



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 112020002020-6 A2



(22) Data do Depósito: 31/07/2018

(43) Data da Publicação Nacional: 11/08/2020

(54) **Título:** PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS A PARTIR DE BIOMASSA TAL COMO MADEIRA, CASCA, PALHA DE CEREAL, FOLHAS, PLANTAS HERBÁCEAS ASSIM COMO FUNGOS DE ÁRVORES, LAMA DE ESGOTO E OUTROS DESPEJOS ORGÂNICOS

(51) **Int. Cl.:** C05F 11/00; C05G 1/00; C08B 37/08; C09K 17/00.

(30) **Prioridade Unionista:** 13/09/2017 US 62/558,051.

(71) **Depositante(es):** SCHALTEGGER PROJEKTPLANUNGEN.

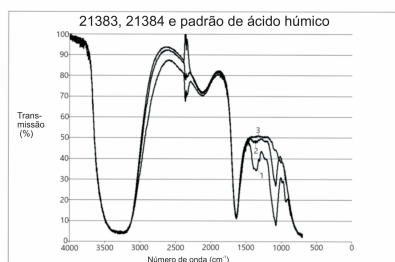
(72) **Inventor(es):** ERNST SCHALTEGGER; NIKOLAUS FOIDL.

(86) **Pedido PCT:** PCT EP2018070786 de 31/07/2018

(87) **Publicação PCT:** WO 2019/052738 de 21/03/2019

(85) **Data da Fase Nacional:** 30/01/2020

(57) **Resumo:** A presente invenção refere-se a um processo para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa, onde o processo compreende as seguintes etapas de processo. Primeiro, uma reação Maillard é realizada através de aquecimento de primeira biomassa, em particular por 1 a 30 minutos, especialmente por 10 a 15 minutos e em particular através de aquecimento a 150-250°C, especialmente a 160-220°C, particularmente preferivelmente a 170-190°C. As impurezas solúveis obtidas são extraídas da segunda biomassa obtida por meio de água. O primeiro sólido restante sofre torrefação sob uma atmosfera de gás protetor a 180-300°C, em particular a 190-250°C, em particular torrefação por 0,2 a 4 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas. Um segundo sólido de torrefação obtido é aquecido com uma solução de um ácido inorgânico forte em excesso para 120-180°C, em particular 110-170°C, especialmente para 130-165°C, em particular aquecida por 0,5 a 3 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas. A primeira mistura de reação obtida é filtrada e lavada com água.



1: 21384
2: 21383
3: Padrão de ácido húmico

Fig.1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS A PARTIR DE BIOMASSA TAL COMO MADEIRA, CASCA, PALHA DE CEREAL, FOLHAS, PLANTAS HERBÁCEAS ASSIM COMO FUNGOS DE ÁRVORES, LAMA DE ESGOTO E OUTROS DESPEJOS ORGÂNICOS"**.

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa de acordo com o preâmbulo da reivindicação independente 1. A invenção ainda refere-se a um processo alternativo para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa de acordo com o preâmbulo da reivindicação independente 13. A invenção ainda refere-se a um processo para a síntese química de quitosano a partir de biomassa de acordo com o preâmbulo da reivindicação independente 16.

[002] Substâncias húmicas (HS) são substâncias naturais, biogênicas, heterogêneas, orgânicas de alto peso molecular com uma cor amarela a preta cuja taxa de transformação ou degradação no ecossistema é relativamente baixa. Devido a estas propriedades recalcitrantes, substâncias húmicas têm um alto tempo de residência ou extensão de vida no ambiente. Substâncias húmicas são polifuncionais e ubiquamente distribuídas em solos, sedimentos e águas e formam a maior parte do reservatório orgânico total destes compartimentos.

[003] Substâncias húmicas representam um importante reservatório para carbono orgânico em compartimentos ambientais aquáticos e terrestres; em águas de superfície, cerca de 50% do carbono orgânico dissolvido (DOC) são atribuídos a substâncias húmicas e, à despeito de seu caráter polidisperso, elas têm típicas propriedades físicas e químicas que as identificam como um grupo de substâncias. Entretanto, elas não caem em qualquer classe discreta de compostos tais como proteínas, polissacarídeos ou polinucleotídeos, mas são operacio-

nalmente definidas e nomeadas após o termo húmus. Um interesse fundamental na estrutura e funcionalidade desta classe de substância e em sua significância para ecossistemas é derivado da função depósito, que é essencial para vida.

[004] O interesse na composição e estrutura destas substâncias quimicamente heterogêneas, polidispersas e polieletrólíticas com pesos moleculares de umas poucas centenas a várias centenas de milhares de daltons [Da] é baseado em particular em sua propriedade para formar compostos com muitos compostos químicos naturais e antropogênicos, tal como em reações de complexação com íons de metais, devido ao alto número de grupos funcionais (principalmente grupos carbonila, grupos hidroxila, grupos carboxila, e grupos fenila). Substâncias húmicas por isso desempenham um importante papel no transporte, mas também na toxidez e biodisponibilidade de íons metálicos em cursos de água, sistemas de rios e solo, onde a mobilidade depende de seus pesos moleculares. As interações e equilíbrios ocorrendo em natureza entre íons de metais na fase dissolvida e a fase coloidal de substâncias húmicas são complexos porque são equilíbrios de fluxo.

[005] A caracterização de substâncias húmicas com relação a sua composição e estrutura é difícil porque elas são uma classe de substância polidispersa e porque propriedades de complexação e conformações dependem de parâmetros tais como o valor de pH, o valor Eh e a resistência iônica.

[006] Substâncias húmicas são formadas pela decomposição de organismos mortos e um subsequente processo de humificação. HS são formadas através de diferentes caminhos químicos e bioquímicos sob diferentes condições naturais, o que é o porque nenhum caminho de gênese de ligação e mecanismos de reação podem ser especificados.

[007] Solos são a formação primária e sítio de ação para substâncias húmicas. Entretanto, substâncias húmicas já foram identificadas em folhas e partes de plantas em envelhecimento (senescência) sem contato com solo. Através de decomposição microbiana parcial de partes mortas de plantas e resíduos animais assim como excrementos de animais de solo e terra, blocos de construção individuais aromáticos e alifáticos, que são os materiais de partida para substâncias húmicas, são formados a partir de compostos polímeros superiores sob a influencia de enzimas. A transformação de substância orgânica em substâncias húmicas é chamada humificação. Os precursores de substância húmica (HsV) são formados a partir dos fragmentos aromáticos via intermediários radicais na assim chamada fase radical, no curso da qual outros compostos inorgânicos e orgânicos presentes no solo também são incorporados no sistema de substância húmica. Desta maneira, um sistema de substâncias naturais não uniforme, mas estabilizado é criado.

[008] Cada partícula pode reagir com outra, o que é o porque nem um processo de reação linear nem uma constituição química definida dos produtos finais podem ser esperados como um resultado de eventos randômicos.

[009] A composição, estruturas e propriedades de substâncias húmicas variam grandemente devido aos diferentes caminhos de formação e são dependentes das condições do ambiente no qual elas foram formadas. A Tabela 1 descreve propriedades típicas.

[0010] Substâncias húmicas consistem em diferentes blocos de construção, principalmente lignina, polissacarídeos, proteínas, ácidos (poli) carboxílicos aromáticos contendo OH, quinonas, fragmentos de açúcar, heterociclos contendo oxigênio e contendo nitrogênio e diferentes aminoácidos. As unidades moleculares são ligadas por diferentes pontes (-O-, =NH, =CH₂, -N=, =C=O, -S-, também cadeias de hi-

drocarbonetos mais longas) em diferentes proporções. À despeito de seu caráter polidisperso, substâncias húmicas têm típicas propriedades químicas e físicas que as identificam como um grupo de substâncias.

[0011] As propriedades de substâncias húmicas são relacionadas de perto ao tipo e quantidade de grupos funcionais que elas contêm. Alguns grupos funcionais são listados Na Tabela 2 com sua principal origem e efeito sobre as propriedades de substâncias húmicas.

[0012] Devido à sua composição heterogênea, substâncias húmicas não podem ser subdivididas de acordo com aspectos estruturais – químicos. A classe de substâncias é ao invés dividida nas frações de ácido fúlvico, ácido húmico e huminas nas bases de uma extração alcalina. As frações de substância húmica e suas definições operacionais são listadas na Tabela3. Ácido fúlvico, ácido húmico e himinas são detectáveis após extrações a partir de substâncias parentes fósseis tais como Leonhardita ou lignita e também podem ser caracterizadas através de padrões. De acordo com alguns círculos de pesquisa, estas substâncias são parte de um modelo continuum desolo (SCM) no solo e não presentes como tal em uma forma definida. Entretanto, uma vez que a presente invenção produz ácido húmico e ácido fúlvico, e desde que estes podem ser claramente caracterizados através de padrões, estes termos são usados no que se segue.

[0013] Os ácidos fúlvicos diferem dos ácidos húmicos de uma amostra essencialmente por seu menor peso molecular, pelo maior teor médio de oxigênio, menor teor de carbono e teor de nitrogênio e através de principalmente maior teor de grupos funcionais. A proporção de blocos de construção de polissacarídeos em ácidos fúlvicos pode ser de até 30%, componentes aromáticos são dificilmente presentes. Ácidos fúlvicos assim como seus sais, os fulvatos, são solúveis em água e são capazes de dissolução sob redução de compostos iô-

nicos metálicos tendo metais que podem ter vários estados de oxidação, particularmente preferivelmente metais de transição com vários estados de oxidação como ferro (Fe(II)/Fe(III)), manganês (Mn(II)/Mn(IV)), cobalto (Co(II)/Co(III)), cromo (Cr(III)/Cr(VI)) e vanádio (V(III)/V(V)), especialmente óxidos de manganês e óxidos de ferro (III) e para ligação a complexos de íons de metais.

[0014] Os ácidos húmicos têm um maior peso molecular, contêm mais componentes aromáticos e grupos metileno, porém menos fragmentos de polissacarídeos que ácidos fúlvicos. Ácidos húmicos são moderadamente solúveis em água e também formam compostos moderadamente solúveis com cátions polivalentes (cálcio, magnésio, ferro e alumínio), os assim chamados humatos. A maior solubilidade em solução de hidróxido de sódio ou solução de hidróxido de potássio é baseada em adição ao efeito do cátion sódio/cátion potássio sobre o fato de que através de dissociação de grupos fracamente ácidos a carga dependente de pH dos ácidos húmicos é aumentada e assim a hidratação é facilitada. Além disso, ligações existentes para outros humatos são dissolvidas através de aumento de pH. Como com ácidos fúlvicos, o caráter ácido de ácidos húmicos e assim também sua habilidade para trocar cátions é principalmente baseado na presença de grupos carboxila e grupos OH fenólicos.

[0015] O grande número de possíveis substâncias de partida, a complexa gênese e a ausência de mecanismos de controle de reação são as razões pelas quais substâncias húmicas não têm uma fórmula estrutural uniforme. É assumido que não existem duas moléculas idênticas em uma amostra, pelo menos para substâncias húmicas com uma massa molecular superior. Mesmo se fosse possível elucidar a estrutura de uma partícula de substância húmica, o resultado poderia não ser muito útil uma vez que as outras moléculas presentes em uma amostra têm estruturas diferentes. Assim, as propriedades de subs-

tâncias húmicas observadas a partir do exterior são para serem entendidas como a soma de muitas propriedades individuais diferentes; isto também pode ser visto na caracterização de substâncias húmicas. Amplos sinais misturados são obtidos com diferentes processos.

[0016] O grau de polidispersividade genericamente pode ser reduzido através de fracionamento de substâncias húmicas. O fato de que substâncias húmicas consistem em uma mistura complexa e heterogênea de compostos é demonstrado por tentativas falhas para separação destes materiais em frações de compostos discretos. Com vários processos de separação somente frações podem ser obtidas que foram capazes de determinar e reduzir o grau de heterogeneidade das amostras, mas nenhum pode isolar mesmo aproximadamente um material, que possa ser descrito como uma substância húmica pura ('pura' no sentido clássico como 'composto químico puro' ou 'grupo puro de compostos químicos'). Neste aspecto, substâncias húmicas representam uma categoria única de substâncias naturais, que é substancialmente caracterizada por sua heterogeneidade.

[0017] Não obstante, é útil para a descrição e entendimento das características de substâncias húmicas se conhecer modelos estruturais quando alguém está ciente de sua fraqueza, especialmente o fato de que eles não representam a realidade.

[0018] A função de retenção mineral que é tão importante para o solo e os sistemas aquáticos e também a função catalítica de sistema de plantas de substâncias húmicas assim como a função de aperfeiçoamento de estruturas de solo e a capacidade de retenção de água e nutrientes, mas também a ligação parcial e neutralização de poluentes, conduziram ao fato de que mais e mais substâncias húmicas foram promovidas através de extração a partir de turfa, Leonhardita, lignita mas também através de síntese de substâncias semelhantes a humina a partir de açúcares e aminoácidos através de reações de Maillard em

baixa temperatura.

[0019] As desvantagens de extrações e precipitados a partir de Leonhardita, lignitas e também turfa são as concentrações de metais pesados de mercúrio, chumbo, cádmio e outros íons metálicos, que conduzem a processos de separação complexos e muito caros, assim como a baixa funcionalidade de carricinhas ou butenoloides produzidos sinteticamente através de reações Maillard.

[0020] Ainda uma séria desvantagem é a baixa eficiência da extração a partir de Leonhardita e lignita com altas quantidades de material bruto não reagido, o que adicionalmente gera resíduos ambientalmente danosos ou correntes de despejo através do processo de extração, que têm de ser neutralizadas separadamente e têm de ser estocadas em aterros de despejo perigosos.

[0021] Substâncias orgânicas frescas a partir de ciclos de material correntes são frequentemente usadas para aperfeiçoamento de solo.

[0022] Estrume de fazenda, por exemplo, estrume de estábulo, pode ser usado em uma maneira simples para aperfeiçoar qualidade de solo. Estrume de estábulos tem um efeito de aperfeiçoamento de solo e proporciona nutrientes para o solo. Foi mostrado que estrume de estábulo influencia positivamente a capacidade de retenção de água de solos arenosos leves e o balanço de ar de solos. Entretanto, a duração de ação de estrume de estábulo é relativamente curta. Ácidos húmicos estão presentes em somente até 10% em estrume de vaca. Resíduos da fermentação de estrume de fazenda, despejo verde ou despejo orgânico também podem ser usados para aperfeiçoamento de solo.

[0023] Também é conhecido usar composto, um produto de apodrecimento a partir de despejo animal e planta. Da mesma maneira, os teores de nutrientes dos diferentes tipos de composto podem variar grandemente. Composto tem uma alta capacidade de ar. Sua capaci-

dade de retenção de água é baixa. A degradação por bactérias transportadas por solo ocorre dentro de poucas semanas. Com relação ao material de partida, somente 3 a 10% do carbono introduzido é verificado como substância húmica no produto final, a maior parte do carbono segue para o ar via formação de CO₂ ou é descarregado na instalação de tratamento de despejo durante compostagem através de lixiviação.

[0024] Vários produtos de casca tais como palha de casca, húmus de casca e substratos de casca também são propostos e usados como aperfeiçoadores orgânicos de solo. Palha de casca é casca não fermentada (não composta), bruta. Humus de casca é casca composta. Durante o processo de compostagem, substâncias de inibição de crescimento são convertidas em substâncias húmus de cadeia curta. Humus de casca tem ambos efeitos de fertilização e aperfeiçoamento de solo. Substratos de casca são substratos de cultura acabado ou solos de plantas tratados com argila, turfa ou outros agregados e contendo 30% a 60% de húmus de casca. A partir de FR-OS 2 123 042; FR-OS 2 224 421, DE-OS 2 651 171 e DE 3 040 040, processos para compostagem e humificação de casca triturada tornaram-se conhecidos, aos quais adicionais nutrientes inorgânicos ou turfa são adicionados durante o processo de compostagem de modo a aperfeiçoar as propriedades de produto. Entretanto, todos estes produtos têm uma capacidade inferior de retenção de água, isto é, regar mais frequentemente é requerido. A adsorção de nutrientes também é limitada. O efeito de húmus permanente é limitado; a degradação por bactérias do solo também ocorre dentro de poucas semanas como com composto.

[0025] Substratos a partir de despejo de madeira também são usados para o aperfeiçoamento de solos. Estes produtos de despejo de madeira especialmente tratado têm, similar a húmus de casca, uma baixa capacidade de retenção de água. Materiais de fibra de madeira

que não são fertilizados adicionalmente têm um teor de nutriente menor que húmus de casca. Despejo de madeira não tratado, tal como pó de serra ou aparas de madeira, fixa nitrogênio no solo, isto é, suficiente nitrogênio adicional tem de ser adicionado quando espargindo tais substâncias. Quando usando pó de serra, ele deve ser misturado muito intensamente com o solo, na medida em que leitos de pó de serra evitam penetração de água no solo. Assim, o uso de produtos de madeira puros para aperfeiçoamento de solo é antes desvantajoso. Por esta razão, materiais de fibra de madeira são frequentemente fertilizados ou adicionalmente usados como meios de crescimento em misturas com turfa ou argila.

[0026] Em DE 101.23.903, é proposto usar xilitol, que é o nome para os componentes de madeira restantes em lignita, em forma digerida, no processo de digestão em moinhos ou extrusores misturados com nutrientes, substâncias para ajuste de valor de pH ou materiais de arila de modo a usar a mistura como um aperfeiçoador de solo. O processo de digestão proposto é muito complexo e limita os componentes de húmus disponíveis, que são disponíveis como bases de alimentos para micro-organismos e para o crescimento de planta a ser alvejado. O uso exclusivo de produtos de turfa, que são caracterizados por sua boa capacidade de retenção de água e simultaneamente alto teor de ar, também é conhecido. Como um resultado, turfa é usada como um material bruto para a produção de aperfeiçoadores de solo de ácido húmico em grandes quantidades. Uma vez que ela dificilmente contém quaisquer nutrientes e tem um baixo valor de pH, uma fertilização alvejada e tratamento com cal é necessário para várias espécies de plantas.

[0027] Embora a provisão de turfa seja associada com a destruição de valiosos biótopos húmidos para animais e plantas raras, lignita é disponível barata e em grandes quantidades como uma fonte de

substância húmica sem significativo dano ambiental adicional. A seleção de ácidos húmicos a partir disto e seu uso como aperfeiçoadores de solo ao invés de turfa pode contribuir para o fato de que os habitats das áreas de charneca não serem irrecuperavelmente perdidos. Em DE 101 20 433, um processo para a produção de substâncias de humus permanentes a partir de lignita macia é descrito. Da mesma maneira, lignita macia é para ser misturada com argilas ou margas e submetida a trituração de digestão úmida ou outra mistura total. Esta substância é para ser introduzida em solos. Uma vez que o produto produzido não contém quaisquer componentes de húmus disponíveis de termo médio e curto à despeito de alto gasto, os produtos resultantes dificilmente são apropriados para contribuição de aperfeiçoamento de solo.

[0028] Uma outra fonte de ácidos húmicos são substâncias da indústria de processamento de coco, em particular o despejo poeirento e curto de processamento de fibra, que de outro modo é de difícil uso.

[0029] O processo clássico para obtenção de ácidos húmicos é a extração de turfa ou lignita com solução aquosa de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Os humanatos dissolvem na solução de extração e são separados dos componentes carvão ou turfa não dissolvidos através de filtração, decantação ou centrifugação. Após acidulação do extrato com excesso de ácido mineral, ácidos húmicos insolúveis em água são formados, os quais podem ser separados. Para o uso como aperfeiçoadores de solo, geralmente lignita é extraída com amônia aquosa, como explicado na patente US 377041.1. O extrato obtido é subsequentemente neutralizado com ácido fosfórico e enriquecido com micronutrientes. As patentes US 31.1.1404, 3264084 e 3544295 descrevem métodos complexos e caros de produção de fertilizantes humato de amônio secos através de tratamento de lignita com ácido fosfórico e então com amônia como um agente de extração. To-

dos estes processos têm algumas desvantagens. Assim, somente uma pequena proporção dos ácidos húmicos é extraída com NH_3 fracamente básico e a maior proporção de ácido húmico é perdida com o resíduo de carbono após sua separação. Em adição, é requerido um esforço técnico considerável para separar a suspensão de carvão de humato alcalino, porque as finas partículas de carvão são difíceis de depositar e podem facilmente entupir filtros.

[0030] As soluções de extração obtidas são altamente diluídas e normalmente têm de ser concentradas através de uso de energia para ainda uso como aperfeiçoadores de solo.

[0031] Na patente US 4319041, é descrito que carvão contendo ácido húmico é misturado com água e extraído com soluções aquosas de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou amônia sob agitação de modo que o valor de pH permaneça na faixa de 6,5-8. O processo foi terminado após 40 horas. Uma solução de humato altamente diluída é obtida, a qual também tem de ser separada do resíduo de carvão e subsequentemente concentrada. Na patente US 3076291, lignita é extraída com soluções aquosas diluídas de NH_3 , KOH ou NaOH . As soluções de humato, que são separadas do resíduo de carvão e subsequentemente concentradas e neutralizadas, são usadas como um meio para aperfeiçoamento de capacidade de germinação da semente. No pedido de patente publicado DE 19859068A1 é descrito que lignita é suspensa em um meio amoniacal aquoso com um valor de pH maior que 9 e é parcialmente dissolvida e oxidada no meio amoniacal aquoso. O fertilizante orgânico é obtido como dispersão após espessamento ou secagem. De acordo com este processo, a lignita inicial pode ser misturada com aditivos de lignina ou produtos contendo celulose da indústria e floresta. A adição de macro- e micronutrientes também é possível.

[0032] O processo evita a complexa separação de solução de hu-

mato e resíduo de carbono mas requer adicional energia para espessamento ou secagem de produto e, devido à baixa basicidade de NH_3 comparada à lixívia alcalina, ela abre somente uma pequena proporção dos ácidos húmicos contidos no carvão. De modo a aumentar a quantidade solúvel ácido húmico disponível para as plantas, uma adicional etapa de oxidação é ao invés construída, o que significa um aumentado esforço técnico e somente um pequeno aumento na quantidade de ácidos húmicos disponíveis.

[0033] Na patente WO2007125492A2, a oxidação de substâncias puras do grupo de sacarídeos, sucrose, glicose e frutose é realizada com o auxílio de pressão e temperatura aumentadas através de sopro de ar ou oxigênio. Entretanto, isto é obtido com materiais brutos relativamente caros, e estes materiais brutos têm de ser refinados para um grau livre de metais pesados, o que torna as resultantes substâncias húmicas relativamente caras. Desde que neste pedido de patente o tamanho molecular através de diálise é adicionalmente limitado a 600 a 1000 Dalton, este tipo de produção é muito ineficiente e por isso impróprio para propósitos agrícolas. Os compostos de baixo peso molecular gerados/produzidos somente são usados para propósitos farmacêuticos como desinfecção da mucosa oral e decomposição de biofilmes na cavidade oral.

[0034] Com a presente invenção, os açúcares complexos de hemicelulose, celulose, lignina e quitina, é claro, também podem ser oxidados por sopro de oxigênio atmosférico ou oxigênio puro em um vaso depressão sob aumento de pressão e aumento de temperatura após a torrefação da biomassa, embora a oxidação então proceda mais lentamente porém mais controlada. As resultantes substâncias húmicas, como na oxidação ácida de menos pressão, são inteiramente usadas como ácido fúlvico ou ácido húmico, e por isso este procedimento é muito mais eficiente que o WO2007 125492A2. Devido à torrefação, a

velocidade de reação da subsequente oxidação é diminuída em uma tal extensão que uma “corrida-afastando” da reação de oxidação é prevenida, o que pode ser facilmente o caso com o uso de açúcar refinado, puro.

[0035] Na patente US 5876479, uma substância de aperfeiçoamento desolo baseada em ácidos húmicos é descrita, para a preparação da qual uma solução aquosa de humatos é primeiro misturada sucessivamente com bicarbonato de sódio para abaixar o valor de pH, uma fonte de proteína tal como uma carne ou sangue animal, ácido cítrico, extrato de yucca, cal e alga marinha. Esta suspensão é então fermentada por 10 dias. A solução obtida após separação de componentes insolúveis é usada como uma substância de aperfeiçoamento de solo.

[0036] É ainda conhecido a partir de patente US 2317991 que uma mistura fermentada de materiais de proteína e humatos pode ser usada como um estimulador de crescimento de planta.

[0037] Estes processos têm as desvantagens de que soluções altamente diluídas são produzidas, que requerem alto gasto para transporte para a área de aplicação, humatos têm de ser adquiridos em alto custo e o aperfeiçoador de solo é produzido em um processo de produção causando odor e consumidor de tempo.

[0038] Finalmente, em DE 101.23.283 é descrito um processo no qual lignita de granulação fina é digerida em uma solução alcalina e uma suspensão de nutriente húmus permanente de humato – ácido húmico estável é produzida após a adição de aditivos inorgânicos e/ou substâncias de neutralização sem ainda etapas de tratamento. Este produto provou a si próprio em prática, mas o efeito é limitado em solos extremamente pobres em nutrientes.

[0039] Em DE 20.2009.007.252.U1, a estrutura de compostos orgânicos contendo ácido húmico (complexos humina) nas bases de

emulsões de betume é descrita para uso em pequena escala.

[0040] O pedido de patente publicado DE 43 25 692A1 descreve a estrutura de uma camada hidrofóbica no solo para contenção de evaporação, isto é, a evaporação de água a partir do solo. A abordagem nesta patente é a contenção de transpiração, isto é, o consumo via a própria planta.

[0041] Uma abordagem similar para a contenção de evaporação é descrita no processo do pedido de patente publicado DE 33 18 171 A 1. Aqui, entretanto, ao invés de uma camada hidrofóbica, um filme é incorporado no solo para limitar ou mesmo prevenir a evaporação de água.

[0042] Já em 1971, Mitscherlich *et al.* descrevem no pedido de patente publicado DE 22 65 298 a estrutura de uma camada de estocagem de água no subsolo que torna água disponível para plantas. As bases para uma tal camada são agregadas de argila expandida e concreto de gás de um certo tamanho. Entretanto, um tal processo somente pode ser usado em uma extensão limitada sobre uma larga escala. A patente EP 13 58 299 B1 também descreve um processo para produção de solos ou camadas de separação para a contenção de evaporação.

[0043] Um número de substâncias inorgânicas e orgânicas são usadas para aumentar a capacidade de estocagem de água. O uso de aperfeiçoadores de solo artificiais inorgânicos e orgânicos na forma de polímeros e hidrogéis, que são capazes de estocar água reversivelmente também está crescendo. Na maioria dos casos, entretanto, estas substâncias somente podem ser usadas em uma extensão limitada em solos desertos, porque elas não são termo – tolerantes, são resistentes a UV somente em uma extensão limitada e não são mais funcionais em altas concentrações de sal no solo. Em adição, um número de questões não respondidas permanece com relação a aperfeiçoadores

res artificiais de solo com relação aos metabólitos que podem surgir durante degradação natural ou conversão química no solo. O uso de farinhas de rocha e minerais argila também é crescente, mas seu efeito é limitado, em alguns casos eles ainda têm efeitos antagonísticos no solo com relação à disponibilidade de potássio e magnésio, porque potássio e magnésio são estocados em particular nos minerais argilas de três camadas e duas camadas, os quais não são mais disponíveis para plantas sob as condições de solo seco.

[0044] Ácido húmico tem uma capacidade de troca de cátions de entre 200 e 700 meq/100 gramas dependendo da proporção de distribuição dos diferentes grupos de construção, enquanto ácidos fúlvicos podem atingir entre 500 e 100 meq/100 gramas. Substâncias húmicas também são muito interessantes devido suas propriedades de redox eletroquímicas, que são promissoras para a produção de baterias de fluxo redox.

[0045] Por isso é o objeto da invenção produzir substâncias húmicas a partir de biomassa e despejo econômico de madeira e de agricultura em processos fechados, evitando despejo com (quase) 100por cento de conversão dos materiais brutos nos desejados produtos alvos, onde as desvantagens conhecidas do estado da técnica são evitadas.

[0046] O objeto é satisfeito através de um processo para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa com as características da reivindicação independente 1, através de um processo mais alternativo para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa com as características da reivindicação independente 13 e através de um processo para a síntese química de quitosano a partir de biomassa com as características da reivindicação independente 16.

[0047] No seguinte, biomassa, em particular a primeira biomassa, genericamente significa: despejo de agricultura e despejo de madeira,

madeira, casca, palha de cereal, folhas, plantas herbáceas, fungos de árvores, lama de esgoto, e outro despejo orgânico, assim como muitos outros tipos de biomassa vegetal. No que se segue, uma solução de hidróxido alcalinoterroso genericamente significa uma solução de KOH e/ou NaOH em água, em particular uma solução 0,1 a 2,0 molar de KOH e/ou NaOH em água, especialmente uma solução 1,0 molar de KOH e/ou NaOH em água. No seguinte, uma solução de ácidos inorgânicos fortes genericamente significa uma solução de ácido sulfúrico e/ou ácido fosfórico e/ou ácido nítrico, em particular uma solução 0 a 40% de ácido sulfúrico e/ou ácido fosfórico e/ou ácido nítrico, preferivelmente uma solução 15 a 35% de ácido sulfúrico e/ou ácido fosfórico e/ou ácido nítrico, particularmente preferivelmente uma solução 15 a 25% de ácido sulfúrico e/ou ácido fosfórico e/ou ácido nítrico. No que se segue, um licor mãe é genericamente o extrato líquido obtido após filtração e/ou lavagem de uma mistura de reação e/ou de um sólido. No seguinte, aquecimento genericamente representa aquecimento até e manutenção em uma certa faixa de temperatura. Em particular, torrefação também pode ser aquecimento. No seguinte, em um vaso de pressão significa genericamente em um vaso, que é apropriado para realização de uma reação sob pressão e/ou para realização sob pressão. Sob pressão significa uma pressão maior que a pressão atmosférica. No que se segue, oxigênio significa oxigênio puro ou uma mistura de gases com oxigênio.

[0048] De acordo com a invenção, é proposto um processo para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa, em particular a partir de uma primeira biomassa, o processo compreendendo as seguintes etapas de processo. Uma reação Maillard é realizada com a primeira biomassa através de aquecimento de primeira biomassa, em particular por 1 a 30 minutos, especialmente por 10 a 15 minutos, e em particular através de aquecimento a 150-250°C, es-

pecialmente para 160-220°C, particularmente preferivelmente para 170-190°C.

[0049] Uma reação Maillard é uma reação de castanha não enzimática, que também pode ser observada, por exemplo, quando fritando profundamente e fritando alimento. Aqui, compostos amina (tais como aminoácidos, peptídeos e proteínas) são convertidos em novos compostos sob o efeito de calor com compostos redutores. Uma reação Maillard de acordo com a invenção é preferivelmente realizada em uma faixa de temperaturas entre 160 e 200 graus Celsius, e o tempo de residência nesta faixa de temperatura usualmente está entre 0 e 60 minutos, e preferivelmente entre 15 e 30 minutos. Em adição, dependendo do tipo desta primeira biomassa, a reação de Maillard pode ocorrer após um tempo de residência de cerca de 1 a 60 minutos, preferivelmente 15 a 40 minutos, mesmo mais preferivelmente 25 a 30 minutos, em um nível de temperatura de 100 a 220 graus Celsius, preferivelmente 160 a 200 graus Celsius, mesmo mais preferivelmente 175 a 185 graus Celsius.

[0050] A reação Maillard gerada da primeira biomassa assim ocorre entre açúcares, amidos e aminoácidos, peptídeos, proteínas sob aquecimento. Para este propósito, a primeira biomassa pode ser finalmente triturada de modo a promover a reação Maillard através de aumento de área de superfície.

[0051] Impurezas solúveis são extraídas da segunda biomassa obtida, isto é, o sólido obtido através de reação Maillard da primeira biomassa, por meio de água. Após a reação Maillard, os produtos de reação solúveis em água em particular também podem ser extraídos a partir da segunda biomassa obtida com água quente e então espessados.

[0052] O primeiro sólido restante da extração da segunda biomassa sofre torrefação sob uma atmosfera protetora de gás a 180-300°C,

em particular 190-250°C, em particular torrefação por 0,2 a 4 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas. O primeiro sólido por isso deve sofrer torrefação por várias horas até o desejado grau de secagem/decomposição ser alcançado. Torrefação é o tratamento térmico de biomassa sem acesso de ar, que pode conduzir a uma decomposição pirolítica e/ou secagem. Na biomassa existente de todos os processos de acordo com a invenção, estruturas aromáticas são produzidas na biomassa através de torrefação, as quais depois ainda reagem na etapa de oxidação.

[0053] O segundo sólido de torrefação obtido é aquecido com uma solução de excesso de ácido inorgânico forte, preferivelmente aquecida para 120-180°C, em particular 110-170°C, especialmente para 130-165°, em particular aquecida por 0,5 a 3 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas (ebulição ácida). Pelo que, uma oxidação ocorre sob formação de ácido fúlvico. Alternativamente, a oxidação também pode ocorrer através de oxidação de segundo sólido de torrefação com um outro agente oxidante, tal como suspendendo o segundo sólido de torrefação com água e oxidando o mesmo com a adição de oxigênio, em particular em um vaso de pressão, como descrito posteriormente em mais detalhes no processo alternativo de acordo com a invenção. Agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio, em particular peróxido de hidrogênio em baixa concentração, também são apropriados para a oxidação de biomassa.

[0054] Durante a torrefação do primeiro sólido, as resultantes frações de vinagre de madeira podem ser condensadas separadamente ao mesmo tempo.

[0055] Durante a torrefação do primeiro sólido, os também resultantes produtos Maillard e carricinhas assim como hidrolactonas e strigolactonas podem ser formadas ao mesmo tempo.

[0056] A primeira mistura de reação obtida após ebulição de se-

gundo sólido de torrefação com uma solução de um ácido inorgânico forte é filtrada e lavada com água. O ácido fúlvico produzido através de oxidação por isso pode ser dissolvido através de lavagem de sólido restante até a água de lavagem ter pH neutro.

[0057] As estruturas aromáticas produzidas durante torrefação são convertidas em compostos alifáticos através de etapa de oxidação, ou a compostos alifáticos com uma “cadeia principal” aromática, isto é, estruturas parciais aromáticas.

As vantagens do processo de acordo com a invenção são inter alia:

- (quase) completa transformação sem despejo
- altos rendimentos
- eficiente e de custo efetivo
- fácil de automatizar

[0058] As etapas que se seguem podem ser opcionalmente realizadas como ainda adicionais etapas de processo para um processo de acordo com a invenção.

[0059] O terceiro sólido obtido da primeira mistura de reação pode ser posto em ebulição e dissolvido a 120 a 160°C, em particular a 130-150°C, com solução de hidróxido alcalinoterroso. Aqui, por exemplo, ele pode ser posto em ebulição sob refluxo com KOH 1 molar.

[0060] A segunda mistura de reação obtida após ebulição de terceiro sólido com solução de hidróxido alcalinoterroso pode ser neutralizada com ácido sulfúrico e/ou ácido nítrico e sólidos precipitando podem ser separados. Através de ainda diminuição de valor de pH para uma faixa de pH 0 a pH 2,5, em particular pH 2, ácido húmico pode ser precipitado a partir do primeiro licor mãe obtido após a neutralização da segunda mistura de reação.

[0061] A partir de um segundo licor mãe obtido após precipitação do primeiro licor mãe, sulfato de cálcio e/ou sulfato de magnésio e/ou sulfato de potássio pode ser precipitado e/ou separado em pH 0 a pH

1, em particular em pH 0, e/ou o segundo licor mãe obtido pode ser concentrado e neutralizado.

[0062] De modo a obter-se um alto rendimento de carricinhas na reação Maillard, a razão de açúcares para aminoácidos na primeira biomassa deve estar entre 1:1 e 1:3, e preferivelmente 1:2.

[0063] Se há muito pouco açúcar ou aminoácido (em relação aos aminoácidos ou açúcar) na primeira biomassa em um processo de acordo com a invenção, a reação Maillard não pode proceder completamente. O teor de açúcar ou aminoácidos pode ser aumentado através de infiltração de açúcar ou aminoácidos na primeira biomassa. A quantidade da substância de perda é por isso aumentada no material bruto.

[0064] Em uma realização especial, na qual uma alta proporção de carotenoides está presente no material bruto (na primeira biomassa), strigolactonas e hidrolactonas são formadas como ainda produtos de reação durante o processo de acordo com a invenção, em particular altas proporções de strigolactonas e hidrolactonas são formadas.

[0065] A torrefação do primeiro sólido pode ser realizada em uma faixa de temperatura de 180 a 300 graus Celsius, preferivelmente 190 a 250 graus Celsius, mesmo mais preferivelmente a 235 a 250 graus Celsius. Assim fazendo, o primeiro sólido também pode ser pirolizado. A temperatura de torrefação pode ser mantida em uma temperatura constante por 1 a 4 horas, preferivelmente 2 a 3 horas. Aqui, a torrefação pode ser realizada sob um gás protetor inerte como dióxido de carbono, argônio, nitrogênio ou outros gases protetores conhecidos ou sob vácuo.

[0066] Em um processo de acordo com a invenção, as respectivas proporções de ácidos húmicos ou ácidos fúlvicos no produto final podem ser controladas via a temperatura de processo. Em maiores temperaturas da pirólise/torrefação, maiores proporções de ácidos fúlvicos

são produzidas, quando a formação de ácido fúlvico é favorecida em maiores temperaturas. Em uma baixa temperatura da pirólise/torrefação, maiores proporções de ácido húmico são produzidas, quando a formação de ácido húmico em menores temperaturas é favorecida.

[0067] O segundo sólido de torrefação obtido pode ser resfriado sob gás inerte e/ou pode ser suprido para uma ebulição ácida sob refluxo, onde a temperatura de ebulição ácida está entre 110 e 180 graus Celsius, preferivelmente abaixo de 130 a 165 graus Celsius.

[0068] Os ácidos usados em ebulição ácida podem ser um ácido ou uma mistura de vários ácidos, onde preferivelmente um dos ácidos ou uma mistura de um ou mais dos ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico ou ácido acético concentrado ou ácido cítrico é usado. Aqui, as concentrações de ácidos em ebulição ácida podem ser de 1 por cento em massa a 40 por cento em massa, preferivelmente 15 por cento em massa a 35 por cento em massa, e mesmo mais preferivelmente 25 por cento em massa a 30 por cento em massa dos sólidos usados. O material obtido da ebulição ácida (primeira mistura de reação) pode primeiro ser filtrado e subsequentemente a torta de filtro obtida pode ser lavada com água destilada para pH neutro, onde a água de lavagem é adicionada ao filtrado da primeira mistura de reação e subsequentemente o filtrado mais água de lavagem é concentrado.

[0069] Após a etapa de ebulição ácida, sais minerais precipitando durante concentração podem ser separados ainda através de filtração e removidos do processo como uma fração fertilizante, aqui principalmente nitratos, fosfatos, acetatos, citratos, e sulfatos podem resultar, dependendo do tipo de ácidos usados. É claro, estes sais minerais também podem precipitar ainda em etapas posteriores de concentração e então também serem filtrados.

[0070] O terceiro sólido restante após filtração da primeira mistura

de reação pode ser misturado com KOH 0,1 normal a 2 normal, preferivelmente KOH 0,5 normal a 1 normal, durante ebulição com solução de hidróxido alcalinoterroso, e ebulido sob refluxo em uma faixa de temperatura de 130 a 160 graus Celsius por 1 a 3 horas.

[0071] Todos os sólidos que entram em solução (e não são filtrados ou similares) durante o processo de acordo com a invenção formam a fração de ácido húmico, onde os sólidos são usualmente ebulidos até entrarem em solução.

[0072] O ácido húmico da segunda mistura de reação pode ser neutralizado através de ajuste de um valor de pH de 8 a 9, preferivelmente um valor de pH de 8,5, e após concentração, os resultantes sais (por exemplo, sais de potássio) podem ser separados por filtração. Aqui, sais de potássio são para serem entendidos, inter alia, como sais de potássio e outros sais de metais alcalinos assim como sódio e lítio.

[0073] O ácido húmico obtido pode ser sucessivamente oxidado a ácido fúlvico através de ajuste de um valor de pH para cerca de 14. Esta etapa pode ser realizada em particular após neutralização da segunda mistura de reação.

[0074] Após neutralização, o ácido húmico e ácido fúlvico podem ser enriquecidos com íons minerais ou concentrados, de modo a ainda serem subsequentemente processados com um secador de espargimento em um concentrado pulverizado.

[0075] Ainda um processo alternativo de acordo com a invenção para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa, em particular de uma primeira biomassa compreende as seguintes etapas de processo.

[0076] Uma reação Maillard é realizada através de aquecimento de uma primeira biomassa, em particular por 1 a 30 minutos, especialmente por 10 a 15 minutos, e em particular através de aquecimento a 150-250°C, especialmente para 160-220°C, particularmente preferi-

velmente para 170-190°C. Impurezas solúveis são extraídas de uma segunda biomassa obtida através de reação Maillard por meio de água.

[0077] O primeiro sólido obtido após a extração da segunda biomassa sofre torrefação sob uma atmosfera protetora de gás a 180-300°C, em particular a 190-250°C, em particular torrefação por 0,2 a 4 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas. O segundo sólido de torrefação é oxidado com um agente oxidante, em particular suspenso com água e oxidado com a adição de oxigênio. Esta etapa pode ser realizada em particular em um vaso de pressão.

[0078] A terceira mistura de reação obtida após oxidação é filtrada e lavada com água.

[0079] Como potenciais agentes oxidantes, inter alia, oxigênio, ozônio, peróxidos como peróxido de hidrogênio, hipoclorito, perclorato, percarbonato e iodo podem ser usados.

[0080] Assim, pode ser visto que o primeiro processo alternativo difere do processo de acordo com a invenção descrito acima somente na etapa de oxidação. Ainda todas as adicionais etapas de processo descritas para o processo de acordo com a invenção por isso também podem ser realizadas para este processo.

[0081] A etapa de oxidação pode ser realizada através de sopro de ar ou oxigênio na mistura de material de torrefação – água quente a 150 a 170 graus através de uso de um vaso de pressão agitado.

[0082] A partir do quarto licor mãe obtido após filtração da terceira mistura de reação, sulfato de cálcio e/ou sulfato de magnésio e/ou sulfato de potássio pode ser precipitado e/ou separado em pH 0 a pH 1, em particular em pH 0, e/ou o quarto licor mãe obtido pode ser concentrado e neutralizado.

[0083] De acordo com a invenção, ainda é proposto um processo para a síntese química de quitosano a partir de biomassa, em particu-

lar a partir de uma terceira biomassa, onde o processo compreende as seguintes etapas de processo.

[0084] Uma reação Maillard é realizada através de aquecimento de terceira biomassa por 1 a 30 minutos, em particular por 10 a 15 minutos e a 150-200°C, em particular a 160-180°C. Impurezas solúveis são extraídas de uma quarta biomassa obtida através de reação Maillard da terceira biomassa por meio de água. Um quinto sólido obtido após a extração da quarta biomassa é posto em ebulição a 140 a 180°C, em particular a 150-170°C com solução de hidróxido alcalino-terroso.

[0085] Um sólido obtido após ebulição de quinto sólido com uma solução de hidróxido alcalino-terroso ainda pode ser processado como um segundo sólido, o processamento do qual já foi descrito no processo de acordo com a invenção para a síntese química de ácido húmico a partir de biomassa descrito acima e ainda as adicionais etapas de processo, que também são descritas acima.

[0086] As etapas seguintes, em particular, podem ser realizadas em um processo de acordo com a invenção, as quais podem ser realizadas uma após a outra. Entretanto, ainda etapas intermediárias é claro podem ser realizadas ou, dependendo do tipo de biomassa, a cronologia das etapas pode ser adaptada. As descrições abaixo são um esboço muito preciso de um processo possível, que já foi esboçado mais amplamente, ainda com procedimentos variáveis e opcionais. As seguintes etapas de processo também contêm explicações mais detalhadas sobre a utilidade das etapas de processo descritas acima.

[0087] (Etapa 1) Uma vez que uma grande variedade dos tipos de biomassa mencionados acima tem altos teores de açúcar e proteína, uma reação Maillard do açúcar e proteína presente, no caso de biomassa semelhante a palha ou madeira com apreciáveis teores de hemicelulose, primeiro produz um grupo de substâncias semelhantes a

humina, por exemplo, butenolídeo ou carricinhas, através de adição de aminoácidos e aquecimento dos mesmos para 160 a 220 graus Celsius, preferivelmente 170 a 190 graus Celsius. Após vários minutos, entre 0 e 30 minutos, preferivelmente 10 a 15 minutos, a reação Maillard é completada em uma extensão tal que os produtos resultantes podem ser separados dos sólidos restantes através de extração com água quente. Os produtos da reação Maillard determinam a quantidade de nitrogênio e a quantidade de carricinas quebrando dormência de planta no produto final.

[0088] (Etapa 2) Os sólidos restantes após separação dos produtos solúveis em água da reação Maillard são agora submetidos a torrefação em uma faixa de temperatura entre 200 e 280 graus Celsius, onde tempos de residência são alvejados em T = constante de 0,2 a 4 horas, preferivelmente 1,5 a 2,5 horas. A torrefação ocorre sob gás protetor (CO₂, argônio, nitrogênio, etc.), onde nitrogênio é o gás protetor preferido.

[0089] A resultante fração de vinagre de madeira é condensado via um condensador e suprida para o processo de produção de fertilizante ou pesticida.

[0090] No caso do uso de fungos de árvores contendo quitina ou outros fungos contendo quitina ou micelas de fungos ou outros materiais brutos contendo quitina, após aquecimento a 160 a 180 graus Celsius e após extração com água das resultantes carricinas, o material residual é levado a ebulição sob refluxo com o auxílio de KOH a 150 a 170 graus Celsius e o resultante quitosano é recuperado.

[0091] Quando usando biomassa com um alto teor de carotenoides, hidrolactonas e strigolactonas também são produzidas em adição às substâncias já mencionadas tais como ácido fúlvico, ácido húmico, carricinas, etc.

[0092] Temperatura e tempo de residência controlam a razão de

composição de ácido fúlvico e ácidos húmicos no produto final. Em menores temperaturas e tempos de residência mais curtos, uma maior proporção de ácidos húmicos é produzida e em maiores temperaturas e tempos de residência mais longos uma maior proporção de ácidos fúlvicos. Em adição, a razão dos grupos carboxila – carbonila - hidroxila é controlada pelo tempo de residência.

[0093] (Etapa 3) O sólido de torrefação é agora posto em ebulição sob refluxo com uma mistura de vários ácidos, preferivelmente ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido nítrico com uma concentração de 0 a 40%, preferivelmente 15 a 35%, particularmente preferivelmente 25 a 30%, e oxidado. Tempos de ebulição em temperaturas entre 110 e 170 graus Celsius, preferivelmente 130 a 150 graus Celsius estão entre 0,5 a 3 horas, preferivelmente 1,5 a 2,5 horas. A adição de ácido totaliza cerca de 20% a mais do que o consumo de ácido, de modo que após oxidação com o ácido residual, ainda minerais requeridos podem ser dissolvidos a partir do ácido residual e podem ser adicionados ao resultante ácido fúlvico como fulvato de mineral. Assim fazendo, é possível criar partições de ácido fúlvico fabricadas – sob medida com uma composição mineral precisamente definida.

[0094] Alternativamente, uma mistura de água e material de torrefação também pode ser oxidada em um vaso de pressão através de sopro de ar ou oxigênio puro, pelo que não há uma tal forte queda de pH como com o uso de ácidos para oxidação.

[0095] Dependendo da concentração, o resultante ácido fúlvico é amarelo claro em alta diluição em pH 0 e vermelho profundo em alta concentração, e marrom escuro e negro quando neutralizado com KOH para pH 6,5 a 7. Este ácido fúlvico resultante é solúvel em água em qualquer faixa de pH de 0 a 14 sem resíduo em filtro.

[0096] Quando concentrando ácido fúlvico com pH 0, o gipso precipitando (sulfato de cálcio, possivelmente também sulfato de magné-

sio) pode ser separado fracionalmente através de filtração se necessário e uma mistura fertilizante fabricada – sob medida separada pode ser produzida.

[0097] Após concentração, o ácido residual é neutralizado com KOH e o sal precipitando é ou separado por filtração ou centrifugação e é usado como uma fração fertilizante separada. Subsequentemente, a concentração do líquido pode ser ajustada para o desejado valor com ácido fúlvico através de ainda concentração ou convertido em um sólido pulverizado através de secagem de espargimento. As quantidades residuais de potássio no ácido fúlvico estão entre 1 a 15%, preferivelmente menos que 10%, dependendo do curso do processo.

[0098] (Etapa 4) O sólido restante após oxidação e separação de ácido fúlvico é lavado com água destilada até a água ser de pH neutro. Subsequentemente, esta fração de água de lavagem, que ainda contém uma proporção relativamente alta de ácido fúlvico e ácidos residuais, é concentrada e neutralizada e é adicionada à fração principal de ácido fúlvico.

[0099] O sólido restante consiste em ácido húmico puro com minerais ligados a partir do tratamento ácido tais como fósforo, enxofre e minerais do material bruto, que não foram convertidos na fração de ácido fúlvico. Pequenas quantidades de nitrogênio também podem ser detectadas como depósitos de NO_2 ou NO_3 . Se é desejada uma fração líquida de ácido húmico, este sólido é posto em ebulição sob refluxo em KOH 1 molar até ele ser completamente dissolvido.

[00100] Tempos de ebulição de 0,2 a 4 horas, preferivelmente 1,5 a 3 horas, especialmente 2 a 2,5 horas em temperaturas entre 120 a 150 graus Celsius, preferivelmente 140 a 150 graus Celsius são usados. Este líquido então também pode ser ajustado para o desejado teor de potássio através de concentração.

[00101] Quando neutralizado com H_2SO_4 ou HNO_3 , sulfato de po-

tássio ou nitrato de potássio pode ser cristalizado, separado por filtração e o material cristalizado pode ser adicionado à fração fertilizante separada na apropriada razão de mistura ou usado como o único fertilizante. O ácido húmico líquido precipita completamente como humato cristalino quando o valor de pH é diminuído para pH 2.

[00102] Usualmente, entretanto, o ácido húmico líquido é diminuído somente para a desejada faixa de pH de 8 a 9, preferivelmente pH 8,5, com a adição de ácidos, preferivelmente um dos principais ácidos, ácido sulfúrico, ácido fosfórico ou ácido nítrico, ainda preferivelmente ácido sulfúrico, com a formação de sulfato de potássio cristalizando. O resultante sulfato de potássio ou nitrato de potássio ou fosfato de potássio é removido por filtração ou centrifugação e suprido para a produção de fertilizante.

[00103] Durante o inteiro processo, nenhum despejo ou águas de processo poluentes são gerados. O CO₂ também produzido durante torrefação é fixado via formação de carbonato como carbonato de cálcio, carbonato de potássio, ou carbonato de magnésio. O material bruto ou fração carbono usado é convertido em substâncias húmicas e fertilizantes até 70% a 100%. Uma composição fabricada – sob medida de substâncias húmicas e fertilizantes é possível em toda variação.

[00104] Os resultantes ácidos húmico e fúlvico são caracterizados por altas capacidades de troca de cátions (KAK), que usualmente estão bem acima de 200 meq/100 g. KAK é um importante parâmetro de fertilidade de solo.

[00105] O controle de processo e os compostos químicos permitem que custos sejam reduzidos por uma ordem de magnitude comparada com substância húmicas de turfa, Leonhardita, lignita ou síntese. Maior parte das biomassas usadas gera uma adicional contribuição para custos na forma de taxas de disposição e assim reduz adicionalmente os custos totais de processo.

[00106] No que se segue, a invenção e o estado da técnica são explicados em mais detalhes nas bases de realizações com referência aos desenhos.

[00107] Fig. 1 uma análise FTIR exemplar usando padrão de ácido húmico - sigma.

[00108] A Figura 1 mostra uma análise FTIR exemplar através de uso de padrão de ácido Húmico Sigma 53680-10g Carga N^o. NrB-CBN1711V; CAS NR1415-93-6 comparado a uma análise FTIR do produto de um processo de acordo com a invenção. As análises FTIR das diferentes amostras de ácido húmico rendem curvas de transmissão quase congruentes em quase todos os comprimentos de onda. Como uma consequência, um processo de acordo com a invenção resulta em valiosas combinações de ácidos húmicos, que correspondem grandemente às combinações de ácidos húmicos a partir do solo.

[00109] Anexo I: tabelas

Tabela 1: propriedades típicas de substâncias húmicas

Propriedades de substâncias húmicas			
Palavra chave	Propriedade		
Peso molecular	Estruturas de alto peso molecular: algumas 100 – várias 100.000 g/mol		
Teores de elementos	Elemento	Valor médio [%]	Flutuação [%]
	C	54	± 10
	O	33	± 8
	H	4.5	± 3
	N	2.7	± 2,6
	S	≤ 2	-
	P	< 1	-
Blocos de construção básicos	Elementos estruturais aromáticos e alifáticos, grupos hidróxi fenólicos e pontes éter		
ácido	Caráter ácido devido a grupos –COOH e fenólicos, habilidade para troca de cátions		
Polieletrólitos	HS são polieletrólitos		
Agentes de complexação	Devido a várias funções doadoras de agente de complexação para íons metálicos, traços de íons de metais ligados reversivelmente ou irreversivelmente sempre estão presentes em HS		
	Poluentes orgânicos são ligados por HS via pontes de hidrogênio ou ligações C-C-		
Aglomerados	Formação de aglomerados reversíveis em solução, dependendo dos fatores no ambiente em equilíbrio dinâmico		
Atividade de superfície	Atividade de superfície por componentes hidrofílicos e hidrofóbicos		
Propriedades espectroscópicas	Propriedades espectroscópicas similares; espectros UV come monotonicamente; espectros IR têm bandas características pequenas, largas; espectros de ¹ H e ¹³ C-RMN têm sinais amplos		

Tabela 2: grupos funcionais de substâncias húmicas: origem e efeito

Grupos funcionais importantes de HS e seus efeitos			
Grupo funcional		Origem principal	Efeito
-OH	Hidroxila (fenol)	Fenóis, lignina	Ácido
-OH	Hidroxila (álcool)	Álcoois, álcool coniferílico (produtos metabólicos)	Formação de complexo, Formação de ponte-H
-COOH	Carboxila	Ácido carboxílico, aminoácidos, (principalmente produtos de oxidação de carboidratos e compostos similares)	ácido
=C=O	Carbonila (quinona)	Oxidação de fenóis	Formação de complexo, Formação de ponte-H
R-O-R	Éter	Carboidratos, ligninas	
-OCH₃	Metoxila	Ligninas	
-NH₂	Amino	Aminoácido, amino açúcar, proteínas	Formação de complexo, base, Formação de ponte-H
N heterocíclico		Heterociclos, melaninas	Formação de complexo, base, Formação de ponte-H

Tabela 3: definições operacionais de frações de substância húmica

Definições operacionais de frações de substância húmica	
Fração	Definição
Ácidos húmicos	Substâncias orgânicas precipitadas a partir de um extrato de substância húmica alcalino em um valor de pH de ≤ 2 através de adição de ácido
Ácidos fúlvicos	Substância orgânica, que não é precipitada a partir de um extrato de substância húmica alcalino em um valor de pH de ≤ 2 após a adição de ácido
Huminas	Parte insolúvel de substâncias húmicas em solução de hidróxido de sódio

Tabela 4: resumo das propriedades genéricas de frações de substância húmica na forma de tendências genéricas

Frações de substância húmica e suas propriedades			
Característica	Fração de substância húmica		
	Ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos	Huminas
Cor	amarelo/amarelo marrom	marrom/marrom profundo	negro
Teor de C [%]	43 -52	50 – 62	> 60
Teor de N [%]	0,5 - 2	3 - 8	diferente
Peso molecular	800 - 9000	Aumentando para 10^5	diferente
Blocos de construção molecular	Mais polissacarídeos	Mais aromáticos	diferente (resíduos de animais e plantas parcialmente pouco decompostos)
Ligação interna	Aumentando a partir de ácidos fúlvicos via ácidos húmicos para huminas		
Solubilidade	Diminuindo a partir de ácidos fúlvicos via ácidos húmicos para huminas		
Grupo funcional	Diminuindo de ácidos fúlvicos via ácidos húmicos para huminas		
Teor de O	Diminuindo de ácidos fúlvicos via ácidos húmicos para huminas		
Acidez	Diminuindo de ácidos fúlvicos via ácidos húmicos para huminas		

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa, em particular a partir de uma primeira biomassa, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas de processo:

a) realizar uma reação Maillard através de aquecimento de primeira biomassa, em particular por 1 a 30 minutos, especialmente por 10 a 15 minutos, e em particular através de aquecimento a 150-250°C, especialmente a 160-220°C, particularmente preferivelmente para 170-190°C

b) impurezas solúveis são extraídas de uma segunda biomassa obtida de etapa a) por meio de água

c) um primeiro sólido restante de etapa b) sofre torrefação sob uma atmosfera protetora de gás, em particular torrefação a 180-300°C, preferivelmente a 190-250°C, em particular torrefação por 0,2 a 4 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas

d) um segundo sólido de torrefação obtido de etapa c) é aquecido com uma solução de um ácido forte inorgânico em excesso, preferivelmente aquecido para 120-180°C, em particular 110-170°C, especialmente a 130-165°C, em particular aquecido por 0,5 hora a 3 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas

e) uma primeira mistura de reação obtida de etapa d) é filtrada e lavada com água.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de

f) um terceiro sólido obtido de e) ser posto em ebulição e dissolvido a 120 a 160°C, em particular a 130-150°C, com uma solução de hidróxido de metal alcalinoterroso

g) uma segunda mistura de reação obtida de etapa f) é neutralizada por meio de ácido sulfúrico e/ou ácido nítrico e sólidos

precipitando são separados, e/ou um ácido húmico é precipitado através de diminuição e ajuste de primeiro licor mãe obtido de etapa g) de pH 0 a pH 2,5, em particular para pH 2.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o sulfato de cálcio e/ou sulfato de magnésio e/ou sulfato de potássio ser precipitado e/ou separado a partir do segundo licor mãe obtida na etapa e) em pH 0 a pH 1, em particular em pH 0 e/ou o segundo licor mãe obtido em etapa e) é concentrado e neutralizado.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de a razão de açúcares para aminoácidos na primeira biomassa estar entre 1:1 a 1:3, e preferivelmente 1:2, de modo que um alto rendimento de carricinhas é obtido como um resultado da reação Maillard.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de a ausência de açúcar ou aminoácidos na primeira biomassa, o teor de açúcar ou aminoácidos é aumentado através de infiltração.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de após a reação Maillard realizada na etapa a), os produtos de reação são extraídos da biomassa com água quente em etapa b) e então espessados.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de a torrefação em etapa c) ser realizada sob um gás protetor inerte tal como dióxido de carbono, argônio, nitrogênio ou outros gases protetores conhecidos.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de a fração sólida de torrefação obtida de etapa c) ser resfriada sob gás inerte e/ou ser suprida para uma ebulição ácida sob refluxo em etapa d), onde a temperatura de ebuli-

ção ácida está entre 110 e 180 graus Celsius, preferivelmente abaixo de 130 a 165 graus Celsius.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de ácidos usados em etapa d) serem um ácido ou uma mistura de vários ácidos, onde preferivelmente um dos ácidos ou uma mistura de um ou mais dos ácidos de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ou ácido acético concentrado ou ácido cítrico é usado.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de ácido húmico obtido em etapa g) ser neutralizado através de ajuste de um valor de pH de 8 a 9, preferivelmente um pH de 8,5, e após concentração, os resultantes sais (sais de potássio) são separados por filtração.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 10, caracterizado pelo fato de ácido húmico obtido em etapa g) ser sucessivamente oxidado a ácido fúlvico através de ajuste de um valor de pH de cerca de 14.

12. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de ácido húmico e ácido fúlvico serem usados enriquecidos com íons minerais ou concentrados após neutralização de modo a serem subsequentemente ainda processados com um secador de espargimento em um concentrado pulverizado.

13. Processo para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa, em particular uma primeira biomassa, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas de processo:

h) realização de uma reação Maillard através de aquecimento de primeira biomassa, em particular por 1 a 30 minutos, especialmente por 10 a 15 minutos, e em particular através de aquecimento a 150-250°C, especialmente a 160-220°C, particularmente preferivelmente a 170-190°C

i) impurezas solúveis são extraídas de uma segunda biomassa obtida de etapa h) por meio de água

j) um primeiro sólido restante de etapa i) sofre torrefação sob uma atmosfera de gás protetor, em particular torrefação a 180-300°C, preferivelmente a 190-250°C, em particular torrefação por 0,2 a 4 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas

k) um segundo sólido de torrefação obtido de etapa j) é oxidado com um agente de oxidação, em particular suspenso com água e oxidado com a adição de oxigênio, especialmente oxidado em um vaso de pressão com a adição de oxigênio, ou oxidado com a adição de um agente oxidante no vaso de pressão

l) uma terceira mistura de reação obtida da etapa k) é filtrada e lavada com água.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de

m) um quarto sólido obtido de l) é posto em ebulição e dissolvido a 120 a 160°C, em particular a 130-150°C, com uma solução de hidróxido alcalinoterroso

n) uma quarta mistura de reação obtida de etapa m) é neutralizada por meio de ácido sulfúrico e/ou ácido nítrico e sólidos precipitados são separados

e/ou um ácido húmico é precipitado através de diminuição e ajuste de terceiro licor mãe obtido de etapa n) a partir de pH 0 para pH 2,5, em particular pH 2.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13 ou 14, caracterizado pelo fato de sulfato de cálcio e/ou sulfato de magnésio e/ou sulfato de potássio ser precipitado e/ou separado do quarto licor mãe obtido em etapa l) em pH 0 a pH 1, em particular em pH 0 e/ou o quarto licor mãe obtido em etapa l) ser concentrado e neutralizado.

16. Processo para a síntese química de quitosano a partir

de biomassa, em particular de uma terceira biomassa, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas de processo:

o) uma reação Maillard é realizada através de aquecimento de terceira biomassa por 1 a 30 minutos, em particular por 10 a 15 minutos e a 150-200°C, em particular a 160-180°C

p) impurezas solúveis são extraídas de uma quarta biomassa obtida de etapa o) por meio de água

q) um quinto sólido obtido de p) é posto em ebulição a 140 a 180°C, em particular a 150-170°C com uma solução de hidróxido de alcalinoterroso.

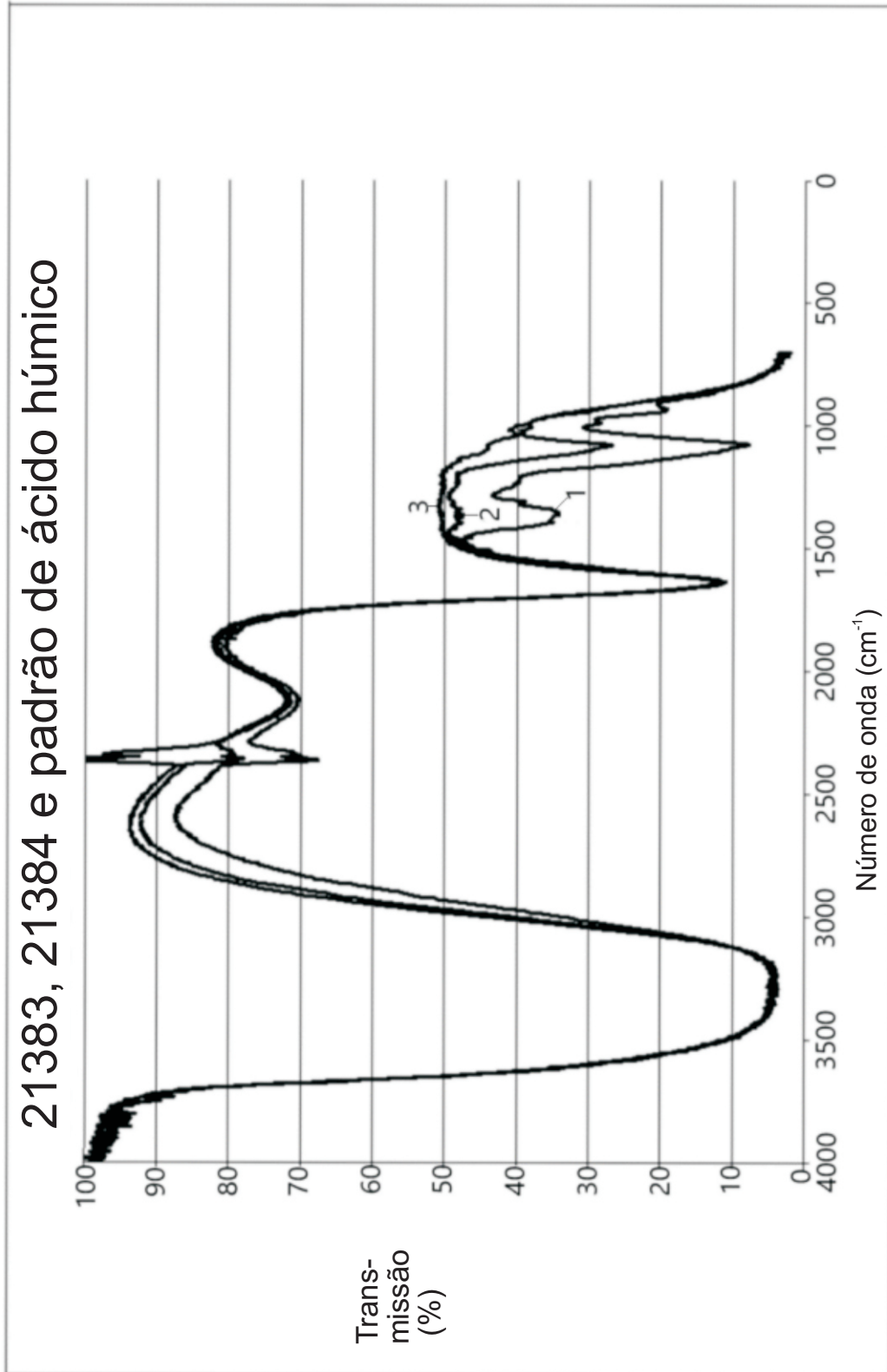


Fig.1

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS A PARTIR DE BIOMASSA TAL COMO MADEIRA, CASCA, PALHA DE CEREAL, FOLHAS, PLANTAS HERBÁCEAS ASSIM COMO FUNGOS DE ÁRVORES, LAMA DE ESGOTO E OUTROS DESPEJOS ORGÂNICOS"**.

A presente invenção refere-se a um processo para a síntese química de substâncias húmicas a partir de biomassa, onde o processo compreende as seguintes etapas de processo. Primeiro, uma reação Maillard é realizada através de aquecimento de primeira biomassa, em particular por 1 a 30 minutos, especialmente por 10 a 15 minutos e em particular através de aquecimento a 150-250°C, especialmente a 160-220°C, particularmente preferivelmente a 170-190°C. As impurezas solúveis obtidas são extraídas da segunda biomassa obtida por meio de água. O primeiro sólido restante sofre torrefação sob uma atmosfera de gás protetor a 180-300°C, em particular a 190-250°C, em particular torrefação por 0,2 a 4 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas. Um segundo sólido de torrefação obtido é aquecido com uma solução de um ácido inorgânico forte em excesso para 120-180°C, em particular 110-170°C, especialmente para 130-165°C, em particular aquecida por 0,5 a 3 horas, especialmente por 1,5 a 2,5 horas. A primeira mistura de reação obtida é filtrada e lavada com água.