

Hidrocarvão no aproveitamento de Vinhaça e Torta de Filtro como Condicionador de Solo⁽¹⁾.

Miron de Paiva Menezes⁽²⁾; Rosana Aparecida de Freitas⁽³⁾; Joachim Werner Zang⁽⁴⁾; Warde Antonieta da Fonseca Zang⁽⁵⁾; Carolina Brom Aki de Oliveira⁽⁶⁾; Luiz Sávio Medeiros Teixeira⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG); ⁽²⁾ Químico Industrial, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás – IFG, Goiânia, GO, E-mail: mironpmenezes@hotmail.com ⁽³⁾ Pesquisadora, IFG, E-mail: rosanaquimica1@hotmail.com ⁽⁴⁾ Professor orientador, IFG, E-mail: joachim.zang@ifg.edu.br ⁽⁵⁾ Professora co-orientadora, IFG, E-mail: warde.zang@ifg.edu.br ⁽⁶⁾ Pesquisadora, IFG, E-mail: bromaki@yahoo.com.br ⁽⁷⁾ Pesquisador Fiscal Federal Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA, E-mail: luiz.savio.teixeira@agricultura.gov.br

RESUMO: A forma atual de gerenciamento dos subprodutos da indústria do etanol é baseada na disposição desses resíduos no solo. Na grande maioria das usinas do Brasil essa prática não é acompanhada por uma avaliação ambiental. Nos últimos anos, a carbonização hidrotermal (CHT) de biomassa tem sido investigada como tecnologia no aproveitamento de biomassa pela sua transformação em produtos ricos em carbono com aplicação na agricultura. A CHT é um processo de conversão química de biomassa em hidrocarvão. Este estudo foi aplicado nas biomassas da indústria do etanol dos tipos vinhaça e torta de filtro em condições de temperaturas de 160°C, 180°C e 200°C e tempos de 2h, 4h e 6h. O objetivo desta pesquisa foi avaliar o uso da tecnologia de CHT no aproveitamento dos resíduos da produção de etanol a fim de produzir material rico em carbono e com características de condicionador de solo, conforme recomendado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). A CHT apresentou-se como uma tecnologia viável no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos. A maioria dos hidrocarvões obtidos apresentaram valores melhores que a especificação mínima exigida pelo MAPA.

Termos de indexação: carbonização hidrotermal, biocarvão.

INTRODUÇÃO

A forma de gerenciamento dos subprodutos da indústria do etanol é baseada na disposição direta dos resíduos de vinhaça, torta de filtro e cinzas da caldeira no solo.

Estes resíduos podem devolver ao solo quantidades significativas de potássio, fósforo, nitrogênio, enxofre, cálcio e magnésio, diminuindo gastos com fertilizantes minerais na produção da cana-de-açúcar (Barbalho & Campos, 2010).

Porém, a vinhaça aplicada in natura no solo pode causar desequilíbrio de nutrientes, além de induzir a uma saturação de potássio no solo, provocando problemas de lixiviação de macro e micronutrientes para as águas subterrâneas (Neto, 2008).

A carbonização hidrotermal (CHT) é um processo termoquímico de conversão de biomassa produzindo substâncias solúveis em água e produtos sólidos ricos em carbono comumente chamado de biocarvão com aplicação na melhoria da fertilidade de solos (Marris, 2006).

Os efeitos observados sobre a fertilidade do solo têm sido explicados principalmente pela melhoria física e química das propriedades como aumento do pH em solos ácidos, capacidade de troca catiônica (CTC), retenção de nutrientes, retenção de água e sorção de contaminantes (Liang et al., 2006; Verheijen et al., 2010; Van Zwieten et al., 2010). Os impactos 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 & 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 à ideia de aproveitar as enormes quantidades de biomassa que são produzidos no Brasil, principalmente pela indústria do etanol. Nesse sentido a utilização da técnica de carbonização hidrotermal como fonte de material rico em carbono apresenta-se como uma alternativa viável (Benittes et al, 2009).

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

MATERIAL E MÉTODOS

Tratamentos e amostragens

As biomassas utilizadas no experimento, vinhaça e torta de filtro foram coletadas em uma indústria de etanol próxima a cidade de Jandaia no Estado de Goiás. As amostras foram coletadas durante a estação seca nos meses de Junho para Setembro de 2013 sob condições climáticas de 32°C. Na amostragem a temperatura da vinhaça após a destilação foi de 79°C, com um pH de 3,7 e temperatura da torta de filtro de 53°C. As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente seguindo com o procedimento de carbonização hidrotermal (CHT).

Experimentos CHT

A mistura foi preparada usando 1,8 kg de torta de filtro e 3,35 L de vinhaça (volume total de 5,15 L) sob condições ácida (pH = 4,0) sem adição de catalisador ou correção de pH. As experiências foram realizadas no reator adaptado de uma autoclave que possui uma caldeira de alta pressão em material de liga de aço, diâmetro interior 154x430mm e capacidade de 8 L.

A operação de carbonização hidrotermal foi dividida em três fases: fase de aquecimento, fase de reação e fase de arrefecimento. Na fase de aquecimento foi adicionado o volume de 5 L da mistura no reator e em seguida este foi aquecido até alcançar a temperatura do planejamento experimental, 160°C, 180°C e 200°C. Após alcançar a temperatura desejada 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 determinados, o sistema aquecedor foi desligado e a fase de arrefecimento foi iniciada durante um período mínimo de 24 h. 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 consistiu de uma fase líquida e sólida (hidrocarvão), conforme **figura 1**.



Figura 1: Fase líquida (A) e hidrocarvão (B) após o processo de carbonização hidrotermal da mistura de vinhaça e torta de filtro.

Caracterização dos hidrocarvões

A torta de filtro e os hidrocarvões foram analisados segundo metodologias descritas no Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organominerais e Corretivos referidas nas instruções normativas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. As análises físico-químicas compreenderam as determinações da 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.

Análise estatística

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[®].

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, juntamente com resultados analíticos da torta de filtro "*in natura*" e as especificações para condicionadores de solo segundo Instruções Normativas do MAPA.

Os resultados mostram que os valores de pH dos produtos possuem caráter levemente ácido e semelhante ao pH determinado na torta de filtro *in natura*.

Observa-se que os valores de CTC dos hidrocarvões estão acima do valor do MAPA e do valor da torta de filtro *in natura*. Os resultados da CTC foram influenciados pelo tempo e temperatura utilizados nos experimentos, havendo oscilações dos valores encontrados conforme a faixa de temperatura aplicada. Para o tempo de reação de 2h o maior valor de CTC foi para temperatura máxima experimentada de 200°C, para 4h a temperatura de 180°C e para 6h o valor de CTC coincidiu com a temperatura menor adotada no experimento, 160°C.

A determinação do carbono orgânico total nos hidrocarvões permite avaliar a quantidade de material orgânico presente. Os valores de COT são inferiores ao da biomassa *in natura* (47,1 dag kg⁻¹). Essa redução evidencia a degradação do material original e, possivelmente, a sua solubilização ou incorporação na vinhaça.

A relação CTC/C apresentou o mesmo comportamento quanto aos resultados analíticos para a CTC quando da carbonização hidrotermal das biomassas.

Para o nitrogênio os valores praticamente não mostraram alteração apesar de diminuírem com o aumento do tempo de reação. Os valores indicam que estes materiais podem atuar como fonte imediata de nitrogênio, uma vez que estas formas estão prontamente disponíveis para plantas. 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°C) o valor encontrado aproxima da especificação máxima 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.

Os melhores resultados apresentados pela utilização da CHT estão relacionados à capacidade de retenção de água (CRA). Os valores apresentaram-se elevados. Os maiores valores de retenção de água coincidem com os de menor tempo para todas as temperaturas dos experimentos. Temperaturas maiores diminuem os resultados da capacidade de reter água do hidrocarvão.

Análise estatística – Correlação Simples

A Tabela 2 apresenta coeficiente de correlação simples entre os diversos parâmetros como a relação CTC/C positiva com os valores de CTC e negativa com o carbono. 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 nitrogênio a correlação foi negativa com a razão C/N. Os demais atributos não apresentaram correlação significativa entre si.

CONCLUSÕES

A carbonização hidrotermal (CHT) apresenta-se como tecnologia aplicável no aproveitamento de vinhaça e torta de filtro como condicionador de solos, atendendo as especificações mínimas do MAPA. Com exceção da relação C/N e pH todos os valores, incluindo a torta de filtro in natura, apresentam valores melhores que os especificados pelo MAPA.

De maneira geral o produto hidrocarvão recomendado após a CHT seria no de 2h e temperaturas na faixa de 160° C a 200°C.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Goiás - FAPEG pelos recursos financeiros de apoio. Os autores agradecem ao Laboratório Nacional Agropecuário de Goiás - LANAGRO-GO pelo apoio analítico e ao Instituto Agrônomo de Campinas-IAC pela caracterização das amostras.

REFERÊNCIAS

- BARBALHO, M.G. & DE-CAMPOS, A.B. 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 30: 155-170, 2010.
- 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. 287-295, 2009.
- 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.
- 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 43:1812 - 1836. 2011.
- 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 ,70:1719 - 1730, 2006.
- MARRIS, E. Black is the new green. Nature. Washington, USA, 442:624 – 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.
- 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, 327:235 - 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.

Tabela 1 - 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 _c kg ⁻¹)	Carbono Orgânico Total (dag kg ⁻¹)	Nitrogênio (dag kg ⁻¹)	CTC/C (mmol _c dag ⁻¹)	C/N	pH (CaCl ₂)	CRA (%m/m)
Hidrocarvão 2h160°C	288,0 ±3,6 ⁽¹⁾	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 ⁽²⁾	Mínimo 15 ⁽³⁾	Mínimo 0,5 ⁽³⁾	Conforme declarado ⁽³⁾	Máx. 20	Mínimo 6,0 ⁽³⁾	Mínimo de 60 %

Tabela 2 – Coeficiente de correlação simples entre os diversos parâmetros analisados para os diferentes hidrocarvões.

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

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