



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2017/132742 A1

(43) Data de Publicação Internacional
10 de Agosto de 2017 (10.08.2017)

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Classificação Internacional de Patentes :
 C05F 17/00 (2006.01) C05F 5/00 (2006.01)</p> | <p>Rio Preto (BR). BISINOTI, Márcia Cristina; Rua Cristóvão Colombo, 2265, Jardim Nazareth, 15054000 São José do Rio Preto (BR). FERREIRA, Odair Pastor; Av. da Universidade, 2853, Benfica, 0020181 Fortaleza (BR). MOREIRA, Altair Benedito; Rua Cristóvão Colombo, 2265, Jardim Nazareth, 15054000 São José do Rio Preto (BR). SANTANA, Rosana Lisboa; Rua Cristóvão Colombo, 2265, Jardim Nazareth, 15054000 São José do Rio Preto (BR). SOARES JUNIOR, Francisco Holanda; Av. da Universidade, 2853, Benfica, 60020181 Fortaleza (BR).</p> |
| <p>(21) Número do Pedido Internacional :
 PCT/BR2017/050017</p> | |
| <p>(22) Data do Depósito Internacional :
 1 de Fevereiro de 2017 (01.02.2017)</p> | |
| <p>(25) Língua de Depósito Internacional : Português</p> | |
| <p>(26) Língua de Publicação : Português</p> | |
| <p>(30) Dados Relativos à Prioridade :
 BR102016002221-5
 1 de Fevereiro de 2016 (01.02.2016) BR</p> | <p>(74) Mandatários : SPIANDORELLO, Fabiola de Moraes et al.; Rua Dr. Bento Teobaldo Ferraz, 271, bloco II, Barra Funda, 0114070 São Paulo - SP (BR).</p> |
| <p>(71) Requerente : UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO [BR/BR]; Rua Quirino de Andrade, 215, Centro, 01049010 São Paulo (BR).</p> | |
| <p>(72) Inventores : MELO, Camila de Almeida; Rua Cristóvão Colombo, 2265, Jardim Nazareth, 15054000 São José do</p> | <p>(81) Estados Designados (<i>sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes</i>) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH</p> |

(Continua na página seguinte)

- (54) Title : METHOD FOR PRODUCING ORGANO-MINERAL FERTILIZER BY HYDROTHERMAL CARBONISATION OF SUGARCANE VINASSE AND BAGASSE AND THUS OBTAINED PRODUCT**

- (54) Título** : PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ORGANO-MINERAL A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DA VINHACA E DO BAGACO DE CANA E PRODUTO OBTIDO

- (57) Abstract :** The invention relates to a method for producing a water-retaining, organo-mineral fertilizer by hydrothermal carbonisation of sugarcane vinasse and bagasse, using an acid catalyst, preferably phosphoric acid, in a hydrothermal carbonisation method, adding value to these wastes and enabling their use within the production cycle, reducing the cost of transport, fertilizers and chemical treatments, inter alia.

- (57) Resumo :** É descrita a invenção de um processo para produção de fertilizante organo-mineral com capacidade de retenção de água a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana no qual é empregado um catalisador ácido, preferentemente ácido fosfórico, em um processo de carbonização hidrotérmica, agregando valor a estes resíduos, permitindo que sejam aplicados dentro do próprio ciclo produtivo, reduzindo custos com transporte, fertilizantes, tratamentos químicos, dentre outros.

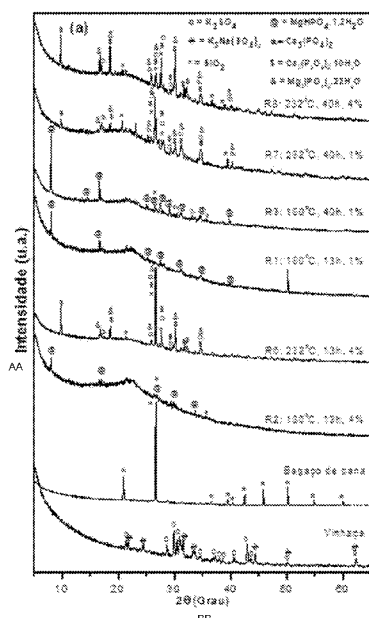


Figura 1A

AA Intensity (u.a.)
BB 2θ (degree)



KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Estados Designados *(sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY,

Publicado:

— *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ORGANO-MINERAL A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DA VINHAÇA E DO BAGAÇO DE CANA E PRODUTO OBTIDO

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção descreve um processo a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana para produção de um produto a ser utilizado como fertilizante organo-mineral com capacidade de retenção de água. Mais especificamente compreende um processo de carbonização hidrotérmica utilizando vinhaça e bagaço de cana, no qual é empregado um catalisador ácido para a obtenção de um produto a ser utilizado como fertilizante organo-mineral, apresentando propriedade de retenção de água.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] O Brasil é o maior produtor de etanol e açúcar a partir da cana-de-açúcar, segundo o Ministério da Agricultura. De acordo com a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) a lavoura de cana-de-açúcar no Brasil continua se expandindo, onde se destacam os estados do Mato Grosso do Sul, São Paulo, Goiás e Mato Grosso (Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da Safra Brasileira – Cana-de-açúcar, Terceiro Levantamento - Dez/2012. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_12_12_10_34_43_boletim_cana_portugues_12_2012.pdf. Acesso em 4 de agosto de 2013).

[003] A União da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), em colaboração com os sindicatos e associações, anunciou que a safra 2015/2016 deve corresponder a uma moagem de 590 milhões de toneladas, crescimento de quase 20 milhões de toneladas comparada à safra 2014/2015. Portanto, o Brasil mostra efetivamente que ainda tem uma capacidade muito grande de expandir sua área de cultivo de cana-de-açúcar. Consequentemente, com o aumento da produção de etanol e açúcar, também haverá um aumento

considerável na geração de resíduos na indústria sucroalcooleira.

[004] Os principais resíduos que podem ser citados são a vinhaça, o bagaço de cana e a torta de filtro. A vinhaça é proveniente da destilação do álcool e estima-se que para cada litro de álcool produzido são gerados de 10 a 14 litros de vinhaça (Resende, A. S.; Xavier, R. P.; Oliveira, O. C.; Urquiaga, S.; Alves, B. J. R.; Boddey, R. M. Long-term effects of pre-harvest burning and nitrogen and vinasse applications on yield of sugar cane and soil carbon and nitrogen stocks on a plantation in Pernambuco, N.E. Brazil. *Plant and Soil*, v.281, p.339–351, 2006). O bagaço de cana é também gerado em grandes quantidades. Estima-se que para cada tonelada de cana-de-açúcar processada são geradas entre 200 a 300 kg de bagaço de cana (Marques, M. O.; Silva Neto, H. F.; Tasso Júnior, L. C.; Marques, D; Silva, J. D. R. Potencial de cultivares tardios de cana-de-açúcar, em relação à produção de bagaço durante o período de safra. In: *Congresso Latino Americano y del Caribe de Ingeniería Agrícola*, 9 (CLIA) – Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola, 39 (CONBEA), 2010).

[005] Atualmente, nas indústrias sucroalcooleiras, a vinhaça é utilizada na fertirrigação, ou seja, aplicação da vinhaça *in natura* nos solos cultivados com cana-de-açúcar. Esta prática vem sendo adotada tendo em vista a composição química da vinhaça. Lyra *et al.* (Lyra, M. R. C. C.; Rolim, M. M.; Silva, J. A. A. Topossequência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. *Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental*, V.7, N. 3, P.525-532, 2003) afirmam que a vinhaça é rica em matéria orgânica, onde os valores de DQO (Demanda Química de Oxigênio) variaram de 21.450 a 21.500 mg L⁻¹; potássio, com 3.000 a 3.100 mg L⁻¹; cálcio com 560 a 640 mg L⁻¹; magnésio com 280 a 340 mg L⁻¹ e ainda cita a presença de fósforo e nitrogênio, cuja concentração varia de 410 a 440 mg L⁻¹. Desta maneira, a indústria economiza, de certa forma, na compra de fertilizantes e também nos recursos que seriam gastos no tratamento da vinhaça. Além disso, a

aplicação normalmente é feita em áreas próximas às usinas para diminuir os custos com transporte.

[006] No estado de São Paulo, a CETESB regulamentou essa prática por meio da Norma Técnica P4.231, a qual estipula que a quantidade de vinhaça aplicada no tratamento de solos agrícolas em culturas de cana-de-açúcar é calculada levando-se em conta a fertilidade dos solos em função do teor de potássio, sendo que a concentração máxima de potássio não deve exceder 5% da CTC (Capacidade de Troca Catiônica) do solo e não ultrapassar 185 kg de K_2O por hectare por corte (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola. P41.231 (Dez/2006). Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf. Acesso em 02 de agosto de 2013). Vale destacar que o tipo de solo em cada região é diferente, e que outros nutrientes como nitrogênio e fósforo, e outros elementos não essenciais como o sódio, estão presentes também na vinhaça. Desta forma, há a necessidade de um controle mais adequado quanto às quantidades de vinhaça lançadas no solo, de forma que não sejam maiores do que as quantidades de íons que o mesmo é capaz de reter, evitando assim um excesso de íons no ambiente (Silva, M. A. S.; Griebeler, N. P.; Borges, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, V. 11, N. 1, P. 108-114, 2007). A prática da fertiirrigação apresentou resultados positivos quanto ao rendimento agrícola (Brito, F. L.; Rolim, M. M.; Pedrosa, E. M. R. Teores de potássio e sódio no lixiviado e em solos após a aplicação de vinhaça. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, V.9, P.52-56, 2005), trazendo assim benefícios para a indústria, sendo uma abordagem mais econômica, uma vez que reduz gastos com fertilizantes, e por ser um modo de disposição de resíduos (Laime, E. M. O.; Fernandes, P. D.; Oliveira, D. C. S., Freire, E. A. Possibilidades tecnológicas para a destinação da vinhaça: uma revisão.

Trópica – ciências agrárias e biológicas, V.5, N.3, P.16-29, 2011). Mas quando quantidades elevadas são aplicadas pode trazer problemas como poluição do lençol freático e salinização do solo (Lyra, M. R. C. C.; Rolim, M. M.; Silva, J. A. A. Topossequência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático. *Revista brasileira de engenharia agrícola e ambiental*, V.7, N. 3, P.525-532, 2003). Assim, a aplicação da vinhaça é ainda bastante questionada e mesmo com esta prática, muita vinhaça ainda é armazenada e não tem um destino adequado. Algumas patentes foram desenvolvidas propondo o tratamento ou aplicação da vinhaça.

[007] O documento BR102013006606-0 descreve um processo para tratar vinhaça que objetiva reduzir o conteúdo de potássio da vinhaça adicionando uma substância química que contém fósforo e magnésio para precipitar um composto que contém potássio, fósforo e magnésio e utilizar o precipitado como um fertilizante. Porém neste processo são adicionados floculantes para separar o sólido do líquido, e o pH tem que ser corrigido para aumentar a eficiência do processo de precipitação. Ainda, ao final, tem-se a fração líquida rica em matéria orgânica e outros elementos químicos que precisam ser tratados antes do descarte.

[008] O documento US2013046745 descreve um método para tratar hidrotermicamente a vinhaça, proveniente da fermentação de milho, entre 94 e 177 °C, de forma a modificar as propriedades físico-químicas da vinhaça, permitindo uma separação mais fácil de frações como: fração de sólidos de alta proteína, fração de efluente líquido com baixo teor de sólidos em suspensão e fração de óleo, as quais podem ser utilizadas para outros fins industriais e/ou mais facilmente tratadas.

[009] O documento US20110271588 descreve um processo de produção de um carvão sintético a partir de resíduos gerados na fermentação do etanol. O resíduo de fermentação utilizado é proveniente da produção de etanol a partir de milho. O processo de carbonização hidrotérmica foi

aplicado ao resíduo de fermentação de conteúdo não lignocelulósico utilizando temperaturas entre 170 a 225 °C, entre 0,5 a 6 horas e pressões até 2,41 MPa. No processo podem ser adicionados previamente alguns tampões ácidos (oxálico e acético) e catalisadores. O carvão produzido tem possibilidade de aplicação como combustível.

[010] O documento BR102015003018-5 descreve um processo para a conversão de vinhaça em material sólido rico em carbono e nutrientes utilizando carbonização hidrotérmica na presença de ácido sulfúrico, o que acarreta a incorporação de enxofre ao sólido obtido.

[011] O destino do bagaço de cana dentro da indústria é para a cogeração de energia a partir da queima deste material em caldeiras, o que vem apresentando resultados satisfatórios, pois a energia produzida é utilizada dentro da própria indústria e o excesso vem sendo comercializado para as companhias elétricas da região, o que tem sido, em alguns casos, economicamente muito vantajoso. Porém esta prática apresenta como desvantagens a geração de fuligem e material particulado para a atmosfera e ainda um residual de cinzas bastante expressivo que precisa ser destinado adequadamente. Alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos para o emprego das cinzas do bagaço de cana como mistura em cimentos e cerâmicas (Martirena Hernandez, J.F., Middendorf, B., Gehrke, M., Budelmann, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: Study of the reaction. *Cement and Concrete Research*, V. 28, N.11, P. 1525-1536, 1998; Singh, N.B., Singh, V.D., RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended portland cement. *Cement and Concrete Research*, V. 30, P. 1485-1488, 2000; Cordeiro, G.C., Toledo Filho, R.D., Tavares, L.M., Fairbairn, E.M.R. Pozzolan activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. *Cement & Concrete Composites*, V. 30, P. 410-418, 2008). Os materiais obtidos utilizando a cinza do bagaço de cana apresentam maior resistência e se mostram bastante promissores, porém muitos estudos precisam ser feitos. Além disso, os custos com

transporte das cinzas até as indústrias produtoras e o processamento parece ser alguns dos obstáculos.

[012] Adicionalmente, o bagaço de cana também vem sendo estudado como fonte para a produção do etanol de segunda geração (Rabelo, S.C.; Carrere, H.; Maciel Filho, R.; Costa, A.C. Production of bioethanol, methane and heat from sugarcane bagasse in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, V. 102, P. 7887-7895, 2011; Canilha, L; Chandel, A.K.; Milessi, T.S.S.; Antunes, F.A.F.; Freitas, W.L.C.; Felipe, M.G.A.; Silva, S.S. Bioconversion of Sugarcane Biomass into Ethanol: An Overview about Composition, Pretreatment Methods, Detoxification of Hydrolysates, Enzymatic Saccharification, and Ethanol Fermentation. *Journal of Biomedicine and Biotechnology*, 2012). Contudo, esta tecnologia ainda apresenta custo elevado devido ao uso de enzimas no processo.

[013] O documento BR102013006389-4 reivindica um processo para conversão simultânea do bagaço de cana utilizando reatores UHTST (*Ultra High Temperature Short Time*), de forma a converter o bagaço de cana em monômeros e oligômeros de glicose para a produção de biocombustíveis utilizando reatores contínuos UHTST. O objetivo principal é conseguir maior quantidade de açúcares para aumentar a produção de biocombustível como o etanol. Os reatores podem ser aquecidos até 350 °C, durante um minuto, e os caldos hidrolisados são resfriados rapidamente e encaminhados para fermentação.

[014] Outra alternativa para o destino da vinhaça é o tratamento biológico utilizando reatores anaeróbios com geração e coleta de biogás a ser utilizado para gerar energia. Este processo apresenta vantagens como o aproveitamento do biogás obtido para geração de energia, minimizando contaminação por material particulado e fuligem. Porém como desvantagens, os reatores anaeróbios são constituídos de grandes tanques ocupando grandes áreas, o tempo de residência do resíduo para a conversão de metano é muito elevado, a fase gasosa gerada apresenta

contaminações com outros gases além do metano, o que reduz o poder calorífico. Além disso, o sistema de canalização do biogás para posterior geração de energia e distribuição é bastante complexo e de custo elevado, sendo ainda gerado um lodo que precisa ser corretamente tratado antes do descarte.

[015] Tendo em vista as grandes quantidades de vinhaça e bagaço de cana que são gerados e que ainda assim ficam excedentes, mesmo com os destinos que já são dados para eles, somadas às desvantagens dos processos já existentes para destino desses materiais, se faz necessário um processo alternativo que visa o tratamento adequado da vinhaça e de bagaço de cana, agregando valor a estes resíduos permitindo que sejam aplicados dentro do próprio ciclo produtivo, e não restrito a este, reduzindo custos com transporte, fertilizantes, tratamentos químicos, dentre outros. Desta maneira, resultando no desenvolvimento de um produto a ser utilizado como fertilizante organo-mineral com capacidade de retenção de água a partir do processo de carbonização hidrotérmica, no qual é empregado um catalisador ácido.

SUMÁRIO

[016] A invenção descreve um processo para produção de fertilizante organo-mineral com capacidade de retenção de água a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana, em um processo único, ao passo que os processos do estado da técnica usam ou a vinhaça ou o bagaço de cana em processos separados, o que demanda investimentos em cada processo, além de gastos com transporte para outras indústrias beneficiadoras.

[017] A invenção descreve um processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana com a adição de ácido fosfórico, que atua como um catalisador, proporcionando ao material final o fósforo em sua composição, um macronutriente essencial às plantas.

[018] A invenção descreve um processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana que permite o uso de biomassas úmidas e, desta maneira, o bagaço de cana pode ser acrescentado ao processo com umidade, evitando assim custos com etapas de secagem.

[019] A invenção descreve um processo para produção de fertilizante organo-mineral a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana que utiliza reatores fechados.

[020] A invenção descreve um processo para produção de fertilizante organo-mineral com capacidade de retenção de água, de liberação lenta, disponibilizando nutrientes como, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e carbono, dentre outros conforme a necessidade das culturas.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[021] A figura 1A apresenta os difratogramas dos hidrocarbonos obtidos nas reações R2, R6, R1, R3, R7 e R8 e dos precursores bagaço de cana e vinhaça (difratograma do resíduo após secagem em estufa a 105 °C) no intervalo de 5 a 65° (2 theta) e a figura 1B mostra os mesmos difratogramas para o intervalo de 10 a 35° (2 theta).

[022] A figura 2 apresenta os espectros ATR-FTIR das matérias-primas bagaço de cana e vinhaça e dos hidrocarbonos R2, R6, R1, R3, R7 e R8.

[023] A figura 3A apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura do hidrocarbono R2 (temperatura de 180 °C, 13 h, 4 % de ácido), a figura 3B do hidrocarbono R6 (232 °C, 13 h, 4 %), a figura 3C do hidrocarbono R1 (180 °C, 13 h, 1 %), a figura 3D do hidrocarbono R3 (180 °C, 40 h, 1 %), a figura 3E do hidrocarbono R7 (232 °C, 40 h, 1 %) e a figura 3F do hidrocarbono R8 (232 °C, 40 h, 4 %).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[024] O processo para produção de fertilizante organo-mineral com capacidade de retenção de água a partir da carbonização hidrotérmica da vinhaça e do bagaço de cana, objeto da presente invenção, compreende,

em uma primeira etapa, na carbonização hidrotérmica da mistura de vinhaça (gerada na destilação do etanol proveniente da fermentação da cana-de-açúcar) e de bagaço de cana em meio aquoso.

[025] A carbonização hidrotérmica (CHT) é um processo de conversão térmica para a transformação da biomassa de diferentes fontes em um material rico em carbono (Ramke, H.G.; Blohse, D.; Lehmann, H.J.; Fettig, J. *Hydrothermal Carbonization of Organic Waste*, 2009. In: COSSU, R.; DIAZ, L.F.; STEGMANN, R. (EDTS.), 2009: Sardinia 2009: Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, Italy, 05-09 October 2009, Proceedings, CISA Publisher; Hwang, I.H.; Aoyama, H.; Matsuo, T.; Nakagishi, T.; Matsuo, T. Recovery of solid fuel from municipal solid waste by hydrothermal treatment using subcritical water. *Waste Management*, V. 32, N. 3, P. 410–416, 2012.; Berge, N.D.; Ro, K.S.; Mao, J.; Flora, J.R.V.; Chappell, M.A.; Bae, S. Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams. *Environmental Science and Technology*, V. 45, P. 5696–5703, 2011). Consiste no aquecimento da biomassa (fonte de carbono) em meio aquoso em um reator fechado, com temperaturas médias de 180 a 300 °C e sob condições de pressão autogeradas no processo. Como resultado, a biomassa é decomposta por várias reações simultâneas. O produto final formado, chamado de hidrocarbono ou *hidrochar*, consiste de um material rico em carbono. A CHT é governada por processos exotérmicos (Funke, A.; Ziegler, F.; Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, V. 4, P. 160-177, 2010.) e energeticamente mais vantajosa que os processos de carbonização via seca (pirólise), particularmente porque a matéria-prima utilizada pode conter umidade e, portanto, não precisa estar completamente seca. (Libra, J. A.; Ro, K. S.; Kammann, C.; Funke, A.; Berge, N. D.; Neubauer, Y.; Titirici, M. M.; Fühner, C.; Bens, O.; Kern, J.; Emmerich, K. H. 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. 89-124, 2011.; Ro, K.S., Cantrell, K.B., Hunt, P.G. Innovative thermochemical treatment of livestock wastes and green energy generation, 2008. In: Presented at the OECD International Workshop, Livestock waste treatment of future: a challenge to environmental quality, food safety, and sustainability, April 2–4, 2008, Florence, SC.). Sendo assim, é necessário que na CHT a matéria prima sólida (úmida ou não) esteja completamente submersa em água durante a carbonização, ou ainda, a fonte precursora pode estar na forma líquida (solução) no processo. A presença de água é um elemento crítico porque, conforme a temperatura aumenta, as propriedades físico-químicas da água mudam significativamente. Desta maneira, a água aquecida também tem mostrado ter um efeito autocatalítico na carbonização da biomassa, facilitando a hidrólise e a quebra de ligações (Funke, A.; Ziegler, F.; Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, V. 4, P. 160-177, 2010). Além disso, a transformação da biomassa em solução aquosa minimiza a contaminação atmosférica causada por material particulado e fuligens.

[026] A vinhaça é homogeneizada por agitação mecânica e o bagaço de cana é seco em temperatura ambiente, homogeneizado e peneirado, a fim de obter uma fração menos heterogênea e assim garantir o bagaço de cana com granulometria menor que 0,5 mm.

[027] A vinhaça e o bagaço de cana, biomassas ricas em carbono, potássio, nitrogênio, cálcio e magnésio, são misturadas sem nenhum tratamento prévio, em proporções que podem variar de 1:8 a 1:80 de bagaço de cana:vinhaça, sendo preferencialmente a proporção de 1:20.

[028] Opcionalmente, a vinhaça pode ser substituída por água.

[029] Como catalisador para as reações de carbonização é adicionado até 5,0% de um ácido, preferencialmente ácido fosfórico concentrado, que

fornece fósforo ao produto final.

[030] Opcionalmente, podem ser empregados como catalisadores na reação de carbonização hidrotérmica o ácido nítrico (HNO_3), o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido bórico (H_3BO_3) e outros aditivos ácidos.

[031] A mistura de vinhaça, bagaço de cana e ácido fosfórico ocupa no máximo 80 % da capacidade total do reator, sendo aquecida entre 80 a 350 °C, entre 2 a 48 horas, preferencialmente de 12 a 40 horas.

[032] Ao final da reação hidrotérmica, a fração líquida e hidrocarbono são separados por um processo de separação sólido-líquido, preferentemente filtração, decantação ou centrifugação.

[033] O hidrocarbono produzido pode ou não ser lavado com água, seco em temperatura ambiente ou a cerca de 50 °C e armazenado para posterior aplicação.

[034] A água produzida também é devidamente armazenada até o seu uso e/ou tratamento adequado.

TESTES:

[035] As reações de carbonização hidrotérmica foram conduzidas de acordo com as seguintes condições descritas abaixo:

[036] R1: 180 °C de temperatura, 13 horas de tempo e 1,0 % de ácido;

[037] R2: 180 °C de temperatura, 13 horas de tempo e 4,0 % de ácido;

[038] R3: 180 °C de temperatura, 40 horas de tempo e 1,0 % de ácido;

[039] R4: 180 °C de temperatura, 40 horas de tempo e 4,0 % de ácido;

[040] R5: 232 °C de temperatura, 13 horas de tempo e 1,0 % de ácido;

[041] R6: 232 °C de temperatura, 13 horas de tempo e 4,0 % de ácido;

[042] R7: 232 °C de temperatura, 40 horas de tempo e 1,0 % de ácido;

[043] R8: 232 °C de temperatura, 40 horas de tempo e 4,0 % de ácido.

[044] Para fins de avaliação de rendimento das reações (em base seca), as amostras secas de hidrocarbono foram pesadas.

[045] Umidade, matéria volátil e cinzas foram determinadas de acordo com o método ASTM 1762. O pH foi medido na solução de repouso após 24

horas de agitação da mistura de 0,5 g de hidrocarbono com 50 mL de água deionizada. A composição elementar de C, H, N e S foi determinada usando um analisador elementar EA1108 (Fisons, USA). O conteúdo de O foi calculado pela diferença entre as cinzas e o teor de CHNS. Os grupos funcionais foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em um acessório UATR-TWO (Perkin Elmer, USA), na região espectral de 4000-400 cm^{-1} , 20 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} . Os Difrátogramas de Raios X (DRX) dos hidrocarbonos e também das cinzas dos hidrocarbonos foram medidos em um difratômetro D8 Advanced (Bruker, Alemanha), usando radiação $K\alpha_1$ do Cu ($\lambda = 0,154$ nm), com ângulos de varredura entre 5 e 65° (2 θ), operando a 40 mA de corrente e 40 kV de tensão e passo de 0,02° com tempo de total de aquisição de 1s por passo. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em dois microscópios INSPECT 50 e FEG Quanta 450 (FEI Company, República Tcheca). A composição das amostras também foi estimada por espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS) utilizando um detector de raios X modelo 150 (Oxford Instruments, Reino Unido) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura FEG Quanta 450.

[046] Tanto para a obtenção de imagens quanto para as análises composicionais, as amostras foram preparadas de duas maneiras distintas: (i) os pós como sintetizados foram depositados em fita adesiva de carbono sobre porta-amostras de alumínio; (ii) os pós foram suspensos em água deionizada por meio de ultrassom e as suspensões depositadas diretamente na superfície, previamente limpa, do porta-amostra de alumínio. Neste caso as amostras foram secas à temperatura ambiente antes das análises. Além disso, para a obtenção das imagens, as amostras que apresentaram acúmulo de cargas ao interagir com o feixe primário de elétrons foram recobertas com cerca de 10 nm de espessura ouro. As imagens foram obtidas utilizando o detector de elétrons secundário (SE) e a

tensão do feixe ficou entre 5 e 20 kV tanto para a obtenção das imagens quanto para as análises EDS. As amostras de hidrocarbono foram submetidas à decomposição ácida de acordo com o método EPA 3050B (EPA, 1996). Os elementos potássio, sódio, cálcio, magnésio, manganês, zinco, alumínio e cobre foram quantificados nas amostras decompostas empregando um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por chama e/ou um espectrofotômetro de absorção atômica com atomização por forno de grafite (Varian, USA). O fósforo foi quantificado utilizando método espectrofotométrico na região do visível pelo método do amarelo de vanadato 4500-C (APHA, AWWA, WEF, 2012). A retenção de água foi calculada avaliando a diferença entre a massa inicial de 0,2 g de hidrocarbono e a massa final após 24 horas de agitação em 200 mL de água desionizada (Zhong K., Lin Z., Zheng X., Jiang G., Fang Y., Mao X., Liao Z. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers, V. 92, P. 1367-1376, 2013).

[047] O rendimento foi calculado utilizando a equação 1, onde a massa de biomassa corresponde a massa seca da mistura de 3,0 g de bagaço de cana e 60 mL de vinhaça:

[048] Equação 1:

$$[049] \text{ Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa hidrochar}}{\text{Massa biomassa}} \times 100$$

[050] O pH, o rendimento em massa do hidrocarbono produzido e os teores de umidade, matéria volátil e cinzas dos hidrocarbonos produzidos nas reações processadas com a mistura de bagaço de cana, vinhaça e ácido são apresentados na Tabela 1.

[051] Tabela 1: Valores do pH, rendimento e teores de umidade, matéria volátil e cinzas dos hidrocarbonos produzidos nas reações feitas com a mistura de bagaço de cana, vinhaça e ácido.

Amostra	pH	Rendimento (%)	Umidade (%)	Matéria Volátil (%)	Cinzas (%)
Vinhaça	4,61	* ^a	9,89	72,50	15,43

(seca)					
Bagaço de cana (seco)	5,05	* ^a	4,51	88,46	6,25
R1 (180;13;1.0)	4,29	45,74	2,05	82,48	14,65
R2 (180;13;4.0)	3,27	43,88	2,95	86,55	10,10
R3 (180;40;1.0)	3,71	47,96	1,77	81,18	16,10
R4 (180;40;4.0)	3,29	44,07	1,77	83,37	14,85
R5 (232;13;1.0)	4,83	41,22	1,92	75,23	18,11
R6 (232;13;4.0)	3,54	41,40	35,76	47,27	14,40
R7 (232;40;1.0)	4,81	43,08	1,74	72,22	18,89
R8 (232;40;4.0)	3,53	45,43	1,61	75,65	20,93

^a Não medido ^b Não detectável

[052] Uma caracterização dos hidrocarbonos e das cinzas de cada hidrocarbono, bem como da vinhaça e do bagaço de cana foi feita utilizando Difrátogramas de Raios X (DRX) e espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS) a fim de investigar a composição e estrutura dos precursores (matérias-primas) e produtos reacionais.

[053] As análises composicionais por EDS do hidrocarbono somada às análises EDS das cinzas indicaram a presença de C, O, N, Mg, Ca, P, K, Si e Fe (o Fe apresenta quantidades bem menores relativamente aos demais elementos). Portanto, tais análises mostraram a presença de macro e micronutrientes no hidrocarbono gerado, indicando sua potencial aplicação como fertilizante organo-mineral para diferentes culturas.

[054] Para investigar a natureza estrutural do hidrocarbono foram realizadas análises de difração de raios X, conforme apresentado nas figuras 1A e 1B.

[055] Verificou-se por meio dos difratogramas que a vinhaça, após

eliminação da água por evaporação na estufa a 105 °C, apresenta como material cristalino o K_2SO_4 e $K_3Na(SO_4)_2$, resultado concordante com as análises químicas realizadas neste precursor. Adicionalmente, o bagaço de cana apresenta como fase cristalina, principalmente, o SiO_2 .

[056] Para as reações de carbonização hidrotérmica realizadas, adicionou-se à mistura de vinhaça e bagaço de cana o ácido fosfórico (H_3O_4). Do ponto de vista estrutural, os produtos das carbonizações hidrotérmicas apresentaram-se como uma mistura de fases (cristalinas e amorfas) muito complexa. Primeiramente, o pico largo centrado entre 21 e 23° (2 θ), melhor visualizado na Figura 1B, pode ser atribuído à presença de carbono amorfo nos produtos reacionais, ou seja, tanto a matéria orgânica precursora contida na vinhaça quanto no bagaço de cana foi transformada em carbono amorfo. Com relação às fases cristalinas, de modo geral, em todos os produtos reacionais foram observadas fases envolvendo fosfatos de cálcio, fosfatos de magnésio e óxido de silício. Além disso, verificou-se que a temperatura da reação tem papel determinante na natureza das fases presentes, conforme pode ser observado a partir dos padrões de difração mostrados na Figura 1A para as reações realizadas a 180 e 232 °C.

[057] A fim de complementar as informações obtidas nas análises de EDS e DRX, foi feita a quantificação dos principais macro e micronutrientes presentes nos hidrocarbonos e também na fração líquida (água mãe), após decomposição ácida. A Tabela 2 apresenta os valores de concentrações obtidas nas amostras de vinhaça, bagaço de cana, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 e R8.

[058] O bagaço de cana tem 1,9 g de K para cada kg de bagaço de cana; o hidrocarbono produzido na R6, por exemplo, tem 12,6 g de K para cada kg, ou seja, o potássio foi concentrado da vinhaça para o hidrocarbono. O mesmo comportamento é observado para o cálcio, magnésio, fósforo, cobre, zinco e manganês.

[059] Já na água produzida ocorre uma diminuição na concentração dos

nutrientes presentes após o processo de carbonização hidrotérmica, para a maioria dos elementos avaliados. Desta maneira, pode se concluir que há uma transferência dos nutrientes presentes na vinhaça para o material sólido produzido, hidrocarbono.

[060] Este comportamento é extremamente interessante, pois há uma concentração dos nutrientes no material sólido que é de fácil transporte e aplicação aos solos, em contrapartida, tem-se uma água com menos elementos químicos e, portanto, mais fácil de ser tratada para posterior descarte ou ainda poder ser utilizada para outros processos dentro da indústria que precise de uma água “mais limpa”.

[061] Com relação às temperaturas empregadas nas reações, observa-se que na temperatura de 232 °C ocorre uma maior concentração dos nutrientes. Na média 2,5 vezes maior que em 180 °C para os macronutrientes fósforo, potássio, cálcio e magnésio, 1,5 vezes maior para os micronutrientes ferro, cobre, zinco e manganês, e para os elementos alumínio e sódio não houve concentração com o aumento da temperatura.

[062] Quando se avalia o tempo de 13 e 40 horas empregado, observa-se que também ocorre concentração dos nutrientes, porém menos expressiva (1,9 vezes maior para os macronutrientes e 1,5 vezes para os micronutrientes em 40 horas).

[063] Quando foi empregada maior porcentagem de ácido (4,0%), houve um aumento de 1,4 vezes para os macronutrientes, 1,5 vezes para os micronutrientes e para alumínio e sódio as concentrações se mantiveram.

[064] Tabela 2: Concentrações obtidas de macro (fósforo, potássio, cálcio e magnésio) e microelementos (ferro, cobre, zinco e manganês) e alumínio e sódio nas amostras de vinhaça, bagaço de cana, hidrocarbonos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 e R8 e água produzida das reações R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 e R8.

Amostra	P (g Kg ⁻¹)	K (g Kg ⁻¹)	Ca (g Kg ⁻¹)	Mg (g Kg ⁻¹)	Fe (g Kg ⁻¹)	Cu (mg Kg ⁻¹)	Zn (g Kg ⁻¹)	Mn (g Kg ⁻¹)	Al (g Kg ⁻¹)	Na (g Kg ⁻¹)
---------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------

Bagaço de cana	1,7	1,9	1,1	0,7	2,8	*	0,02	0,06	3,1	0,9
R1 (180;13;1.0)	17,0	3,3	18,8	7,1	0,9	27,6	0,03	0,10	3,6	7,2
R2 (180;13;4.0)	10,1	3,4	4,4	3,4	0,8	13,6	0,03	0,06	3,7	6,2
R3 (180;40;1.0)	21,7	3,0	13,1	14,1	1,2	23,4	0,03	0,11	3,4	7,3
R4 (180;40;4.0)	40,2	2,8	11,0	13,3	1,2	29,8	0,04	0,11	3,6	7,4
R5 (232;13;1.0)	24,3	6,9	27,0	10,7	1,2	26,7	0,05	0,16	3,7	7,6
R6 (232;13;4.0)	21,1	12,6	8,1	12,9	0,8	15,0	0,02	0,08	3,2	6,9
R7 (232;40;1.0)	28,0	9,9	29,0	16,8	1,3	23,8	0,05	0,17	4,0	8,6
R8 (232;40;4.0)	32,8	19,1	13,9	18,3	1,2	24,2	0,03	0,13	3,9	8,5
	P (g L⁻¹)	K (g L⁻¹)	Ca (g L⁻¹)	Mg (g L⁻¹)	Fe (g L⁻¹)	Cu (µg L⁻¹)	Zn	Mn (g L⁻¹)	Al (g L⁻¹)	Na (g L⁻¹)
Vinhaça	0,7	21,7	2,7	1,2	0,1	*	0,007	0,209	0,4	0,3
Água R1 (180;13;1.0)	1,9	30,8	0,6	1,9	0,08	LD	0,002	0,009	0,144	0,3
Água R2 (180;13;4.0)	14,3	30,1	0,1	2,1	0,07	73,4	0,002	0,015	0,008	0,3
Água R3 (180;40;1.0)	5,9	30,2	0,9	0,8	0,02	LD	0,002	0,006	0,013	0,3
Água R4 (180;40;4.0)	10,8	27,5	0,2	0,8	0,03	LD	0,003	0,008	0,013	0,3
Água R5 (232;13;1.0)	1,2	25,5	0,2	1,2	0,06	LD	0,001	0,007	0,049	0,3
Água R6 (232;13;4.0)	12,2	24,1	0,1	0,3	0,02	LD	0,010	0,007	0,012	0,3
Água R7 (232;40;1.0)	0,7	28,7	0,2	0,8	0,03	LD	0,001	0,004	0,047	0,3
Água R8 (232;40;4.0)	9,8	23,8	0,1	0,2	0,02	LD	0,003	0,007	0,010	0,3

*: não medido; LD: limite de detecção

[065] Na Tabela 3 estão listados a composição elementar de C, H, N, S e O para as matérias primas e para os hidrocarbonos, bem como as razões atômicas H/C, O/C e N/C.

[066] Tabela 3: Composição elementar de C, H, N, S e O para as matérias primas e para os hidrocarbonos, bem como as razões atômicas H/C, O/C e N/C.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O ^a (%)	H/C	O/C	N/C
Vinhaça (seca)	35,21	6,10	2,99	0,94	39,33	2,08	0,84	0,07
Bagaço (seco)	37,20	5,75	^b	^b	50,80	1,85	1,02	0,00
R1 (180;13;1,0)	54,35	6,27	3,30	0,23	21,19	1,38	0,29	0,05
R2 (180;13;4,0)	57,02	6,77	3,15	0,23	22,73	1,43	0,30	0,05
R3 (180;40;1,0)	56,58	6,51	3,21	0,22	17,37	1,38	0,23	0,05
R4 (180;40;4,0)	60,71	6,25	3,31	0,26	14,61	1,24	0,18	0,05
R5 (232;13;1,0)	61,20	7,25	3,99	0,19	9,27	1,42	0,11	0,05
R6 (232;13;4,0)	58,20	7,05	3,54	0,17	14,64	1,45	0,19	0,05
R7 (232;40;1,0)	62,23	7,16	4,04	0,18	3,96	1,38	0,05	0,05
R8 (232;40;4,0)	59,15	5,51	3,04	0,23	11,14	1,12	0,14	0,04

^a O = 100 – (C + H + N + S + cinzas) ^b Não detectável

[067] O processo de carbonização hidrotérmica resulta em um sólido final enriquecido em carbono e com teores menores de oxigênio. Porém, as porcentagens finais dos elementos Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e Nitrogênio no carbono hidrotérmico diferiram pouco entre uma reação e outra.

[068] Para as reações processadas, a concentração de Carbono aumenta

com o aumento da temperatura, assim como a concentração de Hidrogênio e Oxigênio diminui. Além disso, a concentração de Nitrogênio tende a aumentar com o aumento da temperatura e a concentração de Enxofre permanece praticamente constante e muito baixa.

[069] A diminuição de Hidrogênio e Oxigênio se deve as reações de desidratação da matéria orgânica presente na vinhaça e bagaço de cana, levando a um material final enriquecido de carbono (carbono amorfo). O aumento de Carbono se justifica devido às reações de condensação e consequente aromatização.

[070] As razões H/C e O/C ajudam a verificar a desidratação e aromatização dos materiais produzidos. Quanto menor a razão H/C, mais anéis aromáticos estão presentes na estrutura do material. Assim como, quanto menor a razão O/C, maior o grau de carbonização.

[071] Os hidrocarbonos apresentam razão H/C entre 1,00 e 1,50 e razão O/C entre 0,05 e 0,30. Materiais como ligninas, lignitos e carvão possuem razões semelhantes. Para fins agrícolas estes valores são importantes uma vez que lignitos e carvão já são empregados como fertilizantes.

[072] O nitrogênio pouco variou para as reações estudadas. O que se observa é que o nitrogênio é proveniente da vinhaça, uma vez que o bagaço de cana não possui nitrogênio. Assim, o processo de carbonização hidrotérmica permite concentrar o nitrogênio da vinhaça no hidrocarbono e o carbono de ambas as fontes (vinhaça e bagaço de cana), mantendo ainda grupos funcionais oxigenados.

[073] A fim de avaliar os grupos orgânicos funcionais presentes nos hidrocarbonos foram feitas análises de espectroscopia no infravermelho para o bagaço de cana, vinhaça e produtos reacionais R1, R2, R3, R6, R7 e R8, conforme apresentado na figura 2.

[074] Nos espectros FTIR do bagaço de cana e da vinhaça as principais bandas estão relacionadas à ligação OH (banda em 3340 e 3270 cm^{-1}) presente na celulose e na lignina do bagaço de cana e também na

sacarose/glicose que pode conter na vinhaça; ligação C=O (banda em 1735 cm^{-1}) da carbonila dos ésteres de lignina; relacionados à ligação C=C (banda em 1635 cm^{-1}) de compostos aromáticos que pode estar presentes na vinhaça ou no bagaço de cana como as ligninas; ligação C-O-C (1035 cm^{-1}) de cadeias polissacarídeas da celulose e hemicelulose.

[075] Nos espectros de FTIR dos hidrocarbonos, uma diminuição na intensidade das bandas relacionadas a O-H, C-H, C-O e C-O-C é esperado devido as reações de desidratação. Destaca-se tal comportamento para a intensidade da banda atribuída ao estiramento O-H em $3400\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ em todos os espectros de FTIR dos hidrocarbonos gerados, sugerindo a eliminação de grupos hidroxilas.

[076] Novas bandas em 1700 cm^{-1} podem ser atribuídas as vibrações de C=O de ácidos carboxílicos. Estes grupos funcionais podem ser formados devido a oxidação do carbono superficial em contato com o meio ácido. A presença de ácidos carboxílicos é importante pois pode atuar na complexação de macro e micronutrientes e favorecer a propriedade de liberação controlada dos nutrientes a partir dos hidrocarbonos. Novas bandas em 1600 e 1610 cm^{-1} nos espectros de FTIR dos hidrocarbonos obtidos em 232 e $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, podem ser atribuídas a ligação C=C de anéis aromáticos, sugerindo a aromatização dos hidrocarbonos.

[077] Uma análise da região espectral entre $1350\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ revela mudanças nos perfis das bandas dos hidrocarbonos comparadas com a vinhaça e bagaço de cana inicialmente empregados. Entretanto, esta região espectral é muito complexa de ser avaliada devido conter informações de ambas cadeias contendo carbono e fases inorgânicas.

[078] A morfologia dos hidrocarbonos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura e as imagens MEV estão apresentadas na Figura 3. Tais imagens são caracterizadas pela presença de partículas apresentando morfologia de esferas e placas irregulares da ordem de poucos microns.

[079] Também foi avaliada a capacidade de retenção de água dos

hidrocarbonos tendo em vista que este material será aplicado em solos como fertilizante e, desta forma, sua propriedade de retenção de água pode trazer ganhos adicionais ao produtor. Além disso, esta propriedade é de grande importância para o uso eficiente da água em cultivares irrigados, mantendo a cultura úmida por um período maior de tempo, assim como para aumentar a eficiência de uso da água da chuva pelas plantas. Na Tabela 4 são apresentados os valores de retenção de água obtidos para as reações produzidas, sendo os maiores valores observados para a R6 e R2.

[080] Tabela 4: Capacidade de retenção de água dos hidrocarbonos.

Amostra	Retenção de Água (g g⁻¹)
R1 (180;13;1,0)	51,96
R2 (180;13;4,0)	58,19
R3 (180;40;1,0)	45,36
R4 (180;40;4,0)	30,29
R5 (232;13;1,0)	26,41
R6 (232;13;4,0)	64,48
R7 (232;40;1,0)	36,94
R8 (232;40;4,0)	41,61

[081] De modo geral, a partir de todas as caracterizações obtidas para as oito reações de produção dos hidrocarbonos (umidade, matéria volátil e cinzas, CHNS, macro e micronutrientes, DRX, EDS, FTIR, MEV e retenção de água), e também com base nos resultados da água produzida, a reação que mais se mostra com potencial de um fertilizante organo-mineral é a R6, em que a temperatura de 232 °C, tempo de 13 horas e com 4,0 % de ácido foram empregadas.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ORGANO-MINERAL A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DA VINHAÇA E DO BAGAÇO DE CANA caracterizado por compreender as etapas de:
 - a) homogeneização da vinhaça gerada na destilação do etanol proveniente da fermentação da cana-de-açúcar mediante agitação mecânica;
 - b) mistura da vinhaça e do bagaço de cana-de-açúcar na proporção de 1:8 a 1:80;
 - c) carbonização hidrotérmica da mistura de vinhaça e de bagaço de cana-de-açúcar entre 80 a 350 °C, entre 2 a 48 horas, com acréscimo de até 5,00 % (v/v) de um catalisador ácido;
 - d) separação sólido-líquido da fração líquida e do hidrocarbono.
2. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ORGANO-MINERAL A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DA VINHAÇA E DO BAGAÇO DE CANA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do bagaço de cana-de-açúcar ser seco em temperatura ambiente.
3. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ORGANO-MINERAL A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DA VINHAÇA E DO BAGAÇO DE CANA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do bagaço de cana-de-açúcar ser moído.
4. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ORGANO-MINERAL A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DA VINHAÇA E DO BAGAÇO DE CANA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do bagaço de cana-de-açúcar ser peneirado em peneira de 0,5 mm.
5. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ORGANO-MINERAL A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DA

VINHAÇA E DO BAGAÇO DE CANA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato do catalisador ser selecionado dentre ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou ácido bórico (H_3BO_3).

6. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ORGANO-MINERAL A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DA VINHAÇA E DO BAGAÇO DE CANA, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato do hidrocarbono ser lavado com água e seco em temperaturas que varie da ambiente até 105 °C.
7. PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ORGANO-MINERAL COM CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA A PARTIR DA CARBONIZAÇÃO HIDROTÉRMICA DA VINHAÇA E DO BAGAÇO DE CANA, de acordo com a reivindicação 1 a 3, **caracterizado pelo** fato do hidrocarbono conter carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, cinzas e capacidade de retenção de água.
8. PRODUTO OBTIDO A PARTIR DO PROCESSO DESCRITO NA REIVINDICAÇÃO 1, **caracterizado pelo** fato de compreender hidrocarbono que contém entre 50,0 a 65,0 % de Carbono, entre 4,0 a 9,0 % de Hidrogênio e entre 2,0 a 4,0 % de Nitrogênio.
9. PRODUTO OBTIDO, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo** fato de conter entre 7,0 a 25,0 % de cinzas.
10. PRODUTO OBTIDO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de apresentar capacidade de retenção de água, variando de 26 a 65 g g⁻¹.
11. PRODUTO OBTIDO, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo** fato de conter macro e micronutrientes.
12. PRODUTO OBTIDO, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo** fato de apresentar propriedade de liberação controlada de nutrientes devida à presença de ácidos carboxílicos e macro e micronutrientes em sua composição.

13. PRODUTO OBTIDO, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado pelo** fato de ser utilizado como fertilizante agrícola ou condicionador de solos.

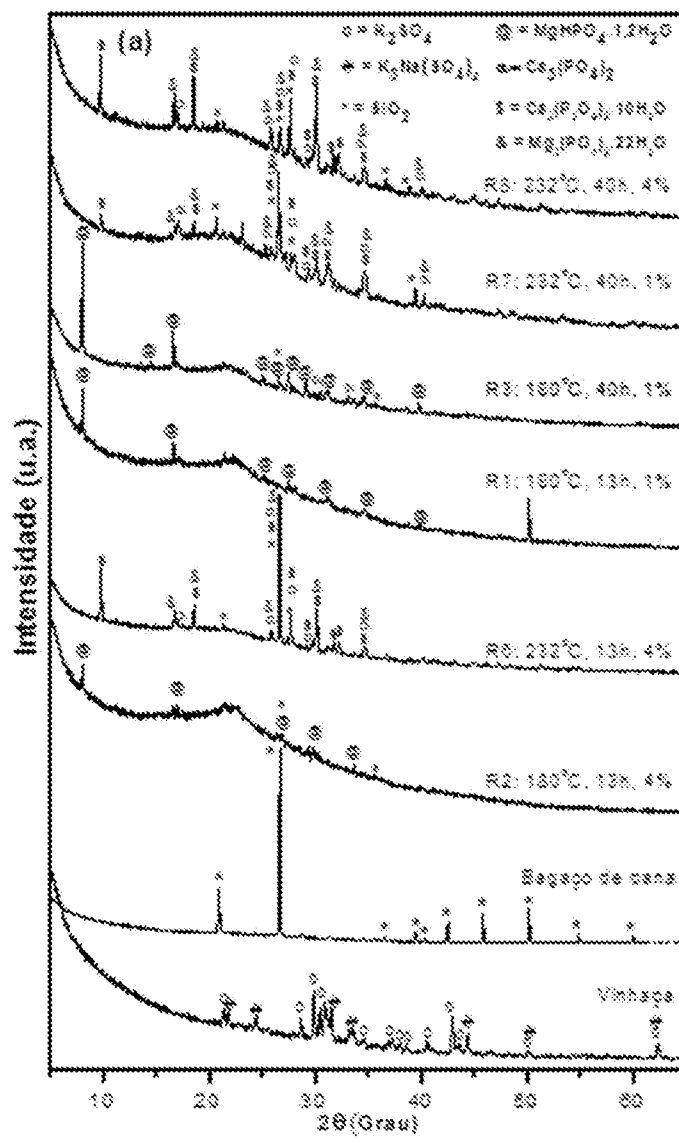


Figura 1A

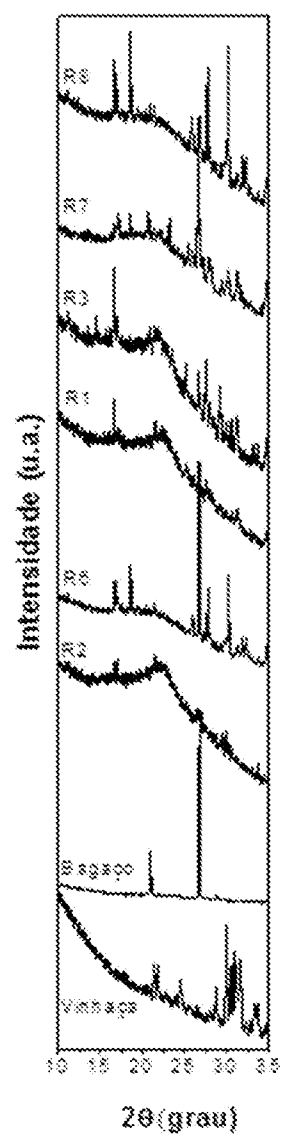
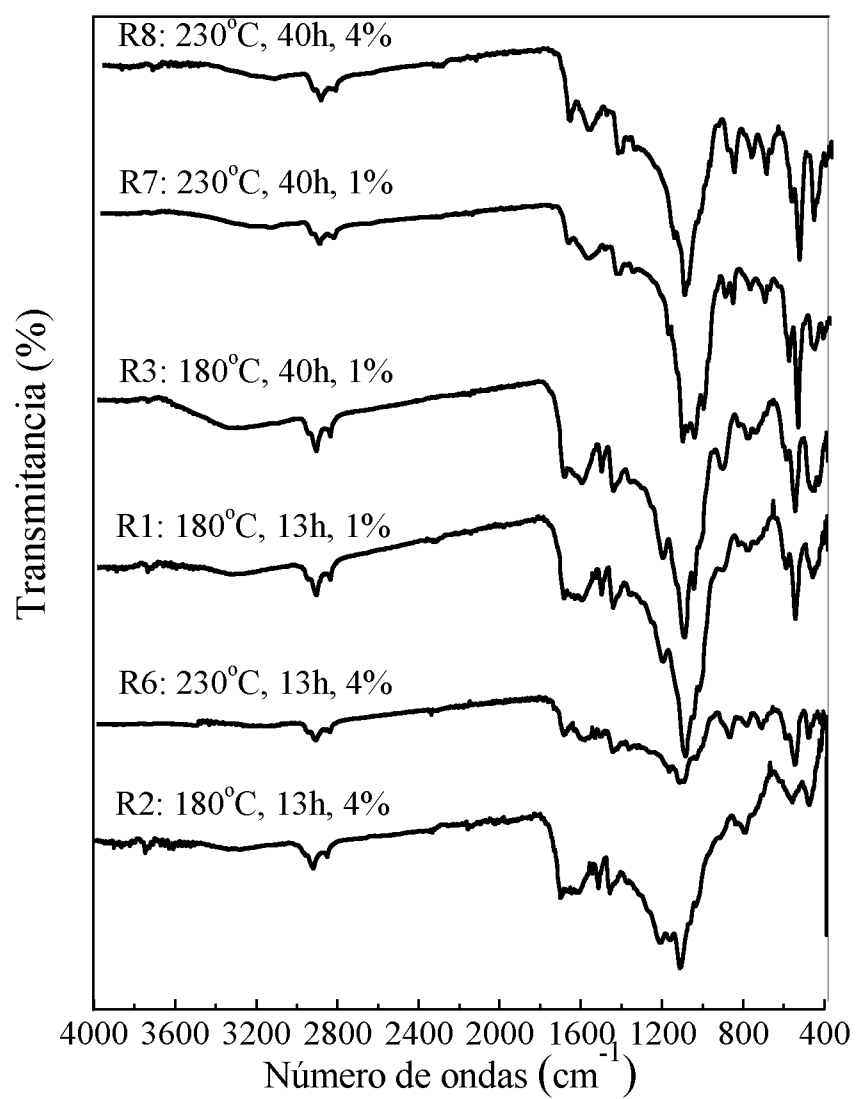


Figura 1B

**Figura 2**

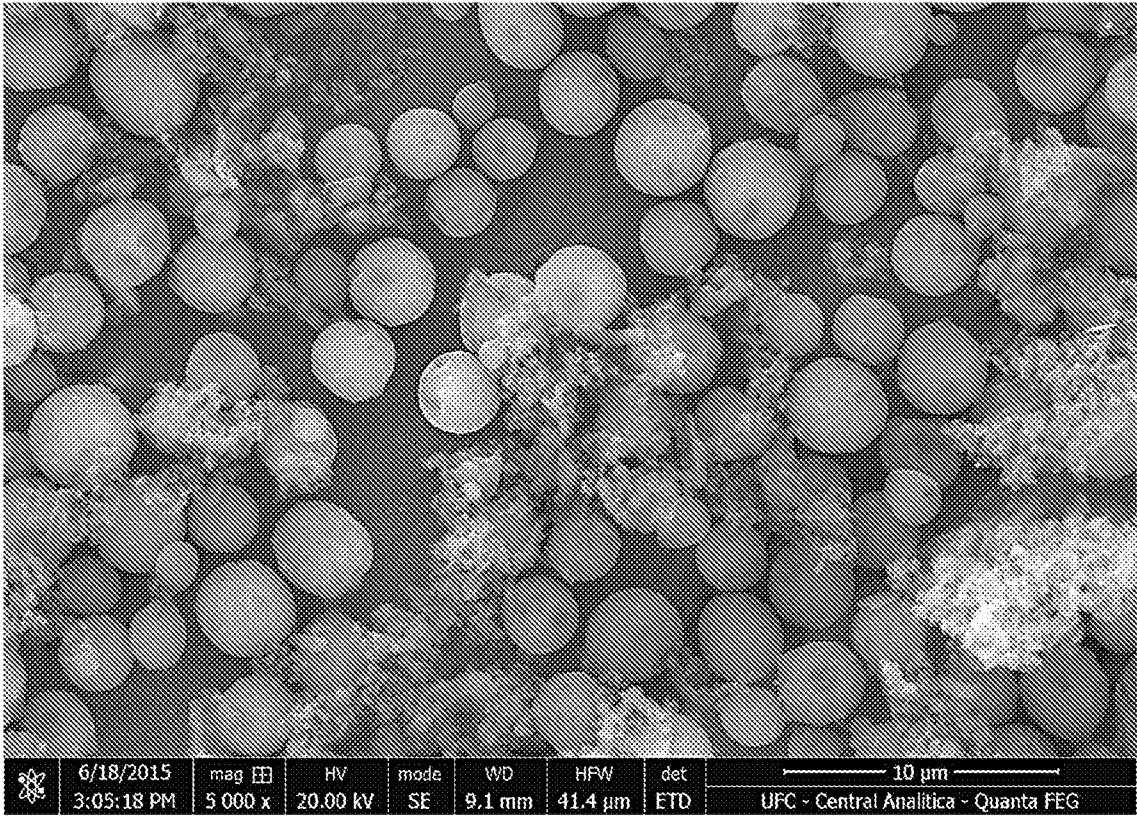


Fig. 3A

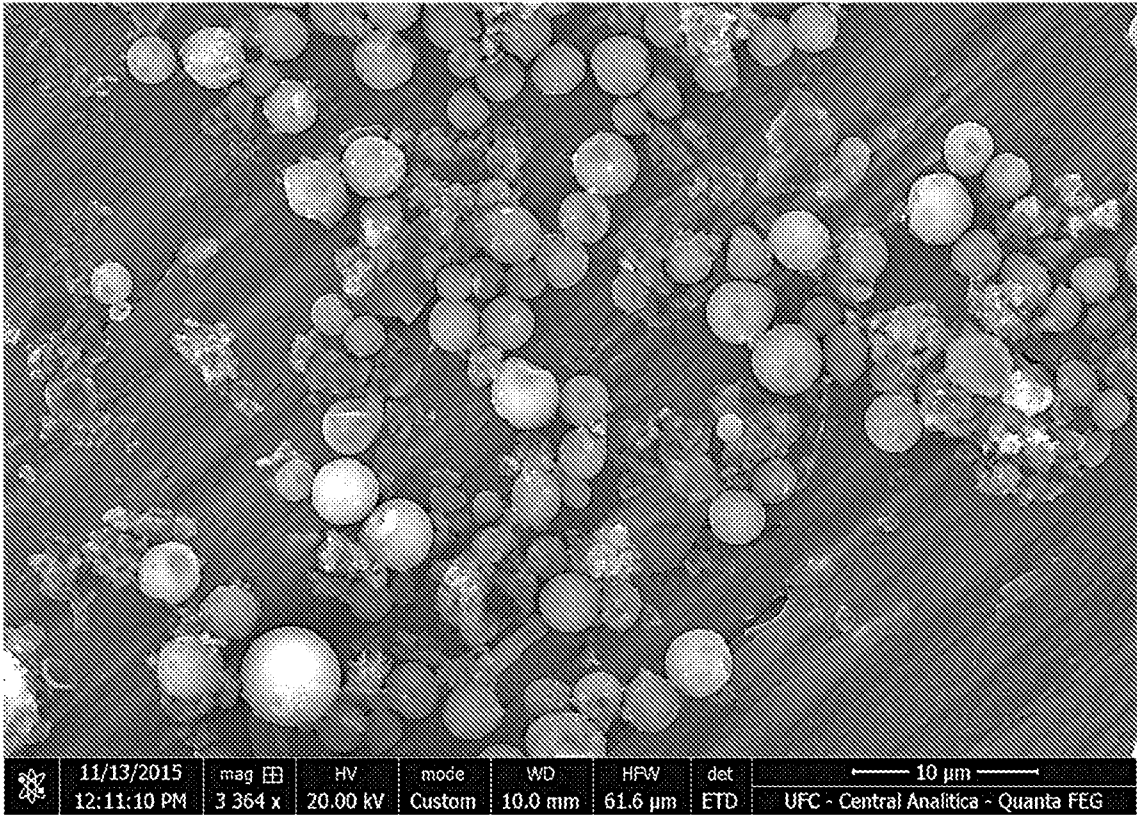


Fig. 3B

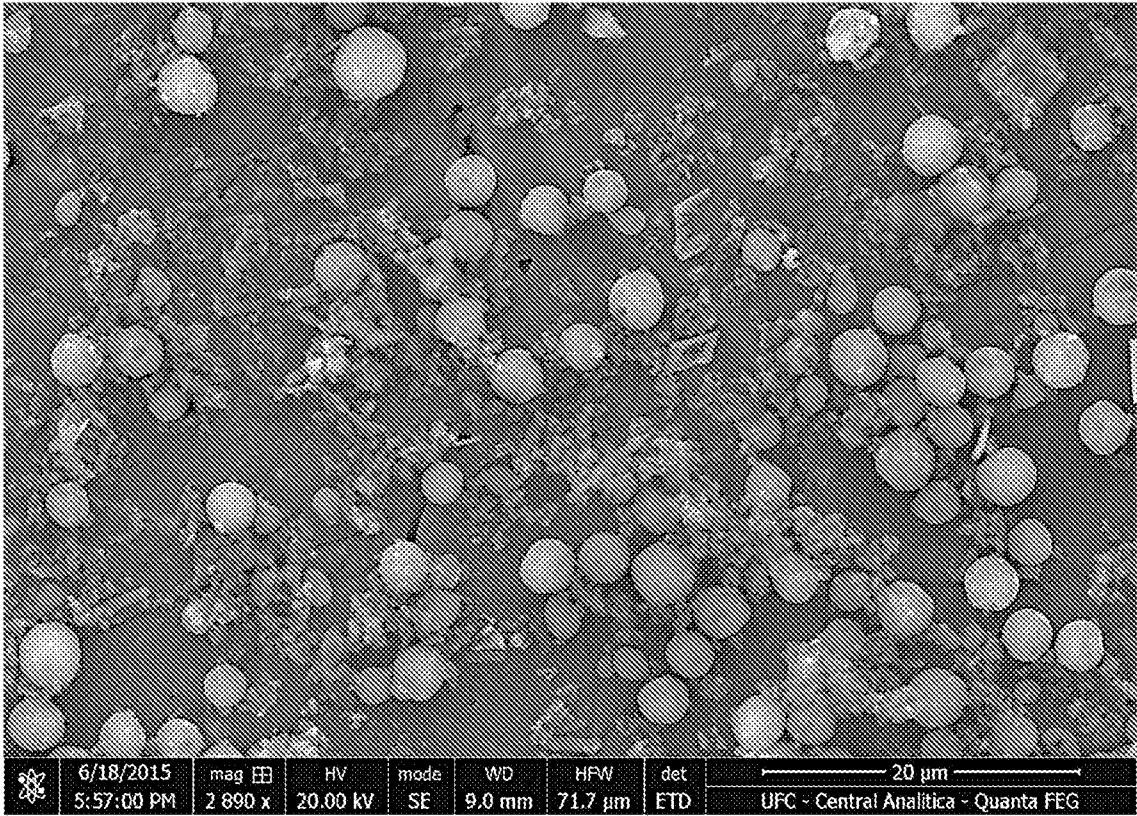


Fig. 3C

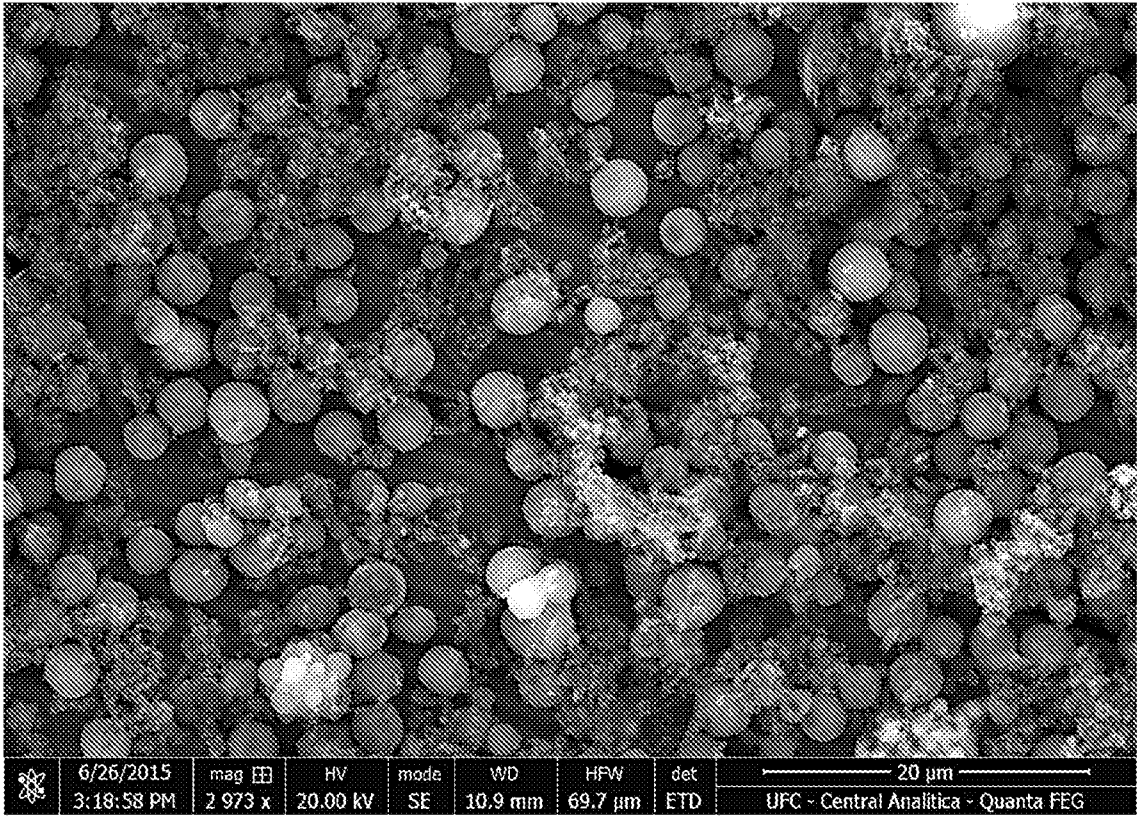


Fig. 3D

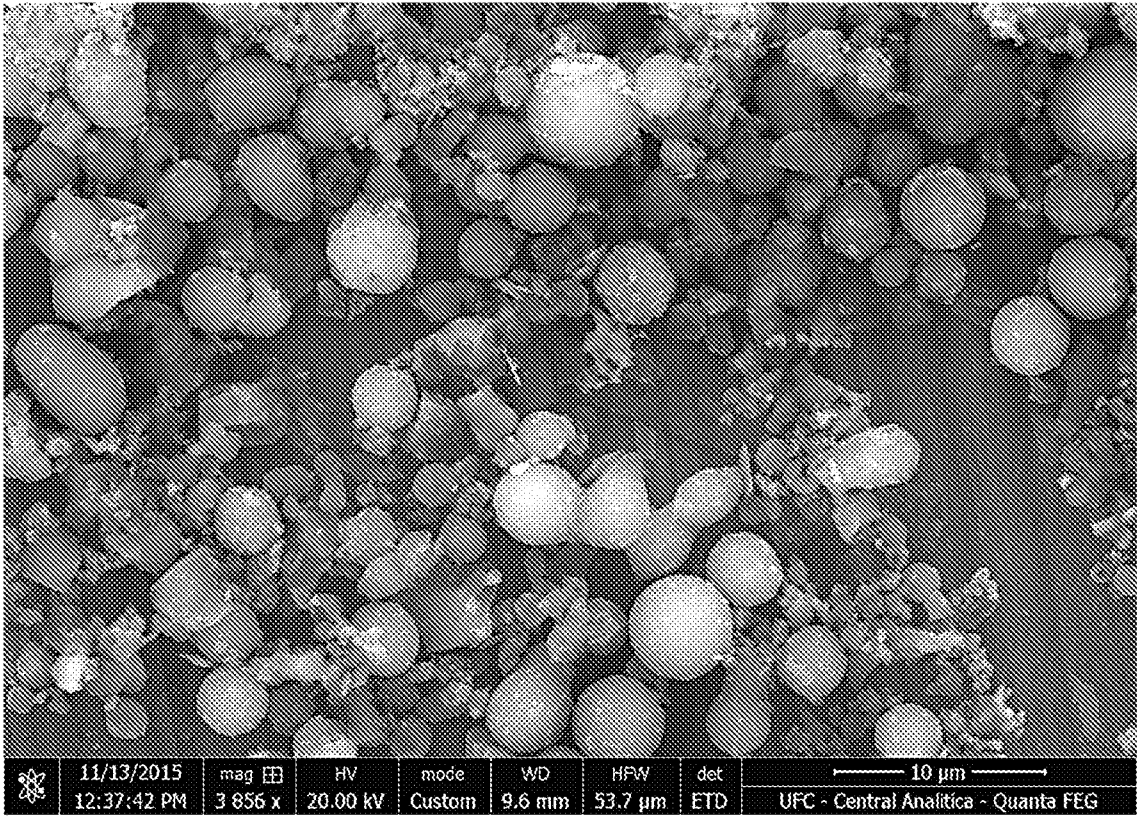


Fig. 3E

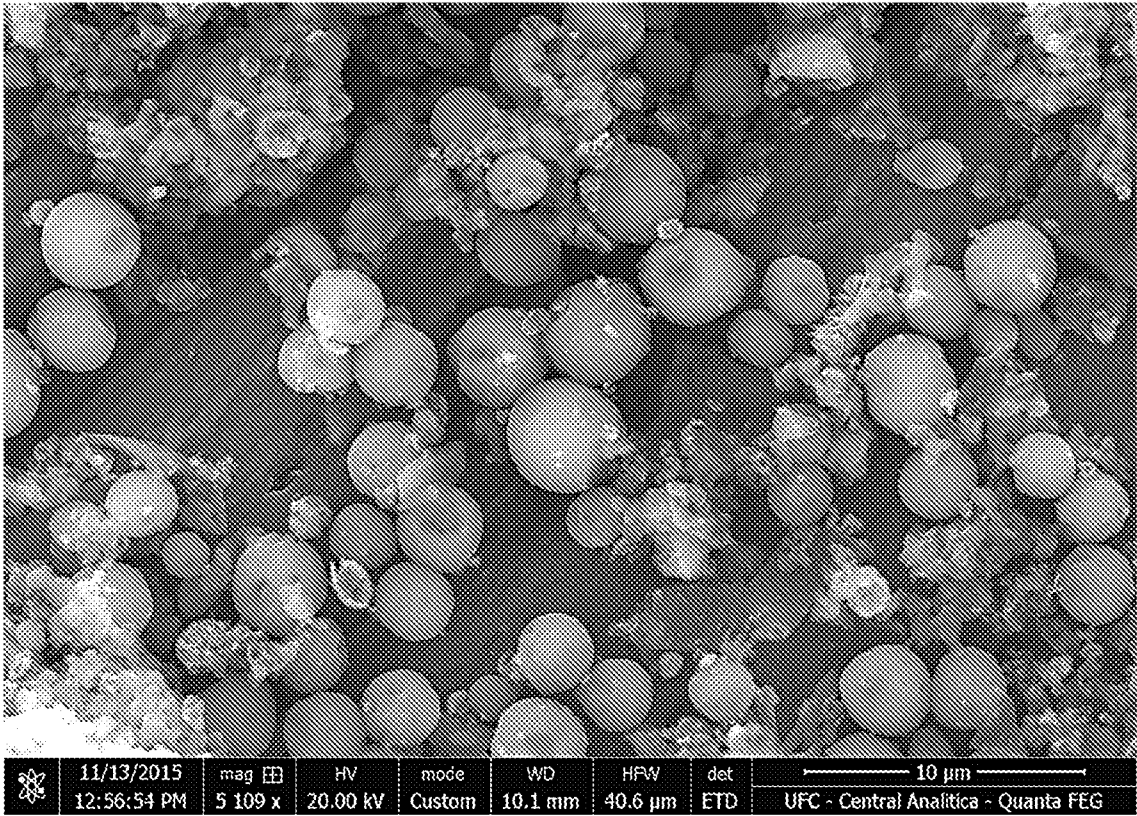


Fig. 3F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2017/050017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C05F17/00 (2006.01), C05F5/00 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C05F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Base de Patentes INPI-BR, ScienceDirect, Portal Capes

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Epodoc, Google Patents, USPTO

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 102009027007 A1 (UNIV BERLIN TECH [DE])	1 to 7
A	23 DEC 2010 (23.12.2010) paragraphs 0011, 0013 and 0017	8 to 13
Y	Melo, C.A.; Santana, R.L.; Ferreira, O.P.; Moreira, A.B.; Bisinoti, M.C. " <i>Caracterização Físico-Química De Hidrocarbonos Visando Seu Uso Como Fertilizante</i> ", In: XI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2015, São Carlos-SP.	1 to 7
X	19 OCT 2015 (19.10.2015) (pages 311-313)	8 to 13
P, X	Melo, C.A.; Soares Junior, F.H.; Bisinoti, M.C.; Moreira, A.B.; Ferreira, O.P. Transforming sugarcane bagasse and vinasse wastes into hydrochar in the presence of phosphoric acid: an evaluation of nutrient contents and structural properties. Waste and Biomass Valorization – Published online: 24/08/2016	1 to 13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 MAR 2017 (03.03.2017)

Date of mailing of the international search report

06 MAR 2017 (06.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/



Facsimile No.

INSTITUTO NACIONAL DA
 PROPRIEDADE INDUSTRIAL
 Rua Sao Bento nº 1, 17º andar
 cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ
 +55 21 3037-3663

Authorized officer

Gilson da Silva

Telephone No.

+55 21 3037-3493/3742

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2017/050017

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Novotny, E.H.; Maia, C.M.B.F.; Carvalho, M.T.M.; Madari, B.E. <i>Biochar: Pyrogenic Carbon For Agriculture Use – A Critical Review</i>, <i>R. Bras. Ci. Solo</i>, 39, 321-344, 2015. (the whole document) -----	1 to 13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2017/050017

DE 102009027007 A1

2010-12-23

None

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

C05F17/00 (2006.01), C05F5/00 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

C05F

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Base de Patentes INPI-BR, ScienceDirect, Portal Capes

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

Epodoc, Google Patents, USPTO

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
Y A	DE 102009027007 A1 (UNIV BERLIN TECH [DE]) 23 dezembro 2010 (2010-12-23) parágrafos 0011, 0013 e 0017	1 a 7 8 a 13
Y X	----- Melo, C.A.; Santana, R.L.; Ferreira, O.P.; Moreira, A.B.; Bisinoti, M.C. <i>“Caracterização Físico-Química De Hidrocarbonos Visando Seu Uso Como Fertilizante”</i> , In: XI Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2015, São Carlos-SP. 19 de outubro de 2015 (2015-10-19) (páginas 311-313) -----	1 a 7 8 a 13
P, X	Melo, C.A.; Soares Junior, F.H.; Bisinoti, M.C.; Moreira, A.B.; Ferreira, O.P. Transforming sugarcane bagasse and vinasse wastes into hydrochar in the presence of phosphoric acid: an evaluation of nutrient contents and structural properties. Waste and Biomass Valorization – Published online: 24/08/2016	1 a 13

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:	“T” documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita com o depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.
“A” documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.	
“E” pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional	“X” documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.
“L” documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial	“Y” documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.
“O” documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.	“&” documento membro da mesma família de patentes.
“P” documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.	

Data da conclusão da pesquisa internacional

03 de março de 2017

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

06/03/2017

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua São Bento nº 1, 17º andar
cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ

N° de fax:

+55 21 3037-3663

Funcionário autorizado

Gilson da Silva

N° de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
A	----- Novotny, E.H.; Maia, C.M.B.F.; Carvalho, M.T.M.; Madari, B.E. <i>Biochar: Pyrogenic Carbon For Agriculture Use – A Critical Review</i>, <i>R. Bras. Ci. Solo</i>, 39, 321-344, 2015. (todo o documento) -----	1 a 13

Informação relativa a membros da família da patentes

PCT/BR2017/050017

Formulário PCT/ISA/210 (anexo da família de patentes) (Julho 2009)