição dependendo do catalisador.

Investigações mais sistemáticas foram realizadas por Berl e Schmidt (1932), que variaram a fonte de biomassa e trataram as diferentes amostras na presença de água e temperaturas entre 150°C e 350°C.

Mais tarde, Schuhmacher, Huntjens e van Krevelen também analisaram a influência do pH sobre o resultado da reação e encontraram grandes diferenças no esquema de decomposição, com base principalmente na composição média (LILLIESTRALE, 2007).

A tecnologia de carbonização hidrotermal (CHT) é um processo termoquímico de conversão de biomassa produzindo substâncias solúveis em água e um produto sólido rico em carbono. É uma técnica semelhante à formação natural de carvão ou turfa. No entanto, enquanto o processo natural ocorre em algumas centenas de milhões de anos, a escala de tempo do processo CHT é de dias ou horas (YU et al., 2004). Portanto a carbonização hidrotermal é um método exotérmico que reduz tanto o teor de oxigênio quanto de hidrogênio. Isto é conseguido através da aplicação de temperaturas de 180°C a 200 °C numa suspensão de biomassa e água com vapor saturado sob pressão durante várias horas (TITIRICI et al., 2010; SEVILLA e FUERTES, 2009; FUNKE e ZIEGLER, 2010). A Figura 2 seguinte mostra o esquema da aplicação da CHT para resíduos de biomassa da indústria do etanol.

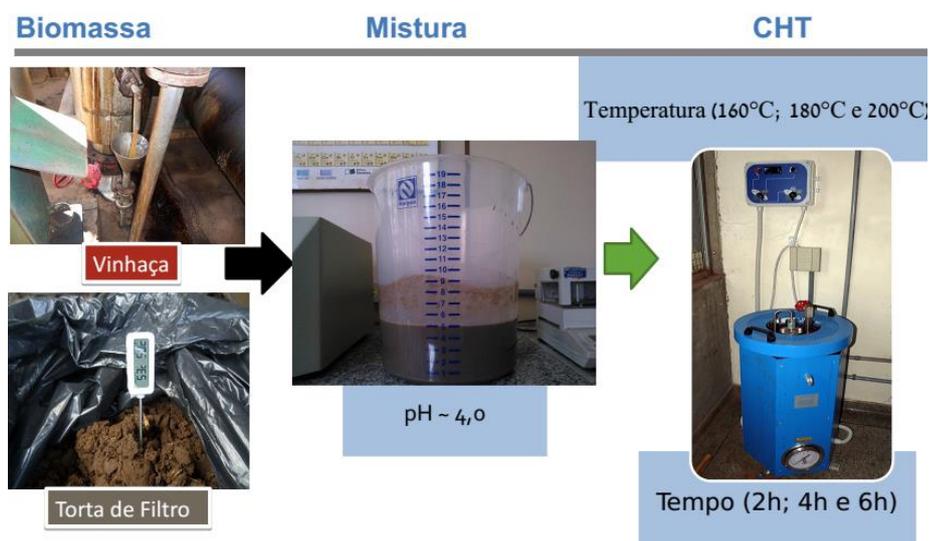


Figura 2 - Processo de carbonização hidrotermal. Mistura de biomassa da indústria de etanol (vinhaça e torta de filtro) em meio ácido disposto em reator de CHT.

### 2.2.1 Mecanismos de reação

O complexo de reações que ocorrem durante a carbonização hidrotermal não é bem conhecido, mas diversas pesquisas verificaram a ocorrência de reações como a hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização por condensação e aromatização da biomassa durante o processo (LIBRA et al., 2011).

Bergius (1913) descreveu a reação de carbonização hidrotermal da celulose:



A temperatura inicial aplicada no processo de carbonização hidrotermal deve ser acima de 100°C. A operação deve ser limitada às condições subcríticas da água, devido às reações físico-químicas. Em temperaturas elevadas as propriedades solvente da água são significativamente reforçadas mesmo para compostos apolares e facilita a hidrólise de compostos orgânicos. Durante as reações de hidrólise, a presença da água promove a quebra de ligações químicas das moléculas presente na biomassa (FUNKE, 2012).

Durante as reações de desidratação, a relação hidrogênio e carbono (H/C) e de oxigênio e carbono (O/C) da biomassa carbonizada é reduzida significativamente. Nas reações de descarboxilação os grupos carbonilas e carboxilas são reduzidos a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO) respectivamente. Este processo é verificado aproximadamente a temperaturas de 150°C. A eliminação de grupos hidroxila e carboxila leva a formação de moléculas que são facilmente polimerizados por condensação. Devido aos subprodutos formados o valor de pH cai automaticamente durante as reações de carbonização hidrotermal.

Os efeitos das diferentes interações entre os componentes da biomassa exercem grande influência nos mecanismos das reações (FUNKE e ZIEGLER, 2010).

### **2.2.2 Influência dos parâmetros de processos**

A temperatura tem se demonstrado como um dos parâmetros com grande influência nas características do produto sólido. Altas temperaturas influenciam de forma decisiva nas reações de hidrólise nos compostos da biomassa. Foram observadas as primeiras reações de hidrólise a uma temperatura aproximada de 180°C.

No processo hidrotermal, durante as reações, o material sólido misturado com água é mantido no estado líquido, o que permite o aumento da pressão através da pressão de vapor em reatores apropriados. Tal como o processo de pirólise, a temperatura de reação (e pressão) determina a obtenção do produto. Com temperaturas de processo de até 220°C e pressões correspondentes a cerca de 2 MPa (20 bar), muito pouco gás (1-5%) é gerado, e a maioria dos compostos orgânicos permanecem transformados em sólidos. Em temperaturas mais elevadas, até aproximadamente 400°C, e com a utilização de catalisadores, há a formação de uma quantidade maior de hidrocarbonetos líquidos e gás (HIGMAN, 2003).

Se a temperatura e a pressão são aumentadas ainda mais, estado supercrítico para a água é alcançado e produtos primários gasosos são formados. Dependendo das condições do processo, mais metano ou mais hidrogênio são gerados diminuindo a produção de biocarvão (LIBRA et al., 2011).

O tempo exato de residência no processo é um parâmetro que depende da característica do material sólido a ser obtido. Experimentos testados variaram de 1h a 72h e mostraram que longos tempos de residência reduzem as quantidades de perdas orgânicos para fase líquida aumentando significativamente o rendimento do material carbonáceo. Isto pode ser explicado por meio de polimerização contínua de fragmentos dissolvidos na fase líquida, levando à precipitação de sólidos insolúveis (FUNKE E ZIEGLER, 2010).

Condições ácidas tendem aumentar o teor de carbono no hidrocarvão. Condições neutras assemelham as reações de obtenção natural de carvão. No entanto, meios ácidos de reação têm efeito inibidor nos processos hidrotermais (KRAUSE, 2010; ROBBIANI, 2013). Em condições alcalinas há a formação de estruturas aromáticas que apresentam elevada estabilidade em condições hidrotermais podendo dificultar a formação do hidrocarvão (FUNKE E ZIEGLER, 2010).

### 2.2.3 Produtos gerados

Os produtos gerados após a carbonização hidrotermal da biomassa são o sólido denominado hidrocarvão, o substrato líquido e fases gasosas. Após o processo, de 14% a 19% do carbono orgânico presente originalmente na biomassa é transferido para a fase líquida e de 3% a 6% do carbono é gaseificado. A parte sólida concentra de 72% a 83% do carbono presente na biomassa (ROBBIANI, 2013).

A Figura 3 seguinte apresenta o esquema do reator CHT e os produtos.

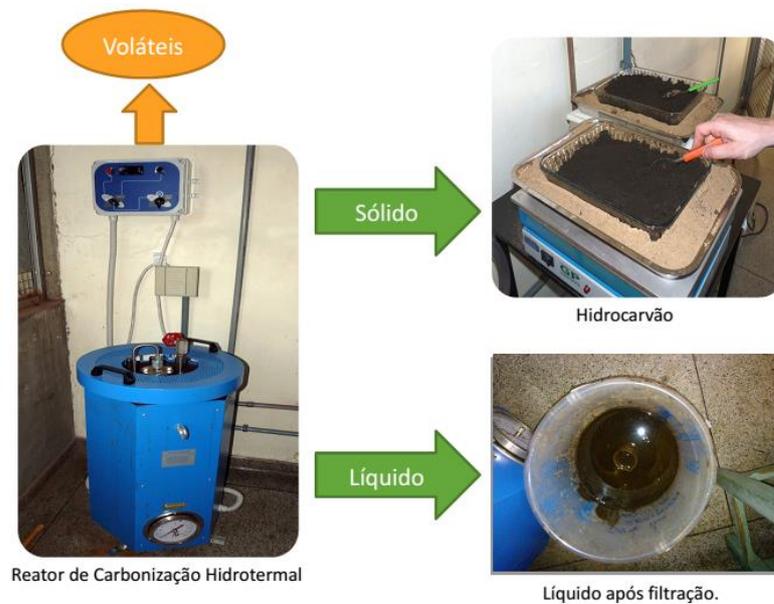


Figura 3 - Produtos gerados da tecnologia de carbonização hidrotermal.

A parte sólida, chamada de hidrocarvão, é separada do líquido principalmente por filtração. A fase líquida geralmente contém uma elevada carga de compostos orgânicos, inorgânicos e compostos minerais da biomassa. Esta fase, na maioria dos casos, tem pH baixo influenciado pelos ácidos formados durante a reação (GLASNER et al., 2011). A fase gasosa é formada principalmente por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de 70% - 90% derivado das reações de descarboxilação. Outros gases são formados em menores quantidades como o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) (RANKE et al., 2009).

Ver figura 4 seguinte, hidrocarvão obtido por CHT.

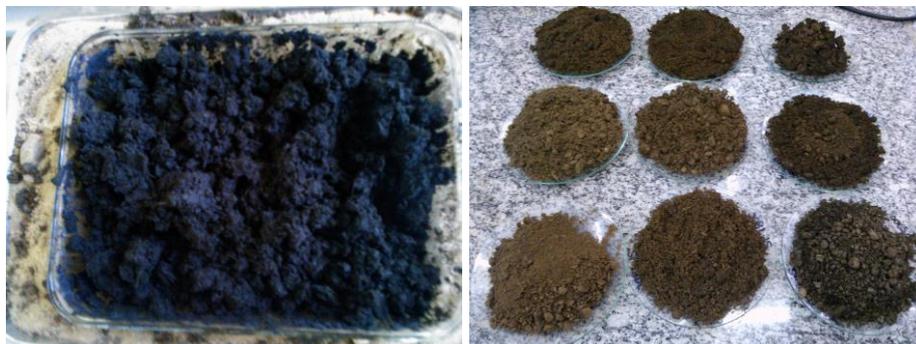


Figura 4: Hidrocarvão obtido por CHT de biomassa (vinhaça e torta de filtro) da indústria do etanol no IFG. Na esquerda o hidrocarvão no processo de secagem e a direita após seco em estufa a 60°C.

### 2.3 PRODUÇÃO DE RESÍDUOS UTILIZADOS COMO BIOMASSA NA INDÚSTRIA DO ETANOL

A produção de etanol combustível no Brasil tem aumentado nos últimos anos em substituição aos combustíveis fósseis na procura de fontes de energia que diminuam os gases do efeito estufa. Entretanto a produção agrícola da cana-de-açúcar e industrial do etanol produz resíduos ou mesmo, denominados pelos produtores como subprodutos, que dispostos de forma incorreta podem provocar desequilíbrios ecológicos.

Maior produtor e exportador de cana-de-açúcar do mundo o Brasil transformou a cultura canavieira em um dos grandes pilares econômicos quando incentivou o uso do álcool combustível. No entanto, o desafio ambiental enfrentado pelo país no segmento é proporcional ao desempenho econômico. A obtenção do etanol combustível a partir da cana-de-açúcar gera como resíduos o bagaço, a vinhaça, a torta de filtro e a cinzas da queima do bagaço. Segundo dados do relatório da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) a produção de cana-de-açúcar no Brasil foi de aproximadamente 652 mil de toneladas na safra 2013/2014, com isso, na mesma safra a produção de açúcar é estimada em 312 mil de toneladas e 27 bilhões de litros de etanol (CONAB, 2013).

#### 2.3.1 A vinhaça

A vinhaça, um subproduto originário do processo de fabricação do etanol a partir da destilação do caldo fermentado, é um líquido de coloração marrom escura, de natureza ácida que atinge temperatura em torno de 107°C ao sair da bica de destilação (figura 05). Apresenta altos índices de matéria orgânica e em média é produzida na razão de 13 a 15 litros

de vinhaça por litro de álcool destilado. A grande geração representa um problema no acondicionamento e nos processos de tratamento deste efluente (LELIS NETO, 2008; NICO-CHELLI, 2011).



Figura 05: Saída de vinhaça da bica de destilação em uma usina de etanol situado no estado de Goiás.

Até início dos anos setenta a vinhaça era lançada nos corpos d'água causando grandes problemas à vida aquática e poluição. As indústrias buscaram novas alternativas de disposição e passou a ser lançada no solo através da fertirrigação pelo potencial valor agrícola como fertilizante (NICOHELLI, 2011).

Entre os benefícios da fertirrigação com vinhaça, estão a melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e o aumento da produtividade da cana. No entanto, alguns autores, como Silva et al. (2007) alerta que altas doses podem trazer prejuízos ao meio ambiente, comprometimento da qualidade da cana para a produção de açúcar, risco de contaminação dos mananciais subterrâneos e possibilidade de salinização.

A Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo (2006) e o setor produtivo desenvolveram uma norma técnica com o objetivo de regulamentar a aplicação da vinhaça no solo. A norma apresenta uma preocupação ambiental e também contempla a utilização de forma eficiente e econômica.

Segundo a CETESB (2006) esta norma estabelece critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça gerada no processamento de cana-de-açúcar, no estado de São Paulo.

Estudos sobre a disposição da vinhaça no solo vêm sendo conduzidos, enfocando-se os efeitos no pH do solo e nas propriedades físico-químicas mas poucos avaliaram o real potencial poluidor da vinhaça sobre o solo e lençol freático (LYRA et al., 2003).

Em virtude dos elevados níveis de matéria orgânica e nutrientes, principalmente potássio, quase todas as destilarias brasileiras tem adotado sua utilização na fertirrigação de plantações de cana-de-açúcar (CUNHA et al., 1981 apud SILVA et al, 2007).

### 2.3.2 Torta de filtro

A torta de filtro é um resíduo sólido composto da mistura de bagaço moído da cana e lodo da decantação proveniente do processo de tratamento e clarificação do caldo da cana-de-açúcar. A importância da torta de filtro resulta não só do grande volume gerado (30 a 40 kg por tonelada de cana moída), mas também do percentual considerável de matéria orgânica e de elementos essenciais às plantas podendo substituir os fertilizantes minerais (NUNES JÚNIOR, 2008; ALMEIDA JÚNIOR et al., 2011).

A composição química da torta de filtro é variável em função da variedade e da maturação da cana, tipo de solo, processo de clarificação do caldo e outros. Dentre os nutrientes principais, na fração mineral integrando a composição química da torta de filtro, o fósforo é o elemento predominante. Nota-se a presença de nitrogênio orgânico e cálcio sendo o teor de potássio mais baixo devido à solubilidade dos seus sais. Graças a essas características a torta de filtro (figura 6) pode desempenhar papel fundamental na produção agrícola, na manutenção da fertilidade do solo e como condicionadora de solos (ROSSETO et al., 2008).



Figura 6: Torta de Filtro na saída de filtros rotativos de uma usina de etanol situado no estado de Goiás.

A matéria orgânica da torta de filtro é constituída essencialmente por bagaço de cana fresco, que apresenta em sua composição 11% de lignina, 34% de hemicelulose e 38% de celulose, com uma pequena fração mineral de silício. Trata-se de material com relação carbono-nitrogênio bastante elevado (FIRME, 2005).

## 2.4 HIDROCARVÃO – MATERIAL RICO EM CARBONO

A gestão ambiental da produção de carvão está sinergicamente objetivada de acordo com sua aplicação conforme descrito na figura 07. A produção e aplicação do material rico em carbono podem promover benefícios tanto financeiros quanto sociais.

Biocarvão é um material carbonáceo de granulidade fina com elevado teor de carbono orgânico e largamente resistente à decomposição (mineralização). É produzido pela pirólise de resíduos de biomassa e recebe esta designação quando é produzido especificamente para a aplicação ao solo com a função de gestão ambiental ou agrônômica (LEHMANN, 2009).

Biocarvão é também conhecido como carbono negro obtido quando a biomassa é aquecida num recipiente fechado, com pouco ou nenhum ar disponíveis produzindo um produto rico em carbono (HARRIS, 1999 apud LEHMANN E JOSEPH, 2009).

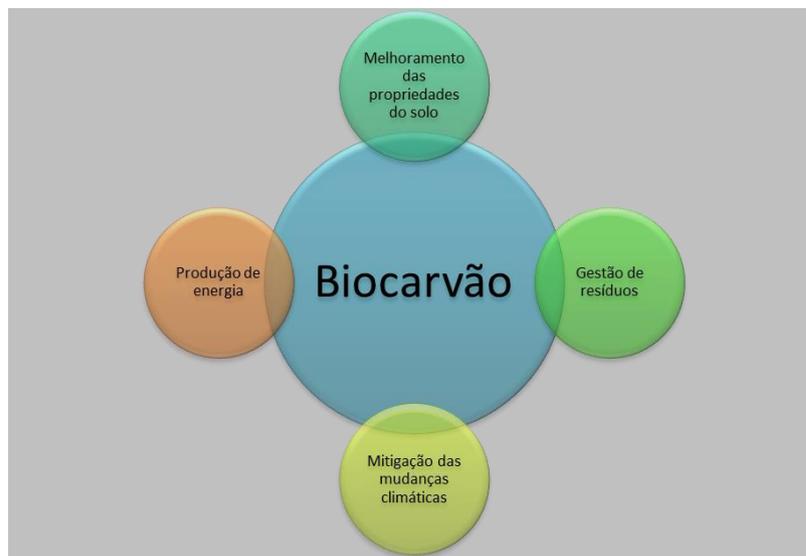


Figura 7: Objetivos da produção e aplicação do biocarvão obtido a partir da transformação de biomassas.

Os principais processos de obtenção de carvão a partir de biomassa são a pirólise, torrefação e a carbonização hidrotermal (figura 08). Estes processos podem ser classificados entre processo termoquímicos (pirólise e torrefação) e hidrotermal (CHT). O processo mais eficiente para a produção de carvão em condições secas é a pirólise lenta. A pirólise lenta usa taxas de aquecimento moderado por um longo período de tempo, e conduz de 30 a 45 % de rendimento carbono (BRUNN et al., 2012; MALGHANI et al., 2013). A torrefação pode ser definida como processo de pré-carbonização, o qual se desenvolve justamente na fase endotérmica da pirólise, entre 250°C a 300°C. O processo concentra a energia da biomassa formando o produto em curto tempo, baixas taxas de aquecimento e temperaturas moderadas (FELFLI et al., 2003). No entanto, estes processos não são adequados para carbonização da maioria dos resíduos agrícolas, devido à exigência para a secagem da matéria-prima antes e/ou durante a reação. Em contraste, a carbonização hidrotermal (CHT) faz uso de uma gama de fontes de biomassa não convencionais (TITIRICI et al., 2007), sem a necessidade de secar antes da produção de carvão. Carvão derivado da pirólise de biomassa e utilizado para aplicação no solo é comumente chamado de biocarvão (LIBRA et al., 2011). Hidrocarvão são produtos sólidos da carbonização hidrotermal de biomassa. Ambos os tipos de carvões diferem na sua estrutura química e composição (SCHIMMELPFENNIG E GLASER, 2012).

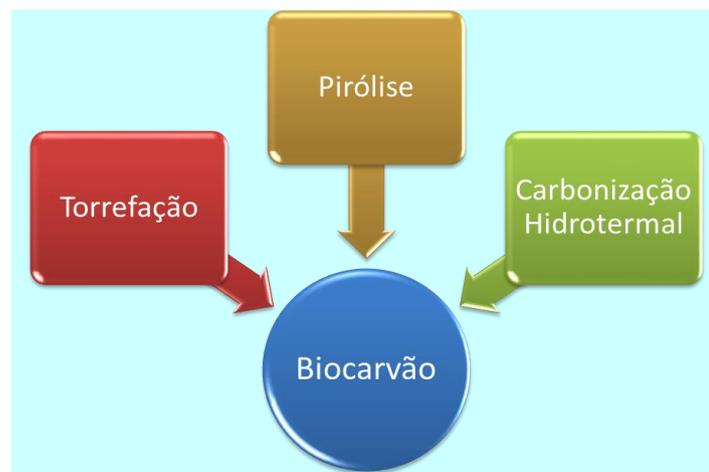


Figura 8: Processos de geração de biocarvão de diferentes tecnologias aplicadas.

Biocarvão tem sido descrito como um meio possível para melhorar a fertilidade do solo e sequestrar carbono para mitigar a mudança climática (LEHMANN et al, 2011).

Os efeitos sobre a fertilidade do solo foram explicados principalmente pelo aumento de pH em solos ácidos (VAN ZWIETEN et al., 2010) ou melhoria de nutrientes e retenção de cátions (CTC) através da adsorção (LIANG et al., 2006).

Modificações na composição biológica do solo tem sido observadas, a partir do uso do biocarvão, as quais podem também ter efeitos nos ciclos de nutrientes (STEINER et al., 2008).

RILLING e MUMMEY (2006) observaram efeitos do biocarvão na estrutura do solo.

O solo sendo afetado pelo uso do biocarvão interfere indiretamente no crescimento das plantas (WARNOCK et al., 2007).

As possíveis conexões entre as propriedades do biocarvão e a biota do solo e suas implicações para os processos do solo ainda não são sistematicamente descritas.

A natureza da biomassa, temperatura do processo e tempo de reação são os principais fatores que influenciam a composição do biocarvão/hidrocarvão. Os solos também são caracterizados pela presença de partículas carbonizadas, sugerindo que o carvão dura centenas de milhares de anos nesses locais. As alterações com uso de biocarvão é uma hipótese para aumentar a capacidade de armazenamento de carbono, embora este efeito ainda não esteja claramente quantificado e depende de outros fatores (LIANG et al., 2006).

#### **2.4.1 Biocarvão no solo e as propriedades físico-químicas**

A incorporação de biocarvão no solo pode alterar suas propriedades físicas do solo como textura, estrutura, tamanho dos poros e densidade (LEHMANN et al., 2009). A porosidade, fração do volume ocupado com solução e ar do solo, é de grande importância aos processos físicos, químicos e microbiológicos, como infiltração, condutividade, drenagem, retenção de água, difusão de nutrientes e crescimento de microrganismos.

Verheijen et al. (2010), explica que o tamanho das partículas do solo combinado com a estrutura do biocarvão influenciam na capacidade de retenção de água (CRA) pelo efeito direto da área superficial do material sólido.

O biocarvão proporciona ao solo a retenção de nutrientes pela melhoria da capacidade de troca catiônica (CTC). A quantidade de compostos aromáticos presentes na superfície do biocarvão, a oxidação do carbono e a formação de grupos carboxílicos podem ser a principal razão para a alta CTC observada (SCHMIDT E NOACK, 2000; GLASER et al.,

2003). A formação de grupos carboxílicos e grupos funcionais com cargas negativas em ampla faixa de pH pode ser resultado de dois processos: oxidação das partículas superficiais do carvão, ou adsorção de grande quantidade de matéria orgânica sobre as superfícies do biocarvão, ou um efeito combinado de ambos (LEHMANN et al., 2009).

#### **2.4.2 Biocarvão no solo e a interação biológica**

O uso do biocarvão estimula a atividade de uma variedade de microrganismos influenciando significativamente nas propriedades microbiológicas do solo (PIETIKAINEN et al., 2000).

A estrutura porosa do biocarvão, elevada área superficial interna e a capacidade em adsorver matéria orgânica solúvel, gases e nutrientes inorgânicos são características importantes do biocarvão por fornecer um habitat adequado para a colonização de microrganismos. O tamanho dos poros da biomassa utilizada é aumentado com a carbonização hidrotermal e está relacionado com o emprego da temperatura e tempo de residência do processo. A alta porosidade do biocarvão pode permitir maior retenção de umidade, já poros menores atraem e retêm água no solo com maior facilidade. Deste modo a porosidade exerce papel fundamental nas propriedades microbiológicas do solo (THIES E RILING, 2009).

O pH do biocarvão pode variar de acordo com a matéria prima e a temperatura do processo e influenciar significativamente na comunidade microbiológica do solo. O caráter ácido ou alcalino do biocarvão pode afetar a atividade enzimática do solo e alterar os processos metabólicos dos microrganismos presentes. Em pH alto microrganismos como fungos irão prevalecer pelo seu amplo intervalo de tolerância. A maioria das bactérias se desenvolve em pH neutro (THIES E GROSSMAN, 2006).

#### **2.4.3 Hidrocarvão e a dinâmica do nitrogênio solúvel em solos**

Bargmann e seus colaboradores (2014) pesquisaram os efeitos da aplicação do hidrocarvão e avaliaram a dinâmica do nitrogênio solúvel em solos e plantas. Os autores mostraram que o hidrocarvão reduziu a concentração de nitrogênio mineral no solo, especialmente de nitrato. Alta relação C/N no hidrocarvão diminuiu o teor de nitrogênio na planta. Para reduzir os riscos e efeitos negativos sobre o crescimento de plantas, o hidrocarvão não deve ser aplicado fresco, somente após pré-tratamentos. Observaram que o envelhecimento do material

(armazenamento ou incubação antes da aplicação no solo) pode reduzir a imobilização de nitrogênio. Sugerem como melhor estratégia seria a compostagem do hidrocarvão com outros materiais orgânicos frescos. Este procedimento reduz a imobilização do nitrogênio porque a superfície do hidrocarvão é carregada com nutrientes da compostagem.

## 2.5 REFERÊNCIAS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O TEMA DA PESQUISA

ALMEIDA JUNIOR, A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SOBRAL, M. F.; SILVA, F. B. V.; GOMES, W. A. Fertilidade do solo e absorção de nutrientes em cana-de-açúcar fertilizada com torta de filtro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, n.10, p. 1004 – 1013, 2011.

BARBALHO, M.G.; DE-CAMPOS, A.B. 2010. **Vulnerabilidade natural dos solos e águas do Estado de Goiás à contaminação por vinhaça utilizada na fertirrigação da cultura de Cana-de-açúcar**. B.goiano. geogr. Goiânia, v. 30, n. 1, p. 155-170, jan./jun. 2010. DOI: 10.5216/bgg. V30i1. 11202.

BARGMANN, I.; RILLIG, M. C.; KRUSE, A.; GREEF, J. M.; KUCKE, M. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. **Journal Plant Nutrition Soil Science**, v.177, p. 48 – 58, 2014.

BENITTES, V. M.; TEIXEIRA, W. G.; REZENDE, M. E.; PIMENTA, A. S.; **Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: Aprendendo com as terras pretas de índios**. p.287-295, 2009.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.86, p. 1755 – 1768, 2006.

BRUNN, E. W.; AMBUS, P.; EGSGAARD, H.; HAUGGAARD-NIELSEN, H. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology & Biochemistry**, 46, p. 73–79, 2012.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. Norwich: Noyes Publications/ Willian Andrew Publishing, LLC, 2001. 891 p. ISBN: 0-8155-1445-X.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Vinhaça: Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. São Paulo, **Norma Técnica P 4.231**, p.12, 2006.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar. Brasília: Conab, 2013.

FELFLI, F. E. F.; LUENGO, C. A.; SOLER, P. B. Torrefação de biomassa: Características, aplicações e perspectivas. **Encontro de Energia no Meio Rural**, ano 3, 2003.

FIRME, L. P. **Cinética de degradação microbiológica de torta de filtro no solo na presença de cádmio e níquel**. 74f. Dissertação de Mestrado – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2005.

FITZER E.; KOCHLUNG K. H.; BOEHM H. P.; MARSH H. Terminology of description of carbon as a solid. **Deutsche Keramische Gesellschaft**, Köln, 1998.

FREITAS, J. C. C. **Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais**. 189f. Tese de doutorado - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2000.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuel, Bioprod. Bioref.** Berlin, Germany. v.4, p.160 – 177, 2010.

FUNKE, A. Hydrothermale Verfahren (HTC,VTC) in der energetische Verwertungskette. Berlin :73. **Symposium des ANS e.v.**, 2012.

GLASER, B.; LEHMANN, J.; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. **Biology and Fertility of Soils** v.35, p.219 - 230. 2002.

GLASER, B; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W; RUIVO, M. L.. Soil organic matter stability in Amazonian Dark Earths. In: LEHMANN, J. et al. (Eds.). Amazonian dark earths: origin, properties, management. **Dordrecht : Kluwer Academic**, p. 141-158, 2003.

GLASER, B.; BIRK, J.J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta** 82 p.39–51. 2012.

GLASNER, C; DEERBERG, G; LIKO, H. Hydrothermale Carbonisierung: Ein Überblick. **Chemie Ingenieur Technik**, v.83, n.11p. 1932 – 1943, 2011.

HIGMAN C.; BURGT, M. V. D.; Gasification. **Gulf Professional Publishing**, 2003.

KERN, D. C.; D'AQUINTO. G. D.; RODRIGUES, T. E.; FRAZAO, F.; SOMBROEK, W.; MEYER, T. M.; NEVES, E. G.; Distribution of Amazonian Dark Earth in the Brazilian Amazon. In: LEHMANN, J.; KERN, D. C.; GLASER, B.; WOODS, W. I. **Amazonian Dark Earth; properties and managements**, Dordrecht: Kluwer Academic Publisher , 2003. p. 51 - 57.

KRAUSE, A. Hydrothermale Carbonisierung Organischer Reststoffe: Machbarkeitsbetrachtung der technischen Realisierungsmöglichkeiten in der Region Kagera/Tansania. s.l. : **TU Berlin**, 2010.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management Science and Technology. London, UK: **Earthscan**, 416 p. ISBN 978-1-184407-658-1. 2009.

LEHMANN, J.; RILLING, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; CROWLEY, D. Biochar effects on Soil Biota – A review. **Soil Biology and Biochemistry** v.43, p.1812 – 1836. 2011.

LELIS NETO, J. A. **Monitoramento dos componentes químicos da vinhaça aplicados em diferentes tipos de solo**. 89f. Dissertação de mestrado – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2008.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMANN, J.; O’NEILL, B.; SKJEMSTAD, J.O.; THIES, J.; LUIZÃO, F.J.; PETERSEN, J.; NEVES, E.G. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. **Soil Science Society of America Journal** v.70, p.1719 e 1730. 2006.

LIBRA, J. A.; RO, K.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.; FUHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **FUTURE SCIENCE**, Biofuel, p.89 - 124. 2011.

LILJESTRALE, A. Hydrothermal carbonization of biowaste – a step towards efficient carbon sequestration and sustainable energy production. 58f. **Molecular Biotechnology Programme - Uppsala universitet**, 2007.

LIMA, H. N.; SCHAEFER, C. E. R.; MELLO, J. W. M.; GILKES, R. J.; KER, J. C. Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia. **Geoderma**, v.110, p.1 – 17, 2002.

LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A. Topossequência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.7, n.3, p.525-532, 2003.

MALGHANI, S.; GLEIXNER, G.; TRUMBORE, S. E.; Chars produced by slow pyrolysis and hydrothermal carbonization vary in carbon sequestration potential and greenhouse gases emission. **Soil Biology and Biochemistry**, v.62 p. 137 - 146. 2013.

MARRIS, E. Black is the new green. **Nature**. Washington, USA. v.442, p.624–626. 2006.

NETO, J. A. L. **Monitoramento de Componentes Químicos da Vinhaça Aplicada em Diferentes Tipos de Solos**: 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)- Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Campinas, 2008.

NEVES JUNIOR, A. F. **Qualidade Física de Solos com Horizontes Antrópicos (Terra Preta de Índios) na Amazônia Central**. 94 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2008.

NICOCELLI, L. M. **Sorção ao potássio de diferentes materiais submetidos à aplicação de vinhaça**. 69f. Dissertação de mestrado – Faculdade de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

NUNES JÚNIOR, D. Torta de filtro: De resíduo a produto nobre. **Revista Idea News**, n.92, p.22-30, 2008.

PIETIKAINEN, J.; KIIKKILA, O.; FRITZE, H. Charcoal as a habitat for microbes and its effects on the microbial community of the underlying humus. **Oikos**, vol. 89, p.231 – 242, 2000.

RANKE, H. G.; BLOHSE, D.; LEHMANN, H. J.; FETTIG, J. Hydrothermal Carbonization of Organic Waste. In: INTERNATIONAL WASTE MANAGEMENT AND LANDFILL SYMPOSIUM, 12, Sardinia, Italy. 2009.

RILLIG, M. C.; MUMMEY, D. L. Mycorrhizas and soil structure. **New Phytologist**, Sheffield v.171, p. 41-53, jul. 2006.

ROBBIANI, Z. **Hydrothermal carbonization of biowaste/fecal sludge – conception and construction of a HTC prototype research unit for developing countries**. 76p. Master Thesis – Dept. of Mechanical Engineering ETHZ, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Zurich, 2013.

ROSSETTO, R.; DIAS, F. L. F.; VITTI, A. C. Problemas nutricionais dos solos nas novas fronteiras canavieiras. **Revista Idea News**, v.8, p.78-90, 2008.

SCHMIDT, M. W. I.; NOACK, A. G. Black carbon in soils and sediments: Analysis, distribution, implications, and current challenges. **Global Biogeochemistry Cycles**, v. 14, p. 777-793, 2000.

SCHIMMELPFENNIG, S.; GLASER, B.; One step forward toward characterization: some important material properties to distinguish biochars. **Journal of Environmental. Quality** 0146. 2012.

SEVILLA, M.; FUERTES, J. A. **The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose**. *Carbon*. v.47, p.2281-2289. 2009.

SILVA, M. A. S. da; 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, p.108-114, 2007.

STEINER, C.; GLASER, B.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; BLUM, W. E. H.; ZECH, W. Nitrogen retention and plant uptake on a highly weathered central Amazonian Ferralsol amended with compost and charcoal. **Journal and Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, p. 893-899, 2008.

THIES, J. E.; GROSSMAN, J. M. The soil habitat and soil ecology. **Biological Approaches to Sustainable Soil System**, p. 59 – 78, 2006.

THIES, J. E.; RILLIG, M. C. **Biochar for Environmental Management Science and Technology**. London, UK: Earthscan, 2009. 416 p. Bibliografia: p. 85 – 105. ISBN 978-1-184407-658-1.

TITIRICI, M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: Hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?. **New Journal of chemistry**. Montpellier, France, v.31, p.787-789, 2007.

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

VAN ZWIETEN, L., KIMBER, S., MORRIS, S., CHAN, K.Y., DOWNIE, A., RUST, J., JOSEPH, S., COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant and Soil** v.327, p.235 - 246. 2010

VERHEIJEN, F.; JEFERY, S.; BASTOS, A. C.; VELDE, M. V. D.; DIAFAS, I. **Biochar Application to Soils**. Ispra, Italy: JRC Scientific and Technical Reports, 2010. 166 p. ISBN: 978-92-79-14293-2.

WARNOCK, D. D.; LEHMANN, J.; KUYPER, T. W.; RILLING, M. C. Mycorrhizal response to biochar in soil - concept and mechanisms. **Plant Soil**. v.300, p.9 – 20. 2007.

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.

YU, S. H; HU, B.; WANG, K.; LIU, L.; XU, X. W. Functional Carbonaceous material from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process. **Dalton. Trans. an International Journal of inorganic chemistry**. 40(1): 5514-5423, 2004.

## CAPÍTULO II – ARTIGO ORIGINAL

### **Hidrocarvão no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solo**

#### **Hydrochar in utilization of vinasse and filter cake as soil conditioner**

**Miron de Paiva Menezes<sup>1</sup>, Joachim Werner Zang<sup>1</sup>, Warde Antonieta da Fonseca Zang<sup>1</sup>,  
Rosana Aparecida de Freitas<sup>1</sup>, Carolina Brom Aki de Oliveira<sup>1</sup>, Carlos Eduardo da  
Cunha<sup>1</sup>, Luiz Sávio Medeiros Teixeira<sup>2</sup>.**

#### **RESUMO**

Nos últimos anos, carbonização hidrotermal (CHT) de biomassa tem sido investigada como fonte de produtos sólidos ricos em carbono e a sua aplicação na agricultura. A carbonização hidrotermal é um processo de conversão térmica de matérias-primas úmidas em material sólido denso rico em carbono, muitas vezes mencionado como hidrocarvão. Este estudo incidiu sobre a modificação físico-química de biomassa da indústria do etanol, vinhaça e torta de filtro, através da CHT em aplicações de diferentes temperaturas (160°C, 180°C e 200°C) e tempo (2h, 4h e 6h). O objetivo desta pesquisa foi avaliar o uso da tecnologia de carbonização hidrotermal (CHT) no aproveitamento dos resíduos da produção de etanol a fim de obter material rico em carbono que possua características físico-químicas de acordo com o estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento no que o órgão define como condicionador de solo. Os resultados apresentaram CTC (229,5 a 346,5 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>), Carbono orgânico (34,4 a 46,0 dag kg<sup>-1</sup>), Nitrogênio total (1,01 a 1,68 dag kg<sup>-1</sup>), CTC/C (5,18 a 10,07 mmol<sub>c</sub> dag<sup>-1</sup>), C/N (24,75 a 41,86), CRA (234,7 a 334,8% m/m) e pH (4,1 a 4,6) com valores variados e comparados com a biomassa bruta, torta de filtro. A CHT apresentou-se como uma tecnologia viável no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos. Com exceção da relação C/N e pH todos os valores, incluindo a torta de filtro in natura, apresentaram valores melhores que a especificação exigida pelo MAPA. De maneira geral o hidrocarvão com melhores resultados obtido após a utilização da técnica de carbonização hidrotermal foi empregado no tempo de 2h e temperaturas de 160°C e 200°C.

---

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação Tecnológica (IFG), Goiânia, GO, Brasil. E-mail: [mironpmenezes@hotmail.com](mailto:mironpmenezes@hotmail.com).

\*Autor para correspondência. <sup>2</sup>Laboratório Nacional Agropecuário do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Goiânia, GO, Brasil.

## ABSTRACT

In recent years, hydrothermal carbonization (HTC) of biomass has been investigated as a source of carbon-rich solids and its application in agriculture. Hydrothermal carbonization is a process of thermal conversion of raw materials into wet rich in carbon dense solid material, often referred to as hydrochar. This study focused on the physico-chemical modification of biomass to ethanol, vinasse and filter cake industry by HTC at different temperatures (160 °C, 180 °C and 200 °C) and time (2h, 4h and applications 6h). The objective of this research was to evaluate the use of hydrothermal carbonization technology (HTC) in waste recovery of ethanol in order to obtain material rich in carbon that has physicochemical characteristics accordance with the Ministry of Agriculture, Livestock and supply in the agency defines as soil conditioner. The results showed CEC (229.5 to 346.5 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>), organic carbon (34.4 to 46.0 dag kg<sup>-1</sup>), total nitrogen (1.01 to 1.68 dag kg<sup>-1</sup>), CEC/C (5.18 to 10 07 mmol<sub>c</sub> dag<sup>-1</sup>) C/N (24.75 to 41.86), WHC (234.7 to 334.8% m/m) and pH (4.1 to 4,6) with varying values and compared to the raw biomass, filter cake. The technology HTC was presented as a viable technology in the use of vinasse and filter cake as a soil conditioner. With the exception of the C/N and pH all values, including the filter cake in natura, showed better results than the specification required by BMAL (Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Supply). In general hydrochar obtained after the best use of the technique were in the hydrothermal carbonization time of 2 hours and temperatures of 160 °C and 200 °C.

## INTRODUÇÃO

O principal desafio para a sustentabilidade agrícola é evitar a degradação do solo, um recurso vital, mas lentamente renovável. A agricultura brasileira, atualmente cobrindo cerca de um terço da área terrestre do país, ampliou-se substancialmente durante as últimas décadas e espera uma expansão ainda maior em resposta à crescente demanda por alimentos e matérias-primas para biocombustíveis. A expansão de décadas recentes resultou em um grande aumento na produção, mas também na perda substancial dos ecossistemas naturais e em impactos negativos para a biodiversidade, solo e recursos hídricos (SPAROVEC et al, 2010). No Brasil fatores econômicos e sociais se uniram para impulsionar a expansão agrícola em regiões intocadas (MARTINELLI et al, 2010). A conversão de regiões de cultivo e pastagem aumentou o risco de degradação do solo por meio da perda de carbono orgânico do solo, deterioração da estrutura do solo e aumento do risco de erosão com efeitos em cadeia para outros ecossistema (SPAROVEC et al, 2007; EYKELBOSH et al, 2014).

Dentre as atividades agrícolas, o cultivo da cana-de-açúcar é considerado o que mais ameaça os recursos naturais do cerrado (DURIGAN et al, 2004; AZEVEDO, 2013). O Brasil é maior produtor (690 mil toneladas por ano – safra 2013/2014) do mundo em produção desta cultura (UNICA, 2014).

Tendo em conta que a agricultura é fundamental para o desenvolvimento econômico do Brasil, tecnologias e práticas agrícolas inovadoras são necessárias para evitar a degradação do solo. A incorporação de carbono no solo apresenta melhorias, em solos naturais têm sido associadas com o aumento da fertilidade, retenção de água e uma rápida incorporação ou estabilização de novas entradas de carbono (LEHMANN et al, 2011; VAN ZWIETEN et al., 2010).

O carbono no solo pode ser melhorado através da aplicação do hidrocarvão derivado da carbonização hidrotermal de biomassa de resíduos, principalmente da indústria de cana-de-açúcar. A indústria do etanol produz vários resíduos como o bagaço, torta de filtro e a vinhaça. A vinhaça é um subproduto originário do processo de fabricação do etanol a partir da destilação do caldo fermentado (NICOHELLI, 2011) e a torta de filtro, um lodo que é removido por filtração após a etapa de clarificação do caldo. A torta de filtro é um resíduo denso em nutrientes pesados que, por vezes, é lançada no solo como fertilizante, embora a alta disponibilidade biológica dos seus componentes provavelmente conduz a uma rápida mineralização e perdas potenciais por lixiviação comuns em solos tropicais (PRADO et. al, 2013). A gestão da torta de filtro é dificultada por seu alto teor de água, o que torna mais caro para transportar e difícil de aplicar, bem como a sua potencial contribuição para o escoamento de nutrientes e eutrofização, quando aplicado no solo (GEORGE et. al, 2010). A vinhaça é considerada um resíduo nocivo, quando disposto no meio ambiente de forma indiscriminada. No Brasil, atualmente, toda vinhaça produzida é reutilizada na adubação dos canaviais, onde os nutrientes presentes neste resíduo de difícil gestão substituem, parcialmente, o uso de fertilizantes minerais, diminuindo, assim, os custos de aquisição de insumos agrícolas (RESENDE et al., 2006; ROLIM et. al, 2013). Assim, a conversão destes resíduos em hidrocarvão pode ser uma oportunidade para transformar um incômodo em uma valiosa correção do solo.

Nos últimos anos, carbonização hidrotermal (CHT) de biomassa tem sido investigada como fonte de produtos sólidos ricos em carbono e a sua aplicação em agricultura. Carbonização hidrotermal é um processo de conversão térmica de matérias-primas úmidas em material sólido denso rico em carbono, muitas vezes mencionado como hidrocarvão. Os resultados a partir da carbonização de uma variedade de matérias-primas indicaram que uma grande fração de carbono, inicialmente, presente na matéria-prima permanece associado no hidrocarvão (BERGE et al., 2011; FUNKE E ZIEGLER, 2010; LI et al., 2013; LIBRA et al., 2011; LU et al., 2013; TITIRICI et al., 2007).

A descoberta de Solos de Terra Preta (TPI's) na bacia amazônica aumentou amplamente as pesquisas com biocarvão e hidrocarvão pelo seu potencial em alterar as propriedades do solo. Estes solos antrópicos são caracterizados por altos teores de nutrientes para as plantas e partículas de carvão e são altamente férteis devido à adsorção de nutrientes em superfícies de carvão que impede a lixiviação de nutrientes (GLASNER e BIRK, 2012).

A CHT é visto como uma tecnologia promissora de conversão de resíduos de biomassa úmida em um produto semelhante ao carvão que pode ser utilizado como um combustível renovável e principalmente como condicionador do solo. Por isso, pode ser vista como uma tecnologia potencial para tratar biomassas problemáticas como resíduos industriais, resíduos biológicos ou lodos (GLASNER, et al., 2011)

O objetivo desta pesquisa foi avaliar o uso da tecnologia de carbonização hidrotermal (CHT) no aproveitamento dos resíduos da produção de etanol, vinhaça e torta de filtro, a fim de obter material rico em carbono que possua características físico-químicas de acordo com o estabelecido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento no que o órgão define como condicionador de solo.

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Matérias – primas**

Para o experimento foram utilizadas a torta de filtro e a vinhaça provenientes de uma usina de etanol próximo à cidade de Jandaia (17° 02' 56" S 50° 08' 45" O) no Estado de Goiás (DENUSA Destilaria S/A). A torta de filtro sólida é um subproduto do processamento industrial da cana-de-açúcar proveniente da filtração do caldo extraído das moendas no filtro rotativo. A vinhaça é um subproduto líquido da destilação do etanol da cana-de-açúcar. As amostras foram coletadas na safra 2013 (nos meses de julho e de setembro) em quantidades e condições adequadas para a utilização dos experimentos. No momento da coleta foi verificada a temperatura da vinhaça ( $T = 79\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e da torta de filtro ( $T = 53\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) as condições climáticas ( $T = 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e o pH 3,7 da vinhaça. As amostras de biomassa foram acondicionadas em temperatura ambiente sem aditivos para posteriormente serem utilizadas no reator de carbonização hidrotermal (CHT).

## Experimentos no reator de CHT

Os hidrocarbões foram obtidos a partir da mistura de 1,8 kg de torta de filtro úmida e 3,35 L de vinhaça. A mistura antes de ser colocada no reator foi mantida sob condições ácidas pH = 4,0 sem adição de catalisador ou correção de pH. A vinhaça substituiu a água no processo hidrotermal, o que torna um fator interessante em relação ao aproveitamento de resíduos e economia no uso de água. A escolha de utilizar aproximadamente de 5 litros da mistura de biomassas no reator com capacidade total de 8 litros está relacionada à expansão da mistura pelo aquecimento dentro do reator. Uma maior quantidade de vinhaça foi usada para as primeiras experiências. No entanto esta foi alterada devido ao baixo rendimento de hidrocarbão. A composição da fase sólida e líquida não foi alterada, porém a proporção da massa aumentou na mistura para obter maior quantidade de hidrocarbão. A tabela 1 demonstra os valores utilizados nos experimentos iniciais e no atual.

Tabela 1 – Composição das quantidades de biomassas utilizadas nos experimento dentro do reator.

Experimentos	Biomassa	Quantidade total	Fase líquida (mL)	Fase sólida (g)
Primeiros experimentos no reator	Vinhaça	4.000 mL	3.920	80
	Torta de filtro	900 g	648	252
			<b>4.568</b>	<b>332</b>
Experimentos atual	Vinhaça	3.350 mL	3.283	67
	Torta de filtro	1.800 g	1.296	504
			<b>4.579</b>	<b>571</b>

Foram produzidos no total nove hidrocarbões nas temperaturas de 160°C, 180°C e 200°C nos tempos de reação de 2h, 4h e 6h.

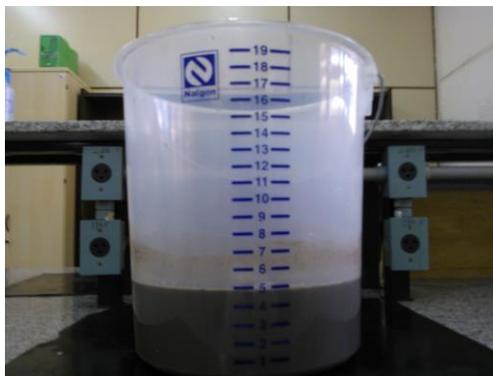


Figura 9: Mistura de vinhaça e torta de filtro para reação hidrotermal.

As experiências foram realizadas no reator adaptado de uma autoclave, marca MATEST® (figura 10). O reator adaptado possui uma caldeira de alta pressão em material de liga de aço, diâmetro interior 154x430mm e capacidade de 8 L. O sistema de aquecimento é realizado por meio de resistências elétricas e o painel de controle separado abriga um "termômetro digital" para visualizar a temperatura interna e manômetro analógico (escala de medida de pressão 0 - 600 psi) com máxima de 375 psi (pressão de ruptura).



Figura 10: Reator de carbonização hidrotermal situado no campus do IFG em Goiânia.

A operação de carbonização hidrotermal foi dividida em três fases: fase de aquecimento, fase de reação e fase de arrefecimento. O experimento iniciou com a fase de aquecimento ao ser adicionado o volume aproximado de 5 L no reator sendo aquecido até alcançar a temperatura desejada (160°C; 180°C e 200°C). Após alcançar a temperatura seguiu-se para a

fase de reação iniciando a contagem do tempo determinado para o experimento (2h, 4h e 6h). Depois que a solução foi mantida na temperatura e tempo determinado o aquecedor foi desligado e a fase de arrefecimento foi iniciada durante um período mínimo de 24 h. Os parâmetros do processo: temperatura, pressão e tempo foram registrados. A experiência terminou quando a temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) foi alcançada no interior do reator. O gás produzido durante o experimento foi liberado através da válvula de alívio e em seguida o reator foi aberto para retirada da mistura que consiste de uma fase líquida e uma sólida (hidrocarvão), figura 11.

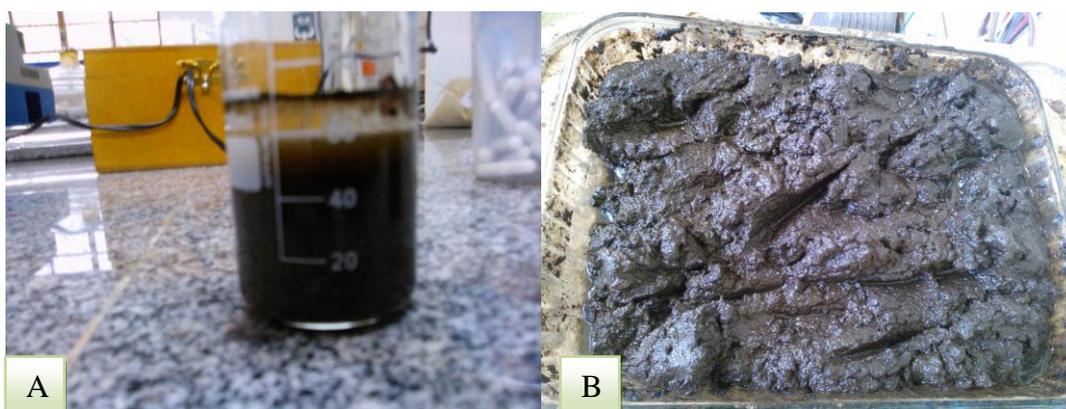


Figura 11: Fase líquida (A) e hidrocarvão (B) após carbonização hidrotermal da mistura vinhaça e torta de filtro.

Os produtos resultantes foram peneirados em malha de 0,6 mm (ABNT n<sup>o</sup> 30) para separar a fase líquida da fase sólida. Sendo a fase líquida filtrada a vácuo e armazenada em recipientes plásticos. A sólida foi submetida à secagem a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  em estufa. A figura 12 mostra o carvão seco após as condições de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Figura 12: Hidrocarvão seco em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A figura 13 mostra as estruturas microscópicas dos hidrocarvões produzidos sob condições distintas de tempo e temperaturas.

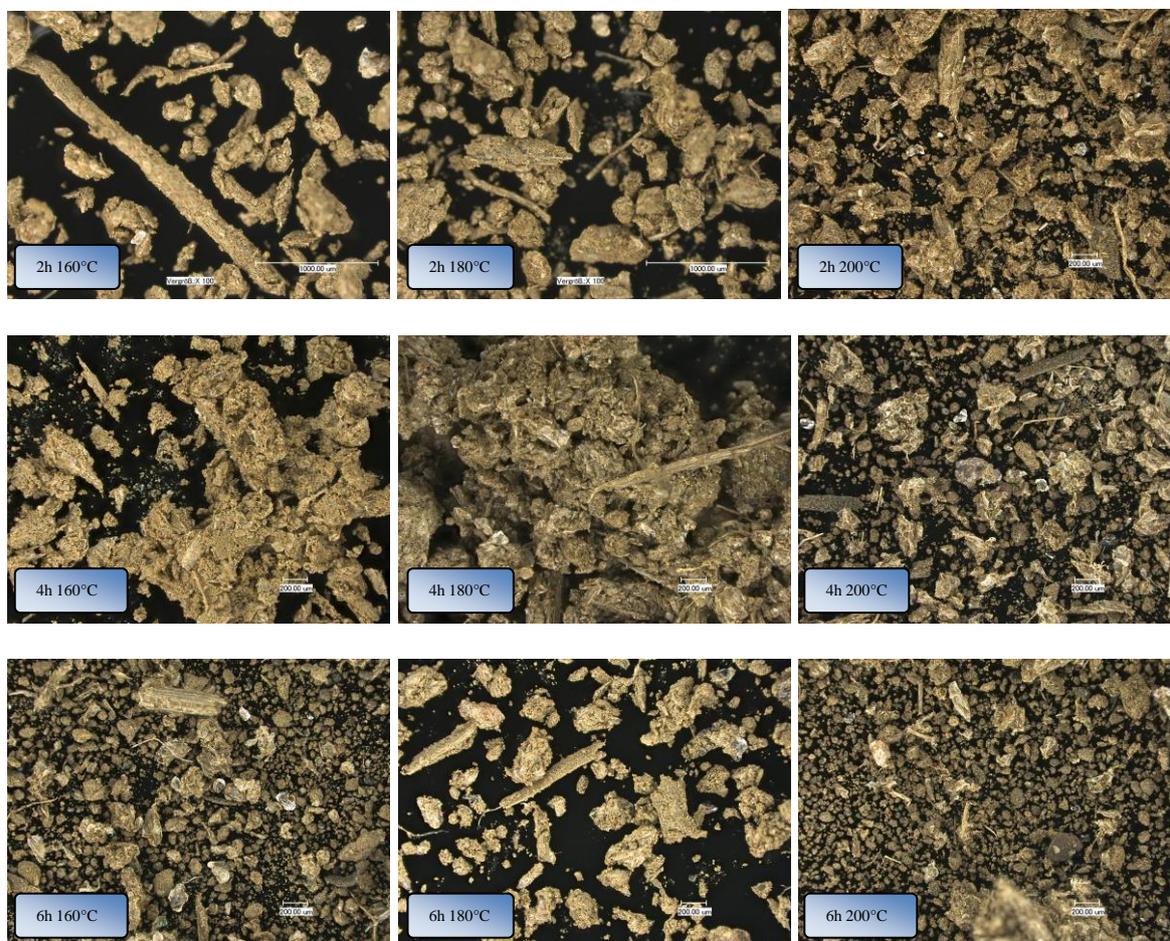


Figura 13: Estrutura dos hidrocarvões produzidos sob condições diferentes de tempo e temperaturas.

### Caracterização do hidrocarvão

A torta de filtro e os materiais da CHT, hidrocarvões, foram analisados segundo metodologias descritas no Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organominerais e Corretivos referidas na instrução normativa IN SDA n° 28:2007 e IN SDA n° 17:2007 e 31:2008 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). As análises físico-química compreendem a capacidade de troca catiônica (CTC), capacidade de retenção de água (CRA), carbono orgânico total (C), Nitrogênio (N), pH, relação CTC/C e razão C/N.

## Preparo e determinação

As amostras sólidas foram homogeneizadas, secadas em estufa a 65°C por 16 horas, moídas e passada em peneira com abertura de malha de 0,5 mm (ABNT n°35).

Para medição de pH da torta de filtro e do hidrocarvão preparou-se suspensão com solução 0,01 mol L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>. O pH em cloreto de cálcio é mais preciso que as determinações em água. Posteriormente as suspensões foram agitadas durante 30 min e mensuradas. A determinação da CTC fundamentou-se na ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, provenientes de uma solução diluída de ácido clorídrico, para saturação dos sítios de troca, adição de carvão ativado à amostra, no sentido de prevenir perdas de material orgânico passível de solubilização, eliminação do excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado com solução de hidróxido de sódio (NaOH). Para a caracterização de CRA, nitrogênio (N) e carbono orgânico (COT) as amostras foram enviadas ao Laboratório do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC). A CRA foi avaliada pela máxima quantidade de água retida pelas amostras e caracterizada após a saturação e cessada a drenagem, quando submetida à tensão de 10,0 cm de água ou 1 kPa (10<sup>3</sup> Pa). A determinação da CRA10 foi efetuada com o valor de umidade volumétrica obtida por meio do percentual de água retida à tensão de 10,0 cm de coluna de água. Para o carbono orgânico total (COT) o método utilizado baseia-se na oxidação, por via úmida, do carbono orgânico contido na amostra com dicromato de potássio em excesso e ácido sulfúrico concentrado, promovendo-se aquecimento externo. Segue-se a determinação do dicromato remanescente por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal.

Para a quantificação do nitrogênio total utilizou-se o método Kjeldahl de oxidação úmida. Este método fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio seguindo-se a destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. A amônia fixada é titulada com ácido padronizado.

A relação C/N foi determinada pela divisão dos resultados em porcentagem mássica obtidos para o carbono orgânico e o nitrogênio. O cálculo para CTC/C foi determinado pela razão numérica entre os valores encontrados para a capacidade de troca catiônica (CTC), em mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, e o carbono orgânico (dag kg<sup>-1</sup>) em porcentagem mássica (mmol<sub>c</sub> dag<sup>-1</sup>), ambos referidos à amostra em base seca.

Todas as determinações, incluindo os valores para a torta de filtro foram realizadas em triplicatas e para os valores numéricos determinou-se a média aritmética e o desvio padrão.

Análise de correlação simples foi determinada com a finalidade de avaliar o grau de correspondência entre os parâmetros analíticos e foi utilizado o programa ASSISTAT® (SILVA, 2009).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações físico-químicas dos hidrocarvões obtidos pela carbonização hidrotermal da mistura de vinhaça e torta de filtro estão apresentadas na Tabela 1. Pela tabela têm-se uma comparação entre os hidrocarvões produzidos sob diferentes condições, os resultados analíticos da torta de filtro “in natura” e também as especificações das garantias mínimas para condicionadores de solo segundo Instruções Normativas do MAPA.

Tabela 2 - Caracterização físico-química dos hidrocarvões obtidos pela carbonização hidrotermal da mistura de vinhaça e torta de filtro em comparação com o resultado analítico da biomassa sólida, torta de filtro, e garantias mínimas segundo Instruções Normativas do MAPA.

Amostras	CTC (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Carbono Orgânico Total (dag kg <sup>-1</sup> )	Nitrogênio (dag kg <sup>-1</sup> )	CTC/C (mmol <sub>c</sub> dag <sup>-1</sup> )	C/N	pH (CaCl <sub>2</sub> )	CRA (%m/m)
Hidrocarvão 2h160°C	288,0 ±3,6 <sup>(1)</sup>	46,0 ±0,7	1,50 ±0,11	6,26 ±0,08	30,68 ±2,97	4,3	303,3
Hidrocarvão 2h180°C	243,0 ±3,6	44,4 ±1,0	1,68 ±0,01	5,47 ±0,18	26,42 ±0,42	4,3	255,9
Hidrocarvão 2h200°C	346,5 ±4,4	34,4 ±0,9	1,39 ±0,08	10,07 ±0,23	24,75 ±0,64	4,1	278,6
Hidrocarvão 4h160°C	274,5 ±3,9	37,6 ±1,1	1,21 ±0,01	7,30 ±0,25	31,09 ±1,34	4,2	334,8
Hidrocarvão 4h180°C	306,0 ±3,1	39,0 ±0,9	1,17 ±0,03	7,85 ±0,11	33,32 ±0,07	4,6	318,4
Hidrocarvão 4h200°C	229,5 ±2,6	42,3 ±1,2	1,11 ±0,01	5,43 ±0,11	38,07 ±1,27	4,4	282,5
Hidrocarvão 6h160°C	328,5 ±3,2	43,7 ±0,7	1,19 ±0,04	7,52 ±0,18	36,69 ±0,71	4,6	313,9
Hidrocarvão 6h180°C	238,5 ±4,1	46,0 ±1,8	1,10 ±0,01	5,18 ±0,11	41,86 ±1,27	4,3	302,4
Hidrocarvão 6h200°C	256,5 ±2,9	38,7 ±0,5	1,01 ±0,02	6,63 ±0,13	38,31 ±1,70	4,4	234,7
Torta de Filtro <i>in natura</i>	211,5 ±2,3	47,1 ±0,7	1,26 ±0,03	4,49 ±0,17	37,40 ±0,28	4,0	252,6
MAPA	Mínimo 200 <sup>(2)</sup>	Mínimo 15 <sup>(3)</sup>	Mínimo 0,5 <sup>(3)</sup>	Conforme declarado <sup>(3)</sup>	Máx. 20	Mínimo 6,0 <sup>(3)</sup>	Mínimo de 60 %

Valores expressos em base seca. <sup>(1)</sup> ±desvio padrão. <sup>(2)</sup> IN SDA 35/2006. <sup>(3)</sup> IN SDA 25/2009 (Fertilizantes orgânicos mistos e compostos classe A).

A Instrução Normativa 35:2006 especifica as garantias para condicionadores de solo e a IN 25:2009 os demais parâmetros para fertilizantes orgânicos mistos e compostos classe A.

Os resultados mostra que os valores de pH dos materiais possuem caráter levemente ácido, semelhante ao pH determinado na torta de filtro. De modo geral, solos com pH próximos a neutralidade ( $\text{pH} = 6,5$ ) são mais adequados às diversas culturas pois o meio ácido torna o ambiente desfavorável para a vida microbiana, responsáveis pela decomposição da matéria orgânica e fixação do nitrogênio. Em solos muito básicos a solubilidade de íons (nutrientes) pode diminuir comprometendo o crescimento das plantas.

A capacidade de troca catiônica (CTC) mostra a distribuição das cargas elétricas disponíveis na superfície das partículas do solo para a retenção de água e cátions dispersos na solução do solo (BRADY E WEIL, 2012; COSTA et al, 1999). Os valores da tabela 1 mostra que os hidrocarvões variaram de  $229 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (hidrocarvão 4h  $200^\circ\text{C}$ ) a  $346,5$  (hidrocarvão 2h  $200^\circ\text{C}$ )  $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . De modo geral os resultados da CTC dos hidrocarvões aumentaram com a carbonização hidrotermal da biomassa em relação ao valor da torta de filtro in natura, conforme figura 14.

A CTC foi afetada pelo tempo e temperatura utilizada na pesquisa, havendo variações dos valores encontrados. Em relação aos maiores valores de CTC verificou-se que aumentando o tempo de reação o melhor resultado é obtido com temperaturas progressivamente menores. Para o tempo de reação de 2h o maior valor de CTC foi para temperatura máxima de  $200^\circ\text{C}$ , para 4h a temperatura de  $180^\circ\text{C}$  e para 6h a temperatura caiu para o menor valor adotado no experimento,  $160^\circ\text{C}$ , conforme pode-se visualizar nos pontos mais externos da figura 15. O melhor resultado para a CTC foi obtido com a carbonização hidrotermal no tempo 2h (menor tempo) e temperatura de  $200^\circ\text{C}$  (maior temperatura). A relação entre o tempo e temperatura propiciou a melhor condição para a formação de material sólido com capacidade para reter cátions no solo.

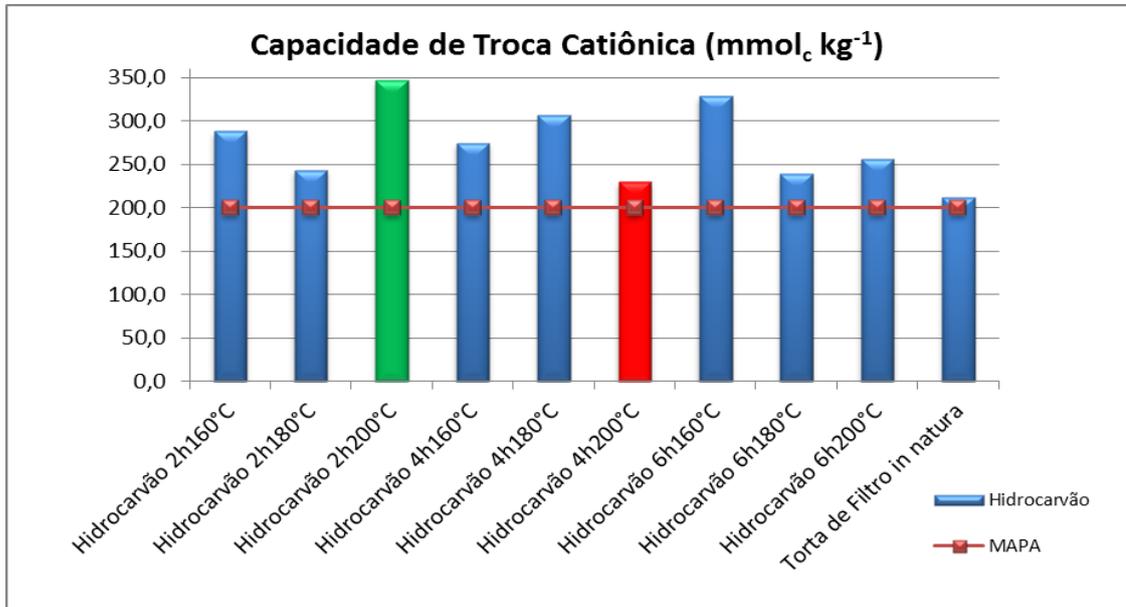


Figura 14: Comparação da CTC dos hidrocarvões em relação a CTC da torta de filtro.

Em geral, altas temperaturas fazem com que a CTC de biocarvão seja baixa devido à perda de grupos funcionais e que a maturação do biocarvão aumenta a CTC graças à formação na sua superfície de grupos funcionais como o carboxilo e oxigenados (NÓBREGA, 2011).

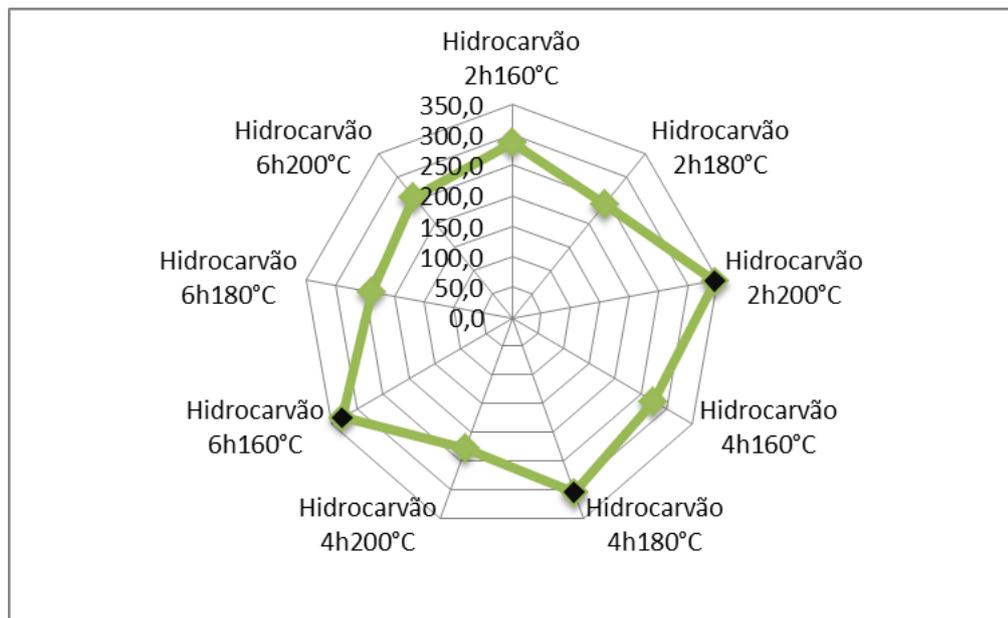


Figura 25: Comportamento da CTC para diferentes hidrocarvões.

A determinação do carbono orgânico nos materiais carbonáceos obtidos permite avaliar a quantidade de material orgânico presente. Em média, os teores de carbono orgânico

(COT) dos hidrocarbões se reduziram em relação à biomassa bruta após a CHT. Essa redução evidencia a degradação do material original e a incorporação da vinhaça. Conforme demonstrado há um decréscimo nos valores do tempo de reação de 2h à medida que aumenta a temperatura. Ao ser empregado o tempo de reação de 4h ocorre o inverso até os parâmetros de 6h e 180°C. A figura 16 relaciona o teor de COT com a CTC.

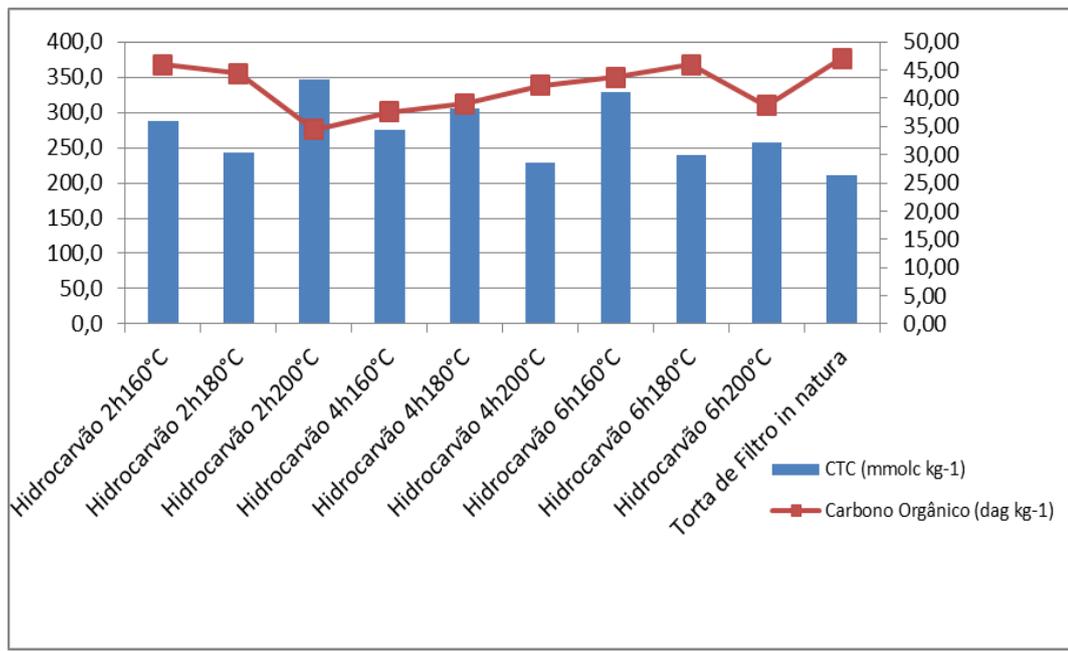


Figura 36: Comportamento do carbono orgânico total para diferentes hidrocarbões comparado com resultados de CTC.

A relação CTC/C apresentou o mesmo comportamento quanto aos resultados analíticos para a CTC quando da carbonização hidrotermal das biomassas. A figura 17 demonstra essa similaridade. De acordo com Rodella et al (1994), a relação CTC/C é mais apropriada para indicar o grau de humificação de materiais orgânicos.

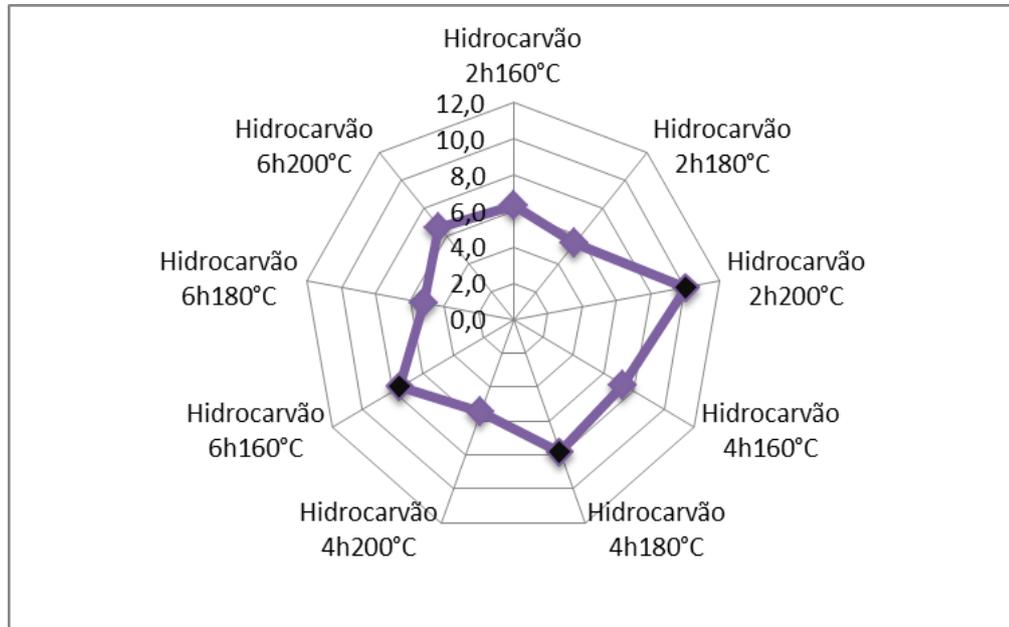


Figura 17: Comportamento da CTC/C para diferentes hidrocarvões.

Para o nitrogênio os valores praticamente não houve alteração nos valores, apesar de diminuírem com o aumento do tempo de reação. Na figura 18 é possível notar esse decréscimo e verificar que o melhor resultado da carbonização foi  $1,68 \text{ dag kg}^{-1}$  (2h a  $180^\circ\text{C}$ ). Estes valores indicam que estes materiais podem atuar como fonte imediata de N, uma vez que estas formas estão prontamente disponíveis para plantas.

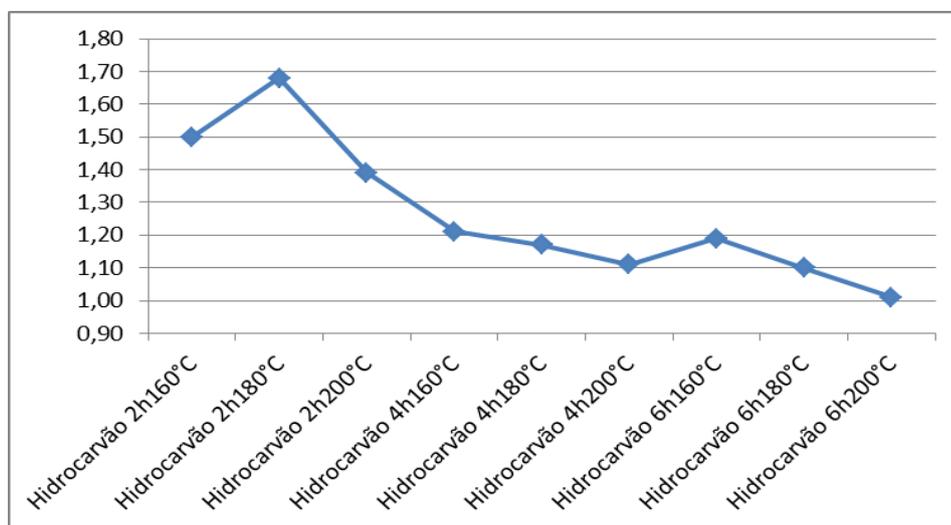


Figura 48: Comportamento do nitrogênio total para diferentes hidrocarvões.

Por conseguinte, a relação C/N apresentou valores variados conforme os tempos e temperaturas utilizados. Para o tempo de reação de 2h o aumento na temperatura diminui a relação C/N ao passo que na maior temperatura ( $200^\circ\text{C}$ ) o valor encontrado aproxima da

especificação máxima (20) exigida pelo MAPA, sendo deste modo o melhor resultado obtido. Para a temperatura de 4h o comportamento é inverso, o aumento da temperatura aumenta os valores da relação C/N. Já para o tempo de 6h não se verifica uma relação entre tempo e temperatura, mas observa o maior valor encontrado.

A aplicação do hidrocarvão com C/N alta pode resultar em imobilização temporária de N pelos microrganismos do solo (BERNAL et al, 1998). Para Siqueira e Franco (1988), quando a relação C/N situa-se entre 20 e 30, ocorre um equilíbrio entre os processos de mineralização e de imobilização do nitrogênio. Quando atinge valores superiores a 30, a imobilização supera a mineralização. Todavia, para Derpsch et al. (1985), com uma relação C/N superior a 25 já é possível ocorrer imobilização líquida de nitrogênio (HEIRINCHS, 2001).

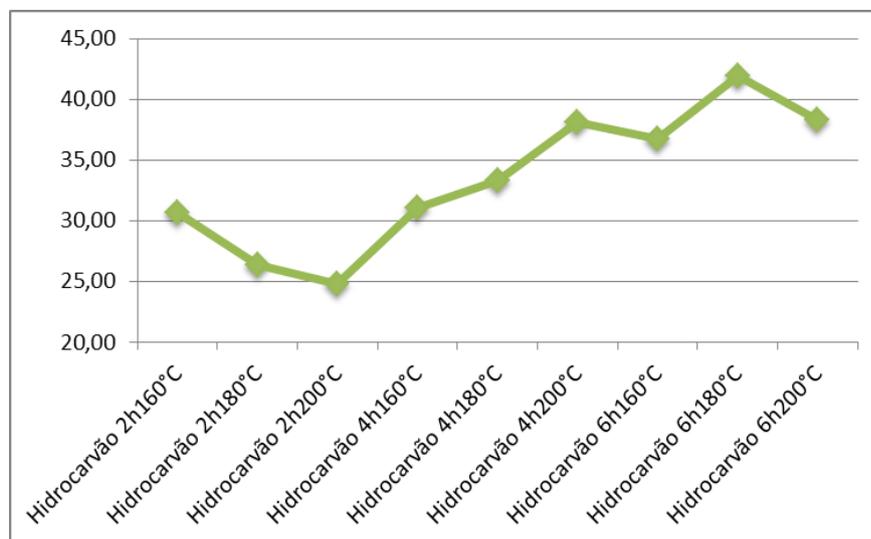


Figura 59: Comportamento da razão C/N para diferentes hidrocarvões.

Os melhores resultados apresentados pela utilização da CHT estão relacionados à capacidade de retenção de água (CRA). Os valores apresentaram-se elevados e variaram de 234,7 % (6h 200°C) a 334,8% (4h 160°C). Pela figura 20 é possível relacionar pelo tempo de reação empregado que o aumento da temperatura decresce o valor da CRA. Temperaturas maiores diminuem os resultados da capacidade de reter água do hidrocarvão. Os maiores valores estão situados no tempo de reação de 4h. A capacidade retentora de água do material pode estar relacionada à facilidade da formação de ligações de hidrogênio (H) entre dipolos elétricos das moléculas de água com os grupamentos do material, por exemplo, o carbonilo (MELO et al, 2008).

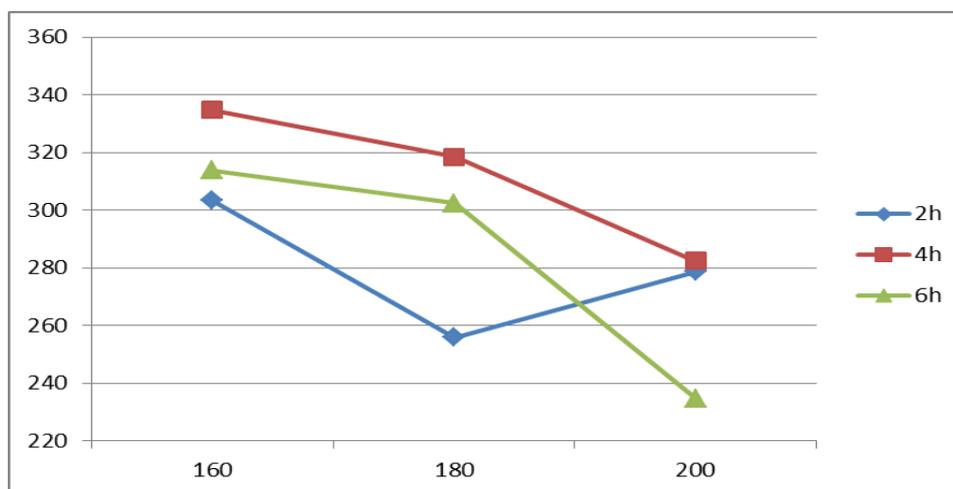


Figura 20: Resultados de CRA em função do tempo de reação.

A CTC/C apresentou correlação significativa positiva com a CTC (0,90) e negativa com o C (-0,80). À medida que se aumenta a concentração da razão CTC/C tem-se um aumento da CTC e os valores de carbono orgânico decresce, ou seja, uma correlação inversa.

Para o N a correlação também foi negativa com a razão C/N (-0,81). Os demais atributos não apresentaram correlação significativa entre si.

Tabela 3 – Coeficiente de correlação simples entre os diversos parâmetros analisados para os diferentes hidrocarvões.

	<b>CTC</b> mmol. kg <sup>-1</sup>	<b>C</b> dag kg <sup>-1</sup>	<b>N</b>	<b>CTC/C</b> mmol. dag <sup>-1</sup>	<b>CRA</b> %m/m	<b>C/N</b>
<b>CTC</b>						
<b>C</b>	-0,47*					
<b>N</b>	0,13*	0,21*				
<b>CTC/C</b>	0,90**	-0,80**	0,03*			
<b>CRA</b>	0,33*	0,05*	-0,11*	0,18*		
<b>C/N</b>	-0,46*	0,39*	-0,81**	-0,53*	0,05*	
<b>pH</b>	0,05*	0,29*	-0,38*	-0,17*	0,15*	0,50*

\* Não significativo. \*\*Significativo ao nível de 1% ( $p < 0,01$ ).

A tabela 04 apresenta os 3 melhores resultados analíticos em função dos parâmetros (temperatura e tempo) empregados para cada hidrocarvão, de acordo com as exigências e garantias definidas pela legislação do MAPA. É possível notar que mais de 80% dos melhores resultados foram para o tempo de reação de 2h e levando em consideração os três melhores resultados este tempo apresentou mais de 50% dos resultados analíticos. Quanto à temperatura, temos que 50% dos melhores resultados estão na temperatura de 200°C e para os três melhores resultados temos que 42% estão distribuídos na temperatura de 160°C.

Tabela 3 - Representação dos melhores resultados para o hidrocarvão em relação ao tempo de reação e temperatura empregada durante a CHT da biomassa de vinhaça e torta de filtro, de acordo com as garantias e exigência do MAPA.

Amostras	CTC	Carbono Orgânico Total	Nitrogênio - N	CTC/C	C/N	CRA
Hidrocarvão 2h160°C	-	1°	2°	-	3°	-
Hidrocarvão 2h180°C	-	2°	1°	-	2°	-
Hidrocarvão 2h200°C	1°	-	3°	1°	1°	-
Hidrocarvão 4h160°C	-	-	-	-	-	1°
Hidrocarvão 4h180°C	3°	-	-	2°	-	2°
Hidrocarvão 4h200°C	-	-	-	-	-	-
Hidrocarvão 6h160°C	2°	3°	-	3°	-	3°
Hidrocarvão 6h180°C	-	1°	-	-	-	-
Hidrocarvão 6h200°C	-	-	-	-	-	-

O hidrocarvão obtido pela CHT é classificado conforme legislação como condicionador de solo classe A por ser um produto que em sua produção utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamento de agroindústrias, onde não seja utilizado no processo o sódio ( $\text{Na}^+$ ), metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos (BRASIL, 2006).

## CONCLUSÃO

A carbonização hidrotermal apresentou-se como uma tecnologia viável no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos. Com exceção da relação C/N e pH todos os valores, incluindo a torta de filtro in natura, apresentaram valores melhores que a especificação exigida pelo MAPA.

A aplicação da tecnologia de carbonização hidrotermal aumentou os valores para os principais parâmetros (CTC e CRA) definidos pela legislação para condicionadores de solo, em relação à torta de filtro. De maneira geral o melhor hidrocarvão adquirido após a utilização da técnica de carbonização hidrotermal foi obtido no tempo de 2h e temperaturas de 160° C e 200°C.

O estudo mostra que os parâmetros tempo e temperatura da carbonização hidrotermal das biomassas influenciam nas propriedades físico-química do hidrocarvão.

## AGRADECIMENTO

Esta pesquisa foi financiada pela FAPEG, processo n° 201310267001102. Os autores agradecem ao LANAGRO-GO e IAC (Instituto Agronômico de Campinas) pela caracterização das amostras e ao IFG pelo apoio na pesquisa. Agradecimentos a CAPES.

## REFERÊNCIAS

AZEVEDO, T. N. **Efeito da expansão do cultivo de cana-de-açúcar na composição da paisagem do estado de São Paulo**. 79f. Dissertação de mestrado – Instituto de Biociência da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

BRADY, N.C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. Rio de Janeiro: Ed. Bookman, 2012.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Instrução Normativa SDA n° 35 de 4 de jul. 2006. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 de Jul. de 2006.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Instrução Normativa SDA n° 28 de 27 de jul. 2007. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 31 de Jul. de 2007.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Instrução Normativa SDA n° 31 de 23 de out. 2008. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 de Out. de 2008.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Instrução Normativa SDA n° 25 de 23 de jul. 2009. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 28 de Jul. de 2009.

BERGE, N.D.; RO, K.S.; MAO, J.; FLORA, J.R.V.; CHAPPELL, M.; BAE, S. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental Science and Technology** 45 (13), 5696–5703, 2011.

BERNAL, M.P.; NAVARRO, A.F.; SANCHEZ-MONEDERO, M.A.; ROIG, A.; CEGARRA, J. Influence of sewage sludge compost stability and maturity on carbon and nitrogen mineralization in soil. **Soil Biology Biochemistry**., 30:305-313, 1998.

COSTA, A. C. S.; TORINO, C. A.; RAK, J. G. Capacidade de troca catiônica dos coloides orgânicos e inorgânicos de latossolos do estado do Paraná. **Acta Scientiarum** 21(3):491-496, 1999.

DERPSCH, R.; SIDIRAS, N.; HEINZMANN, F.X. Manejo do solo com coberturas verdes de inverno. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.20, p.761-773, 1985.

DURIGAN, G.; FRANCO, G. A. D. C.; SIQUEIRA, M. F. A vegetação dos remanescentes de Cerrado no Estado de São Paulo. In: BITENCOURT, M. D. e MENDONÇA, R. R. **Viabilidade da conservação dos remanescentes de Cerrado no Estado de São Paulo**. São Paulo: Annablume, p. 20-56, 2004.

EYKELBOSH, A. J.; JOHNSON, M. S.; QUEIROZ, E. S.; DALMAGRO, H. J.; COUTO, E. G. Biochar from Sugarcane Filtercake Reduces Soil CO<sub>2</sub> Emissions Relative to Raw Residue and Improves Water Retention and Nutrient Availability in a Highly-Weathered Tropical Soil. **PLoS ONE** 9 (6), 2014.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuel, Bioprod. Bioref.** Berlin, Germany. v.4, p.160 – 177, 2010.

GEORGE P. A. O.; ERAS J. J. C.; GUTIERREZ A. S.; HENS L.; VANDECASTEELE C. Residue from Sugarcane Juice Filtration (Filter Cake): Energy Use at the Sugar Factory. **Waste Biomass Valor** 1: 407–413, 2010.

GLASNER, C.; DEENBERG G.; LYKO, H. Hydrothermal carbonization: A review. **Chemie Ingenieur**. v.83, n.11, 1932-1943, 2011.

GLASER, B., BIRK, J. J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). **Geochim. Cosmochim. Acta** 82, 39–51, 2012.

HEINRICHS, R.; AITA, C.; AMADO, T. J. C.; FANCELLI, A. L. Cultivo consorciado de aveia e ervilhaca: Relação C/N da fitomassa e produtividade do milho em sucessão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p.331-340, 2001.

LEHMANN, J.; JOSEPH S. Biochar for environmental management: an introduction. **Science and Technology**, Earthscans, UK, pp. 1–12, 2009.

LEHMANN, J.; RILLING, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; CROWLEY, D. Biochar effects on Soil Biota – A review. **Soil Biology and Biochemistry** v.43, p.1812 – 1836. 2011.

LIBRA, J. A.; RO, K.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.; FUHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Future Science, Biofuel**, p.89 - 124. 2011.

LI, L.; DIEDERICK, R.; FLORA, J. R. V.; BERGE, N. D. Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation. **Waste Management**. v. 33, p. 2478 – 2492, 2013.

LU, X.; PELLECHIA, P. J.; FLORA, J. R. V.; BERGE, N. D. Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose. **Bioresource and Technology**. v. 138, p. 180 – 190, 2013.

MARTINELLI L.A.; NAYLOR R.; VITOUSEK P. M.; MOUTINHO P. Agriculture in Brazil: impacts, costs, and opportunities for a sustainable future. **Curr Opin Environ Sustain**, v. 2, p. 431– 438, 2010.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A.; DIAS, B. O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32:, p.101 – 110, 2008.

NICOHELLI, L. M. **Sorção ao potássio de diferentes materiais submetidos à aplicação de vinhaça**. 69f. Dissertação de mestrado – Faculdade de Arquitetura, Engenharia e Tecnologia, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

NÓBREGA, I. P. C. **Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e química do solo: Sequestro de carbono no solo**. 38f. Dissertação de mestrado – Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.

PRADO R. de M.; CAIONE G.; CAMPOS C. N. S.; Filter Cake and Vinasse as Fertilizers Contributing to Conservation Agriculture. **Applied Environmental Soil Science**, p. 1–8, 2013.

RESENDE, A. S.; XAVIER, R. P.; OLIVEIRA, O. C.; URQUIAGA, S.; ALVES, R. J.; BODDEY, R. M. Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse application on yield of sugarcane and carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco. Brazil. **Plant and Soil**, v. 281, n. 1/2, p. 339-351, 2006.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agrícola**, v. 51, p. 556 – 562, 1994.

ROLIM, M. M.; LYRA, M. R. C. C.; DUARTE, A. S.; MEDEIROS, P. R F.; SILVA, E. F. F.; PEDROSA, E. M. R. Influência de uma lagoa de distribuição de vinhaça na qualidade da água freática. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**: v. 8, n.1, 2013.

SILVA, F. de A. S; AZEVEDO, C. A. V. de. Principal Components Analysis in the Software Assistat-Statistical Attendance. In:WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

SIQUEIRA, J.O.; FRANCO, A. A. Biotecnologia do solo: fundamentos e perspectivas. Brasília, Ministério da Educação e Cultura, p.236, 1988.

SPAROVEK G.; CORRECHEL V.; BARRETTO A. G. O. P. The risk of erosion in Brazilian cultivated pastures. **Environmental Science e Technology**, v.64, pp 77 - 82, 2007.

SPAROVEK, G.; BERNDES, G.; KLUG, I. L. F.; BARRETO, A. G. O. P. Brazilian Agriculture and Environmental Legislation: Status and Future Challenges. **Environmental Science e Technology**, v.44, p. 6046–6053, 2010.

TITIRICI, M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: Hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?. **New Journal of chemistry**. Montpellier, France, v.31, p.787-789, 2007.

UNICA – União da Indústria de Cana-de-açúcar, 2014. [www.unicadata.com.br](http://www.unicadata.com.br).

VAN ZWIETEN, L., KIMBER, S., MORRIS, S., CHAN, K.Y., DOWNIE, A., RUST, J., JOSEPH, S., COWIE, A. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. **Plant and Soil** v.327, p.235 - 246. 2010.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso do hidrocarvão produzido pela CHT de vinhaça e torta de filtro da indústria do etanol no solo pode apresentar-se ambientalmente vantajoso em relação a atual disposição. É interessante observar que esta pesquisa abordou o estudo somente do material sólido da CHT. Um estudo mais detalhado acerca das características do líquido da CHT torna-se interessante para o entendimento dos mecanismos de transformação durante as reações hidrotermais.

Destaca-se que a pesquisa teve como objetivo aplicar a tecnologia de carbonização hidrotermal no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos. Os resultados apresentados demonstram que o material obtido satisfaz a condição do material ser empregado como condicionador de solo pela alta capacidade de reter água e cátions.

Do ponto de vista prático, as observações na interação hidrocarvão + solo resulta em melhorias no condicionamento do solo. Vários autores, usando diferentes tipos de materiais ricos em carbono, encontraram contribuição à fertilidade e à sustentabilidade da fertilidade do solo, melhorando suas propriedades químicas, físicas e biológicas (LEHMANN et al. 2011; STEINER et al., 2007; BICALHO, 2012).

A gestão do hidrocarvão no solo é motivada pela melhoria da capacidade de retenção de água e de outras propriedades físicas do solo, aumento da estabilidade de carbono, na adsorção e/ou complexação de matéria orgânica, componentes tóxicos e de gases dentro do solo, retenção e adição de nutrientes e no melhoramento do crescimento de microrganismos benéficos (NÓBREGA, 2011).

Bargmann e colaboradores (2014) verificaram que hidrocarvão com alta relação C/N e baixo teor de nitrogênio mineral aumenta a necessidade de nitrogênio fertilizante. Para reduzir os riscos de efeitos negativos o hidrocarvão não deve ser aplicado puro, mas somente após pré-tratamentos.

Hidrocarvão com alta capacidade de troca catiônica (CTC) e retenção de água (CRA), mas baixa relação de C/N assemelha-se a materiais orgânicos mais estáveis como o húmus (CANELLAS, 2005). A aplicação dos hidrocarvão no solo, com elevada concentração de N, deve ser feita com cuidado, observando as doses aplicadas, o tipo de solo e a forma de aplicação, para evitar a lixiviação de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) (MELO et al, 2008). A

relação C/N de um material orgânico tem um papel fundamental no metabolismo de desenvolvimento de microorganismos. Estes necessitam de carbono como fonte de energia e de nitrogênio para síntese de proteínas. É por esta razão que C/N é considerada como o fator que melhor caracteriza o equilíbrio dos substratos para compostagem (BASSO, 2004).

De acordo com Rodella (1994), para caracterizar um material, por exemplo, o hidrocarvão, como sendo de natureza orgânica deve-se destacar a preponderância de seu conteúdo de matéria orgânica em relação a sua fração de constituintes minerais ou inorgânicos. Quanto maior o teor de matéria orgânica de boa qualidade, melhor será o potencial do fertilizante para realizar os efeitos de melhoria de densidade e estruturação do solo, adequação da retenção de água, aeração e drenagem, maior tamponamento e correção do pH do solo.

Eykelbosh e colaboradores (2014) mostraram em seu estudo que a aplicação da torta de filtro junto com o biocarvão produzido por pirólise, com ou sem aplicação de vinhaça, apresentaram os melhores resultados de manejo do solo do que torta de filtro aplicado ao solo em sua forma bruta, e desse modo ajuda a construir estoques de carbono no solo em regiões de cultivo de cana de açúcar.

#### 4.1 REFERÊNCIAS DAS CONSIDERAÇÕES FINAIS

BARGMANN, I.; RILLIG, M. C.; KRUSE, A.; GREEF, J. M.; KUCKE, M. Effects of hydrochar application on the dynamics of soluble nitrogen in soils and on plant availability. **Journal Plant Nutrition Soil Science**, v.177, p. 48 – 58, 2014.

BASSO, C. A. **Caracterização química de compostos de lixo urbano de usinas de compostagem dos municípios de São Paulo e de São José dos Campos**. 104f. Dissertação de mestrado - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2004.

BICALHO, M. A. C. **Influence of biochar on the water holding capacity and cation exchange capacity of red soil**. 43 f. Thesis Master Karlsruhe Institute of Technology. Karlsruhe, Germany, 2012.

CANELLAS, L. P; SANTOS, G. A. **Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Santos, 2005. Disponível em sítio eletrônico: <[http://www.uenf.br/Uenf/Downloads/LSOL\\_2727\\_1154716116.pdf](http://www.uenf.br/Uenf/Downloads/LSOL_2727_1154716116.pdf)>.

LEHMANN, J.; RILLING, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; CROWLEY, D. Biochar effects on Soil Biota – A review. **Soil Biology and Biochemistry** v.43, p.1812 – 1836, 2011.

NÓBREGA, I. P. C. **Efeitos do Biochar nas propriedades físicas e química do solo: Sequestro de carbono no solo**. 38f. Dissertação de mestrado – Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2011.

SCHMIDT, M. W. I.; SKJEMSTAD, J. O. Carbon isotope geochemistry and nanomorphology of soil black carbon: black chernozemic soils in central Europe originate from ancient biomass burning. **Global Biogeochemistry Cycles**, Mainz, v. 16, p. 1123, 2002.

RODELLA, A.A. **Métodos de avaliação de materiais orgânicos e efeitos de sua incorporação ao solo sobre a mobilização de macronutrientes**. 148f. Tese de doutorado - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1996.

STEINER, C.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; NEHLS, T.; MACÊDO, J. L. V.; BLUM, W. E. H.; ZECH, W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. **Plant and Soil**, Berlin, v. 291, p. 275-290, 2007.

## APÊNDICE A –

**9th International Symposium AgroEnviron**  
**August 3 to 7, 2014**  
**Goiania, Brazil**



**Hydrothermal biochar as soil conditioner in ecological agriculture: waste recovery from the ethanol industry**

**Joachim Werner Zang**

*IFG – joachim.zang@ifg.edu.br*

*Rua 75, 46 Centro Goiânia-GO CEP 74055-110*

**Miron de Paiva Menezes**

*IFG – mironpmenezes@hotmail.com*

*Rua 75, 46 Centro Goiânia-GO CEP 74055-110*

**Carolina Brom Aki de Oliveira**

*IFG – bromaki@ufg.br*

*Rua 75, 46 Centro Goiânia-GO CEP 74055-110*

**Carlos Eduardo Cunha**

*IFG – chemistrycunha@ifg.edu.br*

*Rua 75, 46 Centro Goiânia-GO CEP 74055-110*

**Warde Antonieta da Fonseca-Zang**

*IFG – warde.zang@ifg.edu.br*

*Rua 75, 46 Centro Goiânia-GO CEP 74055-110*

**Sérgio Botelho de Oliveira**

*IFG – dr\_botelho@ifg.edu.br*

*Rua 75, 46 Centro Goiânia-GO CEP 74055-110*

**Stefan Sack**

*Universidade Ciências Aplicadas Trier - s12a41@umwelt-campus.de*

*Rua 75, 46 Centro Goiânia-GO CEP 74055-110*

**Luiz Sávio Medeiros Teixeira**

*LANAGRO-MAPA – luiz.savio.teixeira@agricultura.gov.br*

*Endereço: Rua da Divisa s/nº Setor Jaó CEP.: 74674-025*



This work shows some results concerning the conversion of the residues vinasse and filter cake from the ethanol industry using the clean technology so-called Hydrothermal Carbonization (HTC) into biochar. The work's aim is to evaluate the use of HTC biochar as a soil conditioner. The HTC reactor of 8 L capacity runs with 1,8 kg filter cake and 3,35 L vinasse with pH 4, under 160°, 180° and 200°C and for a period of 2h, 4h and 6h for each temperature. The vinasse replaced the water content, normally used in HTC conditions. No catalyst was added. The observed cation exchange capacity (CEC) for the raw filter cake is 211,5 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. For all experiments, the average values range from 227,3 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> at 200°C reaching 276,0 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> at 180°C up to 297,0 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> at 160°C. These values are greater than 200,0 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, after the federal Normative Instruction (NI) 28:2007 of the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (BMAL); therefore it may enhance the adsorption and release (cation exchange) of nutrients contributing to an increased efficiency of use of (bio)fertilizer. After the same instruction, the biochar products of the HTC may be classified as class A.

**Key-words:** Ecological agricultural production. Agroindustrial residues. Hydrothermal carbonization.

## INTRODUCTION

Hydrochars are widely assumed to have high potential as soil amendments, based on the discovery of “Terra Preta” soils which were found in the Amazon Basin. These anthropogenic soils, characterized by a high content of plant nutrients and charcoal particles, are highly fertile due to the fact that the charcoal surface provides better adsorption sites for the nutrients, thus preventing nutrient leaching (GLASER and BIRK, 2012). In recent years, hydrothermal carbonization (HTC) of biomass has been studied as a source for creating carbon-rich solids, who find profitably application in agriculture. Hydrothermal carbonization is a process of thermal conversion of raw materials into a wet, rich in carbon, dense, solid material, often referred to as “hydrochar” (BERGE et al., 2011; FUNKE E ZIEGLER, 2010; LI et al., 2013; LIBRA et al., 2011; LU et al., 2013; TITIRICI et al., 2007). Sugarcane cultivation in particular may benefit from this approach because the industry produces several pyrolyzable residues. This work shows some results concerning the transformation of the residues vinasse and filter cake from the ethanol industry into a hydrochar, using the clean Hydrothermal Carbonization (HTC) technology.

## METHODS

The aim of this work is to evaluate the use of HTC hydrochar as a soil conditioner. The HTC reactor of 8 L capacity runs with 1,8 kg filter cake and 3,35 L vinasse, a pH value of 4 and temperatures of 160, 180 and 200 °C each performing for a period of 2, 4 and 6 hours. The vinasse replaces the water content, normally used in HTC conditions and furthermore no catalyst was added. The cation exchange capacity (CEC) of the carbonaceous products (hydrochar) was determined by the method “Analytical” described by the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (BMAL), ie, using hydrochloric acid for the saturation of ex-

change sites and addition of activated carbon to the sample, in order to prevent a loss of organic material amenable to solubilization and adding of calcium acetate.

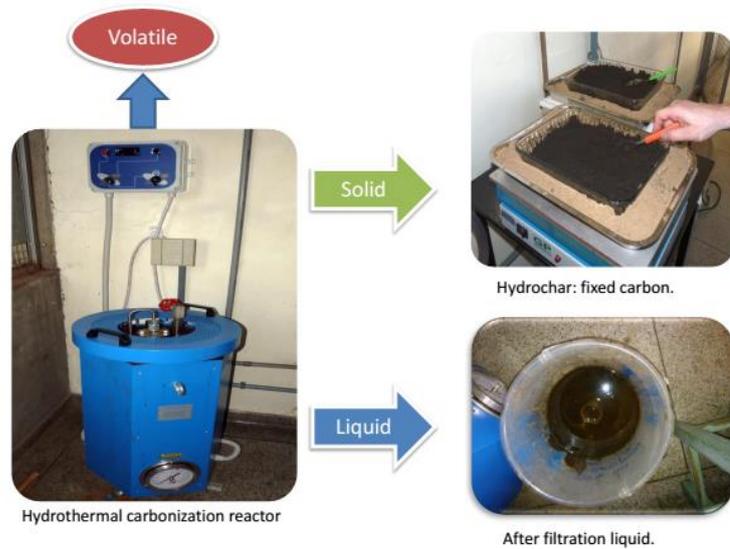


Figure 01: Products generated due to the hydrothermal carbonization technology.



Figure 02: Hydrochar dried in an oven at 60 °C.

## RESULTS

The observed cation exchange capacity (CEC) for the raw filter cake is  $211,5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . For all experiments, the average values range from  $227,3 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  at  $200^\circ\text{C}$  reaching  $276,0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  at  $180^\circ\text{C}$  up to  $297,0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  at  $160^\circ\text{C}$ . These values are greater than the minimal value of  $200,0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  according to the federal Normative Instruction (NI) 28:2007 of the Brazilian Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (BMAL).

Table 1 - Characterization of the cation exchange capacity (CEC) of hydrochars obtained by hydrothermal carbonization of the mixture of vinasse and filter cake compared to the analytical result of solid biomass, filter cake, and minimum guarantees according Normative Instructions BMAL.

Amostras	CEC (mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )
Hydrochar 2h160°C	288,0
Hydrochar 2h180°C	243,0
Hydrochar 2h200°C	346,5
Hydrochar 4h160°C	274,5
Hydrochar 4h180°C	306,0
Hydrochar 4h200°C	229,5
Hydrochar 6h160°C	328,5
Hydrochar 6h180°C	238,5
Hydrochar 6h200°C	256,5
Filtercake	211,5
Normative Instructions - BMAL	Mínimum 200*

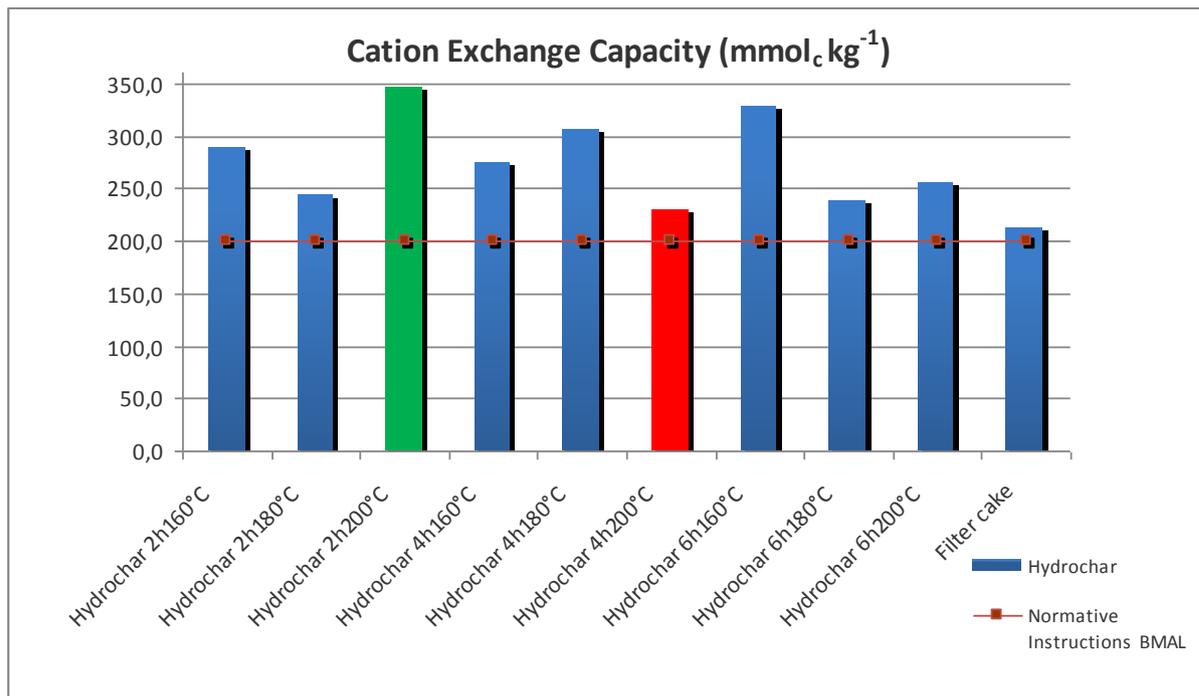


Figure 03: Comparison of CEC concerning differently produced hydrochars and raw filter cake.

## CONCLUSION

The use of hydrochar, produced by HTC from vinasse and filter cake from the ethanol industry, in the soil shows environmental advantages over current provision. The application of the HTC technology resulted in an improvement for key parameters (e.g. CEC) defined by the legislation for soil conditioners regarding filter cake. Therefore it may enhance the adsorption and release (cation exchange) of nutrients contributing to an increased efficiency of the use as

a (bio) fertilizer. After the same instruction, the hydrochar products of the HTC may be classified as class A.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The project was financially supported by FAPEG, process n° 201310267001102.

## REFERENCE

GLASER, B.; BIRK, J.J. State of the scientific knowledge on properties and genesis of Anthropogenic Dark Earths in Central Amazonia (terra preta de Índio). **Geochimica et Cosmochimica Acta** 82 p.39–51. 2012.

BERGE, N.D.; RO, K.S.; MAO, J.; FLORA, J.R.V.; CHAPPELL, M.; BAE, S. Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental Science and Technology** 45 (13), 5696–5703, 2011.

FUNKE, A.; ZIEGLER, F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. **Biofuel, Bioprod. Bioref.** Berlin, Germany. v.4, p.160 – 177, 2010.

LIBRA, J. A.; RO, K.; KAMMANN, C.; FUNKE, A.; BERGE, N. D.; NEUBAUER, Y.; TITIRICI, M.; FUHNER, C.; BENS, O.; KERN, J.; EMMERICH, K. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Future Science, Biofuel**, p.89 - 124. 2011.

TITIRICI, M.; THOMAS, A.; ANTONIETTI, M. Back in the black: Hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO<sub>2</sub> problem?. **New Journal of chemistry**. Montpellier, France, v.31, p.787-789, 2007.

**ANEXO A – INSTRUÇÃO NORMATIVA SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA Nº 35/2006**

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO  
SECRETARIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA  
INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 35, DE 4 DE JULHO DE 2006

O SECRETÁRIO DE DEFESA AGROPECUÁRIA, DO MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, no uso das atribuições que lhe confere o art. 42, combinado com o art. 9º, inciso II, ambos do Anexo I, do Decreto nº 5.351, de 21 de janeiro de 2005, tendo em vista o disposto o art. 109, do Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, e do que consta do Processo Administrativo nº 21000.004799/2006-87, resolve:

Art. 1º Fica aprovada as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade e de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura, na forma do Anexo a esta Instrução Normativa.

Art. 2º O descumprimento das normas estabelecidas nesta Instrução Normativa, sujeita ao infrator às sanções previstas no Decreto nº 4.954, de 2004.

Art. 3º Fica concedido o prazo de noventa dias, da data de sua vigência, para os interessados se adequarem às exigências desta Instrução Normativa.

Art. 4º Esta Instrução Normativa entra em vigor na data de sua publicação.

Art. 5º Revoga-se a Instrução Normativa SARC nº 04, de 2 de agosto de 2004.

GABRIEL ALVES MACIEL

...

Seção V

Condicionador de Solo

Art. 6º Os condicionadores de solo serão classificados de acordo com as matérias-primas, em:

I - Classe A: produto que em sua fabricação utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria, onde não sejam utilizados no processo o sódio (Na<sup>+</sup>), metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos;

II - Classe B: produto que em sua fabricação utiliza matéria-prima oriunda de processamento da atividade industrial ou da agroindústria onde o sódio (Na+), metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo;

III - Classe C: produto que em sua fabricação utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda de lixo domiciliar, resultando em produto de utilização segura na agricultura;

IV - Classe D: produto que em sua fabricação utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda do tratamento de despejos sanitários, resultando em produto de utilização segura na agricultura;

V - Classe E: produto que em sua fabricação utiliza exclusivamente matéria-prima de origem mineral ou química; e

VI - Classe F: produto que em sua fabricação utiliza em qualquer proporção a mistura de matérias-primas dos produtos das Classes A e E, respectivamente dos incisos I e V deste artigo.

Art. 7º Os condicionadores de solo deverão apresentar as seguintes especificações de garantias mínimas:

§ 1º Quando o produto for destinado à melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas do solo:

I - Capacidade de Retenção de Água (CRA) - mínima de 60% (sessenta por cento); e

II - Capacidade de Troca Catiônica (CTC) - mínimo de 200 mmol c/kg.

§ 2º Quando o produto for destinado à melhoria da atividade biológica do solo, as garantias das propriedades biológicas serão as declaradas pelo fabricante ou importador no processo de registro, desde que possam ser medidas quantitativamente.

§ 3º Para que sejam declarados o teor de nutrientes, Carbono Orgânico e relação C/N, o condicionador de solo deverá atender às especificações quanto às garantias mínimas estabelecidas para os fertilizantes minerais ou orgânicos, de acordo com a natureza do produto, conforme disposto no Decreto nº 4.954, de, e em atos normativos próprios.

§ 4º Poderão ser declaradas outras propriedades, desde que possam ser medidas quantitativamente, sejam indicados os respectivos métodos de determinação, garantidas as quantidades declaradas e seja comprovada sua eficiência agronômica.

§ 5º O produto Sulfato de Cálcio poderá ser registrado como condicionador de solo classe E, não se aplicando as exigências contidas nos incisos I e II, do § 1º, deste artigo, devendo apresentar as garantias especificadas no inciso I, do art. 5º, deste Anexo.

## Resumo do Currículo Lattes

### Endereço para acessar

<http://buscatextual.cnpq.br/buscatextual/visualizacv.do?id=K4413784P6>

Miron de Paiva Menezes

Possui graduação em Química Industrial pelo Centro Federal de Educação Tecnológico de Goiás - CEFET GO (2006) e atualmente é aluno de mestrado profissional em Tecnologia de Processos Sustentável no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás - IFG. Trabalhou em Indústria de Bebidas onde realizou análises físico-químicas e microbiológicas, atuando também no desenvolvimento de novos produtos por meio de estudos analíticos. Participou do Projeto Fortalecimento e apoio à pesquisa, desenvolvimento e validação de métodos e demais atividades laboratoriais nos Laboratórios Nacionais Agropecuários (LANAGRO-GO) por meio da concessão de bolsas de Fomento Tecnológico e Extensão Inovadora do CNPq atuando na execução das atividades laboratoriais de desenvolvimento e validação de métodos para análise de multirresíduo de agrotóxicos por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC-MS/MS). Atou como Auditor técnico e Auditor líder nos laboratórios LANAGRO-GO pela Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005. Atualmente trabalha como Analista de Qualidade Júnior no LANAGRO-GO.

