

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA



ANA CAROLINA HONORIO DA SILVA

**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA DO CERRADO VISANDO
APLICAÇÕES AGRÍCOLAS**

BRASÍLIA
2018

ANA CAROLINA HONORIO DA SILVA

**CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA DO CERRADO VISANDO
APLICAÇÕES AGRÍCOLAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de graduação em Química Tecnológica do Instituto de Química 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: Romário Victor Pacheco Antero

Brasília – DF

2018

“À minha mãe, meu pai e minha irmã, que sempre acreditaram no meu potencial e depositaram sua confiança na realização desse sonho.”

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre comigo, nunca me abandonar e me amparar em todos os momentos. Quando eu não acreditei em mim, Ele veio e me mostrou que eu sou capaz se O tenho ao lado. Obrigada Paizinho, por tanto amor, me faltam as palavras para expressar a gratidão por todos os momentos da minha vida e durante essa fase da graduação, cada resposta, cada milagre, cada benção, Obrigada Deus!

Aos meus pais, Andreia e Emerson, sem vocês nada disso teria acontecido. Pois, apesar de tantas dificuldades e surpresas, nunca deixaram de me apoiar nessa decisão e nessa fase, por estar comigo em todos os momentos, me protegendo, cuidando e me amando. Obrigada mãe, por cada palavra amiga e de encorajamento, por cada oração e cuidado. Obrigada pai, por acreditar no meu potencial e torcer pelo meu sucesso. Minha eterna gratidão a Deus, por ser filha de vocês, Obrigada!

À minha irmã, Fabiana, que quando eu comecei essa etapa ainda estava iniciando sua juventude no auge da chatices, e agora, carrega em seu ventre meu sobrinho que já amo do fundo do meu coração. Obrigada por sempre me mostrar que acredita em mim e torce pelo meu sucesso, por tantas vezes dizer que eu sou capaz e conseguiria mesmo com algumas dificuldades no caminho. Por me encorajar e me dar o melhor presente, Obrigada maninha!

Ao meu namorado, Leonardo, que desde que voltou para minha vida vem me transformando e me ajudando a evoluir como adulta e como família. Obrigada meu amor por estar comigo em momentos tão difíceis pelo qual passei na vida e na faculdade, me encorajar a enfrentar tudo com pensamento positivo e fé. Obrigada por ser quem você é e pelo que significa em minha vida. Deus me ama muito por colocar pessoas tão maravilhosas no meu caminho. Por me cuidar e incentivar sempre, Obrigada meu lindo!

Aos meus tios, Anderson e Márcia, por terem me adotado como filha de vocês, dispondo tempo e cuidado sempre. Acredito que Deus retribuirá em dobro por tudo que me fizeram durante essa graduação, e eu o quanto puder. Minha eterna gratidão a vocês e aos meus filhos do coração Juan e Amanda. A toda minha família, meu muito Obrigada, por tudo!

A minha orientadora, Sarah Brum, que me aceitou como sua filha científica, me apoiando, ensinando, reconhecendo meu trabalho e acrescentando em todos os momentos. Muito obrigada Sarah, jamais esquecerei dessa experiência que me permitiu viver no mundo das

tecnologias de conversão de biomassa. Muita luz, sucesso, e resultados sensacionais na sua vida, Obrigada!

A todos que me acompanharam durante esse trabalho, que passaram por diversas experiências comigo no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC), Arthur, que foi um enviado de Deus nesse último ano de graduação, um amigo que levarei comigo pelo resto da vida, Antonio Pedro, Isabella, Ana Caroline e a todos do grupo de tecnologias de conversão de biomassa; e em especial ao meu co-orientador Victor, sem você eu não teria chegado onde cheguei nesse TCC e na iniciação científica, com tanto aprendizado e resultados, desejo todo sucesso do mundo pra você, com certeza tem uma carreira muito promissora pela frente, Obrigada!

A todos que trabalham no LMC e me ajudaram muito com análises e utilização de equipamentos, Antônio, Ruana, Bethânia, Carol, Romulo e todos que estiveram comigo por diversos dias no laboratório, Obrigada!

A todos os meus amigos que estiveram comigo durante essa graduação, aos que de longe torceram por mim, e aos que estavam sempre ao meu lado. Em especial, a Cristiane Araujo, que me recebeu quando eu mais precisei, me ajudou e sempre me ajuda, por me aturar durante esse tempo dividindo o mesmo quarto, os mesmos estresses e muitas alegrias, Deus tem grandes coisas reservadas pra você, Obrigada Cris!

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desse curso, muito Obrigada!!

“Não importa o que aconteça, continue a nadar.”

(Walters, Graham; Procurando Nemo, 2003)

*“Existem apenas duas maneiras de viver a vida.
Uma é como se nada fosse um milagre. A outra é
como se tudo fosse um milagre.”*

Albert Einstein

*“Milagres não são contrários à natureza, mas
sim ao que sabemos sobre a natureza.”*

Santo Agostinho

RESUMO

A carbonização hidrotérmica (HTC) de biomassa tem recebido atenção no âmbito da agricultura, através do uso do produto sólido (hydrochar) para melhoria de propriedades químicas e físicas do solo. A HTC é uma técnica de conversão termoquímica atraente devido à sua capacidade de transformar a biomassa úmida em produtos de alta qualidade sem a necessidade da pré-secagem. Neste trabalho, cascas do fruto do cerrado, Tingui, foram tratadas hidrotermicamente a 180 °C por 1 hora, com adição de K_2CO_3 . Foram obtidos três diferentes materiais: hydrochar de tingui, hydrochar de tingui com adição de K_2CO_3 na proporção 1:1 (biomassa: K_2CO_3) e hydrochar de tingui com adição de K_2CO_3 na proporção 2:1. As propriedades físico-químicas dos hydrochars obtidos foram determinadas e experimentos de capacidade de troca catiônica (CTC) e capacidade de retenção de água (CRA) também foram realizados. Além do produto sólido, a água do processo da carbonização do tingui com adição de K_2CO_3 foi avaliada quanto a sua toxicidade para o ambiente terrestre, através de germinação de sementes de tomate. Os resultados de CTC para os hydrochars atenderam aos requisitos de especificação mínima exigida para condicionadores de solo comerciais pelo Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento – MAPA, de $200 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$, onde o hydrochar que apresentou maior CTC foi o HTK2 (hydrochar de tingui com K_2CO_3 na proporção 2:1) com $399,52 \text{ mmol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$. O hydrochar HTK2 também apresentou o maior valor para CRA, de $1,10 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$, resultado este 83% maior que o mínimo exigido pelo MAPA para condicionadores de solo comerciais. O teste preliminar de germinação com a água do processo HTC do HTK2 (AHTK2) mostrou que a AHTK2 pura inibiu completamente a germinação das sementes do tomate. Por outro lado, a AHTK2 diluída foi capaz de estimular a germinação e o crescimento das raízes da planta, análogo ao controle com apenas água destilada. O trabalho sugere que os hydrochars de tingui com e sem adição de K_2CO_3 podem melhorar as características químicas e físicas do solo, além de apresentarem potencial para aumento da fertilidade do solo, especialmente, com a adição da água do processo.

Palavras-chave: Carbonização hidrotérmica; hydrochar; condicionador de solo; tingui.

ABSTRACT

The hydrothermal carbonization (HTC) of biomass has received attention in agriculture, through the use of the hydrochar product to improve the chemical and physical properties of the soil. HTC is an attractive thermochemical conversion technique because of its ability to turn wet biomass into high quality products without the need for pre-drying. In this work, the fruit shells of the cerrado, Tingui, were hydrothermally treated at 180 °C for 1 hour, with addition of K_2CO_3 . Three different materials were obtained: hydrochar of tingui, hydrochar of tingui with addition of K_2CO_3 in the proportion 1:1 (biomass: K_2CO_3) and hydrochar of tingui with addition of K_2CO_3 in the ratio 2:1. The physicochemical properties of the hydrochars obtained were determined and cation exchange capacity (CTC) and water retention capacity (CRA) experiments were also performed. In addition to the solid product, the water from the carbonization process of the tinge with addition of K_2CO_3 was evaluated for its toxicity to the terrestrial environment, through germination of tomato seeds. The CTC results for the hydrochars met the minimum specification requirements for commercial soil conditioners by the Ministry of Agriculture and Livestock and Supply (MAPA), of $200 \text{ mmol}_c.\text{kg}^{-1}$, where the hydrochar that presented the highest CTC was HTK2 (hydrochar of tingui with K_2CO_3 in the ratio 2:1) with $399.52 \text{ mmol}.\text{kg}^{-1}$. Hydrochar HTK2 also had the highest value for CRA of $1.10 \text{ g}.\text{g}^{-1}$, a result that was 83% higher than the minimum required by MAPA for commercial soil conditioners. The preliminary HTK2 (AHTK2) HTC process water germination test showed that pure AHTK2 completely inhibited the germination of tomato seeds. On the other hand, diluted AHTK2 was able to stimulate germination and root growth of the plant, analogous to the control with only distilled water. The work suggests that the hydrochars of tingui with and without addition of K_2CO_3 can improve the chemical and physical characteristics of the soil, in addition to presenting potential for increased soil fertility, especially with the addition of process water.

Keywords: Hydrothermal carbonization; hydrochar; soil conditioner; tingui.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Disposição dos agregados do solo em função do tamanho das partículas.	19
Figura 2 – Visão esquemática da troca de cátions.....	21
Figura 3 - Curva do conteúdo de água <i>versus</i> potencial mátrico de um solo relacionada aos diferentes termos utilizados para descrever a água no solo.....	26
Figura 4 - Variação na quantidade de água disponível para as plantas em algumas classes de textura de solos.....	26
Figura 5 – Tingui. (A) fruto; (B) árvore; (C) cascas do fruto.....	29
Figura 6 – Fruto do tingui maduro e as sementes no interior da casca.....	30
Figura 7 – Partículas de hydrochar formadas a partir de celulose por HTC.	32
Figura 8 – Classificação do processo de carbonização hidrotérmica com referência ao diagrama da temperatura <i>versus</i> pressão da água.....	33
Figura 9 – Formação de OFG durante a carbonização hidrotérmica.....	34
Figura 10 – Casca de tingui triturado e moído com granulometria entre 16 e 18 mesh.....	37
Figura 11 – Hydrochar: (A) HT (hydrochar de Tingui) e (B) HTK (hydrochar de Tingui com K_2CO_3).....	43
Figura 12 - Rendimento dos produtos obtidos da HTC.....	44
Figura 13 - Diagrama de Van Krevelen para o tingui <i>in natura</i> e os hydrochars obtidos.....	46
Figura 14 - Espectros de infravermelho da biomassa (BT) e dos hydrochars obtidos (HT, HTK1, HTK2).	48
Figura 15 - Curvas de TG/DTG para a biomassa <i>in natura</i> e hydrochars.....	50
Figura 16 - Gráficos referentes a análise do ponto de carga zero dos hydrochars HTK1 e HTK2.....	55
Figura 17 - Cor da água do processo de carbonização hidrotérmica do HT (esquerda) e do HTK2 (direita).	57

Figura 18 - Fotografias do teste de germinação. (A) início da germinação das sementes de tomate, (B) inibição da germinação com solução AHTK2 a 10% após os 15 dias, (C) raízes da germinação das sementes com solução 1% da água do processo, (D) raízes da germinação das sementes com solução 2,5%.	58
Figura 19 - Número de sementes germinadas após 15 dias de teste.....	59
Figura 20 - Comprimento das raízes e raízes laterais resultantes da germinação das sementes de tomate.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de área superficial específica (ASE) de alguns coloides do solo.....	22
Tabela 2 - Reações de carbonização hidrotérmica realizadas e as siglas dos materiais obtidos.	38
Tabela 3 - Composição elementar, razões atômicas O/C e H/C e relação C/N para o tingui <i>in natura</i> , os hydrochars obtidos e o condicionador de solo comercial.....	45
Tabela 4 - Áreas superficiais específicas dos hydrochars segundo modelo BET.	51
Tabela 5 - Teor de carbono orgânico para a biomassa <i>in natura</i> e para os hydrochars.	52
Tabela 6 - CTC para os hydrochars (HT, HTK1 e HTK2), biomassa <i>in natura</i> (BT) e condicionador de solo comercial (CSC).....	52
Tabela 7 - CRA para os hydrochars (HT, HTK1 e HTK2), biomassa <i>in natura</i> (BT) e condicionador de solo comercial (CSC).....	53
Tabela 8 - Ponto de carga zero, referente às amostra HTK1 e HTK2.....	55
Tabela 9 - Grupos funcionais na superfície dos hydrochars HTK1 e HTK2.	56
Tabela 10 - Valor de pH, condutividade elétrica e carbono orgânico para AHTK2.	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.2	OBJETIVOS	17
1.2.1	Objetivos gerais	17
1.2.2	Objetivos específicos	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Solo	18
2.2	Água no Solo.....	22
2.3	Condicionadores de Solo e Fertilizantes	27
2.4	Tingui	29
2.5	Carbonização Hidrotérmica	31
2.6	Carbonização hidrotérmica e Materiais Carbonáceos no Solo	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Matéria-prima.....	37
3.2	Carbonização hidrotérmica da biomassa.....	37
3.3	Teste de Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	38
3.4	Teste de Capacidade de Retenção de Água (CRA).....	38
3.5	Ponto de Carga Zero (PCZ).....	39
3.6	Determinação de grupos ácidos e básicos de superfície	39
3.7	Caracterização dos hydrochars produzidos	40
3.7.1	Análise Elementar CHN	40
3.7.2	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
3.7.3	Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	41

3.7.4	Análise de adsorção/dessorção de N ₂	41
3.7.5	Carbono Orgânico Total (COT).....	41
3.7.6	Caracterização físico-química da água do processo gerada na carbonização hidrotérmica do HTK2.....	41
3.7.7	Teste preliminar de germinação e crescimento de sementes do tomate Carolina (<i>Solanum lycopersicum</i>)	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Carbonização hidrotérmica	43
4.2	Análise elementar – CHN	44
4.3	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho – FTIR	47
4.4	Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica Derivada (DTG)	49
4.5	Área superficial específica (ASE).....	51
4.6	Carbono Orgânico Total (COT).....	51
4.7	Capacidade de troca catiônica (CTC)	52
4.8	Capacidade de retenção de água (CRA).....	53
4.9	Ponto de carga zero (PCZ)	54
4.10	Grupos ácidos e básicos	56
4.11	Caracterização físico-química da água do processo gerada na carbonização hidrotérmica do HTK2.....	56
4.12	Teste preliminar de germinação utilizando a água do processo.....	58
5	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, a biomassa tem recebido inúmeras atenções para um desenvolvimento sustentável, podendo ser utilizada tanto para produção de energia, como para a obtenção de materiais carbonáceos e carbonos ativados (KAMBO; DUTTA, 2015). O uso de biomassa como precursor é uma opção conveniente, pois além de ter um baixo custo em relação à pirólise convencional, e ser uma fonte renovável, está presente em abundância e muitas vezes se apresenta como resíduo de diversos processos agroindustriais (REGMI *et al.*, 2012).

O uso de carbonização hidrotérmica (HTC) para conversão de resíduos de biomassa em produtos de valor agregado produz um sólido, denominado de hydrochar, que pode ser utilizado em inúmeras aplicações como, sequestro de CO₂, síntese de carbono ativado (SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011), catálise (TITIRICI; ANTONIETTI; THOMAS, 2006), e na agricultura como condicionador de solo onde suas propriedades químicas e estruturais podem auxiliar na filtração e retenção de nutrientes, redução da lixiviação e fixação de carbono (BERGE *et al.*, 2011).

Durante a carbonização hidrotérmica, ocorre a conversão termoquímica da matéria-prima orgânica em produtos ricos em carbono na presença de água subcrítica, através do fracionamento da matéria-prima (MUMME *et al.*, 2011). O produto obtido é dependente da temperatura de carbonização, do tipo de material de partida e sua temperatura de decomposição, que varia entre 180-250 °C (PARK; LEE; KIM, 2018). A HTC apresenta vantagens quando comparada com a pirólise convencional, como menor consumo de energia, devido ao uso de temperaturas menores, e menor emissão de gases na atmosfera (XUE *et al.*, 2012).

Segundo pesquisa da Organização das 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 se reflete em problemas na produção de alimentos. O setor agrícola também é o que mais consome água (EMBRAPA, 2018). Assim, a utilização de condicionadores de solo, que “são produtos que melhoram as propriedades químicas, físico-químicas e biológicas do solo” (JUNIOR *et al.*, 2005), pode trazer melhorias na fertilidade e na capacidade de retenção de água (VILELA, 2017).

A modificação do hydrochar pela adição de produtos químicos pode fornecer características como maior quantidade de nutrientes presentes em sua estrutura, tendo como exemplo o potássio, o cálcio e o sódio. Tais modificações podem ocorrer por meio de funcionalização com produtos químicos durante o processo HTC, ou posteriormente (XUE *et al.*, 2012). Os reagentes químicos comumente usados incluem H_2SO_4 , $ZnCl_2$ e KOH (LUA; YANG, 2004).

Diante do exposto, pretende-se obter um novo material a partir de cascas do fruto da espécie *Magonia pubescens* (Tingui), escolhida por ser pouco explorada cientificamente, chamando atenção assim para o uso sustentável do cerrado, que possa ser utilizado como condicionador de solo na agricultura para melhoria de aspectos físicos e químicos do solo, relacionados à capacidade de retenção de água e nutrientes.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos gerais

Síntese de hydrochar a partir de cascas do fruto da espécie *Magonia pubescens* (Tingui) para utilização na agricultura como condicionador de solo em busca de melhorar os aspectos físicos e químicos do solo, relacionados à capacidade de retenção de água e nutrientes.

1.2.2 Objetivos específicos

- Síntese de três hydrochars diferentes;
- Caracterização química e física dos hydrochars obtidos;
- Avaliar a capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de troca catiônica (CTC) nos hydrochars produzidos.
- Avaliar as propriedades físico-químicas da água do processo da carbonização hidrotérmica com impregnação de K_2CO_3 e a sua toxicidade para a germinação de sementes do tomate.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Solo

O solo pode ser definido como uma mistura de componentes inorgânicos e orgânicos, formados a partir de uma série de processos de intemperismo na superfície terrestre que provocam a decomposição de rochas e minerais primários, por meio da ação de agentes físicos, químicos e biológicos (HUNT, 1972).

O solo é o principal substrato no qual as plantas se desenvolvem e de onde dependem todos os organismos vivos. É um dos principais compartimentos receptores de uma grande quantidade de elementos poluentes que, quando depositados a esmo, podem contribuir para a degradação progressiva dos ambientes terrestres, aquáticos, atmosféricos e biológicos (MANAHAN, 2017).

A qualidade do solo é definida como a capacidade de um tipo específico de solo funcionar como ecossistema natural ou manejado para sustentar a produtividade animal e vegetal, manter a qualidade da água e do ar e suportar o crescimento humano (ALMEIDA, 2008).

Em um solo são encontradas três fases fundamentais: gasosa, líquida e sólida. A capacidade de produção de um solo depende de um equilíbrio dinâmico e adequado entre estas três fases, visto que ocorrem diversas reações entre essas fases e delas com o meio ambiente (SOUZA, 2017).

A fase gasosa do solo nada mais é que uma extensão do ar atmosférico. Entretanto, devido ao caráter semifechado dos poros do solo e à atividade dos microrganismos e das raízes das plantas, o ar do solo apresenta uma quantidade consideravelmente maior de dióxido de carbono (CO₂) e concentrações inferiores de oxigênio consumido nos processos de respiração aeróbica (SODRÉ, 2014).

A fase líquida do solo é composta por uma solução na qual se mantêm solubilizadas ou dispersas quantidades variáveis de materiais, incluindo elementos e substâncias químicas. A composição da solução do solo é de importância vital para o desenvolvimento vegetal e, por conseguinte, imprescindível para que um solo possa ser considerado fértil.

A fase sólida ocupa cerca de 50%, em média, do total em volume de um solo. É constituída por materiais orgânicos, que permanecem em constante processo de mineralização

e humificação, e por minerais provenientes da decomposição da rocha mãe pelos processos de meteorização e intemperismo (SODRÉ, 2014).

A fração mineral da fase sólida pode ser classificada, de acordo com o diâmetro de suas partículas, em areia, silte e argila. O tamanho das partículas é definido em: entre 2 e 0,05 mm é areia, entre 0,05 e 0,002 mm silte e menor que 0,002 mm argila. A quantidade presente dessas partículas determina a textura do solo. A relação entre os diferentes tamanhos de partículas é mostrada na Figura 1.

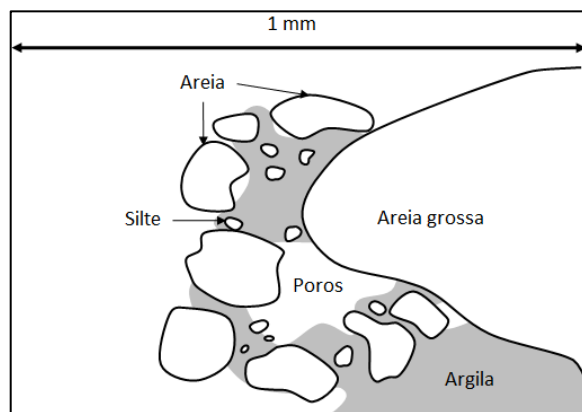


Figura 1 – Disposição dos agregados do solo em função do tamanho das partículas. Fonte: (SODRÉ, 2014)

A textura e a estrutura do solo exercem um importante papel nas propriedades físicas e químicas do solo, como capacidade de retenção de água, capacidade de retenção de nutrientes, densidade, elasticidade e porosidade. A capacidade de retenção de nutrientes está principalmente relacionada com a área superficial das partículas que compõem o solo (RESENDE; CURI; SANTANA, 1988).

À medida que os solos são formados, durante os processos de intemperização, alguns minerais e a matéria orgânica são reduzidos a partículas extremamente pequenas, chamadas de coloides. Os coloides são os principais responsáveis pela atividade química dos solos, sua atividade é influenciada pelo material de origem (LOPES, 1998).

A mineralização e a humificação são processos fundamentais na formação da matéria orgânica. A mineralização corresponde aos processos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica com liberação de compostos orgânicos de baixo peso molecular e nutrientes, tais como NO_3^- , H_2PO_4^- , K^+ , entre outros. Por outro lado, a humificação corresponde à polimerização dos compostos orgânicos mineralizados que formam moléculas altamente complexas de elevada massa molar (SODRÉ, 2014).

Os componentes inorgânicos da fase sólida do solo contribuem de forma relevante aos processos agrícolas por meio de fenômenos de quimissorção, troca de ligantes, e formação de ligações covalentes e eletrostáticas. Os minerais de argila, dentre os minerais silicatados, são os principais responsáveis pela maioria dos processos químicos e físicos que ocorrem nos solos (SODRÉ, 2014).

As superfícies dos coloides do solo são carregadas eletricamente e podem apresentar um excesso ou um déficit de elétrons. Sob o ponto de vista da química do solo, um elemento se encontra disponível para as plantas quando está presente, ou pode ser convertido em sua forma iônica, podendo se locomover para o sistema radicular das plantas em uma escala de tempo relevante ao crescimento e ao desenvolvimento da mesma e, mesmo assim, se deste modo for capaz de afetar o ciclo de vida da planta (SPOSITO, 2008).

O balanço de carga na superfície do coloide orgânico pode ser positivo, negativo ou nulo, dependendo do pH do meio (RAIJ, 1981). Entre os extremos de carga positiva e negativa, haverá um ponto no qual a carga será igual à zero. Este ponto de carga zero (PCZ) não indica uma ausência de cargas na superfície coloidal, mas sim uma interação entre quantidades iguais de cargas positivas e negativas.

Quando o pH do solo é menor que o pH no ponto de carga zero, a elevada concentração de íons hidrogênio na solução do solo favorece a formação de grupos hidroxilas carregadas positivamente nas extremidades do mineral. Com o aumento do pH e a redução de prótons em solução, as cargas positivas do mineral tendem a diminuir até um ponto onde a rede de cargas do mineral torna-se nula. Se o pH do solo ultrapassa o valor do pH no ponto de carga zero, os grupamentos hidroxila dissociam-se liberando prótons ao sistema, e disponibilizando uma rede de cargas negativas ao meio (JUMA *et al.*, 1999).

Nos materiais inorgânicos, filossilicatos, as substituições isomórficas favorecem a formação de uma rede de carga negativa permanente, sendo que as cargas variáveis ao pH pouco influenciam no valor de PCZ destes minerais. Nos sequióxidos, argilas silicatadas, e nos materiais orgânicos, as principais fontes de carga são dependentes do pH (SODRÉ, 2014).

Os coloides de cargas negativas atraem os cátions e os retêm como um ímã retêm pequenos pedaços de metal. Os cátions retidos nos coloides do solo podem ser substituídos por outros cátions, ou seja, eles são trocáveis. O número total de cátions trocáveis que um solo pode reter é chamado de sua capacidade de troca de cátions ou CTC. Quanto maior o valor da CTC do solo, maior o número de cátions que ele pode reter (LOPES, 1998).

A capacidade de troca catiônica está intimamente relacionada às concentrações de cátions trocáveis presentes na solução do solo e aos sítios suscetíveis à troca nas interfaces coloidais do sistema (SODRÉ, 2014). A energia da carga positiva dos cátions varia, fazendo com que um cátion substitua outro na partícula do solo, que tem carga negativa (LOPES, 1998).

A CTC depende da quantidade e do tipo de argila e de matéria orgânica presentes. Por exemplo, um solo com alto teor de argila pode reter mais cátions trocáveis do que um solo com baixo teor de argila. A CTC também aumenta com o aumento no teor de matéria orgânica. Um esquema da troca de cátions é apresentado na Figura 2.

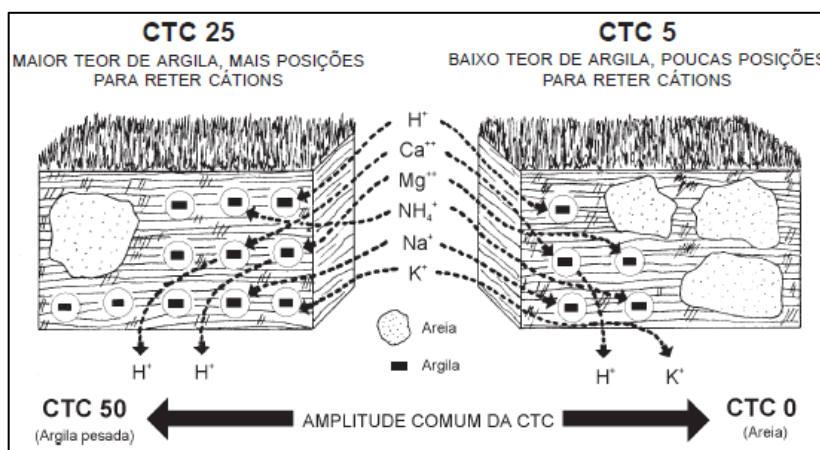


Figura 2 – Visão esquemática da troca de cátions. Fonte: (LOPES, 1998)

Uma das principais características dos coloides do solo é sua grande superfície por unidade de massa. É nesta superfície que se encontram as cargas e, conseqüentemente, é o local onde ocorrem as principais reações químicas e físicas nos solos. A presença de diferentes tipos de superfície nos materiais sólidos dos solos determina uma variação muito grande nos valores possíveis de área superficial específica (ASE) para cada tipo de componente (SODRÉ, 2014). A ASE das camadas de argila pode variar de 100 m²/g, para aquelas com apenas áreas externas, até mais de 800 m²/g para aquelas com grandes áreas internas (SOUZA, 2017). Alguns valores de ASE de componentes coloidais presentes em solo são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de área superficial específica (ASE) de alguns coloides do solo. Fonte: (SODRÉ, 2014)

Componentes do solo	ASE (m².g⁻¹)
Gibbsita	1 a 2,5
Goetita	30
Hematita	100 a 400
Magnetita	100 a 400
Caulinita	10 a 30
Vermiculita	300 a 500
Montmorilonita	700 a 800
Clorita	100 a 175
Húmus	700

2.2 Água no Solo

O desenvolvimento e comportamento do solo são influenciados por processos físicos, químicos e biológicos promovidos pelas propriedades da água, desde o intemperismo dos minerais à decomposição da matéria orgânica e, do crescimento das plantas à contaminação do lençol freático (RAMOS *et al.*, 2013).

As interações entre o solo e a água influenciam funções ecológicas e práticas de manejo do solo. O controle dos processos da infiltração da água da chuva determina o movimento de substâncias químicas para os lençóis subterrâneos, rios e lagos. Essas interações afetam a taxa de água perdida através da lixiviação e evapotranspiração, o balanço entre ar e água nos poros do solo, a taxa de variação na temperatura do solo, a taxa e o tipo de metabolismo dos organismos do solo e a capacidade do solo em armazenar e disponibilizar água para as plantas (LACERDA, 2007).

A água presente no solo pode estar em três diferentes formas: livre, adsorvida nos sólidos do solo ou na solução do solo. A retenção e o movimento da água no solo, sua absorção e transporte pelas plantas, assim como sua liberação para a atmosfera, seja pela evaporação diretamente do solo ou pela evapotranspiração das plantas, são processos relacionados a fenômenos energéticos, onde estão envolvidas energia potencial, cinética e elétrica (BRADY; WEIL, 2009).

A energia cinética no movimento da água em um rio é um fator importante, mas o movimento da água nos solos é bastante lento podendo ser desprezada a componente de energia cinética. A energia potencial é a mais importante na determinação do estado e movimento da água no solo.

Portanto, se conhecermos os níveis de energia em diferentes pontos no solo, pode-se prever a direção do movimento. São as diferenças nos níveis de energia entre locais vizinhos que influenciam o movimento da água (LACERDA, 2007).

A diferença entre os níveis de energia de um local para outro, por exemplo, de um solo úmido para um solo seco, determina a direção e a taxa de movimento da água no solo e nas plantas. Em solo úmido, a maior parte da água é retida nos poros maiores ou como filmes espessos de água envolvendo as partículas. Assim, as moléculas de água possuem uma considerável liberdade de movimento, então seu nível de energia é próximo ao da água pura. Por outro lado, em um solo seco, a água remanescente é localizada nos poros menores e em finos filmes de água, sendo fortemente retida pelos sólidos do solo. Assim as moléculas de água em um solo seco possuem pouca liberdade de movimento, e o seu nível de energia é muito menor que o da água em solos úmidos. Quando amostras de solos com diferenças no potencial da água são colocadas em contato, a água se moverá de uma zona do solo possuindo um alto potencial para outra que tenha menor potencial (SPOSITO, 2008).

O potencial da água no solo é devido a três forças principais, força gravitacional, mátrica e osmótica, e são chamadas de potencial gravitacional, potencial mátrico e potencial osmótico, respectivamente. Todos esses componentes agem simultaneamente influenciando o comportamento da água no solo (BRADY; WEIL, 2009). A relação entre o potencial total da água no solo e os níveis de potencial é representada por:

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

Sendo que as reticências (...) indicam que existe a contribuição de outros potenciais.

O potencial gravitacional (Ψ_g) atua na água do solo assim como em qualquer outro corpo, sendo a atração gravitacional em direção ao centro da Terra. Considerando a superfície da Terra como referência, o potencial gravitacional da água do solo pode ser expresso matematicamente como:

$$\Psi_g = gh \quad (\text{Equação 2})$$

Onde g é a aceleração da gravidade e h é a altura da ascensão da água no solo acima do nível de referência.

A gravidade desempenha um importante papel na remoção do excesso de água das zonas radiculares após intensas precipitações ou irrigação abundante.

O potencial mátrico (Ψ_m) é responsável pela atração da água pelas superfícies sólidas, o qual é sempre negativo, pois a água atraída à matriz do solo tem estado de energia menor que o da água pura. Os fenômenos de adsorção e da capilaridade são resultados do potencial mátrico, que influencia a retenção e/ou movimento de água no solo. Diferenças de Ψ_m entre duas zonas adjacentes de um solo estimulam o movimento da água de zonas mais úmidas para as zonas mais secas ou de poros maiores para menores, se apresentando extremamente importante no suprimento de água para as raízes das plantas em especial.

O potencial osmótico (Ψ_o) é atribuído à presença de solutos na solução de solo, sais inorgânicos ou componentes orgânicos. A energia potencial total da água é reduzida pela presença do Ψ_o , principalmente por reduzirem a liberdade de movimento das moléculas de água que se agrupam em torno de cada íon soluto ou molécula. Quanto maior a concentração de solutos, menor o potencial osmótico, e a água tenderá a se mover de onde seu nível de energia for menor, neste caso a zona com maior concentração de solutos.

Quando todos os poros do solo estão preenchidos com água da chuva ou irrigação, o solo encontra-se saturado e, portanto na sua capacidade máxima de retenção de água. O potencial mátrico é próximo à zero. O solo permanecerá na sua capacidade máxima de retenção enquanto ocorrer o processo de infiltração, a água nos macroporos percolará sob influência principalmente de forças gravitacionais.

Uma vez que a chuva ou irrigação tenha cessado, a drenagem nos macroporos ocorrerá rapidamente e as forças mátricas se tornam o fator determinante no movimento da água remanescente. Diz-se que o solo está na sua Capacidade de Campo. Nesta condição, toda a água foi drenada dos macroporos, tendo o ar ocupado estes espaços, contudo, os microporos ainda estarão preenchidos com água, podendo fornecê-la às plantas. Na capacidade de campo, o solo retém a quantidade máxima de água útil para as plantas (LOPES, 1998).

A maior parte da lixiviação ocorre à medida que a água gravitacional é drenada dos macroporos, antes que a capacidade de campo seja alcançada. Deste modo, a água gravitacional inclui grande parte da água que transporta substâncias químicas como íons, pesticidas e contaminantes orgânicos para o lençol freático e deste para lagos e rios (LACERDA, 2007).

Uma vez que o solo tenha sido drenado até a capacidade de campo, as plantas removerão água da zona radicular e o solo continuará secando. Inicialmente, as raízes removerão água dos macroporos, onde seu potencial é alto. À medida que esses poros são esvaziados, as raízes absorverão água de poros progressivamente menores e finos filmes de água onde o potencial mátrico é baixo e as forças de atração da água às superfícies sólidas são maiores. Assim, a remoção de água do solo suficiente para suprir a necessidade das plantas é progressivamente dificultada (RAMOS *et al.*, 2013).

Quando o solo seca, a taxa de absorção de água pelas plantas é minimizada e elas poderão murchar durante o dia para conservar sua umidade. O conteúdo de água no solo neste estágio é chamado de Ponto de Murcha Permanente. A água ainda está presente neste ponto, mas é tão fortemente retida que as plantas não têm capacidade para utilizá-la (THOREAU; JOURNAL, [s.d.]).

A água disponível para as plantas em crescimento é a quantidade que o solo contém entre a capacidade de campo e o ponto de murcha permanente. A Figura 3 apresenta uma curva do conteúdo de água *versus* potencial mátrico de um solo relacionada à capacidade de campo, ponto de murcha permanente, coeficiente higroscópico, assim como as forças relacionadas em cada parâmetro, no lado direito da figura. Observa-se que a água no solo acima da capacidade de campo está sujeita a força gravitacional e não ficará retida. A faixa de água entre a capacidade de campo e o ponto de murcha permanente está sujeita às forças matricial e osmótica e, abaixo do ponto de murcha permanente, pode-se observar que a água está sob influência das forças higroscópicas, onde as moléculas de água que permanecem são firmemente retidas, a maioria sendo adsorvidas às superfícies coloidais (WILLIAMSON *et al.*, 1970).

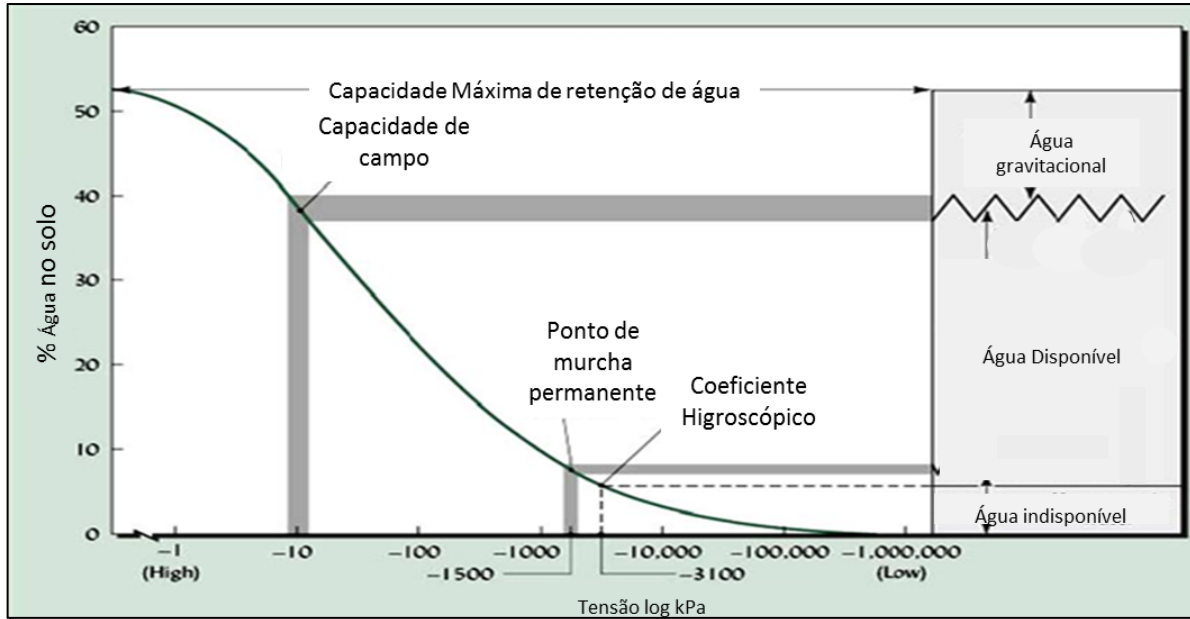


Figura 3 - Curva do conteúdo de água *versus* potencial mátrico de um solo relacionada aos diferentes termos utilizados para descrever a água no solo. Fonte: Adaptado de Blaskó (2011).

A capacidade de retenção de água irá variar conforme as características de cada solo, influenciadas pela textura, estrutura e conteúdo de matéria orgânica no solo. Solos com textura arenosa não podem armazenar tanta água quanto os solos argilosos, mas uma maior porcentagem da água que está presente nos solos arenosos está disponível. Conseqüentemente, não existe uma relação constante entre textura do solo e água disponível, como mostrado na Figura 4.

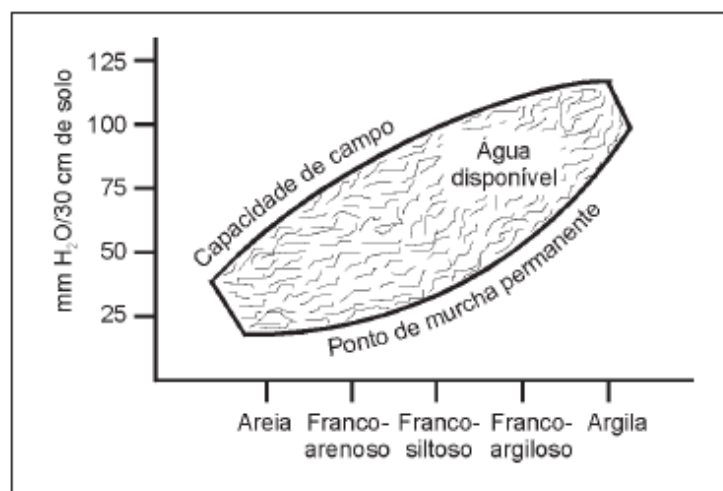


Figura 4 - Variação na quantidade de água disponível para as plantas em algumas classes de textura de solos. Fonte: (LOPES, 1998)

É possível observar na figura que os solos argilosos apresentam o maior potencial de retenção de água, porém, é importante notar que menor quantidade desta água está disponível para as plantas, se comparado com solos de textura franco-siltoso.

A compactação do solo conduz à redução dos macroporos, promovendo a diminuição da porosidade de drenagem e também a capacidade de retenção de água. A capacidade de campo pode, portanto, ser afetada pela compactação do solo. Por outro lado, o ponto de murcha permanente não é afetado pela compactação do solo (THOREAU; JOURNAL, [s.d.]).

O aumento do teor de matéria orgânica do solo proporciona um aumento da capacidade de retenção de água no solo e conseqüentemente da água disponível para as plantas (RAMOS *et al.*, 2013).

2.3 Condicionadores de Solo e Fertilizantes

Condicionadores de solo são produtos que promovem a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou da atividade biológica do solo (JUNIOR *et al.*, 2005). A natureza destes produtos é muito variável e engloba desde materiais naturais orgânicos (húmus) e inorgânicos (principalmente sais de cálcio) até produtos sintéticos industrializados, como polímeros (SCHAMP; HUYLEBROECK; SADONES, 1975). Segundo a Instrução Normativa número 35 de 04 de julho de 2006 da Secretaria de Defesa Agropecuária, quando um condicionador de solo for destinado à melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas do solo deve apresentar como especificações de garantia uma capacidade de troca catiônica (CTC) mínima de $200 \text{ mmol}_c.\text{kg}^{-1}$ e capacidade de retenção de água (CRA) mínima de $0,6 \text{ g.g}^{-1}$. Para que seja declarado o teor de nutrientes, carbono orgânico e relação C/N, o condicionador de solo deverá atender especificações quanto às garantias mínimas estabelecidas para os fertilizantes minerais ou orgânicos.

Dos estudos com potenciais condicionadores de solo, Di Marsico *et al.*, (2018) estudaram os efeitos da aplicação de mucilagem de semente de Chia nas propriedades físicas em solos de diferentes texturas. A mucilagem da semente de Chia é composta principalmente de xilose, glicose e ácido glicurônico. Analisou-se a redução da mobilidade de quatro herbicidas, que são compostos mostrados como poluentes sérios, devido à sua possível toxicidade, longa persistência ambiental e fatores de bioacumulação, que podem ser ameaça à saúde humana. Os autores concluíram que a mucilagem de sementes de Chia utilizada como condicionador de solo pode reduzir a mobilidade de herbicidas testados em solos agrícolas

com diferentes propriedades físico-químicas. A alteração orgânica na estrutura do solo se mostrou eficiente na minimização da contaminação do meio ambiente, contudo, vale ressaltar a importância de se avaliar profundamente a aplicação desses materiais ao solo em condições de campo.

Mingorance; Franco e Rossini-Oliva (2017) estudaram o efeito de três condicionadores de solo em solos pouco desenvolvidos com grande quantidade de detritos grosseiros, resultante do desmatamento intensivo e dos efeitos dos depósitos de rejeito de minérios causados por mineradora de sulfeto em Huelva, Espanha. Os condicionadores de solo testados foram: resíduo rico em óxido de cálcio, fertilizante orgânico e fertilizante orgânico composto de nutrientes. Duas espécies de gramíneas foram testadas no solo com adição dos condicionadores. O lodo de esgoto (fertilizante orgânico composto de nutrientes) se mostrou mais apropriado, fornecendo matéria orgânica e nutriente, porém, estes apresentaram liberação lenta. A adição de cal juntamente com o fertilizante orgânico composto melhorou a saúde do solo e ajudaram o crescimento da planta, aumentando o pH do solo e reduzindo significativamente a absorção de metais. A adição do fertilizante orgânico também afetou positivamente o estabelecimento das plantas.

Os fertilizantes são substâncias fornecedoras de um ou mais nutrientes de plantas, sendo estes minerais ou orgânicos, naturais ou sintéticos. Os fertilizantes podem ser classificados em minerais, orgânicos, organominerais, entre outros, além disso, pelo modo de aplicação em: fertilizante via solo, foliar, hidroponia ou semente (JUNIOR *et al.*, 2005).

O rendimento das colheitas aumentou de forma constante e a segurança alimentar foi melhorada devido ao aumento de insumos fertilizantes químicos e à adoção de novas tecnologias. No entanto, fertilizantes químicos contribuem para a degradação dos solos, emissão de gases causadores do efeito estufa e contaminação da água (HAN; ZHAO, 2009).

Sendo assim, têm-se um desafio no desenvolvimento de novas estratégias relacionadas à agricultura sustentável. Uma das alternativas é o uso de fertilizantes orgânicos que tem contribuído significativamente para a sustentabilidade ambiental e aumentando a produção agrícola (LING *et al.*, 2016). A aplicação de fertilizantes orgânicos em vez de fertilizantes químicos é economicamente viável e é uma das abordagens de longo prazo ambientalmente corretas para a agricultura sustentável (NING *et al.*, 2017).

A agricultura sustentável busca a adoção de práticas que minimizem os impactos do solo, pois a qualidade do solo é afetada pelo retorno de resíduos vegetais que prejudica a

estrutura do solo, temperatura, umidade e aeração (CHOUDHARY *et al.*, 2018). Assim, o uso de resíduos orgânicos como potenciais de melhoramento físico, químico e biológico no solo é fundamental.

2.4 Tingui

O Tingui (Figura 5), nome popular da espécie vegetal *Magonia pubescens*, é uma árvore pertencente à família das *Sapindaceae*. Além de Tingui a árvore é conhecida também por timbó ou timbó-do-cerrado. Ocorre nos solos mais ricos em relação a K, Ca e Mg, sua distribuição está no Distrito Federal, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Pará, Piauí, São Paulo e Tocantins. É uma espécie nativa do bioma Cerrado (SILVA, 2005; ALMEIDA *et al.*, 1998).



Figura 5 – Tingui. (A) fruto; (B) árvore; (C) cascas do fruto. Fonte: Adaptado de Vieira (2015)

O bioma Cerrado cobre aproximadamente 22% do território nacional, figurando como segundo maior bioma brasileiro. A fauna e flora do Cerrado são extremamente ricas, e a sua vegetação nativa, em graus variados de conservação, ainda cobre 60,42% do bioma do Brasil. As peculiaridades do Cerrado tornam muitas áreas do seu domínio como espaços únicos e insubstituíveis, o que remete a necessidade de grande esforço para ampliar o nosso conhecimento sobre a riqueza biológica que esse bioma abriga, e assim superar as lacunas nas estratégias de conservação (MEDEIROS, 2011).

A floração do Tingui ocorre entre os meses de julho a setembro com flores de odor agradável e aspecto amarelo-esverdeado. A frutificação vai de agosto a novembro e os frutos produzidos são de cor marrom, lenhosos e se abrem quando maduros expondo as sementes. No interior, as sementes são aladas e de cor castanha, como mostrado na Figura 6 (MACEDO *et al.*, 2009; GUARIM NETO; SANTANA, 2000).



Figura 6 – Fruto do tingui maduro e as sementes no interior da casca. Fonte: Do Autor.

A *Magonia pubescens* apresenta grande potencial de uso comercial, pois pode ser aplicada a diferentes atividades. Na medicina popular é utilizada para tratar úlceras pelo uso das sementes, feridas pelo uso da casca e as raízes usadas como calmante. A resina da casca é tida como inseticida e usada contra piolhos. A cinza e as sementes são também aproveitadas na fabricação caseira de sabão, devido à presença de óleo na semente (MACEDO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 1996).

Na Veterinária, a infusão da casca é usada para curar úlceras de equinos originadas por picadas de insetos e larvicida de vetores de dengue (SILVA *et al.*, 1996). É utilizado também na pesca por meio da intoxicação da água, facilitando a captura dos peixes, Miranda *et al.* (2016) demonstrou que o extrato de tingui pode ser utilizado com segurança para este fim. As sementes do Tingui causam abortos em bovinos, o que tem ocasionado sua retirada das pastagens naturais de cerrado, sendo por isso considerada a sua extinção (BRANDÃO; LACA-BUENDIA; MACEDO, 2002).

A velocidade com que a retirada dessa espécie ocorre é razão suficiente para o desenvolvimento de estudos sobre a propagação da espécie com a produção de materiais advindos desse fruto, tornando viável o seu plantio e a busca pela sua preservação (MEDEIROS, 2011).

Pesquisas envolvendo a espécie revelam o potencial do fruto para produção de hidrogéis superabsorventes (VIEIRA, 2015), desenvolvimento de condicionador de solos a partir do hidrogel produzido do Tingui (VILELA, 2017), e ainda preparação de carbonos

ativados da espécie para utilização como adsorvente de contaminantes orgânicos (CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 2017).

2.5 Carbonização Hidrotérmica

A busca pelo desenvolvimento sustentável de energia e ambiente ecológico tem resultado em um novo conceito da química, chamado de química sustentável, que representa uma área de inovação de preservação de recursos e desenvolvimento da indústria. A química sustentável busca produzir produtos de alta qualidade com a utilização de processos e tecnologias ecologicamente corretas, utilizando preferencialmente fontes renováveis para obtenção dos produtos. Nesse contexto encontra-se a carbonização hidrotérmica (HTC), processo que utiliza a biomassa, um recurso amplamente disponível e renovável, convertendo-a em materiais de carbono (TITIRICI; ANTONIETTI, 2010).

O processo HTC foi proposto pela primeira vez por Friedrich Bergius em 1913, que buscou compreender o processo de coalificação natural (BERGIUS, 1931). Posteriormente, nas últimas décadas do século XIX, o processo ganhou atenção como um método de degradação hidrotérmica dos materiais orgânicos para a síntese de substâncias químicas importantes, juntamente com a recuperação de combustíveis líquidos e gasosos (BOBLETER, 1994; MUMME *et al.*, 2011). Entretanto, recentes atividades de pesquisa sobre HTC têm enfoque na produção de produtos sólidos, que apresenta várias aplicações de valor agregado na indústria e no meio ambiente (KRUSE; FUNKE; TITIRICI, 2013; TEKIN; KARAGÖZ; BEKTAŞ, 2014).

No processo de carbonização hidrotérmica, a biomassa é aquecida em um recipiente fechado a temperaturas que variam de 170 a 280 °C, durante o qual a matéria-prima é submersa em água. Usualmente, a pressão de reação não é controlada no processo e é autogênica com a pressão de vapor de saturação da água correspondente à temperatura de reação. A HTC resulta em três produtos diferentes, ou seja, um sólido chamado hydrochar, uma mistura de gases e uma solução aquosa, sendo o hydrochar o principal produto (BENAVENTE; CALABUIG; FULLANA, 2015).

Quando a biomassa é aquecida durante a HTC, a estrutura física é alterada através de mecanismos de reação como hidrólise, desidratação, descarboxilação, aromatização e recondensação. Embora esses processos geralmente ocorram nessa ordem, eles não operam de

maneira sucessiva; em vez disso, eles ocorrem simultaneamente durante a HTC e são interligados entre si (FANG *et al.*, 2018).

O teor de celulose e hemicelulose na biomassa sofre em parte hidrólise a temperaturas mais baixas e resulta na formação de hydrochar por meio de polimerização. Enquanto que a lignina presente na biomassa interfere na hidrólise da celulose e hemicelulose e retarda a liberação de produtos de decomposição formados a partir de polissacarídeos (SEVILLA; FUERTES, 2009). A lignina contribui para a manutenção da macroestrutura natural da biomassa inicial nos produtos hidrotérmicos finais de carbono (DINJUS; KRUSE; TROGER, 2011).

De acordo com o mecanismo de carbonização hidrotérmica proposto por Sevilla e Fuertes (2009), a formação do hydrochar ocorre via hidrólise das cadeias de celulose seguida por desidratação e fragmentação em produtos solúveis dos monômeros provenientes da hidrólise da celulose e, polimerização/condensação dos produtos estáveis e aromatização dos polímeros assim formados. Ocorre o aparecimento de uma curta explosão de nucleação e assim o crescimento dos núcleos formados por difusão e ligação de espécies da solução à superfície dos núcleos. Como resultado desta ligação, formam-se grupos estáveis de oxigênio tais como éter ou quinona, uma vez que o crescimento para, como mostrado na Figura 7.

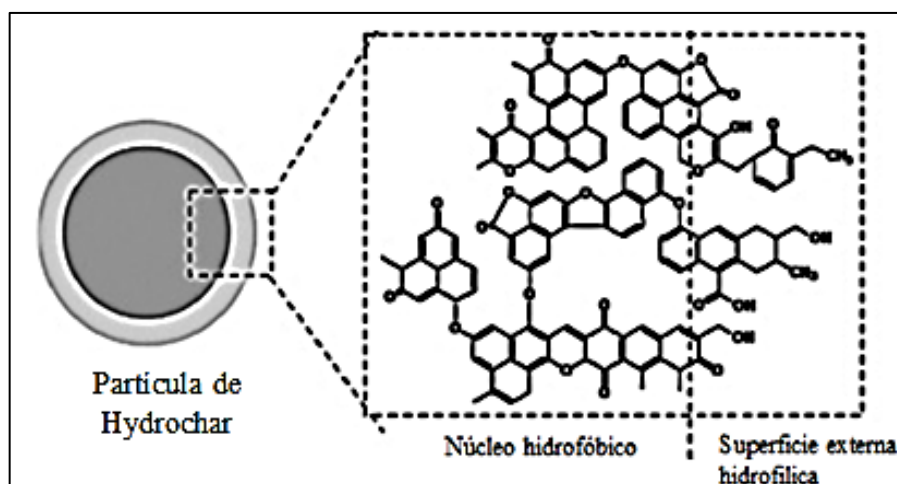


Figura 7 – Partículas de hydrochar formadas a partir de celulose por HTC. Fonte: Adaptado de Sevilla; Fuertes (2009)

A Figura 8 apresenta o diagrama de fases da água, observa-se que o ponto crítico da água é a 374 °C. Água líquida, abaixo do ponto crítico, é referida como água subcrítica e acima como água supercrítica. A HTC é realizada com água subcrítica, na qual a água se encontra na fase líquida e atua como um solvente polar fraco, aumentando a solubilidade dos

compostos orgânicos da biomassa (KAMBO; DUTTA, 2015). A água é uma alternativa aos produtos químicos corrosivos e solventes tóxicos, além de estar inerentemente presente na biomassa úmida (JAIN; BALASUBRAMANIAN; SRINIVASAN, 2016).

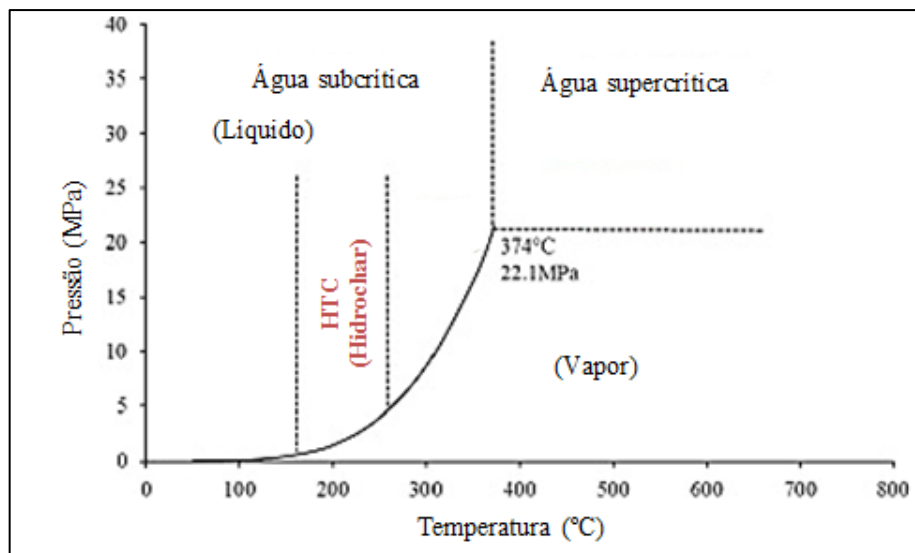


Figura 8 – Classificação do processo de carbonização hidrotérmica com referência ao diagrama da temperatura *versus* pressão da água. Fonte: Adaptado de Kambo; Dutta (2015).

Devido à presença de água subcrítica no processo HTC, o mecanismo de reação é iniciado por hidrólise, como já mencionado; diminui o nível de energia de ativação da hemicelulose e da celulose, favorecendo a rápida degradação e a despolimerização desses polímeros em produtos solúveis em água, como oligômeros e monômeros. A degradação da hemicelulose e celulose no processo HTC começa por volta de 160-180 °C, onde a maior parte da lignina permanece estável até próximo ou acima do ponto crítico da água (BOBLETER, 1994).

Devido à utilização de água no meio reacional, a HTC apresenta vantagem sobre a técnica de pirólise seca. Antes da conversão por pirólise, a biomassa úmida precisa estar ativamente seca. Portanto, a umidade é um fator limitante na eficiência no processo térmico devido à grande quantidade de energia necessária na etapa de pré-secagem dos resíduos úmidos (KAMBO; DUTTA, 2015). Com isso, a HTC possibilitou a conversão termoquímica de resíduos orgânicos como o lodo de esgoto e lixos urbanos (HU *et al.*, 2010; TITIRICI; ANTONIETTI; BACCILE, 2008)

O hydrochar compreende estruturas aromáticas condensadas e possui altas concentrações de grupos funcionais orgânicos (OFG) (SEVILLA; FUERTES, 2009; LIU; ZHANG, 2009). A presença de OFG oferece vantagem de uma funcionalização adicional e

torna o hydrochar mais hidrofílico para aplicações adequadas, incluindo adsorção, catálise e como um precursor para a síntese de carvão ativado (XUE *et al.*, 2012; BACCILE *et al.*, 2009). A Figura 9 representa a formação de grupos funcionais oxigenados pelo uso da carbonização hidrotérmica.

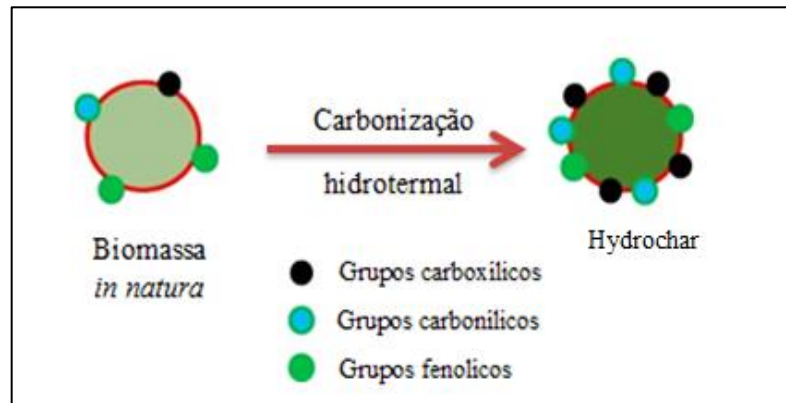


Figura 9 – Formação de OFG durante a carbonização hidrotérmica. Fonte: Adaptado de Jain; Balasubramanian; Srinivasan (2016)

Liu; Zhang e Wu (2010) relataram a formação de OFG no hydrochar derivado de pinheiro, que é quase 340% maior em comparação com o carvão pirolítico e, quando empregado como adsorvente, também apresentou uma adsorção de íons cobre maior em 62%. A maior adsorção do hydrochar foi atribuída ao maior teor de OFG, uma vez que a porosidade do carvão pirolítico foi comparativamente maior. Isso demonstra a importância de OFG quando se trata de envolvimento com espécies catiônicas.

As propriedades do hydrochar podem ser ajustadas modificando as condições de operação hidrotérmica tais como temperatura, concentração de substrato, tempo de permanência e pH (ROMERO-ANAYA *et al.*, 2014; LIBRA *et al.*, 2011; KNEZEVIC; VANSWAAIJ; KERSTEN, 2009). Dependendo das condições utilizadas no processo, diferentes tipos de materiais podem ser obtidos para diferentes aplicações, mostrando-se um processo promissor. A caracterização e aplicações de materiais carbonáceos via HTC obtidos de diferentes fontes de biomassa 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).

2.6 Carbonização hidrotérmica e Materiais Carbonáceos no Solo

O uso de hydrochar e biochar, sólido obtido a partir da HTC de resíduos orgânicos e sólido obtido a partir da pirólise convencional de resíduos orgânicos, respectivamente, como condicionadores de solo teve como motivação na terra preta de índio (ZECH; HAUMAIER; REINHOLD, 1990). As terras pretas são muito escuras, bastante férteis - ricas em fósforo, cálcio, magnésio e manganês - e apresentam abundante quantidade de fragmentos de cerâmicas indígenas produzidas há centenas de anos (LINS, 2015). Características como alta fertilidade, abundância em nutriente e alto conteúdo de matéria orgânica recalcitrante explica o interesse global por esse tipo de solo (GLASER *et al.*, 2001).

Oliveira *et al.* (2018) mostraram que na Terra Preta de Índio as partículas baseadas em carbono, cálcio e fósforo estão próximas das outras em comparação com os solos circundantes nos trópicos. Assim, essa característica poderia fornecer uma maior quantidade de nutrientes e matéria orgânica funcionalizada ao solo capaz de aumentar a capacidade de troca de cátions (CTC). Com isso, a adição de hydrochar/biochar aos solos visa reproduzir as propriedades encontradas na Terra Preta de Índio.

Bento *et al.* (2019) avaliaram a liberação de nutrientes como nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e ferro, além de carbono orgânico do hydrochar produzido a partir do bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça em diferentes tipos de solo. Eles concluíram que a liberação desses nutrientes depende do tipo de solo que o produto será aplicado, solos arenosos tendem a liberar maiores concentração de nutrientes e solos argilosos tendem a reter mais nutrientes e carbono orgânico. Além disso, observaram que o hydrochar pode causar liberação lenta de nutrientes e carbono, podendo servir como fertilizante organomineral se aplicado adequadamente.

Rohrdanz *et al.* (2016) estudaram o efeito das condições de HTC como temperatura e tempo nas capacidades de retenção de água e troca de cátions de hydrochar produzido a partir de gramíneas, ciperáceas, ervas e juncos (biomassa da área da gestão de paisagem). Os resultados indicaram a diminuição da CTC e CRA com o aumento da severidade da reação e atribuíram isso na diminuição da polaridade da superfície do hydrochar e, indicam o hydrochar obtido por carbonização hidrotérmica a 180 °C por 1 hora com resultado de CTC de 420 $\mu\text{mol}_c.\text{g}^{-1}$, afim de melhorar CTC de solos arenosos, assim como demonstrou Bento *et al.* (2019).

Gronwald *et al.* (2016) utilizaram dois processos para produção de materiais carbonáceos para uso em sistemas agrícolas, biochar obtido a partir de pirólise lenta e hydrochar obtido a partir de carbonização hidrotérmica, ambos utilizando como matéria prima a planta *Miscanthus giganteus* (híbrido de gramíneas). Concluíram que a aplicação de biochar ao solo é uma opção de sequestro de carbono atmosférico em longo prazo, enquanto o hydrochar não se mostrou eficiente para este propósito. No entanto, a maior proporção de grupos funcionais presentes no hydrochar oferecem benefícios adicionais, atuando como fertilizantes de liberação lenta, devido a sua lenta mineralização, como demonstrado em vários estudos, incluindo os citados neste trabalho (RÖHRDANZ *et al.*, 2016; BENTO *et al.*, 2019).

Visto isso, materiais carbonáceos obtidos a partir da HTC têm apresentado como potenciais condicionadores de solo, apesar das diferentes características demonstradas em relação ao carvão pirolítico convencional.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Matéria-prima

As cascas do fruto da espécie *Magonia pubescens* (Tingui) utilizadas foram coletadas em região de cerrado localizada na região Noroeste de Minas Gerais. Após a coleta os materiais foram lavados, secos em estufa a 105 °C e posteriormente triturados em triturador de mandíbulas. Após a quebra da casca do fruto, as amostras foram moídas em moinho de facas e, posteriormente, realizou-se o peneiramento para se obter partículas com granulometria entre 16 e 18 mesh (Figura 10).



Figura 10 – Casca de tingui triturado e moído com granulometria entre 16 e 18 mesh.

3.2 Carbonização hidrotérmica da biomassa

Em um reator hidrotérmico Parr, modelo series 5500 HP, foram adicionados 20,0 g de casca de Tingui e 200,0 mL de água destilada. Os experimentos foram conduzidos a 180 °C com tempo de reação de 1 hora, sendo que estas condições operacionais foram baseadas em estudos anteriores realizados pelo nosso grupo de pesquisa. Três diferentes experimentos foram realizados com esses parâmetros de reação: primeiro a carbonização hidrotérmica (HTC) foi realizada utilizando somente a biomassa, segundo a HTC utilizando biomassa com K_2CO_3 na proporção 1:1 (biomassa: K_2CO_3) e, o terceiro experimento foi realizado a HTC da biomassa com K_2CO_3 com proporção 2:1.

O produto sólido (hydrochar) obtido em cada uma das reações foi filtrado em sistema à vácuo e, posteriormente seco a 105 °C por 24 horas. Os materiais obtidos foram denominados por: HT (Hydrochar Tingui), HTK1 (Hydrochar Tingui com adição de K₂CO₃ na proporção 1:1) e HTK2 (Hydrochar Tingui com adição de K₂CO₃ na proporção 2:1). A fase aquosa do HTK2, denominada água de processo foi coletada e armazenada para posterior caracterização. A Tabela 2 resume as reações realizadas e as siglas para cada material produzido.

Tabela 2 - Reações de carbonização hidrotérmica realizadas e as siglas dos materiais obtidos.

Reação	Biomassa	Tempo/Temperatura	Agente ativante [Biomassa:K ₂ CO ₃] (g/g)	Sigla
1	20,0 g	1h/180° C	-	HT
2	20,0 g	1h/180° C	1:1	HTK1
3	20,0 g	1h/180° C	2:1	HTK2

O rendimento para cada reação foi calculado de acordo com a Equação 3, onde M_H é a massa do hydrochar, M_B é a massa seca da biomassa utilizada (BENAVENTE; CALABUIG; FULLANA, 2015).

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{M_H}{M_B} \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

3.3 Teste de Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A análise de CTC dos materiais e de um condicionador de solo comercial, utilizado como referência, foi realizada 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 (MAPA, 2014).

3.4 Teste de Capacidade de Retenção de Água (CRA)

A CRA dos hydrochars foi avaliada utilizando 1,0 g de material em 100 mL de água destilada em um frasco de Erlenmeyer, os quais foram deixados em agitação magnética por 24 horas. Após esse período, o material foi filtrado em sistema de filtração à vácuo e

posteriormente pesado. A capacidade de retenção de água foi calculada usando a seguinte equação:

$$RA \text{ (g. g}^{-1}\text{)} = \frac{M-M_0}{M_0} \quad \text{(Equação 4)}$$

Onde M e Mo indicam a massa do material úmido e a massa do material seco, respectivamente, e o RA é a retenção de água por grama de material seco (WU; LIU, 2008; BENTO *et al.*, 2019).

3.5 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os testes de ponto de carga zero (PCZ) foram realizados, utilizando-se onze soluções de diferentes pH que variaram de 1 a 12 (ROBLES ADVISOR; REGALBUTO, 2004). As soluções com diferentes pH foram preparadas a partir de soluções diluídas de ácido clorídrico concentrado e hidróxido de sódio em micropérolas. 50 mg de amostra foram pesadas e transferidas para um tubo tipo Falcon e a eles foram adicionados 50 mL de solução. Para cada amostra, 12 soluções com pH variando de 1 a 12 foram adicionadas. A mistura resultante da transferência foi agitada em uma mesa agitadora por 24 horas, a uma temperatura de 25 °C e a uma rotação de 110 rpm. Ao final do período de agitação, as amostras foram retiradas e o pH final de cada delas foi medido em um pHmetro. O pH de carga zero foi obtido a partir de um gráfico $\text{pH}_{\text{inicial}} \times \text{pH}_{\text{PCZ}}$, traçando-se uma linha reta na seção onde houve uma estabilização do pH_{PCZ} .

3.6 Determinação de grupos ácidos e básicos de superfície

Para determinação dos grupos ácidos e básicos da superfície dos hydrochars utilizou-se o método de Boehm (BOEHM, 2002). Para determinar a presença de grupos ácidos foram pesados 0,50 g de hydrochar em uma balança analítica, que foram transferidas para tubos tipo Falcon, que já continha 50 mL de solução padrão de NaOH 0,10 mol.L⁻¹. Os tubos foram submetidos à agitação em uma mesa agitadora por período de 24 horas, à temperatura de 25 °C. Posteriormente as misturas foram filtradas e alíquotas de 10 mL da solução de cada amostra, foram tituladas com uma solução de NaOH a 0,10 mol.L⁻¹ para se obter a concentração residual da base.

Similarmente, foi utilizado na determinação de grupos básicos da superfície do hydrochar: 0,50 g de hichochar com 50 mL de solução padrão de HCl 0,10 mol.L⁻¹ permaneceram sob agitação por 24 horas, à temperatura de 25 °C. Posteriormente, alíquotas de 10 mL do filtrado foram tituladas com solução padrão de NaOH 0,10 mol.L⁻¹, foram realizados testes do branco para cada determinação.

Os resultados obtidos estão apresentados em termos de miliequivalentes (mEq/g) e foram calculados de acordo com a Equação 5 para os grupos ácidos:

$$mEq = \frac{V_t \times N \times (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:

V_b e V_{am} : Volume da solução padrão de hidróxido de sódio 0,10 mol.L⁻¹ gasto nas titulações do branco e da amostra, respectivamente, em mL.

V_t : Volume da solução de hidróxido de sódio ou ácido clorídrico, utilizada nestes testes em mL.

V_{al} : Volume da alíquota filtrada em mL.

N : Concentração do hidróxido de sódio utilizado (Eq.L⁻¹).

Para calcular a quantidade de grupos básicos, utiliza-se a Equação 6, onde os termos dentro do parêntese são invertidos em relação à Equação 5:

$$mEq = \frac{V_t \times N \times (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (\text{Equação 6})$$

Os resultados foram convertidos para mEq/g de amostra, após a divisão dos valores obtidos pela massa pesada de cada amostra em gramas.

3.7 Caracterização dos hydrochars produzidos

3.7.1 Análise Elementar CHN

As determinações de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) foram realizadas empregando um analisador elementar da Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S. As porcentagens de oxigênio foram estimadas por diferença.

3.7.2 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho (FTIR) dos materiais foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro VARIAN 640-IR, com faixa espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} utilizando-se pastilhas de KBr na proporção 1 mg de amostra para 99 mg de KBr.

3.7.3 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um aparelho analisador termomecânico Shimadzu DTG 60-H. As amostras foram aquecidas de 25° a 1.000 °C, com uma taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹, utilizando um fluxo de ar de 30 mL.min⁻¹.

3.7.4 Análise de adsorção/dessorção de N₂

A área superficial dos hydrochars foi obtida a partir de isotermas de adsorção física de N₂ em multicamadas a 77 K, em um equipamento Nova 2200, Quantachrome. A área superficial específica foi calculada pelo método BET.

3.7.5 Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de carbono orgânico total foi obtido a partir da análise de 100 mg do hydrochar por oxidação a 900 °C. As medidas foram realizadas no aparelho Total Organic Carbon Analyser, da marca Shimadzu.

3.7.6 Caracterização físico-química da água do processo gerada na carbonização hidrotérmica do HKT2

A água do processo de carbonização hidrotérmica do hydrochar HKT2, foi caracterizada quanto ao pH, condutividade elétrica e carbono orgânico total. O pH da água de processo foi medido utilizando-se um pHmetro (Gehaka, PG 1800). A condutividade elétrica foi determinada através do condutivímetro da marca Tecnopon modelo MCA 150. A

quantificação do carbono orgânico total foi realizada no analisador de carbono orgânico total modelo TOC-VCSN da marca Shimadzu.

3.7.7 Teste preliminar de germinação e crescimento de sementes do tomate Carolina (*Solanum lycopersicum*)

O experimento de germinação foi realizado para a água do processo HTC do hydrochar HTK2, denominada de AHTK2, utilizando placas de Petri e papel de germinação. Foram utilizadas sementes de tomate (*Solanum lycopersicum*), pré-tratadas com solução de hipoclorito de sódio a 1% por 15 minutos e, em seguida, lavadas exaustivamente com água destilada. A AHTK2 foi utilizada variando sua concentração em 1, 2,5, 5, 10, 25, 50, 75 e 100%. As diferentes concentrações da AHTK2 foram obtidas a partir de diluições realizadas com água destilada (FREGOLENTE *et al.*, 2018).

Para este teste, nove sementes foram colocadas em placa de Petri (9 cm de diâmetro) juntamente com o papel de germinação, para cada solução diluída da AHTK2. As placas de Petri foram envolvidas com papel filme PVC transparentes e colocadas em uma caixa aberta, onde foram deixadas sobre luz do dia e à noite, durante 15 dias.

No final do teste, o número total de sementes germinadas em cada placa de Petri foi contado. O comprimento da raiz e das raízes laterais foi medido com uma régua, para avaliar a influência das soluções de AHTK2 no crescimento da planta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Carbonização hidrotérmica

Os materiais obtidos pela carbonização hidrotérmica apresentaram coloração mais escura em relação à biomassa *in natura* (Figura 10). Cor marrom para o HT e marrom mais claro com a presença de particulados brancos para HTK1 e HTK2 (Figura 11).



Figura 11 – Hydrochar: (A) HT (hydrochar de Tingui) e (B) HTK (hydrochar de Tingui com K_2CO_3).

Na Figura 12 está apresentado o rendimento dos produtos para cada reação realizada. Observa-se que quando adicionado K_2CO_3 o rendimento do sólido aumentou em relação ao hydrochar sem adição do reagente. Para o HTK1 o rendimento foi ainda maior, 80,37%, ou seja, 23,06% maior que HT.

Este aumento no rendimento dos hydrochars com adição de K_2CO_3 sugere que a adição do sal básico pode estar contribuindo para a formação de compostos insolúveis, por meio de reações de precipitação envolvendo cátions e ânions presentes na casca do tingui, esses resultados estão de acordo com o trabalho realizado por Silva (2017), o autor observou que quando foi adicionado tanto reagentes ácidos como básicos durante a carbonização hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça, houve um incremento no rendimento quando comparado com a reação realizada sem a adição de ácidos ou bases. Benavente; Calabuig e Fullana (2015) realizaram carbonização hidrotérmica de diferentes resíduos de biomassa em diferentes condições de temperatura e tempo, encontrando maiores rendimentos para reações realizadas com menor tempo e temperatura como foi feito neste trabalho. Kang *et al.* (2012) encontram rendimentos entre 45-65% de hydrochars obtidos da carbonização hidrotérmica com temperaturas entre 225° e 265 °C de lignina, celulose, D-xilose e madeira.

A temperatura e o tempo da carbonização hidrotérmica também colaboram com o aumento do rendimento dos hydrochars com K_2CO_3 , possivelmente porque a temperatura utilizada não é suficiente para degradar o carbonato de potássio presente.

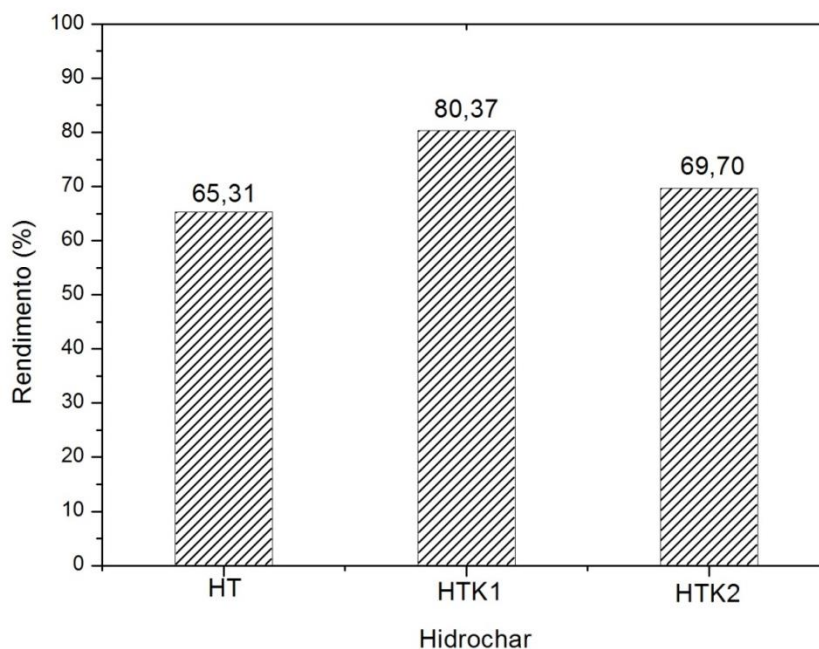


Figura 12 - Rendimento dos produtos obtidos da HTC.

4.2 Análise elementar – CHN

Na Tabela 3 estão apresentados os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio dos hydrochars, da biomassa *in natura* e do condicionador de solo comercial. O condicionador de solo comercial (CSC) é composto de matéria orgânica de origem vegetal e animal, corretor de acidez, superfosfato simples e vermiculita, o qual fornece potássio ao solo. Dentre os materiais obtidos, o HT apresentou o maior resultado em carbono, 49,63%, ou seja, 6,34 % maior que BT (Biomassa Tingui). Observa-se que para o HTK1 e HTK2, o conteúdo de carbono diminuiu em comparação com BT e HT.

Tabela 3 - Composição elementar, razões atômicas O/C e H/C e relação C/N para o tingui *in natura*, os hydrochars obtidos e o condicionador de solo comercial.

Amostra	Elementos (%)				Razão Atômica		C/N
	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Oxigênio	O/C	H/C	
BT	46,67	7,01	0,82	45,50	0,73	1,80	56,91
HT	49,63	7,15	0,66	42,56	0,64	1,72	75,20
HTK1	40,34	6,34	0,36	52,96	0,98	1,89	112,05
HTK2	44,37	6,84	0,45	48,34	0,82	1,85	98,60
CSC	7,35	2,75	0,99	88,92	9,07	4,5	7,42

A relação C/N é um parâmetro utilizado para prever a disponibilidade de N no solo durante a decomposição de materiais orgânicos. Uma relação C/N menor que 30 é indicativo de mineralização de N e uma relação C/N maior que 30 é indicativo da imobilização líquida inicial de N (GRONWALD *et al.*, 2016). Todos os hydrochars obtidos apresentaram relação C/N maior que 30, inclusive a biomassa *in natura*, com destaque para HTK1 que apresentou C/N de 112,05. Esses resultados indicam que os microrganismos presentes no solo irão imobilizar o N presente no hydrochar, sendo assim, os hydrochars pode apresentar lenta liberação de N no solo, sugerindo sua utilização como fertilizante de liberação lenta.

Resíduos com elevada relação C/N contêm polímeros complexos como lignina e polifenóis que são lentamente decompostos e apenas parcialmente assimilados pela microbiota do solo. Em contraste, baixa relação C/N são materiais altamente decompostos; o C e o N desses materiais são rapidamente assimilados pela biomassa microbiana e, em seguida, estão completamente disponíveis para estabilização (NICOLARDOT; RECOUS; MARY, 2001).

Portanto, o condicionador de solo comercial (CSC) apresentando relação C/N menor que 30, de 7,42, se mostra como um material que é facilmente decomposto por microrganismos presentes no solo, de maneira oposta aos hydrochars de tingui obtidos.

As razões atômicas O/C e H/C diminuíram de 0,73 e 1,80 da biomassa *in natura* BT para 0,64 e 1,72 para o hydrochar HT, respectivamente, o que foi relacionado principalmente à reação de desidratação, visto que a carbonização foi realizada à baixa temperatura e curto tempo de duração. Para os dois hydrochars com adição de K₂CO₃ no processo, as razões atômicas aumentaram, encontrando-se maior para HTK1 onde a proporção de K₂CO₃ é maior,

resultando em 0,98 para O/C e 1,89 para H/C. Para examinar a evolução das composições elementares, as razões atômicas O/C e H/C para as amostras de hydrochar e a biomassa in natura foram plotadas no diagrama de Van Krevelen (SCHUMACHER; HUNTJENS; VANKREVELEN, 1960), como apresentado na Figura 13. Para comparação, as proporções atômicas de carvão combustível típico, incluindo linhito, sub-betuminoso e betumionoso foram apresentados no diagrama (GAO *et al.*, 2016).

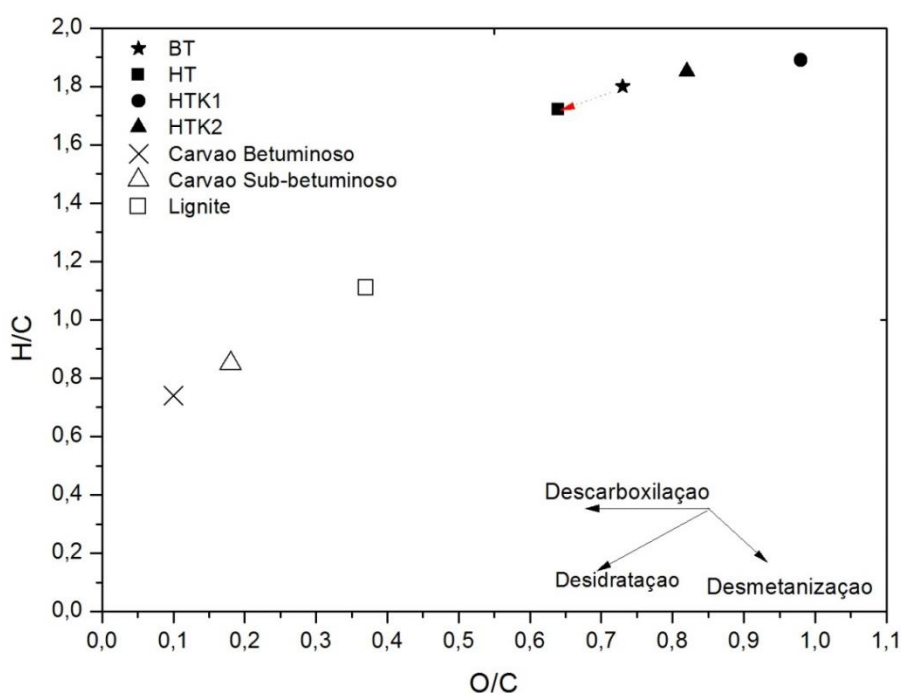


Figura 13 - Diagrama de Van Krevelen para o tingui *in natura* e os hydrochars obtidos.

O diagrama de Van Krevelen indica as reações que ocorreram durante o processo de carbonização hidrotérmica. A redução das razões H/C e O/C é evidência de que as biomassas perderam grupos O-H por meio de reação de desidratação e grupos carbonila e/ou carboxila por meio de reação de descarboxilação. Alta relação O/C indica um baixo teor de carbonização e, portanto, uma menor estabilidade contra a degradação em solos, entretanto, uma maior reatividade, podendo indicar a presença de grupos hidroxila, carboxila e carbonila, o que leva a supor que os hydrochars têm maior capacidade de troca catiônica (WIEDNER *et al.*, 2013).

Neste trabalho, a HTC foi conduzida em baixa temperatura e tempo e com isso sugere-se que ocorreu predominantemente desidratação durante o processo de obtenção do HT devido a essas condições de operação e, por isso as relações H/C e O/C foram menor em

relação à biomassa *in natura*. Dos resultados para HTK1 e HTK2 as razões O/C e H/C aumentaram em relação à biomassa *in natura*. Pode-se atribuir à presença do K_2CO_3 a diminuição relativa de carbono no hydrochar, fazendo com que HTK1 e HTK2 se distancie das características do lignito e se apresentem acima da biomassa *in natura* no diagrama de Van Krevelen. Uma análise da composição de carbono na mistura (biomassa + K_2CO_3) antes da reação de HTC deve ser realizada para verificar o real efeito do processo na biomassa com a presença do agente ativante.

Zhu *et al.* (2015) observaram que com a adição de K_2CO_3 durante a HTC da palha de cevada, o teor de carbono diminuiu enquanto o teor de oxigênio aumentou. Ao mesmo tempo, uma maior relação H/C foi obtida. Esses resultados foram atribuídos à ausência de moléculas aromáticas no sólido, e uma menor carbonização do hydrochar, assim como se apresentaram os hydrochars com K_2CO_3 neste trabalho.

4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho – FTIR

A técnica de FTIR é empregada para análise dos grupos funcionais de superfície da biomassa *in natura* e dos hydrochars. Os espectros de infravermelho podem fornecer uma investigação mecanística da evolução do hydrochar, alguns estudos utilizaram esta técnica para analisar a transformação estrutural nas diferentes condições da HTC de várias fontes de biomassa, incluindo fibra de coco e folhas de eucalipto (LIU *et al.*, 2013), palha de cevada (SEVILLA; MACIÁ-AGULLÓ; FUERTES, 2011) e madeira de pinho (LIU; ZHANG; WU, 2010). Os espectros de FTIR da *biomassa in natura* (BT) e dos hydrochars obtidos são mostrados na Figura 14.

A amostra BT obteve espectro de infravermelho típico de materiais lignocelulósicos, apresentando picos relacionados à vibração de estruturas presentes na celulose, hemicelulose e lignina. A banda encontrada em 3321 cm^{-1} é referente às vibrações das ligações de OH presente nos materiais lignocelulósicos (RÖHRDANZ *et al.*, 2016). O pico em 2922 cm^{-1} indica vibrações de alongamento CH em estruturas alifáticas e aromáticas (GAO *et al.*, 2013). A banda em 1722 cm^{-1} é indicativo de estiramento do grupamento carbonila (C=O) da estrutura da lignina (LIU *et al.*, 2007). Picos em 1616 cm^{-1} e 1524 cm^{-1} correspondem ao estiramento de C=O de grupos cetona, amida e carboxila. Em 1445 cm^{-1} e 1111 cm^{-1} os picos foram atribuídos ao estiramento C=C em grupos aromáticos e ao estiramento C-O em grupos $-OCH_3$ da lignina (GAO *et al.*, 2016). As vibrações de alongamento de C-O a 1258 e 1055

cm^{-1} e alongamento de $-\text{OH}$ a 1371 cm^{-1} demonstram presença de ácidos carboxílicos, fenóis e álcoois (ZHU *et al.*, 2015).

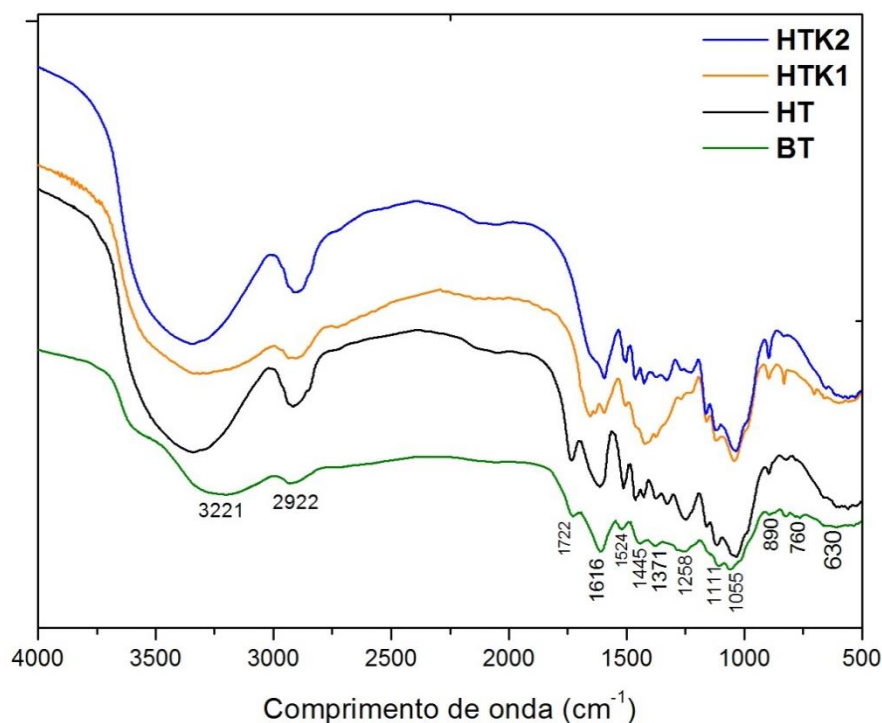


Figura 14 - Espectros de infravermelho da biomassa (BT) e dos hydrochars obtidos (HT, HTK1, HTK2).

Os espectros dos hydrochars apresentaram picos muito semelhantes ao da biomassa, sugerindo que possuem estruturas parecidas e que as condições do processo da carbonização hidrotérmal não foram suficientes para decompor a estrutura da biomassa, sendo que HTK1 apresentou algumas diferenças em relação aos outros hydrochars, indicando as transformações químicas ocorridas durante a carbonização hidrotérmica quando adicionado K_2CO_3 . As diferenças mais pronunciadas foram no alargamento de todos os picos com aumento da intensidade dos picos entre 1616 e 1055 cm^{-1} , sugerindo presença de grupos cetona, carboxila e assim, ácidos carboxílicos, fenóis e álcoois. Pode-se observar a presença de picos em torno de 800 cm^{-1} e 900 cm^{-1} nos hydrochars, diferenças essas provavelmente devido à flexão fora do plano de C-H aromático, indicando que as estruturas aromáticas foram parcialmente formadas durante a HTC (GAO *et al.*, 2016). Para os hydrochars com adição de K_2CO_3 a banda em 1722 cm^{-1} desapareceu nos espectros de infravermelho, enquanto que no HT esta banda apresentou pico com maior intensidade que em BT. Sugere-se que nos hydrochars com K_2CO_3 , alguns grupos carboxílicos presentes na estrutura da biomassa foram removidos (LIU *et al.*, 2007).

No geral, pode-se sugerir que há um aumento na quantidade de grupos funcionais de oxigênio (OFG). Esse resultado sugere um desenvolvimento da polaridade dos materiais, conferindo, conseqüentemente, um aumento na CTC e CRA (RÖHRDANZ *et al.*, 2016).

4.4 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Termogravimétrica Derivada (DTG)

A curva de TG em combinação com sua correspondente derivada DTG indica o número de estágios de degradação térmica, que está relacionado à composição química do material analisado. De acordo com Grioui *et al.* (2006), essas curvas apresentam diferentes etapas de decomposição que estão relacionadas à decomposição térmica dos componentes principais da biomassa.

As curvas termogravimétricas direta (TG) e diferencial (DTG) da biomassa e dos hydrochars podem ser vistas na Figura 15. Para o tingui *in natura* (BT), três zonas de perda de massa podem ser observadas. O primeiro decaimento é verificado em uma temperatura variando de 35 °C a 115 °C, com um pico centrado em 60,7 °C, atribuído à perda de água. O segundo e o terceiro decaimento estão relacionados aos processos de termoconversões dos materiais (BRUM, 2007). Dentre os três componentes presentes nos materiais lignocelulósicos, as hemiceluloses são menos resistentes à degradação térmica, seguidas pela celulose e lignina. Não foi possível observar um termograma característico de materiais lignocelulósicos para a amostra BT, os quais apresentam três etapas de perdas de massa bem definidas para hemicelulose, celulose e lignina, contudo, atribuiu-se as perdas de massa ocorrida entre as temperaturas de 250 e 350 °C para a hemicelulose e celulose. Yang *et al.* (2007) trabalhando com celulose, hemicelulose e lignina comerciais, realizou a análise termogravimétrica dos componentes da biomassa separadamente e observou que a lignina obteve uma perda de massa constante durante todas as faixas de temperatura, não apresentando um pico de perda acentuado em nenhuma faixa específica. Estes resultados estão de acordo com o que ocorreu com BT, que não apresentou pico de perda de massa para lignina.

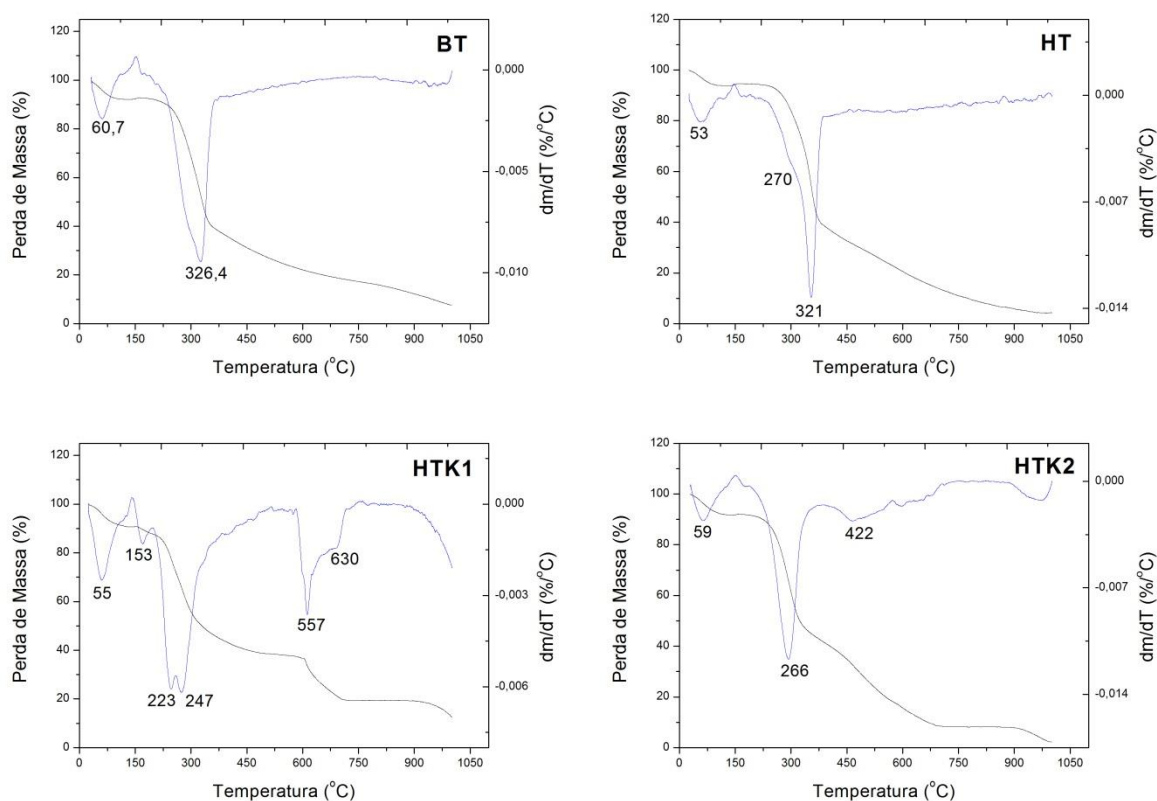


Figura 15 - Curvas de TG/DTG para a biomassa *in natura* e hydrochars.

Observa-se que o HT manteve as características térmicas de BT. Sendo a primeira perda de massa, ocorrida com temperaturas entre 30 °C a 100 °C, com pico acentuado em 53 °C, que representa perda de água do material. A segunda entre 220 °C a 350 °C, com pico acentuado em 321 °C, e pode ser atribuída a degradação de hemicelulose e celulose amorfa.

A presença de K_2CO_3 altera consideravelmente a degradação térmica dos hydrochars HTK1 e HTK2. A DTG para HTK1 indica que houve 4 estágios de perda de massa, em 55, 153, entre 223 e 247 e entre 557 e 630 °C. Em temperaturas acima de 400 °C, os hydrochars apresentam pico de perda de massa que não estavam presentes em BT. Esses resultados estão de acordo com os resultados de Correia (2017), que obteve curvas de TG/DTG que apresentaram tendências semelhantes a HTK1 e HTK2 para biochar de resíduos de fibras de algodão ativadas com K_2CO_3 entre 500 e 700 °C e duração de 1 e 2 horas de reação.

Assim, o K_2CO_3 traz efeitos consideráveis sobre o processo HTC, deslocando a degradação térmica para temperaturas mais elevadas, sugerindo a formação de estruturas termicamente mais resistentes nos hydrochars, principalmente em HTK1 que apresenta a maior concentração do agente ativante.

4.5 Área superficial específica (ASE)

As análises da área superficial específica externa dos hydrochars (Tabela 4) mostraram-se baixas, sendo que a área do hydrochar apenas com a biomassa (HT) apresentou o maior valor de área superficial, com 4,8 m²/g. Sevilla; Maciá-Agulló; Fuertes (2011) obtiveram uma área de 4,4 m²/g para o hydrochar do eucalipto obtido via carbonização hidrotermal a 250 °C e 8,3 m²/g do hydrochar derivado de palha de cevada nas mesmas condições operacionais.

Tabela 4 - Áreas superficiais específicas dos hydrochars segundo modelo BET.

Amostra	Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)
HT	4,8
HTK1	4,5
HTK2	3,5

Os hydrochars com adição de K₂CO₃ apresentaram menor área superficial que HT, sendo que HTK1 obteve maior área superficial que HTK2, sugerindo que aumento da adição de K₂CO₃ proporcionou maior área superficial ao hydrochar. Adinata; Wan Daud e Aroua (2007) realizaram carbonização de casca de pinus impregnada com K₂CO₃ em diferentes proporções com temperaturas que variaram de 600 a 1000 °C no tempo de 2 horas e conseguiram que com uma proporção de 0,5 a 1,0 a área superficial específica do material aumentou progressivamente e, com o aumento da proporção de 1,5 a 2,0 houve uma diminuição pronunciada na área superficial do material. Estes resultados sugerem que a taxa de impregnação em torno de 1,0 é o valor ótimo para se obter área de superfície mais pronunciadas nos materiais obtidos.

4.6 Carbono Orgânico Total (COT)

A Tabela 5 apresenta os resultados para a análise de teor de carbono orgânico total. Os hydrochars obtidos apresentaram menor teor de carbono orgânico em relação a biomassa *in natura* (BT), 75,64 % para BT, 72,69 % e 61,47 % para HT e HTK1 respectivamente, exceto para HTK2, com 78,04 %, que apresentou aumento no teor de carbono orgânico através da carbonização hidrotermal em 3,2 % em relação a BT.

Tabela 5 - Teor de carbono orgânico para a biomassa *in natura* e para os hydrochars.

Amostra	CO (%)
BT	75,64
HT	72,69
HTK1	61,47
HTK2	78,04

O carbono orgânico é um elemento essencial da estrutura do solo, melhorando o ambiente físico para a penetração das raízes. A matéria orgânica indica a fertilidade do solo, sendo responsável por processos de disponibilização dos nutrientes para a planta, melhorando os mecanismos de retenção de água e capacidade de troca catiônica do solo (BENACI, 2010). A redução do teor de carbono orgânico do solo pode limitar a capacidade deste fornecer nutrientes para uma produção vegetal sustentável, baixando os rendimentos e afetando a segurança do abastecimento alimentar (SLEUTEL *et al.*, 2009).

Silva *et al.* (2017) demonstraram que o conteúdo de matéria orgânica em hydrochars obtidos a partir de resíduos de cana-de-açúcar e vinhaça, diminuiu com o aumento da temperatura e com o aumento do grau de carbonização. Além disso, acrescentar aditivos no processo não apresentou influência sobre o teor de matéria orgânica dos hydrochars em relação à biomassa.

4.7 Capacidade de troca catiônica (CTC)

Os resultados para a determinação de CTC estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - CTC para os hydrochars (HT, HTK1 e HTK2), biomassa *in natura* (BT) e condicionador de solo comercial (CSC).

Material	CTC (mmol_c.kg⁻¹)
BT	125,46
HT	171,75
HTK1	329,42
HTK2	399,53
CSC	227,80

A carbonização hidrotérmica do tingui por 1 hora a 180 °C resultou em um valor de 171,75 mmol_c.kg⁻¹, com um aumento de 37% em relação a biomassa *in natura*. Os hydrochars

obtidos através da carbonização hidrotérmica do tingui com K_2CO_3 obtiveram CTC de 329,42 $mmol_c.kg^{-1}$ para HTK1 e 399,53 $mmol_c.kg^{-1}$ para HTK2. CSC é a denominação do condicionador de solo comercial que obteve 227,80 $mmol_c.kg^{-1}$ de CTC.

Estes resultados demonstram o potencial do uso como condicionador de solo do HTK2, principalmente, visto que o hydrochar exibiu CTC 75% maior que a CTC do condicionador de solo comercial.

Como pode ser observado nos resultados obtidos, os hydrochars do tingui com a adição de K_2CO_3 apresentaram uma CTC maior que 200 $mmol_c.kg^{-1}$, o que indica que o material atende aos requisitos de especificação mínima exigidas pela Instrução Normativa nº 35 de 2006 do Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento – MAPA que trata a respeito das normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade e de sodicidade e dos condicionadores de solo.

Souza (2017) obteve CTC de 134,7 $mmol_c.kg^{-1}$ para hydrochar obtido da carbonização hidrotérmica a 250 °C por 2 horas de resíduos florestais de eucalipto, modificado com impregnação de K_2CO_3 . Enquanto que, Vilela (2017) obteve CTC de 471 $mmol_c.kg^{-1}$ para hidrogel obtido de tingui. Esses estudos demonstraram que a utilização do tingui como precursor de material para condicionador de solo com adição de K_2CO_3 é promissor, bem como para o hydrochar HTK2.

4.8 Capacidade de retenção de água (CRA)

Os resultados do teste realizado para avaliação da capacidade de retenção de água dos hydrochars obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - CRA para os hydrochars (HT, HTK1 e HTK2), biomassa *in natura* (BT) e condicionador de solo comercial (CSC).

Material	CRA (g.g-1)
BT	0,58
HT	0,96
HTK1	0,92
HTK2	1,10
CSC	0,60

Como se observa nos resultados apresentados, apenas a biomassa *in natura* (BT) não alcançou os requisitos de especificação mínima exigidas pela Instrução Normativa nº 35 de 2006 do MAPA, que traz especificação da Capacidade de Retenção de Água (CRA) mínima de 60% ($0,6 \text{ g.g}^{-1}$). Todos os hydrochars obtidos apresentaram valores acima do especificado, sendo que HTK2 apresentou o maior valor de CRA, de $1,10 \text{ g.g}^{-1}$, ou seja, 110% maior que o especificado de $0,6 \text{ g.g}^{-1}$ para condicionadores de solo.

As propriedades da retenção de água, assim como da capacidade de troca catiônica, estão principalmente relacionadas com a composição química do material. Os produtos gerados da carbonização hidrotermal apresentaram aumento na composição de oxigênio, como mostrado na análise CHN, HTK2 mostrou maior teor de oxigênio que HTK1 que por sua vez exibiu maior teor de oxigênio que HT, o que indica presença de grupos hidroxila, que conferem propriedade hidrofílica ao material, aumentando suas propriedades de retenção de água (EIBISCH *et al.*, 2015). A biomassa *in natura* demonstrou menor porcentagem de retenção de água (58%), sugerindo que a superfície hidrofílica da matéria-prima não está disponível tanto quanto dos hydrochars após processo de carbonização hidrotérmica.

Hydrochar obtido da carbonização hidrotérmica de eucalipto apresentou CRA de $2,9 \text{ g.g}^{-1}$ e quando adicionado K_2CO_3 apresentou CRA de $1,4 \text{ g.g}^{-1}$ (SOUZA, 2017). Demonstrando o potencial da HTC na obtenção de materiais com propriedades vantajosas, utilizando menores temperaturas com um conseqüente menor gasto energético, além da utilização de água como catalisador, ainda que a adição de K_2CO_3 na biomassa de eucalipto tenha apresentado uma diminuição em sua CRA.

4.9 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}), é o ponto em que a carga superficial de um adsorvente é igual a zero. Os materiais evidenciam que a superfície se torna positivamente carregada no $\text{pH}_{\text{SOL}} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ e negativamente carregada quando o $\text{pH}_{\text{SOL}} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$. Desta forma, a determinação do pH_{PCZ} é importante para a compreensão do caráter ácido-base de materiais adsorventes (CASTRO, 2009). O pH_{PCZ} foi determinado a partir dos valores finais de pH das soluções preparadas, e os dados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 8 e nos gráficos da Figura 16.

Tabela 8 - Ponto de carga zero, referente às amostra HTK1 e HTK2.

Amostra	pH _{PCZ}
HTK1	9,83
HTK2	9,69

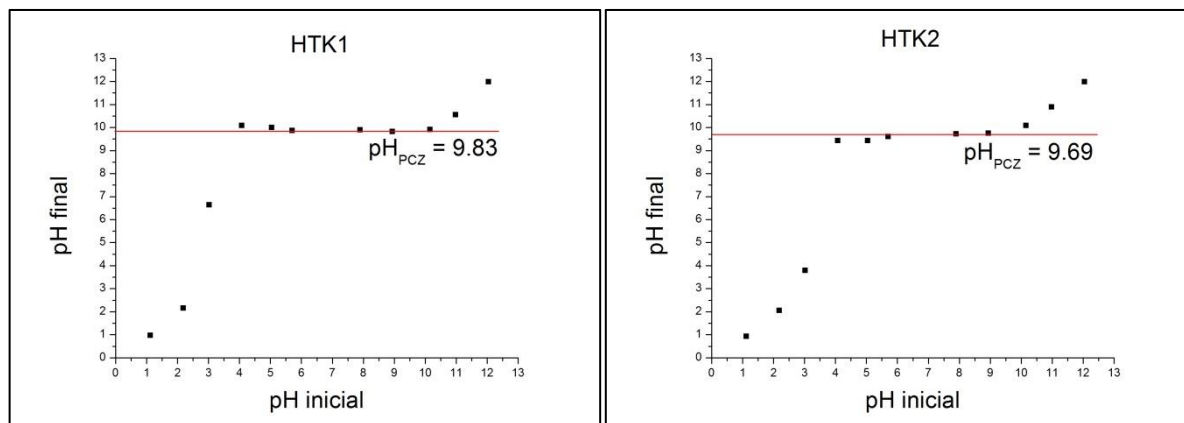


Figura 16 - Gráficos referentes a análise do ponto de carga zero dos hydrochars HTK1 e HTK2

O pH_{PCZ} foi determinado para os hydrochars HTK1 e HTK2 afim de analisar a diferença dos resultados de CTC e CRA, sendo que o HTK2 apresentou maior valor em ambas as análises. Pode-se verificar que o pH_{PCZ} para os dois hydrochars apresentaram valores próximos, com variação de 1,4 % entre eles, indicando que o ponto de carga zero não foi determinante para a diferença nos resultados de CRA e CTC para os hydrochars funcionalizados com K_2CO_3 .

Observa-se nos gráficos da Figura 16 que o valor do pH do ponto de carga zero para HTK1 encontrado foi de 9,83 e para HTK2 foi de 9,69. Os grupos de superfície básicos e ácidos foram avaliados pelo método de Boehm (próxima seção) e seus resultados demonstraram que predominam nos hydrochars HTK1 e HTK2 grupos básicos totais, o que corresponde ao pH_{PCZ} obtido, básico.

Portanto, os hydrochars têm como características, atuação como trocador catiônico a $\text{pH}_{\text{PCZ}} > 9,83$ para HTK1 e $\text{pH}_{\text{PCZ}} > 9,69$ para HTK2; e trocador aniônico a $\text{pH}_{\text{PCZ}} < 9,83$ para HTK1 e $\text{pH}_{\text{PCZ}} < 9,69$ para HTK2.

4.10 Grupos ácidos e básicos

Através do método de Boehm foram determinados os grupos funcionais ácidos e básicos da superfície dos hydrochars HTK1 e HTK2 e os resultados estão apresentados na Tabela 9. Assim como para análise de PCZ, os grupos funcionais foram avaliados apenas para esses hydrochars afim de analisar a diferença dos resultados de CTC e CRA, sendo que o HTK2 apresentou maior valor em ambas as análises

Tabela 9 - Grupos funcionais na superfície dos hydrochars HTK1 e HTK2.

Amostra	Grupos Básicos Totais (mEq.g ⁻¹)	Grupos Ácidos Totais (mEq.g ⁻¹)
HTK1	2,95	0
HTK2	0,47	0

Os hydrochars não apresentam grupos ácidos totais em sua superfície e, apresentam apenas grupos básicos totais, tornando-os hydrochars básicos. O HTK1 apresentou 2,95 mEq.g⁻¹ de grupos básicos totais, 84 % maior que para HTK2.

A presença dos grupos básicos na superfície dos hydrochars pode ser atribuída as características alcalinas do K₂CO₃, que quando adicionado em maior proporção em HTK1 apresentou aumento na quantidade desses grupos de superfície. Pode-se observar a partir da Tabela 7, que os resultados dos testes de grupos básicos totais, também estão de acordo com o pH_{PCZ} dos hydrochars, visto que apresentam pH_{PCZ} com caráter básico.

Demonstrando que o agente ativante têm influência na presença de grupos de superfície dos materiais, Cambuim (2009) observou que com adição de ácido fosfórico (H₃PO₄) durante a ativação de coco da baía o material mostrou a presença apenas de grupos ácidos na superfície do carvão.

4.11 Caracterização físico-química da água do processo gerada na carbonização hidrotérmica do HTK2

A água do processo HTC de várias biomassas apresentam diferentes concentrações de carbono, fósforo, potássio e nitrato (BILLER *et al.*, 2012), bem como cálcio e magnésio (ROSS *et al.*, 2010). Estas características indicam que a água do processo tem potencial para agricultura, de maneira que seja utilizada como fertilizante. No entanto, também foi relatado que essa água contém, em geral, fenóis, ácidos orgânicos e furanos. Estes compostos são formados durante o processo de degradação da biomassa e pode, por outro lado, causar alguns

efeitos tóxicos sobre o desenvolvimento das plantas (KAMBO; DUTTA, 2015). Assim, propõe-se investigar a toxicidade da água de processo gerada na HTC do HTK2, hydrochar que apresentou maior valor de CTC e CRA, através do estudo da germinação de sementes de tomate. Considerando que a água do processo é gerada em grandes quantidades no processo de carbonização hidrotérmica, este trabalho irá colaborar para a compreensão do potencial da água de processo da carbonização da casca do tingui com K_2CO_3 para fins de fertirrigação, como meio de disposição e aplicações deste material.

A água do processo gerada na carbonização hidrotérmica do HTK2 (AHTK2) apresentou coloração escura (Figura 17), se comparada com a água do processo da HTC apenas do hydrochar de tingui (HT), sem adição de K_2CO_3 . Essa cor escura pode ser atribuída à presença de compostos solúveis resultante da degradação ocasionada pela presença do K_2CO_3 .

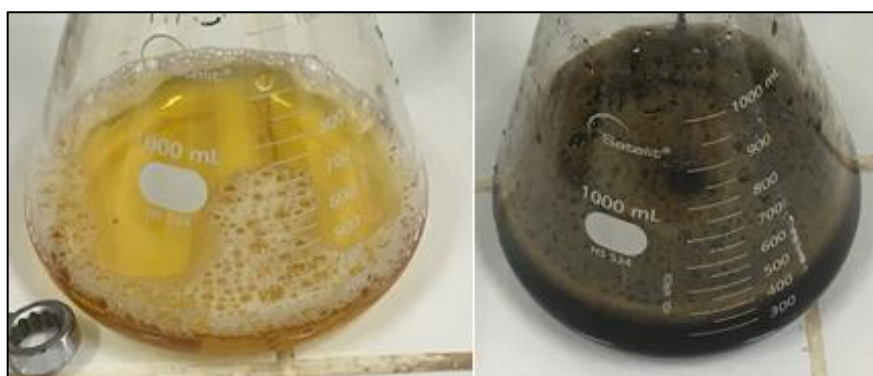


Figura 17 - Cor da água do processo de carbonização hidrotérmica do HT (esquerda) e do HTK2 (direita).

Na Tabela 10 estão registrados o pH da AHTK2, a condutividade elétrica e o teor de carbono orgânico total em $g.L^{-1}$.

Tabela 10 - Valor de pH, condutividade elétrica e carbono orgânico para AHTK2.

Amostra	pH	Condutividade elétrica ($mS.cm^{-1}$)	Carbono orgânico total ($g.L^{-1}$)
AHTK2	9,61	41,28	12,83

Observa-se que o pH da AHTK2 é básico, assim como o hydrochar HTK2 apresentou para pH_{PCZ} . A condutividade elétrica foi de $41,28 mS.cm^{-1}$ e o teor de carbono orgânico total de $12,83 g.L^{-1}$.

Para hydrochar obtido da HTC de *Miscanthus* a 190 °C (KAMBO; MINARET; DUTTA, 2017), o teor de carbono orgânico total foi de 27,5 g.L⁻¹; no entanto, Weiner *et al.* (2014) obteve valores bem abaixo para a água do processo HTC de papel.

Silva (2017) encontrou teor de carbono orgânico total de aproximadamente 45 g.L⁻¹ da água do processo da carbonização hidrotérmica de bagaço de cana-de-açúcar e vinhaça a 150 °C por 13 horas. Considerando que a vinhaça foi substituída da água na HTC e apresenta elevada quantidade de matéria orgânica, com 75,2 g.L⁻¹ de carbono orgânico. Fregolente *et al.* (2018) constatou que as características da água do processo HTC para diferentes biomassas são distintas e dependem da matéria-prima inicial e o meio hidrotérmico.

4.12 Teste preliminar de germinação utilizando a água do processo

Os resultados do teste preliminar de germinação estão apresentados na Figura 18, mostrando o início da germinação das sementes de tomate com cinco dias, e a evolução da germinação após o término do teste, com quinze dias.



Figura 18 - Fotografias do teste de germinação. (A) início da germinação das sementes de tomate, (B) inibição da germinação com solução AHTK2 a 10% após os 15 dias, (C) raízes da germinação das sementes com solução 1% da água do processo, (D) raízes da germinação das sementes com solução 2,5%.

Os resultados do teste de germinação de tomate (*Solanum lycopersicum*) estão apresentados nas Figuras 19 e 20, mostrando a quantidade de sementes germinadas, o comprimento da raiz e de raízes laterais durante os quinze dias de teste. Este teste foi realizado com objetivo de observar resultados qualitativos quanto à utilização da água do processo HTC do hydrochar que apresentou maior valor de CTC e CRA, o HTK2, e assim,

avaliar qual a solução diluída correta para realização de testes futuros em condições controladas e com posterior análise estatística.

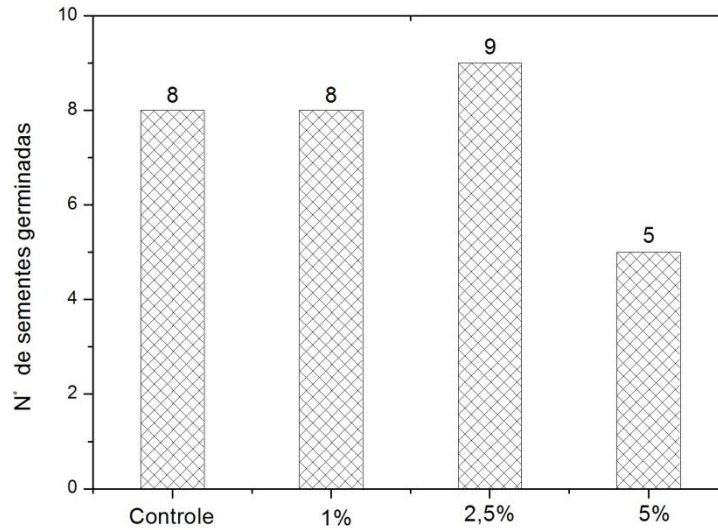


Figura 19 - Número de sementes germinadas após 15 dias de teste.

Os resultados indicaram que a presença da AHTK2 não afetou a germinação com a solução diluída a 1% e aumentou a germinação para 2,5%, e causou uma diminuição a 5%; no entanto, uma inibição completa da germinação foi observada para as soluções diluídas a partir de 10% (10, 25, 50, 75 e 100%), resultados estes que não foram apresentados no gráfico da Figura 19.

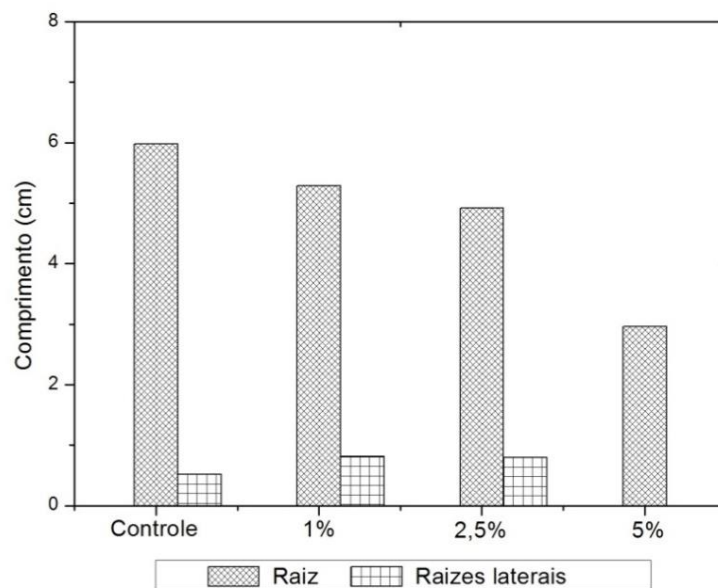


Figura 20 - Comprimento das raízes e raízes laterais resultantes da germinação das sementes de tomate.

O crescimento das raízes foi influenciado pela concentração das soluções diluídas da AHTK2, diminuindo da menos concentrada para a mais concentrada, com 5% da AHKT2. Além disso, a solução 5% não influenciou o crescimento de raízes laterais.

A redução do processo de germinação devido a mudanças no meio pode estar relacionada às características fisiológicas das sementes, tais como tamanho, permeabilidade da casca, diferença nas quantidades necessárias de todos os nutrientes, metabolismo e comportamento frente às substâncias tóxicas que podem estar presentes no meio (WILLIAMS; HOAGLAND, 1982). A presença da AHTK2 pura influenciou a inibição da germinação das sementes de tomate, podendo ser atribuída à presença de substâncias tóxicas para a semente na água do processo.

Bargmann *et al.* (2013) avaliaram o efeito da água do processo concentrada de diferentes processos de carbonização hidrotérmica na germinação de cevada e verificaram um efeito tóxico para as águas analisadas, observando tanto a inibição completa da germinação das sementes quanto à diminuição do número de sementes germinadas. Eles atribuíram que a intensidade da inibição da germinação estava ligada à matéria-prima utilizada no processo HTC. Resultado semelhante para sementes de milho, alface e tomate foi avaliado por Fregolente *et al.* (2018), onde foi observado que a água do processo da carbonização hidrotérmica do bagaço de cana-de-açúcar com vinhaça concentrada inibiu a germinação das sementes analisadas; entretanto, em concentrações mais baixas, o processo de germinação foi retardado, porém, considerado viável. Os autores atribuíram a inibição do processo de germinação à presença de íons como o K^+ , Na^+ e Ca^+ . Além disso, a presença de substâncias fitotóxicas, como ácidos orgânicos, fenóis e aldeídos gerados durante o processo HTC, contribui para a inibição da germinação, principalmente nas soluções mais concentradas.

Portanto, entende-se que a água do processo da carbonização hidrotérmica do tingui com adição de K_2CO_3 na proporção 2:1 foi tóxica à germinação de sementes de tomate; no entanto, os efeitos tóxicos observados foram minimizados quando a água do processo foi diluída para 1, 2,5 e 5% e, se aplicada em quantidades específicas, pode ser potencialmente utilizada como fertilizante para fornecer os nutrientes necessários para o desenvolvimento inicial da planta.

Os resultados deste trabalho sugerem então que estudos mais detalhados devem ser realizados para entender a toxicidade da água do processo da carbonização hidrotérmica, visto

que sua composição pode variar de processo para processo e é dependente da matéria-prima utilizada.

5 CONCLUSÕES

A carbonização hidrotérmica demonstrou-se uma ferramenta promissora na conversão de biomassa em materiais carbonáceos com alto potencial para aplicação como condicionadores de solo. Os estudos realizados demonstraram que os hydrochars produzidos apresentaram elevada capacidade de retenção de água (CRA) e capacidade de troca catiônica (CTC), especialmente para os hydrochars com presença de K_2CO_3 , atendendo a legislação em vigor para as garantias mínimas de qualidade para este tipo de produto e ainda se destacando frente aos condicionadores de solos comerciais.

Os teste de CTC e CRA realizados demonstraram que a menor proporção de K_2CO_3 adicionada ao processo de carbonização da biomassa do cerrado utilizada proporcionou resultados de maiores valores, além de proporcionar o aumento de carbono orgânico total no material em relação à biomassa *in natura*. O carbono orgânico é essencial para melhoria do ambiente físico do solo para a penetração das raízes das plantas.

A água concentrada do processo HTC do hydrochar com K_2CO_3 inibiu o processo de germinação de sementes de tomate. No entanto, em concentrações mais baixas, o processo de germinação foi semelhante ao teste controle realizado. A melhor diluição encontrada para a água do processo foi de 2,5%, mostrada para melhorar o desenvolvimento das sementes. Portanto, esses resultados sugerem que estudos qualitativos e mais detalhados devem ser realizados para entender a toxicidade da água do processo da carbonização hidrotérmica.

Considerando os resultados obtidos para a capacidade de retenção de água, para a capacidade de troca catiônica e para o teste de germinação com a água do processo, pode-se concluir que os materiais desenvolvidos apresentam elevado potencial para serem utilizados como condicionadores de solos, com potencial de melhorar as propriedades físicas e químicas do solo e, se aplicada quantidades específicas da água do processo, ela pode ser potencialmente utilizada como fertilizante para o desenvolvimento inicial da planta.

Dessa forma, a utilização do condicionador de solo proveniente da *Magonia pubescens* representa uma inovação tecnológica que pode impulsionar a economia local pela coleta dos frutos, configurando, portanto, o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADINATA, D.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K₂CO₃. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 145–149, 1 jan. 2007.
- ALMEIDA, Brivaldo Gomes de. **Métodos alternativos de determinação de parâmetros físicos do solo e uso de condicionadores químicos no estudo da qualidade do solo**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ALMEIDA, S.P.DE; PROENÇA, C. E.B.; SANO, S.M.; RIBEIRO, J. F. - **Cerrado**: espécies vegetais úteis. Planaltina: Embrapa-CPAC, p. 231-234, 1998.
- BACCILE, Niki et al. Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ¹³C NMR investigations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 22, p. 9644-9654, 2009.
- BARGMANN, I. et al. Hydrochar and biochar effects on germination of spring barley. **Journal of Agronomy and Crop Science**, v. 199, n. 5, p. 360–373, 2013.
- BENACI, V. Avaliação de métodos de análise para carbono orgânico em amostras de interesse agrônômico. 2010.
- BENAVENTE, V.; CALABUIG, E.; FULLANA, A. Upgrading of moist agro-industrial wastes by hydrothermal carbonization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 89–98, 2015.
- BENTO, L. R. et al. Release of nutrients and organic carbon in different soil types from hydrochar obtained using sugarcane bagasse and vinasse. **Geoderma**, v. 334, p. 24–32, 15 jan. 2019.
- BERGE, N. D. *et al.* Hydrothermal carbonization of municipal waste streams. **Environmental science & technology**, v. 45, n. 13, p. 5696–5703, 2011.
- BERGIUS F. Chemical reactions under high pressure. Nobel Foundation (Lecture Note); 1931. p 1–33.
- BILLER, P. et al. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process. **Algal Research**, v. 1, n. 1, p. 70–76, 1 maio 2012.
- BLASKÓ, Lajos. Salinity, Physical Effects on Soils. In: **Encyclopedia of Agrophysics**. Springer, Dordrecht, 2011. p. 723-725.
- BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. **Progress in Polymer Science**, v. 19, n. 5, p. 797–841, 1 jan. 1994.
- BOEHM, H. P. H.P.Boehm, Carbon 40 (2002) 145–149.pdf. v. 40, p. 145–149, 2002.
- BRADY, Nyle C.; WEIL, Ray R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. Bookman Editora, 2009.
- BRANDÃO, M.; LACA-BUENDIA, J.P.; MACEDO, J.F. **Árvores nativas e exóticas do**

Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte: EPAMIG, 528p.2002.

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.

BRUM, S. S. Caracterização E Modificação Química De Resíduos Sólidos Do Beneficiamento Do Café Para Produção De Novos Materiais. p. 152, 2007.

CHOUDHARY, M. et al. Sustainable intensification influences soil quality, biota, and productivity in cereal-based agroecosystems. **Applied Soil Ecology**, v. 126, p. 189–198, 1 maio 2018.

CONGRESSO BRASILEIRO DE CARBONO, 7., 2017, Campos do Jordão - SP. **Carbonos ativados preparados através da carbonização hidrotérmica de resíduos florestais da espécie Magonia pubescens (Tingui) e ativação física empregando-se baixas temperaturas para utilização como adsorventes de contaminantes orgânicos....** Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono: ABCarb, 2017. 256-259 p. v. 1. Disponível em: <https://drive.google.com/file/d/19G_pGURk1xGQig45chqUPeASyVESPLoR/view>. Acesso em: 07 nov. 2018.

DI MARSICO, A. et al. Mucilage from seeds of chia (*Salvia hispanica* L.) used as soil conditioner; effects on the sorption-desorption of four herbicides in three different soils. **Science of The Total Environment**, v. 625, p. 531–538, 1 jun. 2018.

DINJUS, Eckhard; KRUSE, Andrea; TRÖGER, Nicole. Hydrothermal carbonization: 1. Influence of lignin in lignocelluloses. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 83, n. 10, p. 1734-1741, 2011.

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, 1 maio 2015.

EMBRAPA, Portal. **Água na agricultura.** Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agua-na-agricultura>>. Acesso em: 09 ago. 2018.

FANG, J. et al. Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 57, p. 15–21, 2018.

FAO. **Scarcity and degradation of land and water: growing threat to food security.** Disponível em: <<http://www.fao.org/news/story/en/item/95153/icode/>>. Acesso em: 11 ago. 2018.

FREGOLENTE, L. G. et al. Toxicity evaluation of process water from hydrothermal carbonization of sugarcane industry by-products. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1–11, 2018.

GAO, P. et al. Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization. **Energy**, v. 97, p. 238–245, 15 fev. 2016.

GAO, Y. et al. Effect of residence time on chemical and structural properties of hydrochar

obtained by hydrothermal carbonization of water hyacinth. **Energy**, v. 58, p. 376–383, 1 set. 2013.

GLASER, Bruno et al. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v. 88, n. 1, p. 37-41, 2001.

GRIQUI, N. et al. Thermogravimetric analysis and kinetics modeling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere. **Thermochimica Acta**, v. 440, n. 1, p. 23–30, 1 jan. 2006.

GRONWALD, M. et al. Stability of pyrochar and hydrochar in agricultural soil - a new field incubation method. **Geoderma**, v. 284, p. 85–92, 15 dez. 2016.

GUARIM NETO, G.; SANTANA, S. R. **A família Sapindaceae para a flora do estado de Mato Grosso do Sul, Brasil**. In: Simpósio sobre recursos naturais e sócio econômicos do pantanal 3. Corumbá-MT, 2000.

HU, Bo et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. **Advanced Materials**, v. 22, n. 7, p. 813-828, 2010.

HUNT, Charles Butler et al. **Geology of Soils: Their Evolution, Classification and Uses**. **Geology of Soils: Their Evolution, Classification and Uses.**, 1972.

JAIN, A.; BALASUBRAMANIAN, R.; SRINIVASAN, M. P. Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 789–805, 1 jan. 2016.

JUMA, Noorallah Gulamhusein et al. **The pedosphere and its dynamics. A systems approach to soil science. Volume 1: introduction to soil science and soil resources**. Salman productions, 1999.

JUNIOR, Cassio Hamilton Abreu et al. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: Propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos em ciência do solo**, v. 4, p. 391-470, 2005.

KAMBO, H. S.; DUTTA, A. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 359–378, 1 maio 2015.

KAMBO, Harpreet Singh; MINARET, Jamie; DUTTA, Animesh. Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Waste or a Valuable Product?. **Waste and Biomass Valorization**, p. 1-9, 2017.

KANG, S. et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, D-xylose, and wood meal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51, p.9023-9031, 2012.

KNEZEVIC, Dragan; VAN SWAAIJ, Wim; KERSTEN, Sascha. Hydrothermal conversion of biomass. II. Conversion of wood, pyrolysis oil, and glucose in hot compressed water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 1, p. 104-112, 2009.

KRUSE, A.; FUNKE, A.; TITIRICI, M.-M. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and

energetic materials. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 17, n. 3, p. 515–521, 1 jun. 2013.

LACERDA, C. F. Relações Solo-Água-Planta Em Ambientes Naturais E Agrícolas Do Nordeste Brasileiro. **2007**, p. 79, 2007.

LIBRA, Judy A. et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. **Biofuels**, v. 2, n. 1, p. 71-106, 2011.

LING, N. et al. Insight into how organic amendments can shape the soil microbiome in long-term field experiments as revealed by network analysis. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 99, p. 137–149, 1 ago. 2016.

LINS, J. Terra Preta de Índio: uma lição dos povos pré- colombianos da Amazônia. **Agriculturas**, v. 12, n. 1, p. 37–41, 2015.

LIU, C. F. et al. Preparation of sugarcane bagasse cellulosic phthalate using an ionic liquid as reaction medium. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, n. 1, p. 17–25, 1 mar. 2007.

LIU, Z. et al. Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization. **Fuel**, v. 103, p. 943–949, 1 jan. 2013.

LIU, Z.; ZHANG, F.-S. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 933–939, 15 ago. 2009.

LIU, Z.; ZHANG, F.-S.; WU, J. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 510–514, 1 fev. 2010.

LOPES, A. S. MANUAL INTERNACIONAL DE FERTILIDADE DO SOLO Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato. p. 177, 1998.

LUA, A. C.; YANG, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, n. 2, p. 594–601, 15 jun. 2004.

MACEDO, Marichel Canazza de et al. Biometry of fruit and seeds and germination of *Magonia pubescens* ST. Hil (SAPINDACEAE). **Revista Brasileira de Sementes**, v. 31, n. 2, p. 202-211, 2009.

MANAHAN, Stanley. **Environmental chemistry**. CRC press, 2017.

MAPA, M. DA A. P. E A. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizante e corretivos. p. 220, 2014.

MEDEIROS, J. de D. Guia de campo: vegetação do Cerrado 500 espécies. 2011.

MINGORANCE, M. D.; FRANCO, I.; ROSSINI-OLIVA, S. Application of different soil conditioners to restorate mine tailings with native (*Cistus ladanifer* L.) and non-native species (*Medicago sativa* L.). **Journal of Geochemical Exploration**, v. 174, p. 35–45, 1 mar. 2017.

- MIRANDA, Aline Daiane Lopes et al. Extrato de tingui na conservação da tilápia-do-Nilo. **Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal**, v. 17, n. 4, 2016.
- MUMME, J. et al. Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 9255–9260, 1 out. 2011.
- NICOLARDOT, B.; RECOUS, S.; MARY, B. Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition : A simple dynamic model based on the C : N ratio of the residues
Author (s) : B . Nicolardot , S . Recous and B . Mary Source : Plant and Soil , Vol . 228 , No . 1 , THE 10TH INTERNA. **Plant and soil**, v. 228, n. i, p. 83–103, 2001.
- NING, C. et al. Impacts of chemical fertilizer reduction and organic amendments supplementation on soil nutrient, enzyme activity and heavy metal content. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 16, n. 8, p. 1819–1831, 1 ago. 2017.
- OLIVEIRA, N. C. et al. Morphological analysis of soil particles at multiple length-scale reveals nutrient stocks of Amazonian Anthrosols. **Geoderma**, v. 311, p. 58–66, 1 fev. 2018.
- PARK, K. Y.; LEE, K.; KIM, D. Characterized hydrochar of algal biomass for producing solid fuel through hydrothermal carbonization. **Bioresource Technology**, v. 258, p. 119–124, 1 jun. 2018.
- RAIJ, B. Van. Avaliação da fertilidade do solo. **Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato**, 1981.
- RAMOS, T. B. et al. Development of class pedotransfer functions for integrating water retention properties into Portuguese soil maps. **Soil Research**, v. 51, n. 4, p. 262–277, 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.
- RESENDE, M.; CURI, N.; SANTANA, D. P. **Pedologia e fertilidade do solo: Interações e aplicações**. Brasília. MEC/ESAL/POTAFOS, 1988. 84p.
- ROBLES ADVISOR, J. O.; REGALBUTO, J. R. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). 2004.
- RÖHRDANZ, M. et al. Hydrothermal carbonization of biomass from landscape management – Influence of process parameters on soil properties of hydrochars. **Journal of Environmental Management**, v. 173, p. 72–78, 15 maio 2016a.
- ROMERO-ANAYA, A. J. et al. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. **Carbon**, v. 68, p. 296–307, 1 mar. 2014.
- ROSS, A. B. et al. Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2234–2243, 1 set. 2010.
- SCHAMP, N.; HUYLEBROECK, J.; SADONES, M. Adhesion and Adsorption Phenomena in Soil Conditioning 1. **Soil Conditioners**, n. soilconditioner, p. 13–23, 1975.

SCHUHMACHER, J. P.; HUNTJENS, F. J.; VANKREVELEN, D. W. Chemical structure and properties of coal. 26. Studies on artificial coalification. **Fuel**, v. 39, n. 3, p. 223-234, 1960.

SEVILLA, M.; FUERTES, A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. **Carbon**, v. 47, n. 9, p. 2281–2289, 1 ago. 2009.

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, 1 jul. 2011.

SILVA JUNIOR, M. C. da - **100 Árvores do Cerrado: Guia de Campo**, Brasília, 244p. 2005.

SILVA, C. C. et al. Effect of the reaction medium on the immobilization of nutrients in hydrochars obtained using sugarcane industry residues. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 213–221, 1 ago. 2017.

SILVA, I.G; SANTOS, A.H. FERRI, P.H.; ALVES, F.B.N. MELO, R.Q.; PEIXOTO, L.; SILVA, H.H.G.; ELIAS CN, ISAC E, LIRA KS. CAMARGO, M.F. **Ação larvívica de extrato bruto etanólico de *Magonia pubescens* St. Hil (tingui-do-Cerrado), sobre o *Aedes aegypti* (Lin.) em laboratório**. Revista de Patologia Tropical vol. 25, pág. 51-59. 1996.

SLEUTEL, Steven et al. Quantification of organic carbon in soils: a comparison of methodologies and assessment of the carbon content of organic matter. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 38, n. 19-20, p. 2647-2657, 2007.

SODRÉ, F. F. Química de Solos : Uma introdução. n. January, 2014.

SOUZA, Nayara Azevedo de Castro. **Obtenção e caracterização do hidrochar de eucalipto e avaliação do seu potencial para utilização na agricultura**. 2017.

SPOSITO, Garrison. **The chemistry of soils**. Oxford university press, 2008.

TEKIN, K.; KARAGÖZ, S.; BEKTAŞ, S. A review of hydrothermal biomass processing. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 673–687, 1 dez. 2014.

THOREAU, H. D.; JOURNAL, T. Água No Solo: Características E Comportamento. p. 60–95, [s.d.].

TITIRICI, M. M.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. A generalized synthesis of metal oxide hollow spheres using a hydrothermal approach. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3808–3812, 2006.

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, Maria-Magdalena; ANTONIETTI, Markus. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 103-116, 2010.

TITIRICI, Maria-Magdalena; ANTONIETTI, Markus; BACCILE, Niki. Hydrothermal carbon from biomass: a comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. **Green Chemistry**, v. 10, n. 11, p. 1204-1212, 2008.

VIEIRA, Ana Caroline Martins. Hidrogéis superabsorventes de biomassa do Cerrado: síntese e caracterização. 2015.

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.

WEINER, Barbara et al. Influence of process water reuse on the hydrothermal carbonization of paper. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 9, p. 2165-2171, 2014.

WIEDNER, K. et al. Chemical modification of biomass residues during hydrothermal carbonization – What makes the difference, temperature or feedstock? **Organic Geochemistry**, v. 54, p. 91–100, 1 jan. 2013.

WU, L.; LIU, M. Preparation and properties of chitosan-coated NPK compound fertilizer with controlled-release and water-retention. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 240–247, 5 maio 2008.

WILLIAMS, Robert D.; HOAGLAND, Robert E. The effects of naturally occurring phenolic compounds on seed germination. **Weed science**, v. 30, n. 2, p. 206-212, 1982.

WILLIAMSON, R. E. et al. Response of agricultural crops to flooding, depth-of-water-table and soil gaseous composition. **Transactions of the American Society of Agricultural Engineers**, v. 13, n. 2, p. 216-220, 1970.

XUE, Y. et al. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 673–680, 15 ago. 2012.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 1 ago. 2007.

ZECH, Wolfgang; HAUMAIER, Ludwig; REINHOLD, Hempfling. Ecological aspects of soil organic matter in tropical land use. **Humic substances in soil and crop sciences: Selected readings**, n. humicsubstances, p. 187-202, 1990.