

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

NAYARA AZEVEDO DE CASTRO SOUZA



**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCHAR DE EUCALIPTO E
AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL PARA UTILIZAÇÃO NA AGRICULTURA**

BRASÍLIA

2017

NAYARA AZEVEDO DE CASTRO SOUZA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO HIDROCHAR DE EUCALIPTO E
AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL PARA UTILIZAÇÃO NA AGRICULTURA**

Monografia submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Prof.^a Dra. Sarah Silva Brum
Co-orientador: Fernando José Vilela

Brasília - DF

2017

"O insucesso é apenas uma oportunidade para recomeçar de novo com mais inteligência".

(Henry Ford)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por tudo que Ele é e representa na minha vida. Obrigada pelo Teu amor de Pai que me traz tanta alegria e paz. Por ser sempre tão bom, fiel, justo e paciente, tão cheio de graça e misericórdia. Obrigada por me dar sabedoria e capacidade intelectual, não só na escrita desse trabalho, mas ao longo de todo esse curso tão difícil.

Agradeço à minha família pelo apoio e amor incondicional durante toda minha vida. Especialmente à minha mãe, minha intercessora e melhor amiga, por sempre acreditar na minha capacidade e me motivar a correr atrás dos meus sonhos.

À professora Sarah Brum, não só pela orientação nesse trabalho, mas por ter me adotado como filha científica desde o segundo semestre da graduação. Obrigada pela paciência, carinho e pelas orientações quando eu chego perdidinha na sua sala tentando entender o que aconteceu no laboratório!

Ao Fernando Vilela pelas análises de CRA e macro e micronutrientes desse trabalho e pela orientação na escrita e discussão. Ao Victor Pacheco, pelas conversas e ajuda no entendimento da carbonização hidrotermal. Ao Ídio, Gleicio, Rômulo, Cristian e pessoal da Central Analítica do Instituto de Química da UnB pelo auxílio nas análises deste trabalho e na interpretação dos dados. Ao Arthur, primeiramente pela amizade, pelos dados referentes à caracterização do eucalipto.

Aos amigos de curso que tornaram a jornada dos últimos cinco anos menos sofrida e mais divertida. Não posso citar nomes, porque sei que posso acabar cometendo alguma injustiça (vocês são tão dramáticos!), mas muito obrigada a cada um de vocês pelas risadas, pelas maratonas de estudo, pelo desespero conjunto com as matérias e pela amizade que espero levar para a vida.

Aos amigos que não entendem nada de química, mas que deram todo o apoio moral, emocional e que pacientemente me ouviram chorar as pitangas sobre esse TCC. Finalmente saiu! Obrigada pela amizade, conselhos e orações. Amo vocês!

RESUMO

A tecnologia de carbonização hidrotermal tem se apresentado como tecnologia alternativa para a conversão de biomassa em produtos carbonáceos de valor agregado. Uma das aplicações do hidrochar, produto desta técnica, é na agricultura, como material com potencial para melhoria de propriedades químicas e físicas do solo. O eucalipto foi escolhido como material precursor para a produção do hidrochar por ser largamente cultivado no Brasil, gerando resíduo florestal proveniente da colheita dessas árvores. Neste trabalho, teve-se como objetivo a síntese e caracterização do hidrochar do eucalipto e o estudo da sua potencial aplicação como condicionador de solo. Três diferentes hidrochars foram produzidos e duas impregnações pré-carbonização hidrotermal foram testadas: a primeira com carbonato de cálcio e a segunda com carbonato de potássio. A capacidade de troca catiônica (CTC) e capacidade de retenção de água (CRA) dos hidrochars foram avaliadas. A CTC e CRA dos materiais destinados à agricultura são parâmetros que precisam atingir valores mínimos segundo a legislação vigente para que sejam comercializados como condicionadores de solo. A técnica de carbonização hidrotermal foi efetiva para a obtenção do material carbonáceo, porém nenhum dos hidrochars alcançou a CTC mínima exigida pela legislação em vigor. A impregnação com carbonato de potássio gerou um aumento na CTC do material, de 48,7 mmol.kg⁻¹ (referente ao material sem impregnação) para 134,7 mmol.kg⁻¹. Todos os hidrochars apresentaram valores de CRA acima dos valores especificados pela legislação vigente. Há a possibilidade da utilização desses materiais como fertilizante organomineral.

Palavras-chave: carbonização hidrotermal; eucalipto; condicionador de solo; capacidade de troca catiônica, capacidade de retenção de água.

ABSTRACT

Hydrothermal carbonization has been presented as an alternative technology for biomass conversion in valuable carbonaceous materials. One of the hydrochar (product of this technique) applications is in agriculture, as a material with potential to enhance chemical and physical soil properties. Eucalyptus was chosen as precursor material to hydrochar production for being largely cultivated in Brazil, generating forest residue available from the harvest. In this work, the goal was the synthesis and characterization of eucalyptus hydrochar and the study of its potential application as soil conditioner. Three different hydrochars were produced and two pre-hydrothermal carbonization impregnations were tested: the first one with calcium carbonate and the second one with potassium carbonate. The hydrochars cation exchange capacity (CEC) and water retention capacity (WRC) were evaluated. The CEC and WRC of materials aimed at agriculture are parameters that need to reach a minimum value in accordance to current legislation in order to be commercialized as soil conditioner. Hydrothermal carbonization technique was effective to the obtainment of a carbonaceous material, but none of the hydrochars reached the minimum CEC value required by the law. The potassium carbonate impregnation generated an enhancement in the material CEC, from 48,7 mmol.kg⁻¹ (referring to the material without impregnation) to 134,7 mmol.kg⁻¹. All the hydrochars had WRC above the required by current legislation. There is a possibility to use these materials as soil amendments.

Keywords: hydrothermal carbonization; eucalyptus; soil conditioner; cation exchange capacity; water retention capacity.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	9
1. REFERENCIAL TEÓRICO	11
1.1 Eucalipto	11
1.2 Carbonização hidrotermal e hidrochar	12
1.3 Química do solo	15
1.4 Interação água-solo.....	19
1.5 Condicionadores de solo e fertilizantes.....	21
1.5.1 Uso de materiais carbonáceos no solo	22
2. OBJETIVOS.....	24
2.1 Objetivos gerais	24
2.2 Objetivos específicos	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 Moagem e peneiramento do <i>Eucalyptus spp</i>	25
3.2 Impregnação do <i>Eucalyptus spp</i>	25
3.2.1 Com Carbonato de Cálcio	25
3.2.2 Com Carbonato de Potássio.....	25
3.3 Carbonização hidrotermal do material.....	26
3.4 Teste de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Capacidade de Retenção de Água (CRA).....	26
3.5 Caracterização dos hidrochars obtidos	26
3.5.1 Macro e micronutrientes	26
3.5.2 Análise Elementar (CHN)	27
3.5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	27
3.5.4 Difração de Raios-x (DRX)/ índice de cristalinidade.....	27
3.5.5 Análise de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET).....	28
3.5.6 Carbono Orgânico Total (COT).....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	42
6. REFERÊNCIAS	43

INTRODUÇÃO

Pesquisas envolvendo o uso da biomassa como material precursor e maneiras de convertê-la a materiais úteis têm aumentado nos últimos anos (TITIRICI *et al.*, 2007). O uso da biomassa como precursor é uma boa opção, pois além de ter um baixo custo e ser uma fonte renovável, está presente em abundância e muitas vezes se apresenta como resíduo de algum processo agroindustrial. (REGMI *et al.*, 2012)

Uma opção de tecnologia de conversão de biomassa é a carbonização hidrotermal (HTC) que se apresenta como processo termoquímico para produção de hidrochar e outros materiais de valor agregado (REZA *et al.*, 2014). O hidrochar é um material carbonáceo derivado de biomassa submetido à técnica de carbonização hidrotermal, que consiste na reação entre o material precursor e água em autoclave, com temperaturas entre 150 e 260 °C e sob pressões autogeradas (TITIRICI *et al.*, 2012). O produto obtido pode ser utilizado nas mais variadas aplicações, inclusive na agricultura como condicionador de solo, pois suas propriedades químicas e estruturais podem auxiliar na filtração e retenção de nutrientes, redução da lixiviação e fixação de carbono (BERGE *et al.*, 2011).

O setor agrícola no Brasil tem papel importante no desempenho econômico do país. Na América Latina, o país se tornou líder no investimento em pesquisa agrícola em 2013, segundo a EMBRAPA (2017), e no mundo, ocupa o terceiro lugar em gastos públicos em P&D agrícola, atrás apenas da China e Índia.

Segundo pesquisa da Organização da Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), 25% dos solos do planeta estão degradados seja física, química ou biologicamente. Esta degradação afeta diretamente a capacidade produtiva desses solos, que reflete-se em problemas na produção de alimentos. O setor agrícola também é o que mais consome água (EMBRAPA, 2017). Assim, a utilização de condicionadores de solo, que “são produtos que melhoram as propriedades química, físico-químicas e biológica do solo” (EMBRAPA, 2017), pode trazer melhorias na fertilidade e na capacidade de retenção de água pelo solo (VILELA, 2017).

Espécies de eucalipto estão entre as espécies mais cultivadas no Brasil, representando 76,5% da área total de plantios florestais (EMBRAPA, 2014), e o eucalipto é utilizado nas mais variadas aplicações (celulose, serraria, carvão e laminação). A grande motivação para se fazer um hidrochar a partir do eucalipto é a quantidade de resíduo florestal produzido a partir do cultivo desta árvore e a impossibilidade do seu uso direto como cobertura verde ou fertilizante.

Assim, se pretende com este trabalho, produzir um hidrochar a partir de resíduos florestais do eucalipto, que possa ser utilizado como condicionador de solo na agricultura para melhoria de aspectos físicos e químicos do solo, relacionados a capacidade de retenção de água e nutrientes.

1. REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Eucalipto

O gênero *Eucalyptus* originou-se na Austrália, Tasmânia e outras ilhas da Oceania e apesar de existirem aproximadamente 730 espécies reconhecidas botanicamente, apenas cerca de 20 delas são utilizadas com fins econômicos ao redor do mundo (EMBRAPA, 2014). Segundo pesquisa da Embrapa (2014) as espécies mais utilizadas atualmente, em função das propriedades de suas madeiras, são: *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus viminalis*, híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla* e *Eucalyptus dunnii* (Região Sul do Brasil).

Segundo dados da Embrapa em 2013, o plantio de diversas espécies de eucalipto no Brasil correspondia a 76,5% da área total de plantios florestais, sendo que nos últimos anos tem ocorrido um aumento em diferentes estados do Brasil. O eucalipto tem sido preferencialmente utilizado devido à sua capacidade de adaptação à diferentes regiões ecológicas, rápido crescimento quando comparado a outras árvores e pela sua versatilidade quanto ao uso da madeira para fins econômicos.

O eucalipto pode ser usado para produção de energia, celulose e papel, laminação, serraria e outras utilidades menos conhecidas como cosméticos, tecidos, alimentos entre outros. Diferentes partes da árvore são utilizadas com diferentes aplicações como está apresentado na Figura 1. A lenha é a forma em que a madeira do eucalipto é mais utilizada para fins energéticos. A transformação dessa madeira em carvão também tem grande importância para a indústria metalúrgica. A madeira roliça é utilizada na fabricação de móveis com o aspecto mais rústico. No processo de extração da celulose obtém-se uma pasta celulósica bruta ainda não branqueada a partir da qual papelão e embalagens de papel podem ser produzidos. Após a etapa de branqueamento dessa pasta celulósica, é produzido o papel branco (EMBRAPA, 2014).

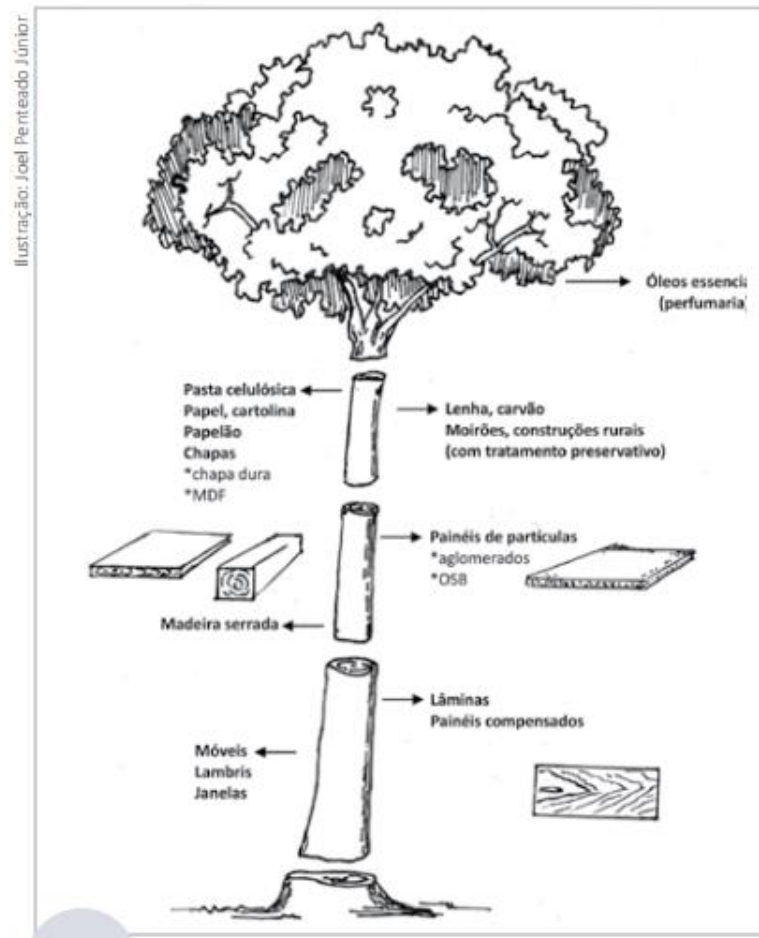


Figura 1. Principais usos do eucalipto (EMBRAPA, 2014).

Apesar do eucalipto ser utilizado nas mais variadas aplicações e praticamente todas as partes da árvore serem aproveitadas, há a geração de resíduo florestal proveniente da colheita dessas árvores. Na colheita das árvores, estima-se que 33% de sua massa é deixada na floresta (FAO, 1990). Assim, é interessante dar uma destinação para esses resíduos para produção de materiais de valor agregado e também para que não atrapalhem as atividades silviculturais se deixados no campo (ALMEIDA, 2016). Uma opção para destinação desse resíduo seria a utilização deste como material precursor na carbonização hidrotermal para produção de hidrochars.

1.2 Carbonização hidrotermal e hidrochar

A carbonização hidrotermal é uma tecnologia de conversão de biomassa que visa mimetizar em um período de horas o processo de coalificação natural (Figura 2)

que dá origem a materiais com alto teor carbonáceo ao longo de centenas ou milhares de anos (WOHLGEMUTH, 2012). Os primeiros experimentos utilizando a HTC foram realizados por Bergius em 1913, quando ele tentou obter carvão sintético a partir da celulose para compreender melhor os processos de formação do carvão natural (FUERTES *et al.*, 2010; REZA *et al.*, 2014).

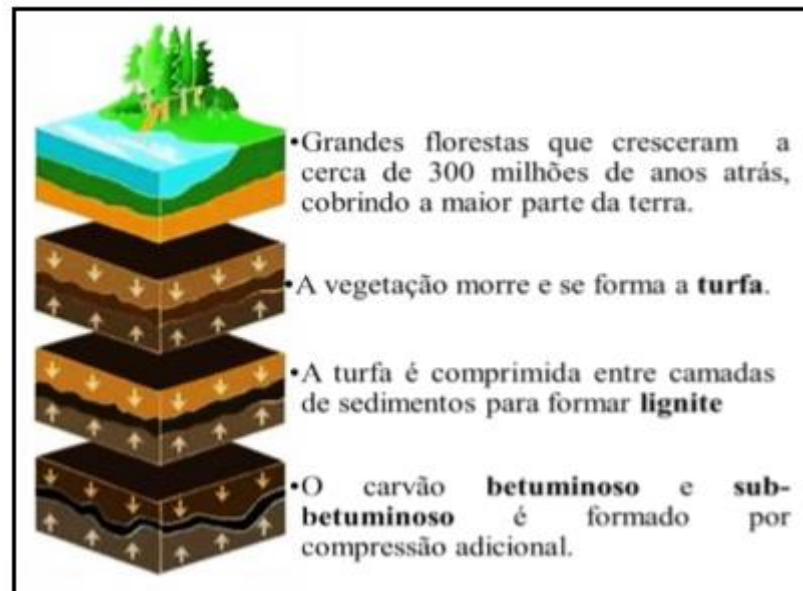


Figura 2. processo de formação natural do carvão natural (ANTERO, 2014).

No processo de carbonização hidrotermal, o material precursor é colocado dentro de uma autoclave utilizando preferencialmente a água como solvente. As temperaturas do processo variam entre 170 e 250 °C sob pressões autogeradas. Nessas condições, economiza-se na etapa de secagem do material precursor quando comparado ao processo de pirólise em que o material é utilizado completamente seco. Também é possível utilizar resíduos que não são tradicionalmente utilizados para a produção de carvão a partir da pirólise por serem úmidos, como o lodo de esgoto ou lixo municipal (HU *et al.*, 2010; SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011; TITIRICI *et al.*, 2012).

Segundo Titirici (2012), o processo de formação do hidrochar envolve uma série de reações que envolvem hidrólise, condensação, descarboxilação e desidratação como exemplificado na Figura 3. Com o aumento da temperatura dentro da autoclave a pressões autogeradas, as propriedades físicas e químicas da água mudam significativamente, podendo de alguma maneira atuar de maneira semelhante aos solventes orgânicos (BERGE *et al.*, 2011).

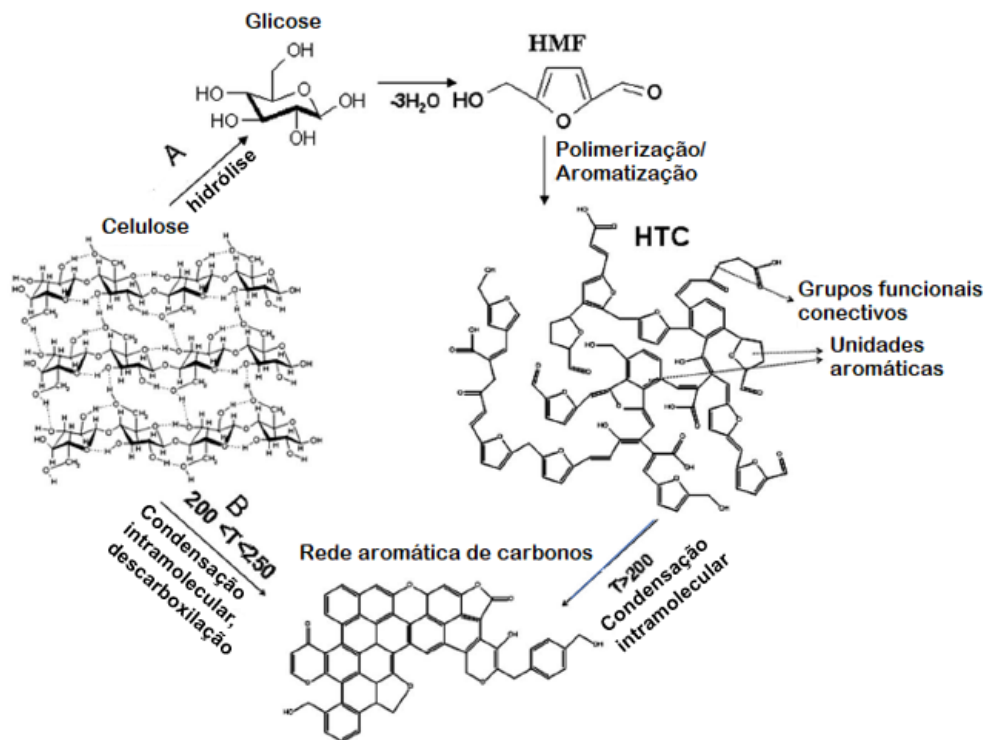


Figura 3. Conversão da celulose em HTCs: A) via HMF resultando em uma rede aromática rica em furanos e B) Aromatização direta (Adaptado de TITIRICI *et al.*, 2012).

Os mecanismos das reações que ocorrem durante o processo de carbonização hidrotermal ainda não foram completamente elucidados, mas alguns carboidratos simples como a glicose têm sido utilizados como modelos para tentar traçar os mecanismos de reação via HTC (DEMIR-CAKAN *et al.*, 2009).

A glicose é produto majoritário da hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos (compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina) e é encontrado em abundância na biomassa. A decomposição de açúcares sob condições aquosas sub-críticas ocorre por desidratação ou por condensações. Hidroximetilfurfural (HMF) e o furfural são obtidos como produtos da desidratação de hexoses e pentoses, respectivamente. Essa reação de desidratação é favorecida em temperaturas inferiores a 300 °C. Com o aumento do tempo de residência, o HMF se decompõe em ácido levulínico e ácido fórmico, além de materiais carbonáceos poliméricos. A partir da formação desses intermediários, uma série de reações complexas começa a ocorrer: desidratação, polimerização e aromatização para formar a estrutura final dos materiais carbonáceos, um sistema furânico condensado circundado por regiões

alifáticas e grupos hidroxila e carboxila nas extremidades. Após essa “polimerização” inicial do HMF ou furfural, a nucleação começa a acontecer seguida do crescimento da partícula esférica carbonácea, produto característico do HTC (TITIRICI *et al.*, 2012).

Dependendo das condições utilizadas no processo, diferentes tipos de materiais podem ser obtidos para diferentes aplicações, mostrando-se um processo muito versátil. Materiais carbonáceos obtidos via HTC têm sido estudados para remover metais pesados de sistemas aquáticos (REGMI *et al.*, 2012), sequestro de CO₂ da atmosfera (HU *et al.*, 2010), na catálise, combustíveis, nanomateriais como tubos de carbono de alto rendimento, entre outras aplicações (TITIRICI *et al.*, 2012).

Estudos têm sido feitos também para aplicações do hidrochar na agricultura. Seja para sequestro de carbono (HU *et al.*, 2010), remediação do solo, utilização como fertilizante (TAKAYA *et al.*, 2016) ou para melhoria das propriedades hidráulicas do solo (EIBISCH *et al.*, 2015). Titirici (2012) afirma que o uso de hidrochars no solo deve ser analisado com cuidado, principalmente em relação a toxicidade desses materiais para as plantas. Diferentes pesquisas têm se mostrados divergentes em relação a toxicidade do hidrochar para as plantas, algumas mostram resultados positivos no crescimento das plantas para a adição de quantidades pequenas de hidrochar ao solo (RILLIG *et al.*, 2010), enquanto outros apontam que pode haver efeito deletério para as plantas (GEORGE *et al.*, 2012). Assim, faz-se necessário conhecer melhor os fenômenos que regem as propriedades físicas e químicas do solo e os mecanismos de nutrição das plantas.

1.3 Química do solo

O solo é a camada que cobre a superfície da Terra, apresentando uma mistura de solução de solo (fase líquida), matéria orgânica em decomposição (fase sólida), substâncias minerais e ar (fase gasosa). Nesta camada ocorrem diversas reações entre essas fases e delas com o meio ambiente. Muitos aspectos destes processos que ocorrem no solo, podem ser explicados a nível coloidal, já que as parcelas mais ativas de sua composição apresentam tamanhos que variam entre 1 nanômetro e 1 micrômetro. Essas partículas coloidais podem ser divididas em dois diferentes tipos: orgânico e inorgânico. O tipo orgânico pode ser exemplificado pelo

húmus resultante da decomposição de seres vivos e matéria orgânica. Já o tipo inorgânico é representado pelos minerais argilosos (BRADY, 1989; TROEH e THOMPSON, 2007).

Argila e húmus são a base da atividade do solo, pois é ao redor destes componentes ou em sua superfície que ocorrem reações químicas e trocas de cátions e ânions importantes para a nutrição vegetal. Esses componentes também impedem que cátions e ânions sofram lixiviação e agem como intermediários entre as partículas maiores que compõem o solo, dando maior estabilidade a estrutura granular (BRADY, 1989). As partículas de húmus possuem maior capacidade de retenção de água e nutrientes que as de argila (MEURER, 2000), mas como essas últimas são encontradas em maiores quantidades no solo, a sua contribuição global para as propriedades físicas e químicas do solo se igualam a do húmus. Assim, os solos agrícolas que apresentam um equilíbrio entre esses dois componentes são considerados os melhores.

Forças de superfície atuam de maneira significativa na fração coloidal do solo, que é formada por minerais de diferentes espécies e materiais orgânicos, mas que também estão em meio a partículas maiores, como areia e silte. Essas partículas menores de argila apresentam grande área superficial específica (ASE), uma propriedade física que influencia diretamente as propriedades químicas do solo. É na interface sólido-solução do solo que a maioria dos fenômenos físico-químicos ocorrem, assim a reatividade das partículas de solo aumenta com o aumento de sua área de contato com a fase líquida (MEURER, 2000). Segundo Troeh e Thompson (2007), “mais de 99% dos cátions são adsorvidos das superfícies coloidais e menos de 1% estão presentes em solução (exceto em solos salinos e em alguns poucos solos muito desgastados)”.

A Figura 4 apresenta como ocorrem as interações entre cátions e ânions nas superfícies internas e externas da argila silicatada. A estrutura da partícula é formada por unidades cristalográficas em forma de lâminas e a existência de espaços entre essas camadas aumenta a superfície interna disponível para as interações. A ASE das camadas de argila podem variar de 100 m²/g, para aquelas com apenas áreas externas, até mais de 800 m²/g para aquelas com grandes áreas internas.

substituído por cátions. Logo, sob condições alcalinas, há um aumento considerável da capacidade de adsorver cátions pelo húmus (BRADY,1989; TAN, 1994).

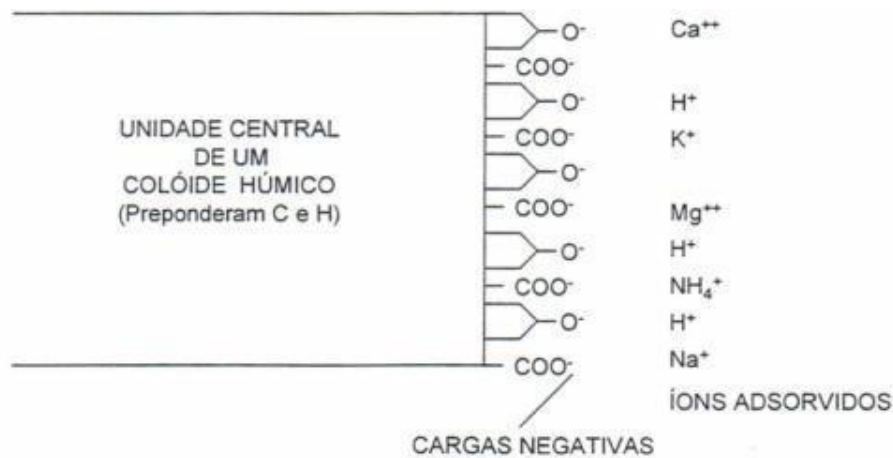


Figura 4. Adsorção de cátions pelos colóides húmicos (BRADY,1989)

Os cátions e ânions presentes no solo são primordiais para o desenvolvimento e crescimento de plantas, pois são os responsáveis pela retenção dos nutrientes essenciais no solo. O Quadro 1 apresenta os dezessete elementos considerados essenciais para a nutrição da planta. Os macronutrientes são aqueles absorvidos pelo vegetal em maiores quantidades e que geralmente precisam ser adicionados ao solo através do uso de fertilizantes. Nitrogênio, fósforo e potássio são os macronutrientes geralmente adicionados em maior quantidade. Os micronutrientes são aqueles que são exigidos em pequenas quantidades para o desenvolvimento da planta.

Quadro 1. Elementos de nutrientes essenciais e suas fontes (BRADY, 1989)

Macronutrientes		Micronutrientes	
Na sua maioria do ar e da água	Dos sólidos do solo	Dos sólidos do solo	
Carbono	Nitrogênio	Ferro	Cloro
Hidrogênio	Fósforo	Manganês	Cobalto
Oxigênio	Potássio	Boro	
	Cálcio	Molibdênio	
	Magnésio	Cobre	
	Enxofre	Zinco	

A adsorção dos íons na superfície da argila e do húmus não ocorre na mesma velocidade para todos os cátions, pois a reação de adsorção será dependente da valência, do raio hidrodinâmico e do potencial de superfície. Geralmente, íons que apresentam tamanhos menores quando hidratados são preferencialmente adsorvidos (TAN, 1993).

Os cátions adsorvidos na superfície das partículas coloidais do solo podem ser trocados por outros cátions. Os fenômenos de adsorção e troca de cátions são importantes para a assimilação de nutrientes pelas plantas, fertilidade do solo, retenção de nutrientes e para a aplicação de fertilizantes (TAN, 1993). Esses cátions se tornam disponíveis para a planta ao serem trocados pelos íons H^+ que são gerados nas raízes delas.

Assim a capacidade de troca catiônica é definida como a capacidade que o solo tem de adsorver e trocar esses cátions. A capacidade de troca aniônica, por sua vez, é a capacidade que o solo tem de adsorver e trocar ânions.(HILLEL, 1998).

Existem cargas negativas e positivas no solo que podem ser permanentes ou dependentes do pH do solo. Dependendo da composição mineralógica do solo, haverá um valor de pH em que a quantidade de cátions será igual a de ânions. Este valor é definido como PCZ (ponto de carga zero), o ponto isoelétrico do solo. Se o pH do solo estiver abaixo do seu PCZ haverá um excesso de cargas positivas e se o pH do solo estiver acima do seu PCZ, excesso de cargas negativas (MEURER, 2000).

1.4 Interação água-solo

Entender as interações água-solo é de extrema importância. Grandes quantidades de água devem ser fornecidas para que as plantas em crescimento realizem os fenômenos de evaporação e transpiração. Um segundo ponto é que a água como solvente universal, é também base da composição da solução do solo, pois os nutrientes em forma de cátions e ânions estarão ali em solução e como já mencionado, irão desempenhar papel fundamental na nutrição da planta. A umidade do solo auxilia no controle de outros dois componentes que influenciam no desenvolvimento dos vegetais: temperatura e ar no solo (BRADY, 1989).

A estrutura molecular da água explica muito do seu comportamento no solo. Sua polaridade acarreta a dissolução de sais, a atração entre suas moléculas e as superfícies coloidais e a hidratação de íons como K^+ , Na^+ e Ca^{2+} . A coesão (atração entre as moléculas de água) e o fenômeno da adsorção dessas moléculas na superfície dos sólidos influenciam diretamente o movimento da água no solo e a capacidade de retenção da água nele (TAN, 1994).

Segundo Brady (1989), os fenômenos que envolvem a retenção, captação e movimentação da água no solo estão relacionados com a energia. Assim como todas as outras substâncias a água tenderá a se movimentar de um nível de maior energia para outro de menor energia. Existem diferentes forças que influenciam essa energia, sendo as principais: as forças matriciais, forças osmóticas e a gravidade.

Segundo Vilela (2017), um importante conceito que relaciona essas três forças e a energia livre da água no solo é o *potencial total da água no solo*, que não trata dos valores absolutos dos níveis de energia, mas da diferença desses valores em diferentes zonas do solo. Esse potencial é então a soma dos potenciais resultantes que vão atuar sobre a água do solo. O potencial total da água no solo pode então ser definido como:

$$\Psi_t = \Psi_g + \Psi_m + \Psi_o + \dots \text{ (Equação 1)}$$

Ψ_t é o potencial total, Ψ_g é o potencial gravitacional, Ψ_m é o potencial matricial e Ψ_o potencial osmótico. Outros potenciais também influenciam o potencial total, mas em menor proporção.

O potencial gravitacional diz respeito à gravidade, que atua sobre todos os corpos os atraindo no sentido do eixo da Terra. A gravidade será importante para remover o excesso de água das zonas superiores do solo para as inferiores após a irrigação ou chuva abundante.

O potencial mátrico está relacionado aos fenômenos de adsorção e capilaridade e é resultante da atração entre os sólidos do solo e a água. As forças envolvidas são mais fortes do que a da gravidade e assim a água adsorvida na superfície das partículas não é percolada, mas retida. A coesão existente entre as moléculas de água (através das ligações de hidrogênio) faz como que camadas adicionais de água sejam também retidas. A força de capilaridade faz com que água

se mova não apenas em movimentos ascendentes, mas também em outras direções criando caminhos estreitos entre as partículas que estão bem próximas (BRADY,1989).

O potencial osmótico ao contrário do potencial mátrico tem pouca atuação no movimento da água nos solos. Esse potencial está mais ligado à presença de solutos na solução do solo e como eles irão se movimentar como componentes dessa solução. Como a solução do solo é geralmente extremamente diluída, o potencial osmótico é muito pequeno. Conforme o solo torna-se mais seco, a concentração osmótica na água presente é maior e esse potencial de torna ainda mais negativo (TROEH e THOMPSON, 2007).

Após a chuva ou irrigação o solo ficará saturado com água e assim ocorre a imediata drenagem para zonas inferiores. Neste período o solo é considerado como tendo sua máxima capacidade de retenção de água e a tensão matricial, que faz com que a água fique retida na superfície das partículas, é próximo de zero. Passados dois ou três dias, o movimento descendente da água, que antes era rápido, se torna bem lento a ponto de quase parar e a umidade contida no solo neste momento é chamada capacidade de campo. Este é um dos fatores utilizados para avaliar a capacidade de retenção de água do solo (HILLEL, 1998).

Outro fator que pode auxiliar na avaliação da capacidade de retenção de água é o ponto de murcha permanente. O ponto de murcha permanente acontece quando a planta absorve a água presente no solo em uma taxa tão lenta que ela murcha sem conseguir se recuperar novamente quando uma nova quantidade de água é fornecida. Entendendo estes dois conceitos, de capacidade de campo e ponto de murcha permanente, tem-se os dois como indicadores da quantidade máxima e mínima (respectivamente) de água retida pelo solo (TAN, 1993).

1.5 Condicionadores de solo e fertilizantes

De acordo com a Instrução Normativa 35 de 4 de julho de 2006, os condicionadores de solo são materiais que buscam melhorar as propriedades físicas, químicas ou atividade biológica do solo. Os condicionadores comercializados precisam atender garantias mínimas quando utilizados para melhoria de

propriedades físicas e químicas do solo relacionadas à capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de troca catiônica. Segundo esta Instrução Normativa, a CRA precisa ser de no mínimo 60%, e a CTC precisa ser de no mínimo 200 $\text{mmol}_c.\text{kg}^{-1}$.

Os fertilizantes, por sua vez, são compostos utilizados para fornecer às plantas os elementos essenciais para o seu crescimento que estão em deficiência, aumentando sua produtividade (TAN, 1994). Nitrogênio, fósforo e potássio são os três principais elementos presentes em fertilizantes, por comporem os macronutrientes mais importantes para a planta. Os fertilizantes podem ser classificados de diferentes formas, dependendo da sua natureza (orgânico ou mineral), dos diferentes nutrientes fornecidos e pelo modo de aplicação (via solo, foliar, hidroponia ou semente, por exemplo).

Segundo a Abisolo (Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal), as empresas do setor de fertilizantes preveem um crescimento de 23% para o ano de 2017, com faturamento de R\$ 7,1 bilhões (ARAÚJO, 2017).

1.5.1 Uso de materiais carbonáceos no solo

As chamadas “terras pretas de índio” presentes na região da Amazônia intrigaram cientistas por muitos anos por serem solos escuros e bastante férteis – ricos em fósforo, cálcio, magnésio e manganês. Hoje sabe-se que a sua formação envolveu a queima de resto de comida, fezes, restos de vegetais e animais a temperaturas relativamente baixas, que levou à formação de uma camada composta por carvão, que aumenta a capacidade de retenção de água, nutrientes, capacidade de troca catiônica e aumenta a resistência à degradação feita por microrganismos (LINS, 2015).

Piccola (2013) testou a aplicação de biocarvões (produzidos a partir da pirólise e HTC do bagaço de cana-de-açúcar a 250, 450 e 650 °C) para a redução da sorção de fósforo no solo e economia de fertilizantes. Gronwald e colaboradores (2016) avaliaram a estabilidade no solo de biocarvões obtidos a partir da pirólise e hidrochars a partir do HTC. Os autores discutiram que enquanto o biocarvão apresentava maior potencial para o sequestro de carbono, o hidrochar apresentava

uma mineralização mais lenta, mostrando um potencial para utilização como fertilizante para liberação lenta de nutrientes para o solo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Produção de um hidrochar a partir de resíduos florestais do eucalipto, que possa ser utilizado como condicionador de solo na agricultura para melhoria de aspectos físicos e químicos do solo, relacionados a capacidade de retenção de água e nutrientes.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese de três hidrochars diferentes via carbonização hidrotermal (sem impregnação, com impregnação com carbonato de cálcio e impregnação com carbonato de potássio);
- Caracterizar química e fisicamente os hidrochars obtidos;
- Avaliar as propriedades físico-químicas de CRA (capacidade de retenção de água) e CTC (capacidade de troca catiônica) nos hidrochars produzidos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Moagem e peneiramento do *Eucalyptus spp*

As amostras de *Eucalyptus spp* foram moídas em moinho de facas. Após essa moagem inicial, as amostras foram moídas em moinho de grãos e passadas pela peneira 35 Mesh (abertura de 0,5 mm). Neste trabalho, utilizou-se o material com granulometria < 0,5 mm.

3.2 Impregnação do *Eucalyptus spp*

3.2.1 Com Carbonato de Cálcio

A biomassa foi impregnada com uma solução de CaCO_3 , colocando-se em um béquer a biomassa e o CaCO_3 em solução na proporção de 1:1 (m/m) e aquecendo-se o béquer em placa aquecedora com agitação. Um vidro de relógio foi colocado em cima do béquer para que houvesse a condensação da água evaporada sobre a biomassa. Após 30 minutos, o vidro de relógio foi retirado para a evaporação da água. Depois da evaporação, o béquer foi colocado em estufa a 110 °C, por 24 horas. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília.

3.2.2 Com Carbonato de Potássio

A biomassa foi impregnada com uma solução de K_2CO_3 , colocando-se em um béquer a biomassa e o K_2CO_3 em solução na proporção de 10:1 (m/m) e aquecendo-se o béquer em placa aquecedora com agitação. Um vidro de relógio foi colocado em cima do béquer para que houvesse a condensação da água evaporada sobre a biomassa. Após 30 minutos, o vidro de relógio foi retirado para a evaporação da água. Depois da evaporação, o béquer foi colocado em estufa a 110 °C, por 24 horas. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília.

3.3 Carbonização hidrotermal do material

Em um béquer de 250 mL, foram colocados 24 g de eucalipto e aproximadamente 150 mL de água destilada. A mistura foi então transferida para reator hidrotérmico de alta pressão Parr, modelo series 5500 HP. Os experimentos foram conduzidos a 250 °C com tempo de reação de 2 h - estas condições foram baseadas em estudos realizados por Gao (2016) e Sevilla (2011) para resíduos florestais de eucalipto. Três diferentes experimentos foram realizados com esses parâmetros de reação: o primeiro com a biomassa sem nenhum tipo de pré-tratamento, o segundo com a biomassa impregnada com CaCO_3 e o último com biomassa impregnada com K_2CO_3 . O produto sólido (hidrochar) obtido em cada uma das reações foi filtrado em sistema a vácuo, lavado abundantemente com água destilada e, posteriormente, seco a 105 °C por 12 h. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília.

3.4 Teste de Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e Capacidade de Retenção de Água (CRA)

Análises de CTC e CRA foram realizadas conforme descrito no Manual de Métodos para Análises de Fertilizantes e Corretivos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA, publicado pela IN 03/2015. A análise de CTC foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília, enquanto a análise de CRA foi realizada no laboratório da empresa Campo, em Paracatu, Minas Gerais.

3.5 Caracterização dos hidrochars obtidos

3.5.1 Macro e micronutrientes

As determinações de Ca, Mg, S, P, K, Fe, Cu, Mn, Zn foram realizadas por abertura nitroperclórica, por ser o procedimento mais utilizado para abertura de material vegetal. A partir dos extratos obtidos, foi realizada a determinação de cada nutriente utilizando um Espectrofotômetro de Emissão ótica com Plasma Indutivamente

Acoplado – ICPOES, Modelo Cirus Vision e Marca Spectro. Soluções padrão de 1000 mg/L de cada elemento foram utilizadas para a construção das curvas de calibração. Essa análise foi realizada no laboratório da empresa Campo, em Paracatu, Minas Gerais.

3.5.2 Análise Elementar (CHN)

As análises elementares de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) foram realizadas no equipamento da Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S (o Oxigênio foi estimado por diferença). Esta análise foi realizada na Central Analítica do Instituto de Química da UnB.

3.5.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro VARIAN 640-IR. As medidas foram realizadas usando-se pastilhas de KBr e leituras de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} . Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília.

3.5.4 Difração de Raios-x (DRX)/ índice de cristalinidade

As amostras foram submetidas à técnica de difração de raios X (DRX) obtida a 1°min^{-1} com ângulo 2θ variando de 2 a 60° . Foi utilizado um difratômetro de raios-x Brucker D8 FOCUS, com radiação Cu-K α a 0 k e 20 mA. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília.

O índice de cristalinidade foi encontrado de acordo com o método empírico desenvolvido por Segal *et al* (1959), citado por Brum (2007). A partir das medidas das intensidades I_{002} da difração do plano (002) (2θ entre 22° e 23°) e da amorfa, I_{am} ($2\theta \sim 18^\circ$), o índice de cristalinidade K é dado por:

$$K = [I(\sim 22/23^\circ) - I(18^\circ)] / I(\sim 22/23^\circ) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

3.5.5 Análise de adsorção/dessorção de nitrogênio (BET)

A área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) dos hidrochars foi analisada por meio da adsorção física de N_2 em multicamadas a 77 K utilizando-se o modelo BET. O equipamento (Quantachrome Instruments, modelo NOVA 2200) realiza medidas por determinação do volume de gás adsorvido na superfície da amostra. Esta análise foi realizada no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília.

3.5.6 Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de carbono orgânico total foi obtido a partir da análise de 100 mg do hidrochar por oxidação a 900 °C. As medidas foram realizadas no aparelho Total Organic Carbon Analyser, da marca Shimadzu, acoplado ao Solid Sample Module, modelo SSM – 5000 A, também da marca Shimadzu. Esta análise foi realizada no Laboratório de Inorgânica e Materiais da Universidade de Brasília.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Carbonização hidrotermal

Neste trabalho foram obtidos três materiais diferentes: hidrochar do eucalipto sem nenhum tipo de impregnação (HC-E), hidrochar impregnado com CaCO_3 (1:1 m/m) (HC-Ca) e hidrochar impregnado com K_2CO_3 (10% m/m) (HC-K). A opção pela impregnação com carbonato de cálcio e de potássio deu-se pela tentativa de tratamento químico que colaborasse para a formação de poros no material e pela importância do potássio e do cálcio como macronutrientes para o solo. Assim, com a impregnação objetivou-se não só um tratamento químico prévio da biomassa, mas que o material final dos dois hidrochars fosse rico em elementos que compõem nutrientes para o solo.

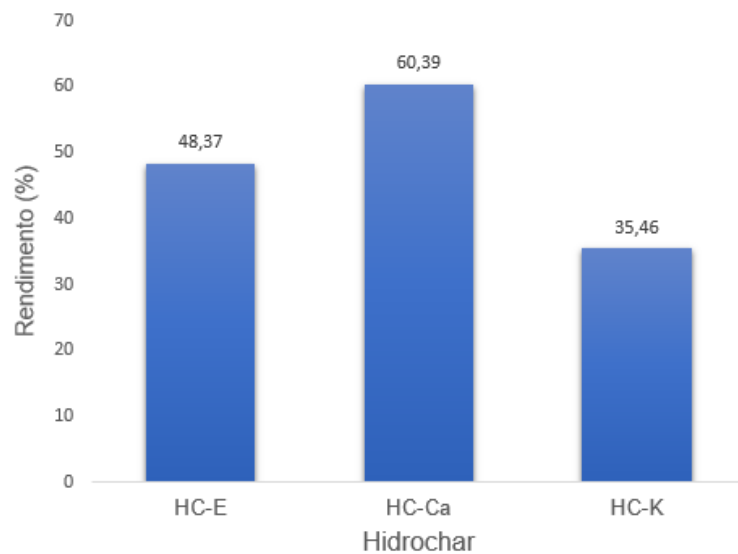


Figura 5: Rendimento da carbonização hidrotermal para os diferentes hidrochars. HC-E = hidrochar sem impregnação; HC-Ca = hidrochar impregnado com CaCO_3 e HC-K = hidrochar impregnado com K_2CO_3

O hidrochar sem impregnação apresentou rendimento de 48,37% (Figura 5), valor próximo ao encontrado por outros autores para hidrochars provenientes de diferentes biomassas (BERGE *et al.*, 2011; FUERTES *et al.*, 2010; GAO *et al.*, 2016; SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011). O menor rendimento foi obtido para o hidrochar impregnado com K_2CO_3 . A carbonização que apresentou maior

rendimento foi a do hidrochar impregnado com CaCO_3 (HC-Ca). Esse rendimento maior para o HC-Ca possivelmente ocorreu devido à presença de carbonato de cálcio, o qual não é degradado na temperatura de trabalho.

4.2 Análise elementar CHN

A partir das análises de CHN (Quadro 2), pode-se observar que para os hidrochars HC-E e HC-K houve um aumento significativo do teor de carbono, de 45,77% para 59,69% e 58,33%, respectivamente. Ocorreu a diminuição dos teores de oxigênio e hidrogênio em ambos os materiais. HC-Ca, o hidrochar que foi impregnado com carbonato de cálcio, apresentou composição discrepante (apenas 25% de carbono e 73,18% de oxigênio) pela grande quantidade de carbonato de cálcio no material. Esse material aparece em desvantagem em relação aos outros quando compara-se o teor de C pela menor quantidade de biomassa utilizada para a produção do hidrochar quando comparado aos outros dois materiais.

A baixa concentração de nitrogênio na composição de todos os materiais fez com que valores muito altos para a relação C/N fossem obtidos. Segundo Kiehl (1998), citado por Brum (2007), se o material apresentar relação C/N acima de 30, o nitrogênio disponível no solo será imobilizado por microorganismos. Uma relação C/N alta indica que a mineralização e decomposição do material será lenta, diminuindo a disponibilidade de N para a planta até que o material seja decomposto. Porém, a adição de material carbonáceo contribuirá para o aumento do teor de matéria orgânica do solo e também para a cobertura do solo (SEVERINO *et al*, 2004). É ainda importante destacar que com uma decomposição mais lenta, o material estará presente por mais tempo no solo contribuindo para as propriedades físicas dele, melhorando mecanismos de agregação e conseqüentemente, contribuindo para a retenção de água.

Quadro 2. Composição elementar, razões atômicas O/C e H/C e relação C/N para o eucalipto in natura e diferentes hidrochars

		Eucalipto	HC-E	HC-Ca	HC-K
Elementos (%)	C	45,77	59,69	25	58,33
	H	6,26	5,45	1,61	5,78
	N	0,3	0,37	0,21	0,41
	O	47,67	34,49	73,18	35,48
Razão Atômica	O/C	0,78	0,43	0,77	0,46
	H/C	2,08	1,09	2,2	1,18
Relação C/N		152,57	161,32	119,05	142,27

HC-E= hidrochar sem impregnação; HC-Ca= hidrochar impregnado com CaCO_3 ;

HC-K=impregnação com K_2CO_3 .

As razões molares H/C e O/C foram calculadas e o diagrama de Van Krevelen (Figura 6) foi construído. Os valores de O/C e H/C para lignito, carvão betuminoso e sub-betuminoso necessários para a plotagem do diagrama foram retirados do trabalho de Gao (2016). Através deste diagrama, pode-se compreender melhor quais reações ocorreram durante a carbonização hidrotermal (BERGE *et al.*, 2011). A partir da análise do diagrama, sugere-se que a conversão da biomassa do eucalipto para os hidrochars HC-E e HC-K é predominantemente influenciada pela reação de desidratação.

Um outro dado importante que pode ser retirado do diagrama de Van Krevelen, é a semelhança entre a composição dos hidrochars obtidos a partir da HTC e a composição de materiais carbonáceos formados naturalmente ao longo de milhares e milhões de anos no solo, como o carvão betuminoso, carvão sub-betuminoso e lignito. As razões atômicas de ambos os hidrochars se aproximaram daquelas associadas ao lignito, originado naturalmente pela compressão da turfa nos processos de coalificação natural e que é utilizado na geração de energia.

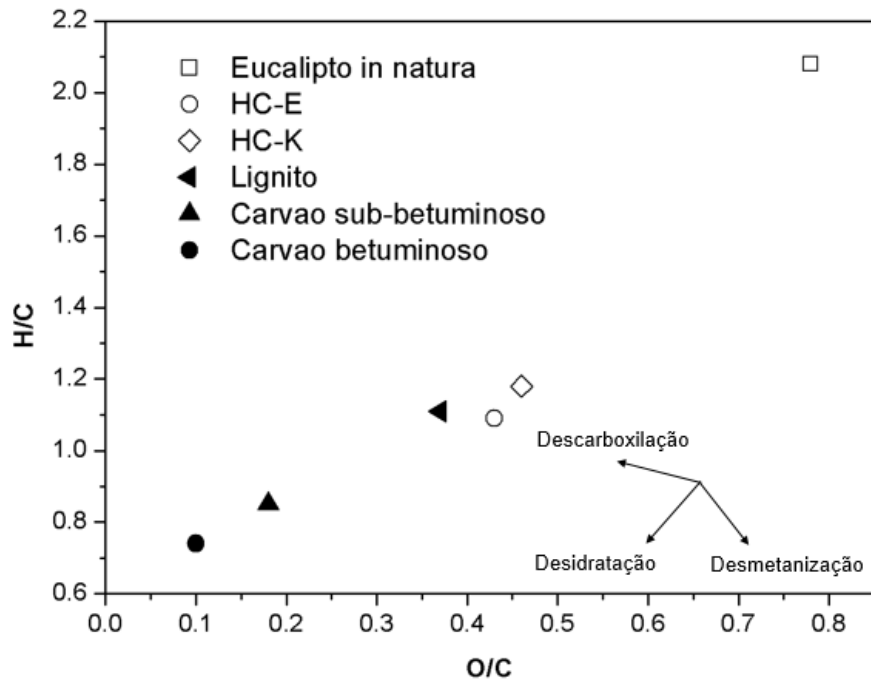


Figura 6. Diagrama de Van Krevelen para o eucalipto in natura e os hidrochars HC-E (sem impregnação) e HC-K (impregnado com K_2CO_3)

4.3 Análises de infravermelho (FTIR)

Para análise das estruturas formadas no material após a carbonização hidrotermal, o eucalipto e hidrochars obtidos foram caracterizados por infravermelho. O eucalipto (Figura 7) apresentou espectro de infravermelho típico de materiais lignocelulósicos, apresentando picos relacionados a vibração de estruturas presentes na celulose, hemicelulose e lignina. A banda presente em torno de 3372 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento O-H de grupos hidroxila. Picos em 2945 e 2897 cm^{-1} indicam estiramento C-H. Em 1735 e 1641 cm^{-1} , os picos foram atribuídos a estiramento C=O de grupos ceto-carbonila conjugados e não-conjugados respectivamente. A maioria das bandas presentes na região entre 1000 - 1500 cm^{-1} estão relacionadas a vibrações de estruturas presentes na lignina (SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011). Pico em 1510 cm^{-1} foi atribuído a vibrações no anel aromático da lignina, devido às unidades de guaiacol. Em 1458 e 1423 cm^{-1} , estiramento C=C de anel aromático e estiramento C-O dos grupos $-OCH_3$ presentes na lignina. Deformação C-H indicada pelo pico em 1375 cm^{-1} está relacionada a estruturas presentes na celulose e hemicelulose. O pico em 1330 cm^{-1} foi atribuído a vibrações

na estrutura aromática da lignina, características das unidades de siringol. Um pico referente à deformação C-O-C em celulose e hemicelulose foi observado em 1168 cm^{-1} .

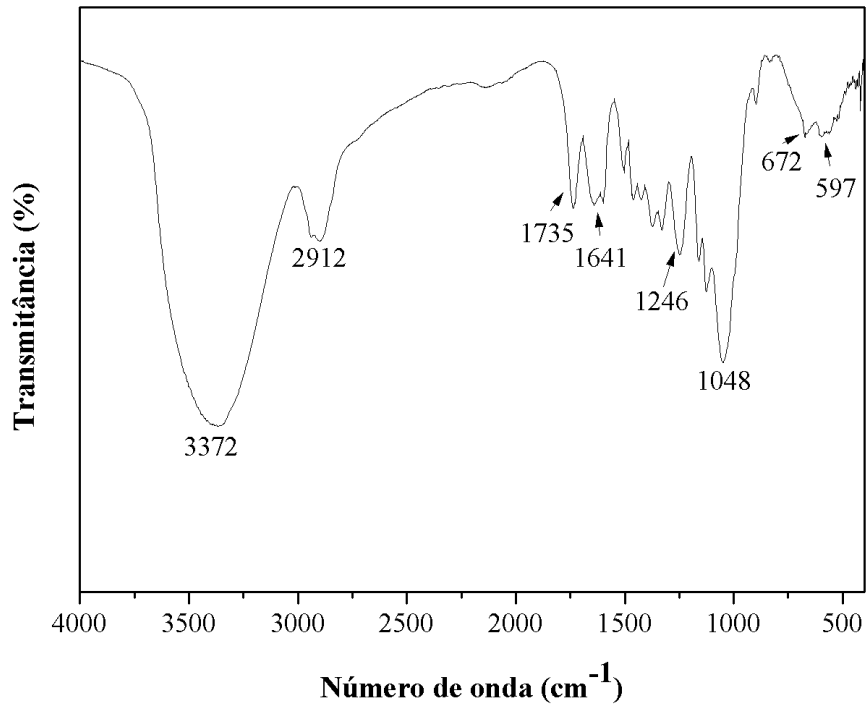


Figura 7. Espectro de infravermelho para o eucalipto in natura.

Em 1048 cm^{-1} , o pico foi atribuído a estiramento C-O de grupos alcóolicos da celulose e de éter alifático (GAO *et al.*, 2016). Os picos de menor intensidade na região de 600 cm^{-1} estão relacionados a vibrações na estrutura da celulose.

Os espectros dos hidrochars HC-E e HC-K (Figura 8) apresentaram picos muito semelhantes, sugerindo que ambos possuem estruturas muito parecidas, e apresentaram algumas diferenças em relação ao eucalipto in natura, dando indícios das transformações químicas ocorridas durante a carbonização hidrotermal. As diferenças mais pronunciadas são o deslocamento do pico do estiramento C=O de 1735 cm^{-1} para 1707 cm^{-1} para o HC-E, e 1688 cm^{-1} para o HC-K. O pico em 1048 cm^{-1} , que apresentava intensidade pronunciada para o eucalipto e se referia a vibrações nos grupos alcóolicos da celulose, diminuiu bastante de intensidade, indicando a conversão da celulose causada pela carbonização hidrotermal. Essa

perda de celulose também pode ser percebida na menor intensidade dos picos na região de 600 cm^{-1} .

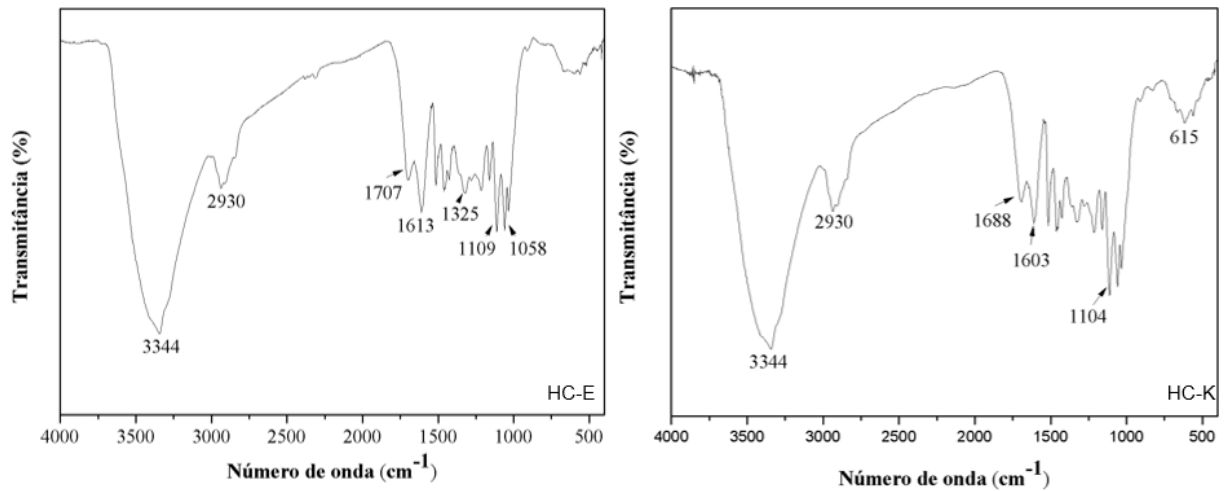


Figura 8. Espectros HC-E (hidrochar sem impregnação) e HC-K (hidrochar com impregnação com K_2CO_3)

O espectro de HC-Ca (Figura 9) se diferencia dos demais, devido à impregnação com carbonato de cálcio. No espectro pode-se observar então picos característicos de carbonato de cálcio como os picos em 2508 , 1418 , 873 e 716 cm^{-1} . Esse grande pico em 1418 cm^{-1} acabou por sobrepor toda a região de picos relacionados a vibrações de estruturas presentes na lignina.

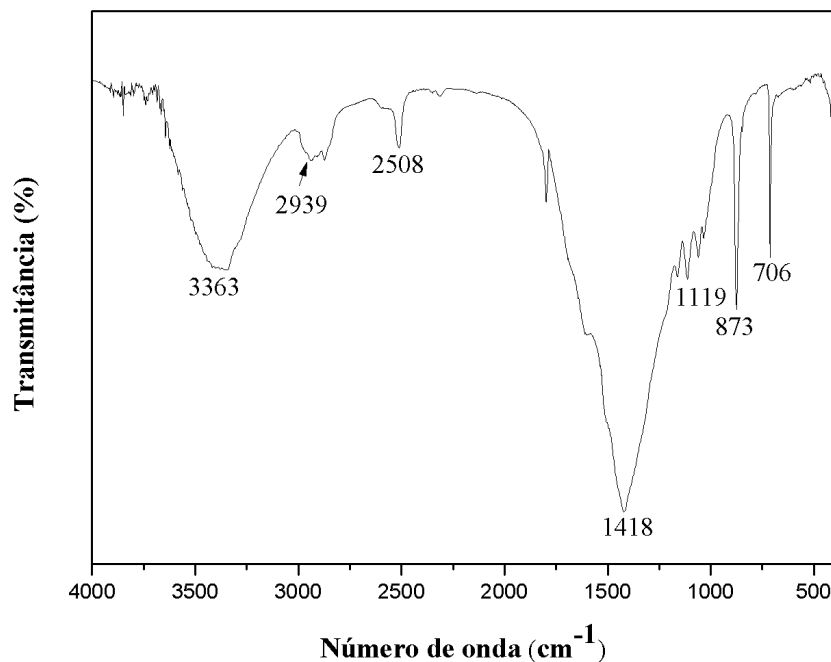


Figura 9. Espectro de infravermelho de HC-Ca (impregnado com CaCO_3)

Gao (2016) apresentou em seu trabalho a caracterização por infravermelho de hidrochars a partir do eucalipto a diferentes temperaturas de carbonização e obteve espectros muito semelhantes aos deste trabalho. Porém, o autor também discutiu a diminuição na intensidade de um pico em 3420 cm^{-1} atribuído a grupos hidroxila, relacionando essa diminuição de intensidade à reações de desidratação que ocorrem durante a carbonização. Sevilla e colaboradores (2011), que também trabalharam com a caracterização de hidrochars a partir do eucalipto, discutiram o aparecimento de bandas entre $875\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ referentes a dobramentos fora do plano de C-H de aromático, indicando a formação de redes aromáticas durante a carbonização hidrotermal.

4.4 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas direta (TG) e diferencial (DTG) do eucalipto podem ser vistas na figura 10.

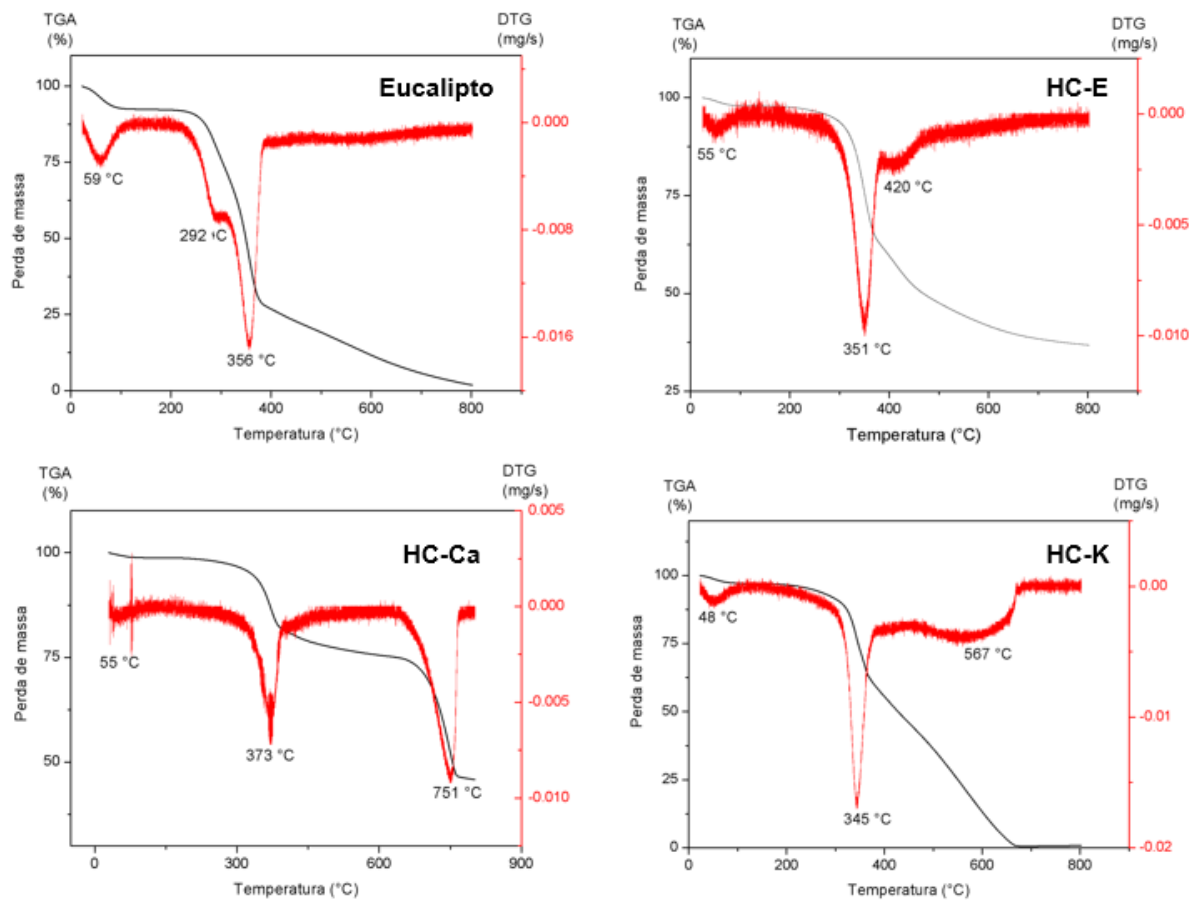


Figura 10. Curvas de TG/DTG para o eucalipto in natura e hidrochars.

Para o eucalipto in natura, três zonas de perda de massa podem ser observadas: a primeira em ~ 59 °C, referente a uma pequena perda de água, enquanto a segunda e terceira estão relacionadas aos processos de termoconversão dos materiais (Brum, 2007). Dentre os biopolímeros que constituem materiais lignocelulósicos, as hemiceluloses são as menos resistentes à degradação térmica, e em seguida a celulose e lignina (Seye *et al.*, 2000). Assim, a segunda zona de conversão com pico em 292 °C pode ser atribuída à degradação térmica da hemicelulose e da celulose e a última zona, com pico em ~ 356 °C pode ser atribuída à degradação da lignina, o biopolímero mais resistente dentre os três.

Pode-se perceber nas curvas para o HC-E e HC-K que o pico referente à perda de hemicelulose (~ 292 °C) desapareceu, indicando que a hemicelulose foi decomposta na temperatura de 250 °C durante à carbonização hidrotermal. O aparecimento de picos em 420 °C e 567 °C indica a formação de compostos mais estáveis durante a técnica do HTC (GAO *et al.*, 2016).

O HC-Ca apresenta uma terceira zona de conversão em aproximadamente 800 °C, referente à decomposição do carbonato de cálcio, composto estável termicamente. Este resultado pode ser relacionado ao do espectro de FTIR do mesmo material, que mostrava picos característicos de vibrações da estrutura do carbonato de cálcio, mostrando que o composto não foi degradado na temperatura de trabalho do HTC.

4.5 Difração de Raios-x (DRX)

A partir da análise dos difratogramas (Figura 11) do eucalipto in natura e dos hidrochars, pode-se observar um pico em $2\Theta = 22$ ° referente a estrutura cristalina da celulose (KUMAR *et al.*, 2011) para HC-E e HC-K. HC-Ca apresenta um difratograma com fases cristalinas típicas do carbonato de cálcio.

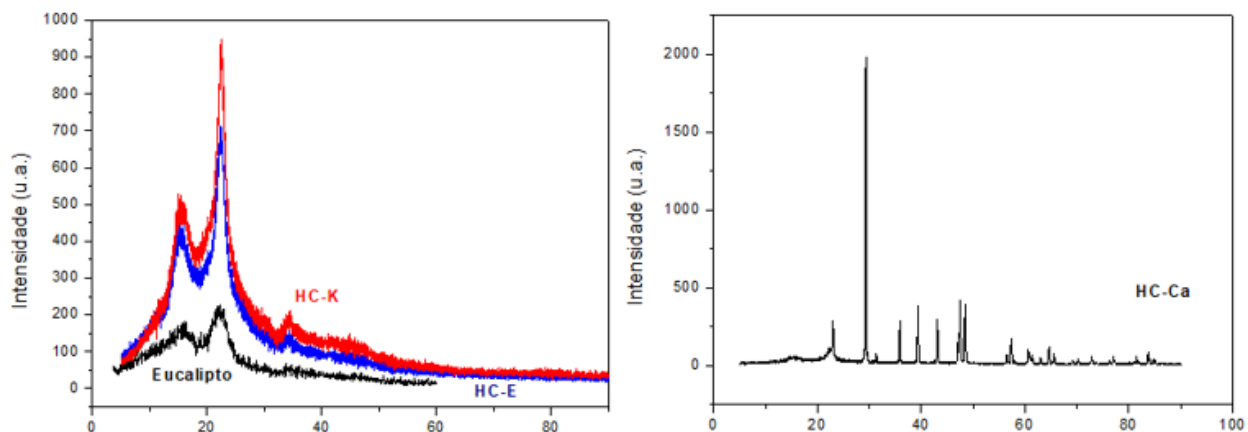


Figura 11. Difratomogramas do hidrochar HC-Ca e de HC-E e HC-K sobrepostos

O índice de cristalinidade foi calculado para o eucalipto, HC-K e HC-E a partir da equação 2 (item 4.5.4). O eucalipto in natura apresentou grau de cristalinidade de 18,34 %. O grau de cristalinidade para HC-K foi o maior (44,6 %), seguido do valor de 39,55 % para o HC-E, indicando o aumento da cristalinidade do material após a carbonização hidrotermal. Esse aumento no grau de cristalinidade pode ser explicado pelo rearranjo da estrutura polimérica a altas temperaturas para o HTC, formando estruturas que difratam o Raio-X na mesma região dos materiais cristalinos.

4.6 Análises de adsorção/dessorção de N₂ (modelo BET)

As análises mostraram que a área superficial específica do material é baixa, sendo a área do hidrochar HC-E a maior, com 3,24 m²/g. Sevilla (2011) obteve uma área de 4,4 m²/g para o hidrochar do eucalipto obtido via carbonização hidrotermal a 250 °C.

Quadro 3. Áreas superficiais específicas dos hidrochars segundo modelo BET

Hidrochar	Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)
HC-E	3,244
HC-Ca	0,06
HC-K	2,632

Estudos realizados previamente pelo grupo de pesquisa apontaram que hidrochars

obtidos a temperaturas menores pela técnica HTC apresentaram maiores áreas superficiais. Segundo Kumar e colaboradores (2011), materiais obtidos a temperaturas maiores (250-300 °C) pela HTC apresentam estrutura com pequenas fendas e poros parcialmente bloqueados como resultado de reações de repolimerização e re-condensação de compostos solúveis em água no meio reacional. Assim, esse bloqueio dos poros pode resultar em áreas superficiais menores.

O estudo do efeito da temperatura na área superficial específica pode ser então estudado para que áreas maiores possam ser obtidas, o que influenciará nas propriedades como a capacidade de troca catiônica, parâmetro analisado neste trabalho.

4.7 Macro e Micronutrientes

O Quadro 4 apresenta os resultados da análise de macro e micronutrientes presentes nos três matérias e também no eucalipto in natura.

Quadro 4. Análise de macro e micronutrientes dos hidrochars e do eucalipto

Amostra	Ca	Mg	S	P	K	Fe	Cu	Mn	Zn
	g/kg					mg/kg			
HC-E	0,16	0,28	0,09	0,05	0,18	121,5	12,64	18,34	6,34
HC-Ca	127,88	0,21	5,47	0,1	0,16	106,21	8,13	10,29	7,19
HC-K	6,21	0,29	0,7	0,03	0,04	66,5	13,41	19,51	4,79
Eucalipto	0,57	0,11	0,24	0,29	0,6	136,98	10	8,92	16,28

Os hidrochars apresentaram composições muito variadas de macro e micronutrientes. HC-E foi a amostra que apresentou os maiores teores de Fe (121,5 mg/kg). HC-Ca obteve a maior quantidade de Ca (127,88 g/kg) devido a sua impregnação com carbonato de cálcio. Este hidrochar também apresentou um alto teor de enxofre em sua composição (5,47%). HC-K, apesar de ter sido impregnado com carbonato de potássio, foi o hidrochar com menor teor de potássio (0,04%). Os teores de potássio e fósforo dos hidrochars diminuíram em relação ao eucalipto in natura devido à grande solubilidade desses compostos na água subcrítica presente no meio reacional (KUMAR *et al.*, 2011).

O micronutriente presente em maior quantidade nos três hidrochars foi o ferro. O ferro é importante para a planta pois tem papel fundamental na ativação ou composição de enzimas, na fixação de nitrogênio, biossíntese da clorofila e atuação no desenvolvimento de troncos e raízes (LABORSOLO, 2013). Assim, os hidrochars poderiam ser aplicados na suplementação de ferro para as plantas.

4.8 Capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de troca catiônica (CTC)

Segundo a Instrução Normativa 35 de 4 de julho de 2006, para que um material possa ser comercializado como condicionador de solo, ele precisa atender garantias mínimas de CTC e CRA. A CRA precisa ser de no mínimo 60%, e a CTC precisa ser de no mínimo 200 $\text{mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$.

Quadro 5. CTC e CRA para os hidrochars e eucalipto in natura

Hidrochar	CTC ($\text{mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$)	CRA ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
HC-E	48,7	2,9
HC-Ca	70,6	1,6
HC-K	134,7	1,4
Eucalipto	-	3,7

De acordo com a Quadro 9, o valor de CRA para todos os hidrochars foram maiores do que o valor de 0,6 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. O eucalipto in natura apresentou o maior valor de CRA, que pode estar relacionado a presença dos grupos hidroxila que conferem propriedade hidrofílica a biomassa. Na carbonização hidrotermal, os produtos gerados possuem menores teores de oxigênio (como visto nas análises de CHN), o que indica a perda de grupos hidroxila, acentuando a hidrofobicidade do material. É ainda importante para essa análise considerar que durante o processo do HTC os sistemas aromáticos formados têm caráter apolar, aumentando o caráter hidrofóbico do material.

Entre os três hidrochars, o que apresentou maior valor para CRA foi o HC-E. Esse resultado é interessante, pois esse é o material que possui menor teor de oxigênio

segundo as análises de CHN, indicando menor presença dos grupos hidroxila, sendo então considerado como o hidrochar mais hidrofóbico entre os três. Este resultado está de acordo com o obtido no trabalho de Eibisch (2015), em que o efeito da adição do hidrochar nas propriedades hidráulicas do solo foi estudado. Ao contrário do esperado, os resultados de Eibisch indicaram que os hidrochars que haviam apresentado maior repelência da água nos testes de ângulo de contato resultaram em valores mais altos para a capacidade de água disponível no solo. O aumento da CRA é importante para o uso dos hidrochars na época da seca, ajudando o solo a reter a água em épocas de estiagem.

Nenhum dos materiais conseguiu alcançar a CTC mínima exigida pela lei. O melhor resultado foi para o hidrochar previamente impregnado com K_2CO_3 (1:10), pois a CTC aumentou de $48,7 \text{ mmol.kg}^{-1}$ (referente a HC-E, sem impregnação) para $134,7 \text{ mmol.kg}^{-1}$, revelando um valor quase três vezes maior de CTC. A CTC está relacionada não só a área superficial do hidrochar, mas principalmente a quais grupos estão presentes nessa superfície. O resultado positivo para HC-K sugere que uma impregnação com maiores quantidades de carbonato de potássio pode resultar em maiores valores para a CTC.

Em seu trabalho, Fuertes e colaboradores (2010) conseguiram hidrochar a partir da palha de milho com CTC de 134 mmol.kg^{-1} . No geral, os hidrochars apresentam CTCs baixas quando comparados aos biocarvões (obtidos a partir da pirólise tradicional da biomassa a temperaturas mais elevadas $600-900 \text{ }^\circ\text{C}$) (TAKAYA *et al.*, 2016). Contudo, condições como tempo, temperatura e proporção de agentes impregnantes podem ser estudados visando o aumento da CTC.

A grande vantagem da técnica HTC é que, quando comparada com a pirólise, ela utiliza menores temperaturas e, conseqüentemente, há menor gasto energético. Outra vantagem é a utilização de água como reagente.

4.9 Teor de Carbono Orgânico

O Quadro 6 apresenta os resultados para a análise de teor de carbono orgânico. A técnica HTC proporcionou um aumento no teor de carbono orgânico para o HC-E (59,7 %) e HC-K (58,3 %). O carbono orgânico é fundamental para a estrutura do

solo e processos que nele ocorrem. A matéria orgânica é fator da fertilidade do solo, participando dos processos de disponibilização dos nutrientes para a planta, melhorando mecanismos de agregação, retenção de água e capacidade de troca catiônica. A presença de matéria orgânica diminui a vulnerabilidade do solo à desertificação, compactação e erosão, pois aumenta a infiltração da água (BENACI, 2010). Assim, a utilização dos hidrochars HC-E e HC-K como fertilizantes organominerais que forneçam carbono orgânico para o solo poderia contribuir para o aumento da porcentagem de matéria orgânica no solo, o que traria benefícios para propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

Quadro 6. Teor de carbono orgânico para os hidrochars e para o eucalipto in natura.

Amostra	CO (%)
HC-E	59,7
HC-Ca	9,1
HC-K	58,3
Eucalipto	36,5

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A partir deste trabalho demonstrou-se que a carbonização hidrotermal se apresenta como tecnologia eficaz para a conversão de biomassa em material carbonáceo com rendimento elevado.

Neste trabalho, três materiais diferentes foram produzidos via HTC para potencial aplicação agrícola. Os três hidrochars apresentaram valores acima do mínimo exigido pelo Ministério da Agricultura e Pecuária para a capacidade de retenção de água em condicionadores de solo, sendo o hidrochar sem impregnação o que apresentou melhor resultado. Esse resultado de CRA é importante para o uso desses materiais em períodos de seca. Apesar do bom resultado em relação à propriedade hidráulica, nenhum dos materiais atingiu a CTC mínima exigida por lei. A impregnação com carbonato de potássio mostrou-se um tratamento que poderia melhorar essa capacidade de troca catiônica do hidrochar para aplicação no solo.

Apesar dos resultados obtidos para as amostras produzidas não atenderem às especificações para serem comercializadas como condicionador de solo, é importante ressaltar que ainda sim apresentam potencial para a utilização na agricultura, podendo, por exemplo, serem comercializadas como fertilizantes organominerais.

O estudo mais aprofundado da tecnologia de carbonização hidrotermal precisa ser feito. O efeito de parâmetros como tempo de residência no reator, temperatura de reação e pré-tratamentos químicos pode ser melhor estudado para que melhores materiais sejam obtidos não só para aplicação agrícola, mas para várias outras aplicações como a catálise, precursores de carvão ativado, adsorção de metais pesados, entre outras. Há também espaço para pesquisas relacionadas à aplicação da água de processo resultante da carbonização hidrotermal.

6. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, B. O. Viabilidade do Aproveitamento de Resíduos Florestais. 2016. 97 f. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.
- ANTERO, R. V. P. Obtenção de carvão ativado nanoporoso de alta performance a partir de resíduos poliméricos via carbonização. [s.l.] Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, 2014.
- ARAÚJO, N. Mercado de Fertilizantes prevê crescimento de 23% em 2017. Disponível em: <http://sfagro.uol.com.br/mercado-fertilizantes-crescimento-23-2017/>. Acesso em: 13/06/2017.
- BENACI, Vanessa Benaci, Avaliação de métodos de análise para carbono orgânico em amostras de interesse agrônomo. 2010. 52f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Pós-Graduação – IAC.
- BERGE, N. D. *et al.* Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. *Environmental science & technology*, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.
- BRADY, N.C. Natureza e propriedades dos solos. 7.ed. São Paulo: Freitas Bastos, 1989. 878p.
- BRASIL, Instrução Normativa nº 35, 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. Ministério da Agricultura e Pecuária, Brasília – DF, Brasil, 2006.
- BRASIL, Manual de métodos de análise de solos / organizadores, Guilherme Kangussú Donagema... [et al.]. — Dados eletrônicos. — Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 230 p. 2011.
- BRUM, S. S. Catalisadores de zirconia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada para a produção de biodiesel e etanol. 156 p. Tese (doutorado) – UFLA. Lavras, 2010.
- BRUM, S. S. Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais. 138 p. Dissertação (mestrado) – UFLA. Lavras, 2007.

DEMIR-CAKAN, R. *et al.* Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid. *Chemistry of Materials*, v. 21, n. 3, p. 484–490, 2009.

EIBISCH, N. *et al.* Does water repellency of pyrochars and hydrochars counter their positive effects on soil hydraulic properties? *Geoderma*, v. 245–246, p. 31–39, 2015.

EMBRAPA. Água na agricultura. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agua-na-agricultura> acessado em 05/03/2017.

EMBRAPA. Condicionadores de solo. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/eucalipto/arvore/CONT000h0181hf02wx7ha07d3364aqh6z16.html>. Acesso em 05/03/2017.

EMBRAPA. Brasil lidera investimentos em pesquisa agrícola na América Latina - Embrapa notícias. Disponível em: <https://www.embrapa.br/web/portal/busca-de-noticias/-/noticia/13128392/brasil-lidera-investimentos-em-pesquisa-agricola-na-america-latina> acessado em 05/03/2017.

EMBRAPA. Transferência de tecnologia florestal. Cultivo de eucalipto em propriedades rurais: diversificação da produção e renda, 2014. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/121607/1/Apostila-Serie-TT-Eucalipto.pdf> acessado em 05/03/2017.

FAO. Escassez e degradação dos solos e da água ameaçam segurança alimentar. ONU. Disponível em: <https://www.fao.org.br/edsaasa.asp> acessado em 04/03/2017.

FAO. Energy conservation in the mechanical forest industries. Roma, 1990. 130 p. (FAO, Forest paper, 93).

FUERTE, A. B. *et al.* Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by pyrolysis and hydrothermal carbonisation of corn stover. *Australian Journal of Soil Research*, v. 48, n. 6–7, p. 618–626, 2010.

GEORGE, C. *et al.* Divergent consequences of hydrochar in the plant-soil system: Arbuscular mycorrhiza, nodulation, plant growth and soil aggregation effects. *Applied Soil Ecology*, v. 59, p. 68–72, 2012.

GRONWALD, M *et al.* Stability of pyrochar and hydrochar in agricultural soil – a new field incubation method. *Geoderma*, v. 284, p. 85-92, 2016.

- HILLEL, D. *Environmental Soil Physics*. Orlando: Elsevier, 1998. 771 p.
- HU, B. *et al.* Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*, v. 22, n. 7, p. 813–828, 2010.
- LABORSOLO. Micronutrientes: conhecendo o Ferro. Disponível em: <https://www.laborsolo.com.br/analise-quimica-de-solo/micronutrientes-conhecendo-o-ferro/>. Acesso em: 29/06/17.
- LINS, J. Terra preta de índio: uma lição dos povos pré-colombianos da Amazônia. *Agriculturas*, v. 12, n. 1, p. 37-41, 2015.
- KUMAR, S. *et al.* An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 10, p. 2504–2512, 2011.
- MEURER, J.E. *Fundamentos de química do solo*. Porto Alegre: Gênese, 2000. 174p.
- PICCOLLA, C. D. Características químicas de biocarvões produzidos a partir do bagaço de cana-de-açúcar e a disponibilidade de fósforo no solo. Dissertação de Mestrado. 70 p. USP, Piracicaba, 2013.
- REGMI, P. *et al.* Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. *Journal of Environmental Management*, v. 109, p. 61–69, 2012.
- REZA, M. T. *et al.* Hydrothermal carbonization (HTC): Near infrared spectroscopy and partial least-squares regression for determination of selective components in HTC solid and liquid products derived from maize silage. *Bioresource Technology*, v. 161, p. 91–101, 2014.
- RILLIG, M. C. *et al.* Material derived from hydrothermal carbonization: Effects on plant growth and arbuscular mycorrhiza. *Applied Soil Ecology*, v. 45, n. 3, p. 238–242, 2010.
- SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B.; GÓMEZ, E. O. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000. Anais. Campinas: Agrener, 2000.

SEVILLA, M.; MACIÁ-AGULLÓ, J. A.; FUERTES, A. B. Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: Chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 7, p. 3152–3159, 2011.

SEVERINO, L. V. *et al.* Mineralização da torta de mamona, esterco bovino e bagaço de cana estimada pela respiração microbiana. *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, v. 5, n. 1, 2004.

TAKAYA, C. A. *et al.* Phosphate and ammonium sorption capacity of biochar and hydrochar from different wastes. *Chemosphere*, v. 145, p. 518–527, 2016.

TAN, K. H. *Environmental Soil Science*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1994. 304 p.

TAN, K.H. *Principles of Soil Chemistry*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1993.

TITIRICI, M.-M. *et al.* Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage. *Energy & Environmental Science*, v. 5, n. 5, p. 6796, 2012.

TITIRICI, M. M. *et al.* A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 17, p. 4205–4212, 2007.

VILELA, F. J. Desenvolvimento de um Condicionador de Solos a partir da biomassa de *Magonia pubescens* e avaliação de eficiência em diferentes tipos de solo. Tese de doutorado. Instituto de Química, UnB. 2017.

WOHLGEMUTH, S. *Functional Nanostructured Hydrothermal Carbons for Sustainable Technologies?: Heteroatom Doping and Superheated Vapor*. 2012.

TROEH, R.F.; THOMPSON, L.M. *Solos e fertilidade do solo*, São Paulo: Andrei, 2007. p.63.