



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologias e Ciências

Faculdade de Engenharia

Renato Rocha Batista

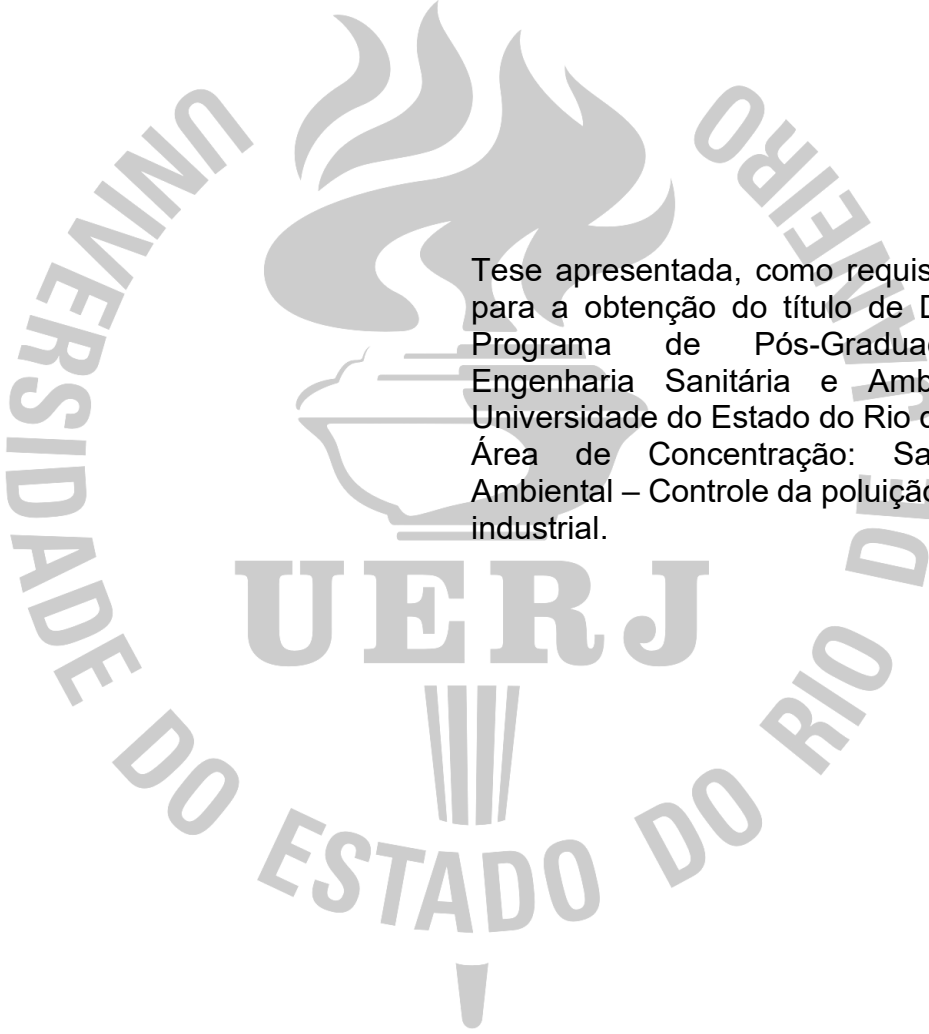
**Influência de variáveis físico-químicas de biomassas
lignocelulósicas e de processo pirolítico no rendimento de
biocarvão e potencial de aplicação no sequestro de carbono**

Rio de Janeiro

2021

Renato Rocha Batista

Influência de variáveis físico-químicas de biomassas lignocelulósicas e de processo pirolítico no rendimento de biocarvão e potencial de aplicação no sequestro de carbono



Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Saneamento Ambiental – Controle da poluição urbana e industrial.

Orientadora: Dra. Marcia Marques Gomes
Coorientador: Dr. Marco Tadeu Gomes Vianna

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

B333 Batista, Renato Rocha.
Influência de variáveis físico-químicas de biomassas
lignocelulósicas e de processo pirolítico no rendimento de
biocarvão e potencial de aplicação no sequestro de carbono /
Renato Rocha Batista. – 2021.
323f.

Orientadora: Marcia Marques Gomes.
Coorientador: Marco Tadeu Gomes Vianna.
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Biomassa - Teses. 3.
Sequestro de carbono - Teses. 4. Físico-química orgânica -
Teses. 5. Carbonização - Teses. I. Gomes, Marcia Marques. II.
Vianna, Marco Tadeu Gomes. III. Universidade do Estado do Rio
de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 631.41

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Renato Rocha Batista

Influência de variáveis físico-químicas de biomassas lignocelulósicas e de processo pirolítico no rendimento de biocarvão e potencial de aplicação no sequestro de carbono

Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Saneamento ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovado em 28 de outubro de 2021.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Marcia Marques Gomes (Orientadora)
Faculdade de Engenharia – UERJ

Dr. Marco Tadeu Gomes Vianna (Coorientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dra. Nathalia Salles Vernin Barbosa
Faculdade de Engenharia – UERJ

Profa. Dra. Alena Torres Netto
Faculdade de Engenharia – UERJ

Dra. Fabiana Abreu de Rezende
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Profa. Dra. Jacyra Guimarães Faillace
Inst. Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do RJ

Prof. Dr. Leonardo da Silva Arrieche
Universidade Federal da Integração Latino-Americana
Rio de Janeiro

DEDICATÓRIA

À minha família, à orientadora Profa. Marcia Marques, ao DEAMB, à UERJ, à FAPERJ, aos colegas do grupo de pesquisa BioProcess, aos amigos pesquisadores, professores, amigos de infância, ex-colegas e amigos de graduação... um futuro próspero a todos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente às Energias Positivas do Universo (Deus) que justifica a nossa existência e que me concedeu o privilégio de chegar até aqui.

À minha orientadora Profa. Marcia Marques Gomes, agradeço pela paciência ao longo de todo esse período de dedicação acadêmica “não-linear” de quase 5,5 anos. Responsável por um grupo de pesquisa, por um laboratório (LABIFI) e pela coordenação do Curso de Doutorado-DEAMB da UERJ, entre inúmeras atribuições acadêmicas, ainda assim conseguimos juntos chegar na reta final do doutoramento.

Obrigado por me escutar, durante inúmeras reuniões sobre as complexidades inerentes ao tema, por ajudar a “alinhar os trilhos” do conhecimento advindo da leitura de inúmeros artigos científicos, sobretudo por ter aceitado me orientar em tema distinto do seu tema central de pesquisa experimental com o qual está envolvida há mais de dez anos. Obrigado por ler e criticar de forma construtiva meus textos com dedicação e afinho de quem quer sempre o melhor. Obrigado por me apoiar em momentos de imersão, quando ao final de 2019 perdi o equilíbrio na gestão das atividades que devem caminhar em paralelo: aprimoramento do conhecimento em estatística, do idioma inglês, elaboração de manuscritos, etc. Aprendi nesse período que resiliência e organização são indispensáveis e continuarão sendo metas de vida. Após o término das disciplinas obrigatórias, ainda que em muitos momentos a sensação de despreparo voltasse, a resiliência e o apoio da orientadora foram cruciais. Como ela sempre disse: “A tese pertence ao aluno, as direções e os resultados dependem dele”.

Foram muitos devaneios de minha parte e “labirintos” percorridos, na tentativa de propor algo que conferisse originalidade ao trabalho. O primeiro manuscrito (Paper III) demandou muito retrabalho e levou muito mais tempo para ser publicado do que imaginávamos. Curiosamente, a partir deste marco, o desenvolvimento da tese acelerou-se e convergiu para o que temos hoje: um paper publicado (Paper III), um aceite (Paper I) em vias de publicação e três a serem submetidos (Papers II, IV, V).

Abro espaço aqui para relembrar frase que ao meu ver representa a situação de doutorando em finalização: “Tese a gente não termina, tese a gente defende” (Profa. Lia Teixeira-LABIFI).

Agradeço ao Dr Marco Tadeu Vianna, que aceitou o desafio de se tornar co-

orientador com o “carro em movimento”. Em 2016, conversávamos sobre nossos temas de pesquisa em busca de uma possível colaboração, mas a parceria só se consolidou mais tarde. Obrigado pelas contribuições na revisão da tese.

Agradeço enormemente a importante parceria iniciada em 2019 e o apoio do Prof. Gartzzen Lopez do Departamento de Engenharia Química da Universidade do País Basco em Bilbao/Espanha, que desde 2019 vem compartilhando dados experimentais e discussões, que permitiram a elaboração de dois manuscritos (Papers IV e V) a serem submetidos após defesa, além do nosso primeiro trabalho em co-autoria com a Profa. Marcia, apresentado por mim durante a *Internacional Conference Linnaeus Eco-Tech 2020* (Suécia). À equipe internacional organizadora da EcoTech 2020, muito obrigado!

Aos colegas de trabalho da equipe do Grupo BioProcess e laboratório LABIFI agradeço por me apoiarem em diversos momentos, principalmente no primeiro semestre de 2017, momento em que o Estado do Rio de Janeiro e com ele, a agência de fomento FAPERJ atravessaram em uma das piores crises financeiras de suas existências, comprometendo a manutenção dos salários de servidores e bolsas de pesquisa de alunos. Nesse período tão conturbado, lembro-me de um final de tarde, quando descendo as rampas do prédio principal UERJ e conversando com a Profa. Marcia, decidimos redirecionar a tese (originalmente com abordagem experimental), para modelagem de dados secundários de processo pirolítico, com ênfase na produção de biocarvão. Tal decisão mostrou-se particularmente sábia, com o posterior fechamento dos laboratórios por conta da Covid-19.

Também agradeço a Profa. Marcia Marques, por me proporcionar juntamente com os colegas do grupo de pesquisa, tantos momentos de descontração na nossa sala 5024-E da UERJ, e na sua residência - antes da Covid-19 - em comemorações de aniversários, Natal, fim de ano, etc, quando brincadeiras e conversas também contribuíram para o doutoramento. Obrigado!

À Eng. Vanda Azevedo da equipe de pesquisa da Profa. Marcia, que sempre teve palavras de apoio nos momentos de maior dificuldade, mesmo sem conhecer os detalhes e sempre alertou quanto aos prazos de entrega de relatório à FAPERJ, etc. Muito obrigado Vandinha.....

Aos professores Andre Salomão, Alfredo Akira, Lia Teixeira, Sergio Machado, e demais professores, por participarem das bancas de avaliação dos 4 seminários de acompanhamento da tese e da qualificação.

Alexandre, Deivisson, Vanda, Rodrigo, Marina, Priscila, Janaína, Maíra, Tadeu,

André, Lia, Renata, Élide, Heleno, Jesus, alunos de IC do grupo pesquisa Faiga, Éric, Vitor e tantos outros alunos que ao longo dos anos passaram pelo LABIFI.... Aos colegas que atualmente exercem pesquisas diretamente no LABIFI-UERJ, desejo sucesso no andamento das atividades e que novas publicações se façam presentes.

Agradeço aos meus colegas da turma Deamb/2016: David Barreto, Fabricio Viana, Rodrigo Araújo, colegas em disciplinas, bem como em atividades de docência nos dois primeiros anos do curso. Obrigado pela força e companheirismo em momentos críticos. Ao colega da turma DEAMB/2015 Mauro Prioste e demais colegas participantes das últimas duas reuniões promovidas pela coordenação Deamb, muito obrigado pelas palavras de apoio e compartilhamento informações de cunho institucional.

Agradeço oportunidade de ter cursado disciplinas “extras”, além das obrigatórias do DEAMB. Agradeço aos Prof. José Francisco Moreira Pessanha (Depto. IME-UERJ), Prof. Marcelo Rubens (IME-UERJ), Prof. Alfredo Victor Belido Bernedo (Depto. Geoquímica – UFF). Ao prof Sergio Machado (FAT-UERJ, Rezende) pela disciplina sobre o R e ao prof. Dr. Wenceslau Geraldes Teixeira (Embrapa-Solos), por ter me aceito no minicurso de estatística experimental no laboratório da Embrapa-Solos.

Não poderia deixar de mencionar as trocas de informações importantes com palestrantes em eventos e amigos que fiz em outras instituições UFRRJ, UFF, PUC, UFES, UFSCAR. Obrigado!

Agradeço ao apoio da Profa. Marcia, no momento de indecisão para atuar temporariamente como professor substituto no Departamento de Tecnologia em Processos Químicos (IF-Maracanã), simultaneamente ao desenvolvimento do doutorado. Confiei na opinião da orientadora de que a experiência seria boa para mim e segui. Além de excelente oportunidade de agregar experiência profissional. Agradeço aos colegas do Instituto Federal do Rio de Janeiro, que me acolheram no Curso de Tecnólogo em Processos Químicos, Muito obrigado! Com o início da pandemia, imediatamente após término de vínculo de bolsista FAPERJ em fev/2020, os vencimentos como substituto me ajudaram muito até esta reta final.

Agradeço ao ex-orientador de mestrado, Prof. Leonardo Arrieche, que desde 2015 quando eu era prof. substituto na UFES, me motivou a ingressar no Doutorado, mesmo ciente de minhas dificuldades durante caminhada acadêmica do mestrado. Hoje, vejo o quanto foram importantes as nossas conversas de 5 anos atrás.

Agradeço à Associação Brasileira de Recuperação Energética (ABREN), da

qual fui convidado a participar pelo atual presidente MSc. Yuri Schmitke no início de 2019, mediante apoio do Msc. Luiz Assumpção. É uma honra fazer parte do grupo e ter tido contato com webinars de inúmeros palestrantes ilustres não só do Brasil, mas mundo afora.

Agradeço aos autores que se tornaram referências nos manuscritos e na tese: Ayhan Demirbas, Bruno Glaser, Deepshikha Pandey, Gartzzen Lopez (e seu grupo de pesquisa, Mohammad Boshir Ahmed, Manoj Tripathi, Michael Jerry Antal, Robert H. Perry, Thomas Klasson, Van Krevelen, Xin Xiao, Baoliang Chen entre outros, que são fonte de inspiração nessa carreira fabulosa e sem fronteiras...Que a Ciência prevaleça sobre as forças contrárias da sociedade que a nega.

Agradeço aos meus pais - Izabel Cristina Cavalcanti Rocha Batista & Emir Rodrigues Batista - por acreditarem em mim como profissional. Obrigado! Aos tios Carlinhos e Cláudia, meus padrinhos, que além das palavras de apoio, me ajudaram com apoio financeiro até o início do recebimento da bolsa FAPERJ. Agradeço aos meus irmãos, tios, primos e demais familiares e amigos.

Finalmente, um agradecimento especial ao amigo e ex-vizinho de moradia estudantil na época de graduação (UFRRJ), Paulo Sergio Nobre Matos (hoje professor de Física), que me apoiou e sempre tentou ajudar. Vizinho do alojamento interno do campus Seropédica, Marcelo (mestre em Engenharia Elétrica UERJ), Luiz Assumpção (Eng. Químico – empresa de SP), Marcio Martino Salem, Neila Carla de Souza (amiga da área da Saúde), Vivian Reis, Marcelo Luiz de Carvalho, Bruno Rocha, Felipe Rabelo, Estevão Santana Ramos, Patrick Araújo de Jesus, Rodrigo Mazollini Imberti, Claudia Conceição, Jorge Chastinete, Marcus Vinicius Standford, Guilherme Santos, Letícia Primón, Arseni Zubkovski, Faranak Vejdani além de inúmeros outros colegas pelas palavras de apoio, principalmente em momentos de bastante dificuldades no andamento das pesquisas.

Agradeço ao membros da banca examinadora desta tese. Muito obrigado por terem aceito o convite e por dedicarem tempo na leitura e avaliação do documento.

O desenvolvimento desta tese ao longo de 5,5 anos, coincidiu com eventos dramáticos da história recente do país e do Estado do RJ, incluindo a crise financeira histórica no Estado do Rio de Janeiro (2017-2018), três presidentes da República e o advento da pandemia do século Covid-19 (2020-atual), que nos afastou fisicamente das instalações da UERJ, mas não nos afastou dos ideais elevados daquela casa.

Finalmente, um lembrete para sonharmos, mas sempre mantendo os pés no

chão: “Em teoria, tudo é possível, até o momento em que se coloca a *mão na massa*”.

Você nunca sabe que resultados virão da sua ação.
Mas se você não fizer nada, não existirão resultados.

Mahatma Gandhi

RESUMO

BATISTA, R. R. Influência de variáveis físico-químicas de biomassas lignocelulósicas e de processo pirolítico no rendimento de biocarvão e potencial de aplicação no sequestro de carbono. 2021. 323f. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

Material carbonáceo pirogênico (PCM) é uma estrutura carbonácea aromática, amorfa e porosa com elevados teores de carbono total e de carbono fixo em base mássica, e baixas razões atômicas H/C e O/C. No caso das razões H/C e O/C atenderem aos limites impostos por organismos internacionais certificadores “*International Biochar Initiative-IBI*” e “*European Biochar Certificate-EBC*” ($H/C \leq 0.7$ e $O/C \leq 0.4$) os PCM serão classificados como “*biochar*”, que é um biocarvão com grau de aromaticidade e teor de carbono que conferem estabilidade suficiente para aplicação em solo, com similaridades às porções de solo escuro da Amazônia, conhecidas por “Terras Pretas de Índio” (TPI). A pirólise rápida tem geralmente por objetivo, a produção de bioóleo, enquanto o resíduo sólido PCM é tradicionalmente destinado à queima por combustão direta para produção de calor e geralmente utilizado pelo reator no início da planta. Atualmente, o “*biochar*” tem sido utilizado para sequestro de carbono em solo, como estratégia de mitigação de mudanças climáticas, além de outras aplicações ambientais. Verifica-se um interesse crescente pelos PCM para aplicações em solos ácidos. O objetivo da presente tese foi traçar um panorama da produção de biocarvão por meio de pirólise no Brasil e no mundo (*Papers I e II*) e, com base em dados de 23 experimentos em reatores de pirólise principalmente lenta obtidos da literatura (*Paper III*), e 40 experimentos em reatores de pirólise rápida (leito fluidizado circulante) produzidos na Universidade do País Basco, Bilbao/ Espanha (*Paper IV*), investigar interações entre variáveis de composição química de biomassas utilizadas com matéria-prima, variáveis de processo pirolítico e o rendimento do biocarvão (*Paper III*), e de biocarvão, bio-óleo e bio-syngas (*Paper IV*). O estudo também avaliou características de biocarvões provenientes de diferentes biomassas e condições operacionais, quanto às características que conferem estabilidade ao material (resistência à degradação microbiológica/intemperismo por ≥ 100 anos), utilizando para tanto, critérios estabelecidos pelo IBI e pelo EBC. Uma árvore de decisão é proposta (*Paper V*) para aplicação a qualquer grupo de biocarvões e avaliação do potencial de aplicação dos mesmos em solo, com base na estabilidade química. A abordagem estatística multivariada (exploratória) mostrou-se útil na redução da dimensionalidade do conjunto de variáveis originais a no máximo 2 ou 3 variáveis latentes independentes entre si (Componentes Principais 1, 2 e 3). Estas, foram suficientes para capturar o máximo de informação retida pelo conjunto de dados originais, bem como revelar interações e influências relativas em relação às variáveis dependentes (rendimentos de biocarvão, bioóleo e syngás). Foi ainda analisado o conjunto de 40 PCMs descritos no *Paper IV*, quanto aos principais parâmetros de certificação de organismos internacionais IBI e EBC, utilizando-se para tanto, uma árvore de decisão desenvolvida. Tal procedimento permitiu pré-selecionar biocarvões com características físico-químicas que indicam estabilidade, justificando assim,

investimento adicional em análises químicas para determinação de teores de contaminantes. Com base nos resultados conclui-se que a pirólise rápida, tanto quanto a pirólise lenta/carbonização, viabiliza a produção de biocarvões (ainda que com rendimento inferior), que podem ser utilizados em aplicações ambientais, desde que atendam requisitos de certificação.

Palavras-chave: Biomassa Lignocelulósica. Pirólise. Carbonização. Biochar. Biocarvão. Análise multivariada. Diagrama Van Krevelen. Árvore de Decisão.

ABSTRACT

BATISTA, R. R. Influence of physicochemical variables of lignocellulosic biomass and pyrolytic process on biochar yield and potential application in carbon sequestration. 2021. 323f. Thesis (PhD in Environmental Engineering) – Faculty of Engineering, Rio de Janeiro State University, 2021.

Pyrogenic carbonaceous material (PCM) is an aromatic, amorphous, porous carbonaceous structure with high total carbon and fixed carbon on a mass basis, and low H/C and O/C atomic ratios. In case the H/C and O/C ratios meet the limits imposed by the international certification bodies “International Biochar Initiative-IBI” and “European Biochar Certificate-EBC” ($H/C \leq 0.7$ and $O/C \leq 0.4$) the PCM will be classified as “biochar”, which is a PCM with a degree of aromaticity and carbon content that has sufficient stability for soil application, with similarities to the dark soil portions of the Amazon, known as “*Terras Pretas de Índio*” (TPI). Fast pyrolysis is generally aimed at producing bio-oil, while PCM solid waste is traditionally intended for burning by direct combustion to produce heat and is generally used by the reactor at the beginning of the plant. Currently, “biochar” has been used for carbon sequestration in soil, as a climate change mitigation strategy, in addition to other environmental applications. There is a growing interest in PCM for applications in acidic soils. The objective of this thesis was, through a literature review on the subject, to outline an overview of the production of biochar by means of pyrolysis in Brazil and in the world (Papers I and II) and, based on data from 23 experiments in mainly slow pyrolysis reactors obtained from the literature (Paper III), and 40 experiments in fast pyrolysis reactors (circulating fluidized bed) produced at the University of the Basque Country, Bilbao/ Spain (Paper IV), to investigate interactions between chemical composition variables of biomass used with raw material, pyrolytic process variables and the yield of biochar (Paper III), and biochar, bio-oil and bio-syngas (Paper IV). The study also evaluated characteristics of biochars from different biomasses and operational conditions, as to the characteristics that confer stability to the material (resistance to microbiological degradation and weathering for ≥ 100 years), using criteria established by the IBI and the EBC. A decision tree is proposed (Paper V) for application to any group of biochars and to assess their potential for application in soil, based on chemical stability. The multivariate (exploratory) statistical approach proved to be useful in reducing the dimensionality of the set of original variables to a maximum of 2 or 3 independent latent variables (Principal Components 1, 2 and 3). These were sufficient to capture the maximum amount of information retained by the original dataset, as well as reveal interactions and relative influences in relation to the dependent variables (biochar, bio-oil and syngas yields). A set of 40 PCMs described in Paper IV was also analyzed, regarding the main certification parameters of international organizations IBI and EBC, using a developed decision tree. This procedure allowed the pre-selection of biochars with physicochemical characteristics indicating stability, thus justifying additional investment in chemical analyzes to determine their levels of contaminants. Based on the results, it is concluded that fast pyrolysis, as well as slow pyrolysis/carbonization, enables the production of biochars (albeit with a lower yield), which can be used in environmental applications, as long as they meet the requirements of the certifying agencies.

Keywords: Lignocellulosic Biomass. Pyrolysis. Carbonization. Biochar. Char.
Multivariate Analysis. Van Krevelen Diagram. Decision Tree.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação dos principais constituintes estruturais de biomassa lígnocelulósica.....	41
Figura 2 - Tipos de caracterização de biomassa lígnocelulósica: Análise estrutural, proximada e elementar e respectivos parâmetros mais relevantes.....	46
Figura 3 - Influência dos principais constituintes de biomassa lignocelulósica em relação à degradação térmica de biomassa lígnocelulósica.	53
Figura 4 - Principais etapas do mecanismo de pirólise a partir de feedstock do tipo biomassa: pirólise primária e pirólise secundária.	55
Figura 5 - Principais constituintes de cada fração da distribuição dos produtos da pirólise.	59
Figura 6 - Ilustração das principais diferenças em diagrama de blocos entre os tipos de pirólise lenta e rápida.....	66
Figura 7 - Ilustração dos principais dispositivos associados ao reator de bancada. .	72
Figura 8 - Ilustração simplificada de Fluxograma do processo de pirólise em larga escala	73
Figura 9 - Influência combinada de parâmetros de composição e parâmetros de processo pirolítico para formação do biochar e co-produtos (bio-óleo e syngás) e respectivas propriedades de interesse.....	88
Figura 10 - Ilustração da influência dos parâmetros de análise proximada na formação do biochar e respectivas propriedades físico-químicas mais relevantes (FC: carbono fixo, VM: material volátil).....	92
Figura 11 - Diagrama de Van Krevelen para avaliar decréscimo dos valores das razões O/C e H/C durante carbonização.....	99
Figura 12 - Diagrama dos reatores pirolíticos utilizados na produção de biochars (Papers IV e V): escala de bancada e piloto.....	127
Figura 13 - Processo de compilação/síntese de dados da Tabela 3: Dados quantitativos e qualitativos relacionados a partir do conjunto dados original compartilhado, excluindo-se colunas de dados faltantes (Tabela 3: 40 linhas vs 24 colunas)**	128
Figura 14 - Ilustração da pirólise como estratégia alternativa de gestão de resíduos: produção de biochar, bio-óleo e gás pirolítico e inclusão desses produtos no	

ciclo.	137
Figura 15 - Produção de biocarvão por pirólise como parte do ciclo do carbono, tendo biomassa lignocelulósica e fração orgânica de resíduos sólidos urbanos como principais fontes de matéria-prima.	156
Figura 16 - Matriz de correlação de Pearson com 11 variáveis selecionadas.	181
Figura 17 - Variância cumulativa e Variância (em %) explicada para cada um dos componentes.	184
Figura 18 - Contribuição das 11 variáveis para o primeiro componente principal (PC1: Dim-1).	185
Figura 19 - Contribuição das 11 variáveis para o segundo componente principal (PC2: Dim-2).	185
Figura 20 - Gráfico da projeção das 11 variáveis e dos 19 estudos de casos (biplot): pontuação e cargas das variáveis combinadas linearmente para os dois primeiros componentes principais projetados bidimensionalmente (CP1 x CP2).	186
Figura 21 - Esquema de reator cônico de leito fluidizado (CSBR) e fluxos de fases dentro do reator.	198
Figura 22 - Variância individual de cada PC (barras) e variância cumulativa em % explicada pelos componentes principais	206
Figura 23 - Contribuição das 12 variáveis para o primeiro componente principal-PC1 (Dim-1).	207
Figura 24 - Contribuição das 12 variáveis para o segundo componente principal-PC2 (Dim-2).	207
Figura 25 - Contribuição das 12 variáveis para o terceiro componente principal-PC3 (Dim-3).	208
Figura 26 - Gráfico biplot dos estudos de casos agrupados em 5 clusters (G1-G5) e as 12 variáveis na projeção dos componentes principais 1 vs 2 (Dim1 vs Dim2).	208
Figura 27 - Gráfico biplot dos estudos de casos agrupados em 5 clusters (G1-G5, Figura 3.4.6) e as 12 variáveis na projeção dos componentes principais 2 vs 3 (Dim2 vs Dim3), com ênfase no efeito de temperatura em relação ao componente principal 3 (PC3).	209
Figura 28 - Boxplot com 40 estudos de casos experimentais agrupados em 5 clusters (G1-G5), de acordo com os respectivos valores de rendimento de bio-óleo	

(OY, % m/m).....	209
Figura 29 - Boxplot com 40 estudos de casos experimentais agrupados em 5 clusters (G1-G5), de acordo com os respectivos valores de rendimentos de biocarvão (CY, % m/m).....	210
Figura 30 - Boxplot com 40 estudos de casos experimentais agrupados em 5 clusters (G1-G5), com os respectivos valores de rendimentos de gás (SY, % m/m).	211
Figura 31 - Esquema do reator cônico de leito fluidizado usado para pirólise rápida.	226
Figura 32 - Fluxograma hierárquico generalizado para (1) classificar biocarvões como biochars de acordo com requisitos do EBC e (2) Conjunto de critérios para selecionar os biochars com maior potencial de ter estabilidade para compor um ranking em ordem decrescente de potencial (HFT: maior valor de temperatura final de processo)	233
Figura 33 - Diagrama de Van Krevelen.	234
Figura 34 - Fluxograma hierárquico aplicado para 23 amostras iniciais de biocarvões (PCMs) para: (1) classificar os PCMs sob termo biochar de acordo com requisitos do EBC (2) selecionar os biochars mais promissores em respeito a maior estabilidade para aplicação sequestro de carbono em solo.	237

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais constituintes da biomassa lignocelulósica e características relacionadas.	47
Tabela 2 - Conjunto de dados provenientes da revisão sistemática com biomassas pré-selecionadas (Paper III): Variáveis de composição química, condições de processo de pirólise e rendimento de biocarvão para 19 casos de estudos.	126
Tabela 3 - Dados de Pirólise rápida provenientes de 8 biomassas Lignocelulósicas (total de 40 corridas experimentais e 23 variáveis) (Paper IV). Experimentos conduzidos nos laboratórios da Universidade do País Basco UPV/EHU, (Bilbao, Espanha).	129
Tabela 4 - Dados de caracterização de chars provenientes de 8 biomassas Lignocelulósicas (23 corridas experimentais) para construção do Diagrama Van Krevelen (Paper V).	131
Tabela 5 - Variáveis de composição química, de proceso pirolítico e rendimento de biocarvão - 19 estudos de casos.	179
Tabela 6 - Estatísticas descritivas para os dados compilados na Tabela 5.	180
Tabela 7 - Dados padronizados a partir do conjunto de dados da Tabela 5.	182
Tabela 8 - Valores de significancia (p-valor) dos coeficientes de correlação de Pearson (Figura 16).	183
Tabela 9 - Cargas dos autovetores, coeficientes de correlação, e contribuições (em %) de cada variável original para os dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2).	184
Tabela 10 - Composição química da biomassa, processo pirolítico e rendimento dos produtos: 40 experimentos.	202
Tabela 11 - Conjunto de dados da Tabela 10 normalizados.	203
Tabela 12 - Estatística descritiva a partir dos dados compilados na Tabela 10.	204
Tabela 13 - Coeficientes de correlação Pearson (13a) e p-valor (13b) para coeficientes de correlação estimados.	204
Tabela 14 - Cargas dos autovetores, coeficientes de correlação e contribuição em % de cada variável original para os primeiros PC's (PC1, PC2 e PC3).	205
Tabela 15 - Características físico-químicas de biomassas, variáveis de processo	

pirolítico e características físico-químicas de PCMs.....	231
---	-----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais setores-fonte de biomassa/resíduo orgânico (lignocelulósicos e não-lignocelulósicos), classificações e exemplos de aplicação.	36
Quadro 2 - Principais parâmetros dos tipos de pirólise e respectivos valores/informações mais representativos	64
Quadro 3 - Vantagens e Desvantagens das categorias de pirólise: Lenta, Rápida e “Flash”	65
Quadro 4 - Principais configurações de reatores aplicados à pirólise (Biocarvão: produto alvo ou co-produto).	71
Quadro 5 - Propostas de abordagem da literatura para mensuração/predição de rendimento de biocarvão (Biochar) em base mássica (CY % m/m)	80
Quadro 6 - Parâmetros mais relevantes (valores/faixas de valores) dos tipos de pirólise lenta, rápida e flash e respectivos rendimentos dos produtos.....	83
Quadro 7 - Levantamento bibliográfico da avaliação da influência individual de Parâmetros de processo e de composição da biomassa na caracterização de biocarvões	89
Quadro 8 - Levantamento bibliográfico da avaliação da influência combinada de Parâmetros de processo e de composição da biomassa na caracterização de biocarvões	90
Quadro 9 - Síntese de resultados publicados da influência da temperatura (T) na caracterização de biocarvão para dado tipo de pirólise (Pyr).....	93
Quadro 10 - Condições da produção de biochar (BC) com elevado potencial para sequestro de carbono.....	104
Quadro 11 - Lacunas científicas relativas à produção/caracterização de Biochars.	106
Quadro 12 - Grupos de parâmetros (variáveis) de interesse	112
Quadro 13 - Nomes científicos e populares das 5 biomassas lignocelulósicas (Paper III).	115
Quadro 14 - Nomes científicos e populares das 8 biomassas lignocelulósicas (Paper IV, V)	117
Quadro 15 - Etapas simplificadas de transformação da biomassa durante processo pirolítico.	140
Quadro 16 - Vantagens e Desvantagens das categorias de pirólise lenta e rápida na	

produção de biochar.....	144
Quadro 17 - Configurações de reatores pirolíticos para produzir biocarvão (produto alvo ou coproduto).....	145
Quadro 18 - Estudos por grupos brasileiros sobre a produção e caracterização de biocarvões e usos em potencial.	147
Quadro 19 - Parâmetros e níveis que caracterizam cada tipo de pirólise (lenta e rápida) e os respectivos rendimentos do produto: CY (% m/m), OY (% m/m) e SY (% m/m).....	161
Quadro 20 - Algumas publicações baseadas em dados experimentais ou revisões sistemáticas seguidas de metanálise com foco nas variáveis associadas ao rendimento na produção de biocarvão (CY% m/m).....	162
Quadro 21 - Prospecção de oportunidades presentes e futuras com o propósito de desenvolvimento de mercado para o biochar.....	166
Quadro 22 - Nomes científicos, partes anatômicas usadas e respectiva publicação.	197
Quadro 23 - Correlação de Pearson entre variáveis independentes e dependentes com intensidades ≥ 0.40 (correlações moderadas, fortes ou muito fortes).	213
Quadro 24 - Tipos de biomassas e respectivas partes anatômicas usadas.....	228

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABREVIATURAS

Oh	<i>“Olive husk”</i>
Bw	<i>“Beech wood”</i>
Corn	<i>“Corncob”</i>
Sw	<i>“Spruce Wood”</i>
Hs	<i>“Hazel Nut shell”</i>
Pin	<i>“Pine wood”</i>
Mix	<i>“Broom species mixture”</i>
Ac	<i>“Acacia”</i>
Car	<i>“Carqueja”</i>
Rh	<i>“Rice husk”</i>
Eu	<i>“Eucalyptus”</i>
Ow	<i>“Orange waste”</i>
Po	<i>“Poplar”</i>
H₂Ov	Vapor de água
EBC	“European Biochar Certificate”
IBI	“Initiative Biochar Certificate”
PAHs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PCBs	Bifenilas policloradas
wt% (%m/m)	Porcentagem mássica

SIGLAS

Variáveis	Unidade de medida	Descrição de Variável
Mm	%m/m	Conteúdo de umidade
HC	%m/m	Conteúdo de holocelulose
LG	%m/m	Conteúdo de lignina
C	%m/m	Conteúdo de carbono
H	%m/m	Conteúdo de hidrogênio
N	%m/m	Conteúdo de nitrogênio
O	%m/m	Conteúdo de oxigênio
O/C	----	Razão atômica molar entre número de mols de oxigênio e de carbono
H/C	----	Razão atômica molar entre número de mols de hidrogênio e de carbono
FC	%m/m	Conteúdo de carbono fixo
VM	%m/m	Conteúdo de material volátil
CZ (=ASH)	%m/m	Conteúdo de cinzas
D	mm	Diâmetro de partícula
Pyr	----	Tipo de pirólise
Op	----	Modo de operação de pirólise
R	----	Tipo de Reator
S	----	Escala de operação
MFR	g/min	Taxa mássica de biomassa na entrada do reator
N2fr	NL/min	Taxa volumétrica de gás N _{2(g)} fluidizante
T	°C, K	Temperatura
HFT	°C, K	Maior valor de temperatura final de processo pirolítico no ambiente reacional dentro reator
Tresf.	°C, K	Temperatura de resfriamento
HR - TC	°C/s, K/s	Taxa de aquecimento dentro do volume de controle do reator

VRT (=SRT= TRV)	s	Tempo de residência da fase vapor
P	Atm, MPa	Pressão
CY	%m/m	Rendimento de biocarvão: massa de biochar produzida dividida pela massa inicial de biomassa
OY	%m/m	Rendimento de bio-óleo: massa de bio-óleo produzida dividida pela massa inicial de biomassa
SY	%m/m	Rendimento de bio-syngas, massa de bio-syngás produzida dividida pela massa inicial de biomassa
CP1	%	Componente principal 1 (variável latente que retem maior parte da variância explicada)
CP2	%	Componente principal 2 (variável latente que retem a segunda maior parte da variância explicada)
CP3	%	Componente principal 3 (variável latente que retem a terceira maior parte da variância explicada)
êi	----	Coefficiente de carga da variável combinada linearmente
 r 	----	Coefficiente de correlação linear de Pearson
p-value	----	Valor de probabilidade (significância da correlação)
% Cont.	%	% Contribuição de cada variável para cada CP.
CBSSB (=CSBR)	----	“Conventional bench scale spouted bed”
DTBSSB	----	“Draft tube bench scale spouted bed”
DTSBPP	----	“Draft tube spouted bed pilot plant”

HHV	MJ/Kg	Valor calorífico superior
LHV	MJ/Kg	Valor calorífico inferior
S_{BET}	m ² /g	Área superficial específica

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	29
Objetivo Geral	32
Objetivos Específicos	32
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	35
1.1. Principais tipos de biomassas e aplicações	35
1.1.1. Resíduos de biomassa lignocelulósicas: Origem e status da aplicabilidade no Brasil e no mundo	37
1.1.2. Caracterização de biomassa lignocelulósica (variáveis físico-químicas)	38
1.1.3. Parâmetros de análise estrutural (Celulose, Hemicelulose e Lignina)	39
1.1.4. Parâmetros de análise proximada: Umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo	42
1.1.5. Parâmetros de análise elementar (Teores de Carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio)	44
1.1.6. Relações entre 3 principais tipos de caracterizações: estrutural, proximada e elementar	45
1.1.7. Caracterização por análise térmica	46
1.2. Principais limitações inerentes à biomassa lignocelulósica	48
1.3. Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica	50
1.3.1. Secagem	50
1.3.2. Moagem	51
1.3.3. Densificação	51
1.3.4. Torrefação	51
1.4. Fundamentos do Processamento Termoquímico para conversão de biomassa lignocelulósica e Classificação dos processos	52
1.4.1. Processo de degradação térmica do tipo pirólise em base seca	54
1.4.2. Classificação dos tipos de pirólise em base seca quanto ao ajuste das condições operacionais	61
1.5. Principais modelos de reatores pirolíticos	67
1.5.1. Reatores sob modo de operação batelada	72
1.5.2. Reatores sob modo de operação contínuo	73
1.6. Variáveis de processo e aspectos operacionais de reatores pirolíticos ..	74

1.7. Escala de processo	74
1.8. Distribuição dos produtos de pirólise (gás, líquido e sólido) em função da caracterização da biomassa e do ajuste de variáveis de processo	76
1.8.1. Rendimento de biocarvão (CY%)	77
1.8.2. Rendimento de bio-óleo (OY%)	82
1.8.3. Rendimento de gás (SY%)	82
1.9. Caracterização da fração de biocarvão	84
1.9.1. Fatores de influência: Parâmetros de caracterização da biomassa.....	86
1.9.2. Fatores de influência: Parâmetros de processo.....	86
1.9.3. Parâmetro de influência mais relevante na caracterização: Temperatura	91
1.10. Condições para classificação sob termo biochar	97
1.10.1. Diagrama de Van Krevelen	98
1.10.2. Certificação da “ <i>International Biochar Initiative</i> ”	100
1.10.3. Certificação da “ <i>European Biochar Certificate</i> ”	101
1.11. Estabilidade de biochars e relação com aplicação sequestro de carbono	102
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	108
2.1. Primeira Etapa – Revisão Bibliográfica	111
2.2. Segunda Etapa - Síntese dos conjuntos de dados experimentais	111
2.2.1. Base de dados I (Revisão sistemática).....	113
2.2.2. Base de dados II (Parceria com Universidade do País Basco/Espanha)	116
2.2.3. Base dados III (Parceria com Universidade do País Basco/Espanha)	120
2.3. Terceira Etapa – Análises Estatísticas aplicadas: Análise de correlação e Análise de componentes principais.....	120
2.3.1. Matriz de correlação	121
2.3.2. Análise de componentes principais (PCA).....	122
2.3.3. Análise gráfica por diagrama de Van Krevelen	123
2.4. Quarta Etapa – Árvore de decisão (<i>Flowchart</i>): Critérios para seleção dos biochars elegíveis para aplicação no solo	125
3 RESULTADOS	133
3.1. Produção de Biochar a partir da pirólise de biomassa: Perspectivas e experiências brasileiras	134
3.1.1. Resumo	134
3.1.2. Introdução.....	135

3.1.3. Metodologia	138
3.1.4. Processo de degradação térmica do tipo pirólise em base seca	139
3.1.5. Classificação dos tipos de pirólise quanto ao ajuste das condições operacionais	142
3.1.6. Tipos de reatores pirolíticos	144
3.1.7. Experiências brasileiras	146
3.1.8. Lacunas científicas e aplicação de biochar na agricultura	150
3.1.9. Considerações Finais	151
3.2. Biocarvão produzido por meio de pirólise de resíduos sólidos orgânicos como parte de uma estratégia de economia circular	153
3.2.1. Resumo	153
3.2.2. Introdução	154
3.2.3. Metodologia	157
3.2.4. O processo de pirólise	158
3.2.5. Condições operacionais mais frequentes para aplicação na produção de biocarvão	160
3.2.6. Panorama da produção/co-produção de biocarvão e aplicações por diferentes setores	165
3.2.7. Tendências positivas para a implementação da pirólise	168
3.2.8. Desafios relacionados a aplicação ambiental de biocarvões	168
3.2.9. Conclusões	170
3.3. Efeitos das variáveis de composição química e de processo de pirólise nos rendimentos do biochar: Correlação e análise de componentes principais	171
3.3.1. Resumo	171
3.3.2. Introdução e Objetivos	172
3.3.3. Materiais e Métodos	176
3.3.4. Resultados	178
3.3.5. Análise de Correlação	180
3.3.6. Discussão	187
3.3.7. Conclusões	191
3.4. Efeitos da composição química da biomassa e das variáveis de processo pirolítico sob ajuste operacional rápido: É possível propor ajustes para favorecer aumento no rendimento de biochar?	192

3.4.1. Resumo	192
3.4.2. Introdução	193
3.4.3. Materiais e Métodos.....	196
3.4.4. Resultados	201
3.4.5. Discussão	212
3.4.6. Conclusões	217
3.5. Critérios para classificação de biochars de pirólise rápida e identificação daqueles com alto potencial para sequestro de carbono no solo	218
3.5.1. Resumo	218
3.5.2. Resumo Gráfico	219
3.5.3. Declaração de Inovação	219
3.5.4. Introdução	221
3.5.5. Materiais e Métodos.....	227
3.5.6. Resultados e Discussões.....	232
3.5.7. Considerações finais.....	239
3.5.8. Conclusões	241
4 CONCLUSÕES	243
5 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS	245
REFERÊNCIAS	247
APÊNDICES	317
APÊNDICE A – Definições do termo Biochar por distintos autores.....	317
ANEXOS.....	318
ANEXO A – Comparação entre requisitos de certificação dos dois principais organismos internacionais (<i>European Biochar Certificate (EBC) Version 4.8 e International Biochar Standards (IBI) Version 2.0</i>)	318

INTRODUÇÃO

A transição gradual de utilização de recursos fósseis para utilização de recursos renováveis para atender a demanda energética mundial tem intensificado o interesse no uso de biomassa como fonte de energia renovável, que pode ser convertida em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos por meio de diferentes processos de conversão (ÖZBAY et al., 2001).

A atividade agrícola, uma das principais fontes geradoras de biomassa no Brasil, tradicionalmente tem atendido a crescente demanda por alimentos, estando sujeita às pressões crescentes para incremento na produtividade, devido ao crescimento da população, mudanças nos padrões de consumo e perdas pós-colheita. Esses desafios dificultam ou reduzem os investimentos em lavouras do tipo “culturas energéticas” (“*crop energies*”). Tal cenário eleva a importância do uso de biomassas provenientes dos resíduos derivados de colheitas agrícolas e florestais inservíveis, além dos resíduos orgânicos residenciais como fonte de energia. Ainda que essas categorias de biomassa não sejam suficientemente reconhecidas como fontes de elevado conteúdo de energia interna, quando comparadas aos recursos fósseis, o investimento em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de valoração energética de biomassa tem aumentado mundialmente, sendo tais tecnologias de valoração energética subdivididas em bioquímicas e termoquímicas (LI et al., 2016).

Biocarvão vegetal é gerado a partir de tecnologia de carbonização (ausência total ou quase ausência de O_2), sendo o Brasil o país com a maior produção de biocarvão no mundo, proveniente de florestas manejáveis e destinado à produção de ferro gusa e aço.

A destinação conferida à fração de biocarvão gerado por pirólise esteve por muito tempo restrita às seguintes opções: (a) ser recirculado para o início do processo e, mediante combustão, fornecer calor a uma unidade de troca térmica; (b) ser misturado com carga de entrada de biomassa (“in natura”) em um gaseificador com vistas à otimização da geração do gás de pirólise (bio-syngas) ou; (c) ser tratado como resíduo a ser descartado, sem finalidade.

Desde a percepção do biocarvão como resíduo, originalmente descartado sem finalidade até a sua aplicação intencional no manejo e condicionamento de solos, além da recuperação de áreas degradadas (GLASER, 2007; GISI et al., 2014), evidências

indicaram que as áreas de solos com coloração escura contendo maiores quantidades de macronutrientes nitrogênio, fósforo (GLASER, 2007) e teores de carbono orgânico total (COT) eram decorrentes de atividades humanas pretéritas dos antigos assentamentos indígenas (SILVA et al., 2021), que misturavam manualmente matéria orgânica com resíduos de biocarvão (proveniente da combustão de biomassa em fornos primitivos na ausência de O_2), além de resíduos de artefatos para melhoria da fertilidade de algumas áreas de solo na região da Amazônia. As porções de solo de coloração escura dessas áreas passaram a ser denominadas de “Terras Pretas Arqueológicas” (TPA's) ou “Terras Pretas de Índio” (TPI) (SOUSA et al., 2020). Essa evidência da elevada fertilidade das TPI's tem intrigado inúmeros pesquisadores, pois grande parte dos solos é ácida, com baixa capacidade de troca catiônica, o que limita a produtividade dos sistemas agrícolas (SILVA et al., 2021), necessitando de condicionamento que confira aumento de fertilidade.

Dada a importância de se expandir sistemas de produção agrícola, com incremento da fertilidade do solo em inúmeras áreas degradadas do Brasil, dentre outros países, e sobretudo, a necessidade crescente de redução das emissões de carbono para mitigação das mudanças climáticas, resultados de estudos recentes evidenciaram similaridades em termos de características físico-químicas do resíduo carbonáceo derivado da pirólise de biomassas (processamento térmico advindo de atividades antrópicas) em relação às porções de solo escuras do tipo TPI, coletadas em solo da Amazônia (PANDEY et al., 2021).

O material carbonáceo pirogênico (PCM), ou TPI sintética, proveniente da pirólise de biomassa de origem vegetal (mas também animal), é uma estrutura carbonácea amorfa estável com elevado teor de carbono em base mássica, sendo reconhecida como biochar quando é produzida para aplicações agronômicas e de sequestro de carbono mediante aplicação em solo (AHMAD et al., 2014). Trabalhos recentes relatam aplicações, não apenas como biocombustíveis sólidos e no condicionamento/ remediação de solos degradados e como estratégia de sequestro de carbono, mas também no uso como adsorvente para remoção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em matrizes aquosas (ex: efluentes urbanos e industriais), na produção de novos materiais compósitos para uso em processos de catálise/fotocatálise, na geração de nanomateriais, dentre outras aplicações (QAMBRANI et al., 2017; XIAO et al., 2017).

Tradicionalmente o processo termoquímico para produção de biochar é a

pirólise, carbonização em atmosfera reacional com ausência ou quase-ausência de oxigênio, geralmente ajustada para operar sob os modos de pirólise lenta ou rápida (WANG & WANG, 2019). Sob ajuste de operação lenta, a carga de matéria-prima orgânica que alimenta o reator (*feedstock*) é inserida no reator nos instantes iniciais do processo, e o tempo de residência varia de modo geral de 30 min a várias horas, enquanto que modo de operação rápida, a biomassa é adicionada ao reator após a temperatura interna ter atingido o valor desejável, e em função disso, o tempo de residência de operação dura apenas alguns instantes de segundos (WANG & WANG, 2019). Em comparação com ajuste de operação rápida, o rendimento final em base mássica de biocarvão por pirólise lenta tende a ser maior (BRIDGWATER, 2012), pois enquanto o rendimento de fração de biocarvão esperado do ajuste de operação lenta é em torno de 35%, o rendimento de biocarvão proveniente do ajuste de operação rápida é em torno de 10-15% (SINGH et al., 2015). Desta forma, além do sabido valor agregado aos demais produtos da pirólise (bio-óleo e bio-syngas), o crescente valor agregado ao biocarvão gerado (como resultado das múltiplas aplicações crescentes do mesmo), fazem hoje com que o rendimento de biocarvão (*char yield*) no processo pirolítico adquira especial relevância, dentre outras propriedades de caracterização físico-química.

Adicionalmente, pelo fato do biocarvão produzido não necessariamente atender aos padrões internacionais de classificação para aplicações ambientais (como biochar), de acordo com a *International Biochar Initiative (IBI)* e a *European Biochar Certificate (EBC)*, há necessidade de se buscar uma forma de pré-classificar os biocarvões com potencial de aplicação em solos, antes mesmo do investimento em análises químicas mais sofisticadas e caras, tais como detecção e quantificação dos teores de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, metais tóxicos, bifenilas policloradas, dioxinas e furanos (WIEDNER et al., 2013).

Diante da complexidade de analisar tantas variáveis de composição química da biomassa e variáveis operacionais do processo pirolítico para identificação daquelas que mais contribuem para o rendimento dos produtos da pirólise (biocarvão/ biochar, bio-óleo e bio-syngas) uma das abordagens metodológicas é o uso de estatística multivariada. Ao permitir a identificação das variáveis e das interações mais relevantes para o rendimento dos produtos da pirólise, esta pode ser uma estratégia atraente, em comparação com a abordagem alternativa de modelagem matemática de reações termoquímicas complexas envolvidas durante a produção das frações dos produtos,

pois o mecanismo de degradação térmica de biomassa lígnocelulósica em atmosfera reacional inerte de O₂ ainda não foi completamente elucidado, o que implica em conclusões contraditórias por distintos autores (WEBER & QUICKER, 2018).

Adicionalmente, tendo como foco as aplicações pretendidas para o biocarvão, a depender do tipo de técnica de caracterização físicoquímica a ser implementada, recursos podem ser economizados por meio da aplicação de árvore de decisão (*flowchart*) que permite a pré-seleção daqueles biocarvões com base nas análises elementares (simples e de baixo custo) mais adequadas para uma finalidade, tais como, aferir o grau de estabilidade em potencial para aplicação no solo, como condicionadores e/ou para o sequestro de carbono, parte integrante das estratégias de mitigação da emissão de gases efeito estufa.

A presente tese é constituída de um capítulo de Revisão Bibliográfica sobre o tema, Materiais e Métodos utilizados ao longo da pesquisa e Resultados organizados sob a forma de 5 capítulos, cada um constituído por um manuscrito (*Papers I, II, III, IV, V*), dentre os quais, um encontrava-se publicado por ocasião da defesa (*Paper X*) e um submetido e aceito (*Paper II*).

Objetivo Geral

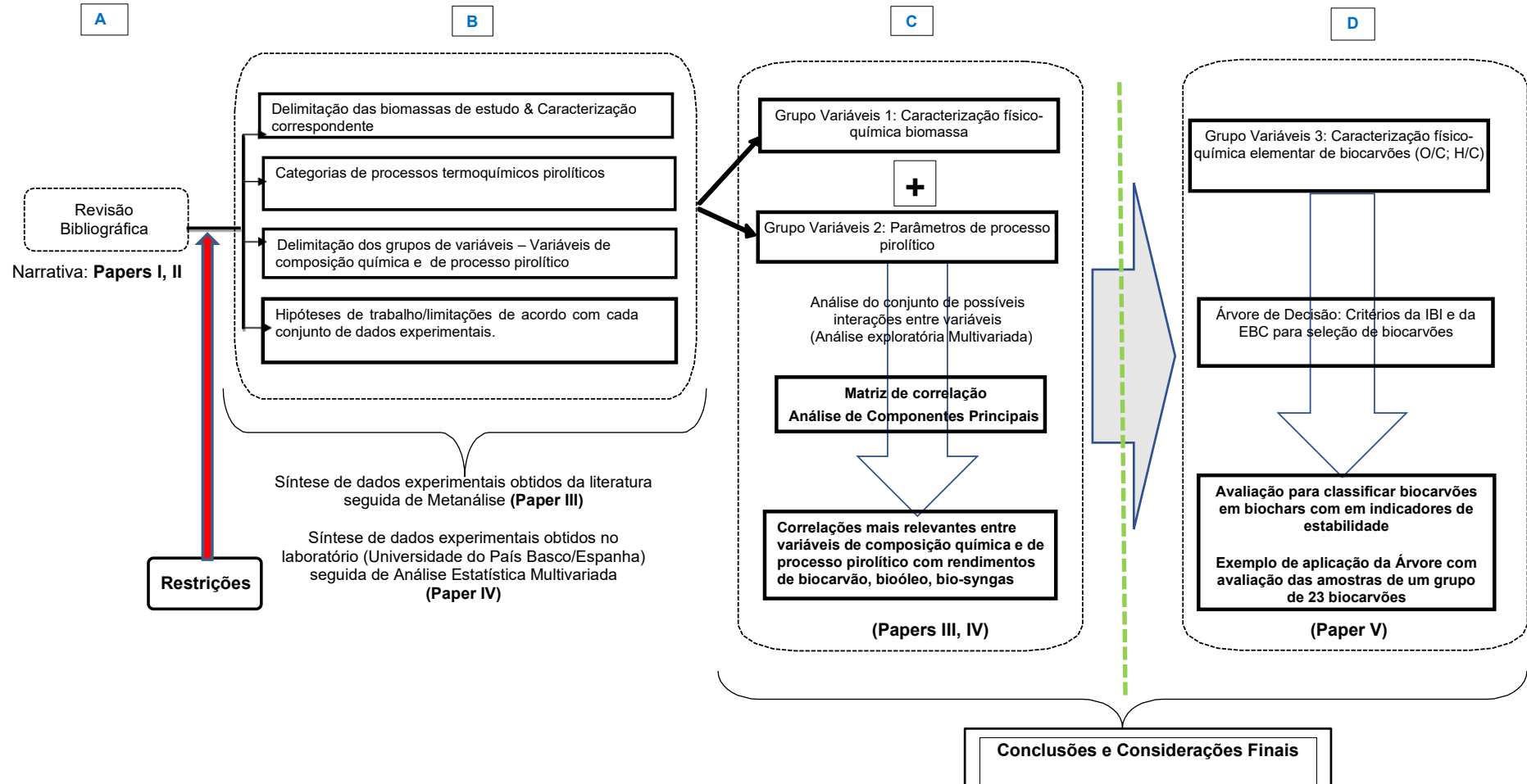
Propor uma estratégia para avaliar a contribuição relativa de variáveis de composição química de distintas biomassas lignocelulósicas e de variáveis de processo pirolítico sobre o rendimento do biocarvão (e demais produtos) gerado por pirólise, por meio de abordagem multivariada exploratória, disponibilizando, adicionalmente, uma árvore de decisão para identificar o potencial de aplicação no solo (como biochar) com base na estabilidade, segundo padrões internacionais.

Objetivos Específicos

1. Conduzir revisão bibliográfica sobre tecnologia de pirólise, como estratégia de produção, não apenas de bioenergia, mas também de aproveitamento de biomassa e fração orgânica de resíduos sólidos por meio da produção de biocarvão para aplicações ambientais (biochar) e contribuição para economia circular (*Paper I e Paper II*);

2. Aplicar análise multivariada exploratória a partir de dados secundários obtidos de publicações científicas, sobre produção de biocarvão em experimentos de pirólise lenta (carbonização) e rápida que descrevem características físicoquímicas das biomassas e variáveis de processo pirolítico com identificação das mais relevantes para o rendimento de biocarvão (*Paper III*);
3. Aplicar análise multivariada exploratória em dados obtidos a partir de 40 ensaios experimentais com diferentes biomassas vegetais com pirólise rápida em reatores cônicos de leito fluidizado circulante em escalas de bancada e piloto, conduzidos em laboratórios da Universidade do país Basco *UPV/EHU*, (Bilbao, Espanha), identificando as variáveis mais relevantes para o rendimento de biocarvão, bio-óleo e bio-syngas (*Paper IV*);
4. Com base nos critérios estabelecidos pela *International Biochar Initiative (IBI)* e pelo *European Biochar Certificate (EBC)*, avaliar o potencial de estabilidade de biocarvões produzidos por pirólise rápida com vistas a aplicações no solo como biochar (*Paper V*);
5. Disponibilizar uma árvore de decisão (*flowchart*) para seleção de biocarvões com características de estabilidade e potencial de aplicação como condicionador de solo e/ou sequestro de carbono (*Paper V*).

Estrutura da Tese: Etapas (A, B, C, D) e Produtos (Papers I, II, III e IV)



1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Principais tipos de biomassas e aplicações

O termo biomassa refere-se a todo e qualquer material orgânico proveniente do crescimento e metabolismo de animais, plantas e microorganismos (MOUSA et al., 2016). Pode ser classificada quanto a três aspectos: tipo de fonte (vegetal - herbácea e lenhosa; animal; além de residual do tipo industrial e agroindustrial); teor de umidade (úmida e seca); além da classificação em biomassa terrestre e aquática (YUAN et al., 2019).

Diversos tipos de residuais de biomassa têm sido objeto de estudo para se avaliar desenvolvimento da tecnologia de processamento termoquímico (a exemplo da pirólise e gaseificação) com perspectiva de se gerar recursos energéticos renováveis, a exemplo do bio-óleo e syngás; além do biocarvão (KUPPUSAMY et al., 2016). Esses tipos residuais podem ser subdivididos em (IBARROLA et al., 2012):

- **biomassa virgem (“in natura”):** material orgânico que não tem sido submetido a alguma transformação química ou biológica e/ou tratamento, como por exemplo resíduos agro-florestais ou resíduos de colheita (“*bioenergy crops*”) e, em menor grau;
- **biomassa não-virgem (pré-processada):** materiais orgânicos que previamente foram submetidos a algum tipo de transformação química e/ou biológica, dentre as quais vale citar a fração orgânica de resíduos sólidos municipais ou industriais.

Dentre as principais formas disponíveis de biomassa residual investigadas sob enfoque de processamento termoquímico por distintos autores valem destacar: resíduos agrícolas e florestais/indústria madeireira, frações orgânicas dos resíduos sólidos municipais/industriais, estrumes de animais, culturas energéticas, macro/micro algas (LAHORI et al., 2017; PARK et al., 2014; WINDEATT et al., 2014) além de lodo, subproduto das estações de tratamento de água e de esgoto (AHMAD et al., 2014), conforme evidenciado por inúmeros estudos de processamento para geração de bioenergia como exemplificado no Quadro 1.

Quadro 1 - Principais setores-fonte de biomassa/resíduo orgânico (lignocelulósicos e não-lignocelulósicos), classificações e exemplos de aplicação.

Setor-fonte	Tipo	Exemplos e autores relacionados
Agricultura	Resíduos de culturas energéticas lignocelulósicas (Culturas herbáceas)	Resíduos de colheita de eucalipto (DOUMER et al., 2015), mamona (DOUMER et al., 2015), Resíduos da Cana de açúcar (ARNI, 2018; CAI, et al., 2017; DOUMER et al., 2015; TSAI et al., 2006), Resíduos da cultura de Milho (CAI et al., 2017; DEMIRAL et al., 2012; MOTASEMI & AFZAL, 2013);
	Palha de colheita/Cascas de amêndoas, frutas....	Palha de arroz (PARK et al., 2014; SHIE et al., 2010), palha de trigo (CAI et al., 2017; TSAI et al., 2006), talo de algodão (CAI et al., 2017), cascas de café (DAL-BÓ et al., 2019; DOMÍNGUEZ et al., 2007);
	Resíduos de frutas/legumes	casca de coco (TSAI et al., 2006), pericarpo de coco (DOUMER et al., 2015);
Floresta	“Dedicated Forestry”	Resíduos de plantações de curta rotação, a exemplo da madeira “poplar” (CAI et al., 2017; MAKIBAR et al., 2015), eucalipto (AMUTIO et al., 2015; PIGHINELLI et al., 2018), madeira de pinus (LOPEZ et al., 2019);
	Subprodutos florestais	Cascas, blocos de madeira, lascas de madeira de copas e galhos (MOTASEMI & AFZAL, 2013);
Indústria	Resíduos agro-industriais lignocelulósicos	Palha de arroz (ALVAREZ et al., 2014), bagaço da cana de açúcar (CAI et al., 2017), espiga de milho, resíduo da laranja (ex.: casca)(ALVAREZ et al., 2018; VOLPE et al., 2015), residual de óleo de palma (KONG et al., 2014) resíduos de sementes oleaginosas não comestíveis (SUT et al., 2016), resíduos de oliva (SÁNCHEZ & SAN MIGUEL, 2016), sementes (MISHRA & MOHANTY, 2018), torta de resíduos de semente após extração do óleo (Cascabela thevetia seeds)(SUT et al., 2016), resíduo de palha de trigo (WSR) da produção de etanol por fermentação em estado sólido (YANG et al., 2008), resíduos (sub-produtos) do processamento do café (TSAI et al., 2012);
	Resíduos de indústria madeireira	Resíduos de serralherias, resíduo madeireiro industrial (CAI et al., 2017);
Resíduo sólido municipal	Fração orgânica de resíduos sólidos urbanos (LOHRI et al., 2016; MOTASEMI & AFZAL, 2013; YAN et al., 2005);	
Outros fontes de resíduos lignocelulósicos	Resíduo lignocelulósico não listado nas categorias acima	Resíduos de varrição e de podas (CAI et al., 2017), resíduos de chá (UZUN et al., 2010);
Fontes de resíduos orgânicos não-lignocelulósicos	Excrementos de animais (CANTRELL et al., 2012; MOTASEMI & AFZAL, 2013; MONLAU et al., 2016; YUAN, X. et al., 2017), ninhada de aves (BANIASADI et al., 2016), Resíduos de necessidade fisiológica humana (AFOLABI et al., 2017),	
	lodo de estações de tratamento de esgoto (LA ROSA et al., 2014; RACEK et al., 2019; YANG et al., 2008), lodo de estações de tratamento de água (LEE et al., 2019);	
Fonte marinha	Algas/microalgas (ARAVIND et al., 2020 ; GAN et al., 2018 ; KHOO et al., 2013; YU et al., 2017).	

A avaliação da disponibilidade do recurso biomassa num dado local depende de várias condicionantes, entre as quais valem citar: fatores climáticos e rendimento de produção agrícola, além de outros aspectos (KARAJ et al., 2010) que não serão contemplados. Nesse contexto, dentre todas as fontes de resíduos lignocelulósicos, os agrícolas e agro-industriais atraem maior interesse pois ameniza-se a demanda do uso de terras agricultáveis para produção de cultivos de biomassa dedicada à geração de bioenergia, que por sua vez, implicaria na redução da parcela de terras destinadas a culturas alimentares (MESSINEO et al., 2012).

A valoração do uso de recursos de biomassa de origem agrícola e florestal para fins energéticos é reconhecida em inúmeras regiões/países, de acordo com resultados publicados a seguir: América do Norte (LI et al., 2016; NANDA et al., 2013), América Central (CUTZ et al., 2016), Albânia (KARAJ et al., 2010), Argentina (ROBERTS et al., 2015), Bangladesh (HALDER et al., 2014; ISLAM et al., 2008), China (ANTTILA et al., 2015; JIANG et al., 2012; JUNFENG et al., 2005), Colômbia (KEMAUSUOR et al., 2014), China (HU et al., 2016), Estados Unidos (AMINI et al., 2019), República Checa (KEMAUSUOR et al., 2014), Egito (SAID et al., 2013), Ghana (KEMAUSUOR et al., 2014), Índia (JUNFENG et al., 2005; KUMAR, et al., 2015; MESSINEO et al., 2012; SINGH & GU, 2010), Espanha (ALVAREZ et al., 2018; ÁLVAREZ-ÁLVAREZ et al., 2018), Itália (CHINNICI et al., 2015; PANTALEO et al., 2013), Portugal (FERNANDES & COSTA, 2010; NUNES et al., 2016), Sri Lanka (JUNFENG et al., 2005), Singapura (CHAN & WANG, 2016), Sudão (OMER, 2005), Sérvia (DODIC et al., 2012) dentre outros países.

1.1.1. Resíduos de biomassa lignocelulósicas: Origem e status da aplicabilidade no Brasil e no mundo

Material lignocelulósico refere-se a biomassa de origem vegetal (*“plant biomass”*), fonte abundante e de baixo custo (DAIOGLOU et al., 2015; YUE et al., 2014). A motivação para ênfase de estudo da biomassa lignocelulósica diz respeito ao fato de que além desse tipo de material orgânico ser significativamente mais barato do que o combustível fóssil tradicional (DHYANI & BHASKAR, 2017), as respectivas fontes de geração tendem a serem sustentáveis e economicamente viáveis (YAASHIKAA et al., 2019).

O Brasil, devido à elevada produção agrícola e florestal - uma das maiores do mundo - é favorecido pela disponibilidade de biomassa agro-florestal em elevada quantidade e diversidade (BONASSA et al., 2018; FLORES et al., 2018; SILVA et al., 2017; VEIGA et al., 2017; SILVA et al., 2018; WELFLE, 2017).

Os tipos de resíduos sólidos vegetais (lignocelulósicos) de interesse na presente Tese são: resíduos agrícolas, resíduos florestais/indústria madeireira além de biomassas herbáceas; principalmente devido às seguintes vantagens comparativas em relação a outros tipos residuais: disponibilidade favorável de resíduos agrícolas e florestais no Brasil e no mundo, o que tende a minimizar custos de transporte (MUKOME et al., 2013) desde que os fatores do tipo sazonalidade e fonte de origem da biomassa “in natura” (YUAN et al., 2019) favoreçam viabilidade técnica-econômica de uso (SILVA-MARTÍNEZ et al., 2020). Além dessas vantagens mencionadas anteriormente, de acordo com literatura, as biomassas de resíduos agrícolas e florestais são adequadas para produção do biocarvão termoquímico (TRIPATHI et al., 2016), devido às principais características de composição química desejáveis: alto teor de carbono em %m/m (ALHASHIMI & AKTAS, 2017), alto teor de lignina e nitrogênio associado a menor teor de umidade (DUKU et al., 2011), alto teor de material volátil, além do baixo teor de enxofre e cinzas (MISHRA & MOHANTY, 2018).

Uma vez que a composição de um tipo específico de biomassa é a identidade única e inerente à respectiva biomassa de análise, com relação direta na qualidade combustível além de outras aplicações potenciais (VASSILEV et al., 2010), destaca-se a seguir a importância da caracterização.

1.1.2. Caracterização de biomassa lignocelulósica (variáveis físico-químicas)

O conhecimento da estrutura tridimensional e respectiva composição em porcentagem dos distintos elementos/substâncias químicas na biomassa usada como matéria prima “in natura” (MISHRA & MOHANTY, 2018) é indispensável para avaliação de adequabilidade às propriedades energéticas necessárias, para avaliar se há necessidade ou não da etapa de pré-tratamento (beneficiamento) para aumento da densidade energética (DHYANI & BHASKAR, 2018). Inúmeros fatores contribuem para a diversidade de tipos residuais, pois além das inúmeras fontes de origem, a

composição e/ou estrutura da biomassa “in natura” varia amplamente a depender do tipo de planta, e sobretudo, de qual parte anatômica do vegetal é considerada para aproveitamento energético (LEE et al., 2013), pois as particularidades de cada biomassa têm influência imediata na qualidade/propriedades físico-químicas dos produtos da conversão termoquímica, a exemplo do biocarvão (VEIGA et al., 2017).

Os tipos de constituintes da biomassa lígnocelulósica se subdividem em 3 grupos principais: orgânicos (celulose, hemicelulose, lignina além de extrativos), inorgânicos (principalmente em função das espécies minerais como por exemplo: silicatos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloretos e nitratos) além da fase fluida devido principalmente aos seguintes constituintes: umidade, inclusões de gás e gás-líquido associadas com matéria orgânica e inorgânica (VASSILEV et al., 2012). Os principais constituintes estruturais da biomassa lígnocelulósica - celulose, hemicelulose, lignina e extrativos - implicam no alto teor de material volátil (%VM) e baixo teor de cinzas (MISHRA & MOHANTY, 2018; TSAI et al., 2012) comparativamente ao recurso carvão mineral (VASSILEV et al., 2010).

Técnicas analíticas instrumentais, como por exemplo análises proximada e estrutural (CAI et al., 2017; MISHRA & MOHANTY, 2018), elementar (CNHSO), termogravimétrica (TGA) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) são indispensáveis para caracterização da biomassa destinada a fins energéticos além de evidenciar características que contribuem para elevada estabilidade térmica como por exemplo altos teores de lignina, material volátil e carbono fixo (MALUCELLI et al., 2020; VEIGA et al., 2017). Para o escopo da presente tese, serão consideradas as seguintes análises de caracterização para fins energéticos: análise estrutural ou bioquímica; análise proximada e análise elementar.

1.1.3. Parâmetros de análise estrutural (Celulose, Hemicelulose e Lignina)

A biomassa lígnocelulósica é composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina; cuja proporção deles varia de acordo com a origem e o tipo de biomassa (GALLEZOT, 2012; NANDA et al., 2014; YU et al., 2017; YUAN et al., 2019). A análise termogravimétrica (TGA) permite evidenciar teores de celulose, hemicelulose e lignina (CARRIER et al., 2011), de modo que em termos de range de variação, a maior fração percentual (%m/m) tende a ser do constituinte celulose (35–

50%, em base mássica), seguido do conteúdo de hemicelulose (em torno de 20-35%) e de lignina (em torno de 15-20%), enquanto os 15-20% remanescentes incluem proteínas, gorduras, extrativos e cinzas (MOOD et al., 2013).

1.1.3.1. Celulose

Trata-se do polímero orgânico, natural, mais abundante na estrutura do material lígnocelulósico (Figura 1), presente na parede celular das plantas. Constituído por unidades repetidas de D-glucose, anéis de 6 carbonos, os três grupos hidroxilas em cada unidade de D-glucose podem interagir com outra unidade, de modo a formar interações do tipo ligações de hidrogênio intra- e intermolecular, o que perfaz com que a celulose tenha estrutura cristalina resistente à reação do tipo hidrólise (DHYANI & BHASKAR, 2018).

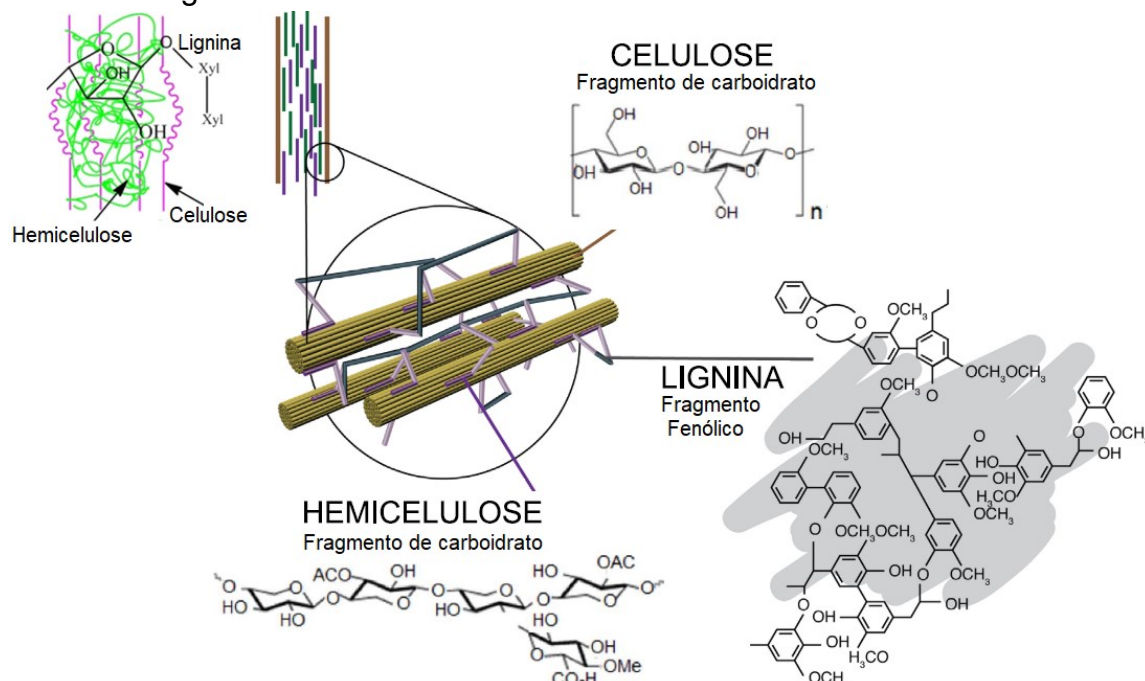
1.1.3.2. Hemicelulose

Estrutura molecular amorfa constituída de grupo heterogêneo de polissacarídeos ramificados (Figura 1). Os elementos estruturais do polissacarídeo são monômeros distintos tais como: glucose, galactose, manose, xylose, arabinose e ácido glucurônico. Essa estrutura molecular amorfa, ao envolver as fibras de celulose, atua como elo de ligação entre celulose e lignina (DHYANI & BHASKAR, 2018).

1.1.3.3. Lignina

Estrutura tridimensional e aromática, diz respeito a um polímero de fenóis reticulados (“*crosslinked phenol polymer*”) (CARRIER et al., 2011; MOHAN et al., 2006) conforme ilustrado na Figura 1. Situa-se principalmente na camada externa das fibras e é responsável pela rigidez estrutural, mantendo as fibras dos polissacarídeos unidas devido ao fato de apresentar maior resistência à degradação térmica do que as estruturas de celulose e hemicelulose, em função do maior teor de aromaticidade (HAYKIRI-ACMA et al., 2010).

Figura 1 - Representação dos principais constituintes estruturais de biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de BONASSA et al. (2018); BURANOV & MAZZA (2008); TUMULURU et al., (2011).

De acordo com Figura 1, fisicamente as microfibrilas de celulose são revestidas com hemicelulose, cujos espaços vazios são preenchidos com lignina. A parede celular, a partir da qual é feito zoom vide Figura 1, atua como uma barreira protetora para a permeabilidade e resistência das células vegetais contra ataques microbianos e, portanto, impede a destruição das células vegetais (LEE et al., 2014). Independente da fonte de origem, o teor de celulose somado ao de hemiceluloses compõem praticamente 70% em base mássica da biomassa (NIZAMUDDIN et al., 2017). As unidades estruturais de lignina são associadas aos constituintes celulose e hemicelulose por meio de ligações covalentes e portanto a estrutura formada da parede celular é rígida e resistente ao processamento térmico (KUMAR et al., 2019).

Além desses principais constituintes, destacam-se também os extrativos como por exemplo: alcalóides, óleos essenciais, gorduras, glicosídeos, mucilagens, pectinas, fenólicos, proteínas, resinas, saponinas, açúcares simples, amidos, terpenos e ceras (DHYANI & BHASKAR, 2018).

Quanto ao teor de umidade e de cinzas (CAI et al., 2017), cujos respectivos teores em base mássica (%m/m) são muito diversificados entre biomassas provenientes de diferentes classificações, serão evidenciados a seguir no tópico análise proximada.

1.1.4. Parâmetros de análise proximada: Umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo

A análise proximada permite determinar composição a partir dos seguintes parâmetros representativos do massa total da amostra: Carbono fixo, material volátil, cinzas e umidade (CAI et al., 2017), valores esses medidos em composição percentual de base mássica (%m/m).

A recalcitrância térmica da biomassa está relacionada às proporções relativas de carbono fixo (CF) e material volátil (MV), para um dado tipo de biomassa, sendo esse método originalmente elaborado para caracterização de carvão mineral combustível (TANGER et al., 2013). Diante disso, é relevante para a compreensão da degradação térmica de biomassa lignocelulósica (SAIDUR et al., 2011; KLASSON, 2017) pois elevado conteúdo de carbono fixo e de material volátil indicam alto valor de poder calorífico de biomassas (SAIDUR et al., 2011).

1.1.4.1. O teor de umidade da biomassa

O teor de umidade diz respeito ao conteúdo de água inerente às camadas mais internas da partícula de biomassa somada ao conteúdo de água inerente à superfície da partícula de biomassa (CAI et al., 2017). É um parâmetro de caracterização da biomassa importante para fins energéticos. Uma biomassa com alto teor de umidade tende a reduzir o valor do poder calorífico do material, e por consequência diminuir a eficácia dos processos de conversão termoquímica (TANGER et al., 2013). Vale destacar que além da água proveniente da biomassa feedstock propriamente dita, há formação de água devido às reações do mecanismo químico na pirólise (NEVES et al., 2011). A quantidade de umidade da biomassa feedstock pode ser determinada conforme Equação 1 (MISHRA & MOHANTY, 2018):

$$Mm (\%) = \frac{\text{massa da amostra biomassa} - \text{massa da biomassa seca}}{\text{massa da amostra biomassa}} \times 100 \quad (1)$$

Onde: massa da amostra de biomassa: massa biomassa “in natura”, massa da biomassa seca: massa resultante após secagem de parte do teor de água contido na biomassa “in natura”.

1.1.4.2. O teor de cinzas da biomassa

A composição das cinzas de biomassa (compostos inorgânicos) é fortemente dependente do tipo de espécie química além da partição do material vegetal em análise (SAIDUR et al., 2011). Esse parâmetro é influenciado pelas condições de plantio e crescimento do vegetal, como por exemplo nutrientes disponíveis em solo, qualidade do solo, tipo de fertilizante (conteúdo de potássio, sódio, cloro e fósforo relacionados) (SAIDUR et al., 2011). A espectroscopia por Fluorescência de Raios-X (XRF) pode ser utilizada para confirmar a presença de elementos inorgânicos no conteúdo de cinzas inerente à biomassa (MISHRA & MOHANTY, 2018), de modo que a composição de cinzas varia desde valores menores que 2% em madeiras macias para valores até 15% em biomassa herbácea e resíduos agrícolas (DHYANI & BHASKAR, 2018).

O teor de cinzas na biomassa de partida tende a ser semelhante à fração mássica de cinzas do respectivo biocarvão formado, uma vez que o teor de cinzas da biomassa de partida permanece inerte após processo de degradação térmica (CAI et al., 2017; DHYANI & BHASKAR, 2018; NEVES et al., 2011).

1.1.4.3. O teor de material volátil (determinado em função do teor de umidade)

O teor de material volátil (% MV) diz respeito ao teor de componentes orgânicos da biomassa (CAI et al., 2017; DHYANI & BHASKAR, 2018). Representa a fração de material orgânico da biomassa de partida (MV%) que evapora, além do teor de água (Mm%), de modo que a perda de massa total da biomassa (M%) a ser analisada ocorre devido evaporação do conteúdo de umidade inicial (Mm%) mais o conteúdo de material volátil (MV%) (KLASSON, 2017). Em função disso, primeiramente determina-se a perda de massa (M%) total e em seguida calcula-se por diferença o teor de material volatilizado (MV%)(MISHRA & MOHANTY, 2018). Considere uma dada massa de biomassa, inserida em um cadinho coberto com uma tampa e mantido em um forno de mufla por um dado intervalo de tempo em dada temperatura especificada. Após a temperatura medida do forno mufla alcançar o valor almejado, o cadinho é transferido para um dessecador na etapa de resfriamento (MISHRA & MOHANTY, 2018). A determinação da perda de massa total (M%) ocorre por meio da diferença

de massa da amostra no cadinho antes (M_i) e após a retirada do forno (M_f) (MISHRA & MOHANTY, 2018), de acordo com Equação 2:

$$M(\%) = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde: M_i : massa inicial da amostra de biomassa antes do aquecimento; M_f : massa da amostra após aquecimento e M (%) representa a perda de massa da biomassa em porcentagem

Em função do cálculo de $M(\%)$, tem-se o cálculo de $MV(\%)$ ao se desconsiderar o teor de umidade da biomassa ($Mm(\%)$) de acordo com a Equação (3):

$$MV(\%) = M(\%) - Mm(\%) \quad (3)$$

1.1.4.4. O teor de carbono fixo

O teor de carbono fixo (CF %) é a fração do conteúdo de material não-volátil da biomassa (CAI et al., 2017; DHYANI & BHASKAR, 2018). É o parâmetro que tende a prevalecer na formação da fração residual sólida durante a carbonização. A determinação da quantidade de carbono fixo pode ser obtida função dos valores determinados de Mm (%), MV (%) e CZ (%) referentes à composição de biomassa “in natura”, a partir da seguinte Equação 4 (MISHRA & MOHANTY, 2018):

$$CF(\%) = 100 - \{ Mm(\%) + MV(\%) + CZ(\%) \} \quad (4)$$

Onde: $CF(\%)$: representa o teor de carbono fixo, Mm (%): teor de umidade, MV (%): teor de material volátil e CZ (%): teor de cinzas.

1.1.5. Parâmetros de análise elementar (Teores de Carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio)

A análise elementar (CHNS/O) permite evidenciar os teores em base mássica (% m/m) dos principais elementos químicos constituintes (%C, %H, %N, %S e %O) que participam das cadeias de polímeros bioquímicos (DHYANI & BHASKAR, 2018). Baseado nas diferenças de conteúdo relativo dos elementos químicos; as proporções

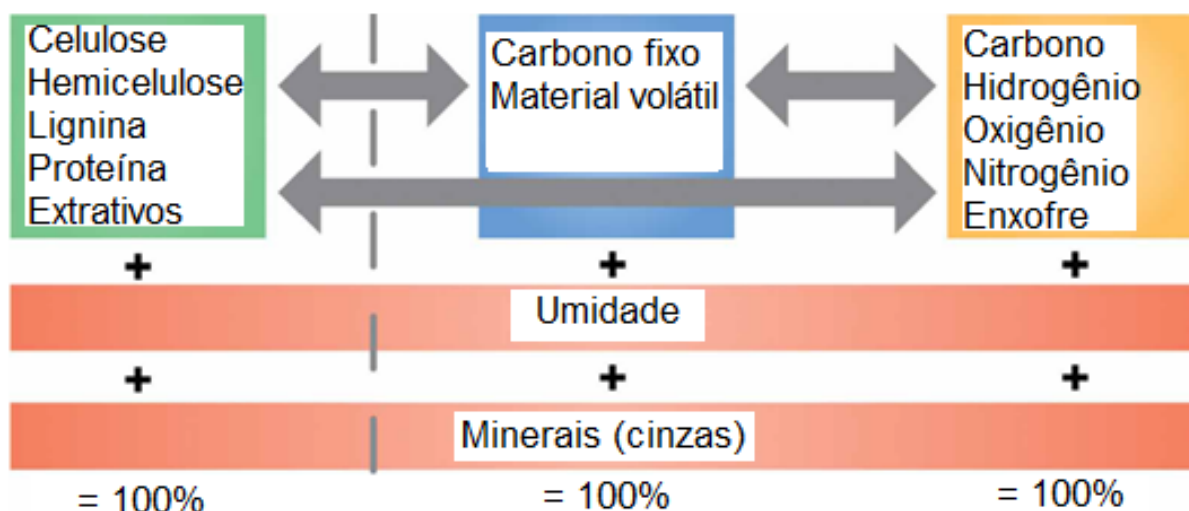
globais desses elementos estão diretamente relacionadas aos componentes bioquímicos da parede celular (TANGER et al., 2013). A razão entre as respectivas quantidades desses elementos citados fornece melhor comparação entre distintas biomassas no que diz respeito à aplicação para fins energéticos (DHYANI & BHASKAR, 2018), como por exemplo: elevados teores de carbono e hidrogênio associados a baixo teor de oxigênio favorece elevada densidade energética e poder calorífico superior (PCS) (CHOI et al., 2014; PROTÁSIO et al., 2016).

1.1.6. Relações entre 3 principais tipos de caracterizações: estrutural, proximada e elementar

Os três tipos de análises – estrutural, proximada e elementar – são métodos correspondentes entre si (distintas alternativas) para se quantificar e qualificar a biomassa em termos de composição química e/ou conteúdo energético relacionado, de acordo com TANGER et al., (2013) conforme ilustrado na Figura 2.

A inter-relação entre caracterização por análise estrutural e proximada se justifica pois o conteúdo de material volátil (VM) corresponde ao conteúdo de hemicelulose somado ao de celulose, enquanto o teor de carbono fixo (%m/m) corresponde ao conteúdo de lignina (% m/m) (GUIMARÃES et al., 2009; MORTARI et al., 2010; PÉCORA et al., 2014). Em função disso, maior relação entre teores de lignina e celulose (razões lignina/celulose) implicam em menores razões atômicas H:C e O:C (razões entre parâmetros do tipo análise elementar) (COUHERT et al., 2009). Outros exemplos de interrelações entre os 3 grupos de parâmetros de caracterização da biomassa lígnocelulósica podem ser evidenciados conforme Figura 2 (TANGER et al., 2013).

Figura 2 - Tipos de caracterização de biomassa lígnocelulósica: Análise estrutural, proximada e elemental e respectivos parâmetros mais relevantes.



Fonte: Adaptado de (TANGER et al., 2013).

Ao adotar a base de análise (referencial) do tipo “seca” e “livre de cinzas”, ou seja, desconsiderando teores de umidade (%Mm) e de cinzas (%CZ), os valores dos parâmetros medidos %CF e %MV e respectivas variações tendem a ocorrer em faixas mais estreitas dos valores mensurados, ao considerar distintos grupos e/ou subgrupos de biomassas em análise. Por exemplo, a faixa de valores medidos para material volátil e carbono fixo de grupo de biomassas do tipo gramíneas obtidos por VASSILEV (2010) foram respectivamente 46.5–73.5% (MV %) e 9.5–16.8% (CF %) em base úmida, enquanto as faixas de valores medidos em base seca para MV e CF foram de 73.4–81.6% e 13.7–18.1%, respectivamente, em consideração ao mesmo grupo de biomassas. Isso evidencia que é melhor usar bases de análises do tipo seca e/ou seca e livre de cinzas para comparar caracterizações químicas de distintas variedades de biomassas (VASSILEV et al., 2010) entre si, sendo que para o presente trabalho de Tese a análise do tipo base seca é considerada no capítulo de metodologia.

1.1.7. Caracterização por análise térmica

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) e análise térmica diferencial (DTA) têm sido aplicadas para se investigar o comportamento térmico da biomassa por meio de informações relacionadas à degradação térmica de cada constituinte individualmente

(KOK & ÖZGÜR, 2013). Ao determinar/estimar as temperaturas de decomposição térmica dos principais constituintes lignocelulósicos, a estabilidade térmica do material pode ser estimada ao monitorar a perda de massa que ocorre com o aquecimento da biomassa em atmosfera inerte (MORALI & ŞENSÖZ, 2015). A quantificação da diferença entre os teores (%m/m) de celulose, hemicelulose e lignina representa fator crucial para o design do processo (CARRIER et al., 2011; CHEN & KUO, 2010; CHEVANAN et al., 2010; PATTIYA, 2011).

As diferenças de reatividade entre os principais constituintes da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) influenciam em distintos perfis gráficos de perda de massa da biomassa em decomposição térmica devido às respectivas relações entre taxa de perda de massa e variação de temperatura pirolítica para cada constituinte estrutural (RANGABHASHIYAM & BALASUBRAMANIAN, 2019) conforme são evidenciadas na Tabela 1. Essas diferenças de reatividade, relacionadas à respectiva temperatura de iminência para início da degradação térmica de cada constituinte estrutural, tende a ocorrer na seguinte ordem crescente: Hemicelulose (220-315°C) < celulose (315 – 400°C) < lignina (160-900°C) (CHEN & KUO, 2010; NIZAMUDDIN et al., 2017; YAN et al., 2009). A lignina apresenta razões atômicas (H/C=1,19-1,53 e O/C=0,47-0,36) menores do que a hemicelulose (H/C=1,60; O/C=0,80), que por sua vez são valores menores do que valores do constituinte celulose (H/C=1,67 e O/C = 0,83), conforme evidenciado na Tabela 1 (CHEN & KUO, 2010; NIZAMUDDIN et al., 2017; YAN et al., 2009).

Tabela 1 - Principais constituintes da biomassa lignocelulósica e características relacionadas.

Biomassa Lignocelulósica	Celulose	Hemicelulose	Lignina
Estrutura	Linear	Ramificado	Tridimensional
Razão O/C	0,83	0,80	0,36 – 0,47
Razão H/C	1,67	1,60	1,19 – 1,53
Temperatura °C	315 - 400	220 - 315	160 – 900

Fonte: CHEN & KUO (2010); CHEN et al. (2015); NIZAMUDDIN et al. (2017); YAN et al. (2009).

A primeira perda de massa ocorre devido evaporação de parte do conteúdo de água inicial (%m/m) da biomassa, sob incremento de temperatura até 100 °C; e em seguida, sob novo perfil de mudança de perda de massa, tem-se a decomposição de hemicelulose de 200°C até em torno de 310 °C; a partir de 310°C até 360 °C tende a ocorrer decomposição principalmente da fração de celulose e a partir de 400 °C tende a ocorrer decomposição da fração de lignina, principalmente (VIEIRA et al., 2020).

Vale destacar, que pelo fato da lignina apresentar estrutura tridimensional tende a ter maior resistência á degradação térmica do que holocelulose (cellulose associada à hemicelulose) devido ao alto nível de aromaticidade, tamanho dos anéis aromáticos bem como o arranjo estrutural (HAYKIRI-ACMA et al., 2010), diferença estrutural essa que influencia no respectivo rendimento em base mássica de cada produto formado (biocarvão, bio-óleo e syngás) (AKHTAR et al., 2012).

Em respeito ao teor de extrativos, apesar de não ser relevante (teor em base mássica %m/m) comparativamente aos 3 constituintes estruturais citados, pelo menos para a maioria dos diferentes tipos de biomassa lígnocelulósica, a degradação térmica ocorre para valores de temperatura entre 160°C e 220°C (PANDEY et al., 2020). O efeito do conteúdo de extrativos no comportamento da degradação térmica confirma que biomassa rica em extrativos demanda baixa energia de ativação para se iniciar o processo de decomposição térmica; de modo que com a remoção de extrativos da biomassa bruta tem-se o incremento da estabilidade térmica (MISHRA & MOHANTY, 2018).

1.2. Principais limitações inerentes à biomassa lígnocelulósica

A heterogeneidade de biomassa lígnocelulósica (*“in natura”*), que por sua vez, limita aplicação para fins energéticos sem pré-tratamento, é evidenciada devido a valores desfavoráveis de alguns dos parâmetros de caracterização físico-química como por exemplo: alta umidade, baixo poder calorífico e densidade energética, altas razões atômicas O/C e H/C, baixa susceptibilidade à moagem por conta da alta umidade além de outras propriedades não uniformes (CHEN et al., 2015). Essas características implicam em menor tempo de vida útil considerado adequado ao correto estoque e manuseio devido a susceptibilidade à degradação microbiana

(SÁNCHEZ & MIGUEL, 2016). O teor de cinzas, se necessário reduzir o teor presente na biomassa a ser processada, tende a gerar problemas devido à incrustação e/ou escória no reator pirolítico (SAIDUR et al., 2011).

O valor calorífico para biomassa tende a variar entre 4 e 19 MJ/Kg, sendo que o conteúdo de umidade de 2 – 60%, conteúdo de carbono 20–80 m/m%, e conteúdo de material volátil ~10–70% (AVILA et al., 2011). O valor considerado adequado de poder calorífico para a carga de biomassa a ser submetida a processo termoquímico é em torno de 26 MJ/kg (CHEN et al., 2015). Como exemplo de referencial, compara-se a caracterização de biomassa lignocelulósica com a caracterização de carvão betuminoso, pois este é considerado de elevada densidade energética (valor calorífico de 36 MJ kg⁻¹), em função do baixo teor de umidade (1–3%), conteúdo de carbono de 80–90% e conteúdo de voláteis de 20–30%, sendo tais valores variáveis a depender da idade do carvão mineral geológico (AVILA et al., 2011).

Para processo de conversão energética em base seca, as principais propriedades de interesse da biomassa “in natura” a serem analisadas são: conteúdo de umidade (intrínseco e extrínseco), capacidade calorífica, proporção de carbono fixo em relação ao conteúdo de voláteis (FC/MV) e conteúdo de cinzas (CZ%) (MCKENDRY, 2002). Mediante isso, previamente à realização da pirólise, além das caracterizações por análises estrutural, proximada e elementar; também deve ser realizada a análise de valor calorífico e de decomposição térmica da biomassa por análise termogravimétrica (AHMED et al., 2020). A determinação do diâmetro de partícula mais representativo (dimensão característica) em função da distribuição de tamanho de partículas (análise granulométrica), considerada adequada, está relacionada à especificação do tipo de reator utilizado e relação entre massas específicas real/aparente da respectiva biomassa no que diz respeito à densidade energética (SÁNCHEZ & MIGUEL, 2016). Para o escopo da presente tese, maior ênfase é dado à caracterização de biomassa por análise proximada e elementar, até porque de acordo com ZHANG & XIONG (2016) as propriedades chave de caracterização de biomassas para aplicação em processo termoquímico são: conteúdo de umidade (Um%), material volátil (MV %m/m), teores de C, H e O (%m/m), além de poder calorífico superior (HHV, MJ/Kg).

A biomassa “virgem” (“in natura”) de interesse da presente Tese, resíduos agrícolas e florestais, tende a não apresentar densidade energética (e respectivo poder calorífico) adequados para aplicação direta em processo termoquímico, por

exemplo a pirólise. Sob enfoque de valoração energética, ainda que se desconsidere a logística inerente ao transporte da biomassa até central de tratamento térmico, a etapa de pré-tratamento tende a ser indispensável.

1.3. Pré-tratamento de biomassa lignocelulósica

O incremento do conteúdo energético da biomassa em análise deve priorizar os seguintes ajustes dos parâmetros (e/ou relação entre parâmetros): elevação da proporção entre teor de carbono fixo (%CF) e material volátil (%MV) (razão CF/MV), redução da razão celulose/lignina, redução do teor de cinzas por unidade de carga de feedstock e aumento do poder calorífico superior da biomassa (HHV: MJ/Kg) (MCKENDRY, 2002).

Para biomassas de fonte agrícola e/ou florestal, os principais parâmetros relativos ao pré-tratamento que tende a favorecer incremento do conteúdo energético são: diâmetro de partícula e teor de umidade, pois ao reduzir teor de umidade e/ou diâmetro de partícula, a demanda de carga térmica necessária tende a ser menor para evaporação do excesso de umidade e/ou favorecer transferência de calor para interior de partículas de biomassa (BOSMANS et al., 2013). Diante disso, a especificação quanto ao tamanho de partícula bem como do respectivo teor de umidade influenciam a tomada de decisão para a escolha do tipo de equipamento reator (CAI et al., 2017), conforme é abordado na sessão 1.7 (Principais modelos de reatores pirolíticos). Diante disso, tem-se a seguir descrição simplificada dos aspectos mais relevantes das técnicas de pré-tratamento para pirólise em base seca.

1.3.1. Secagem

O alto teor de umidade da biomassa “in natura”, em função do valor limite permitido para a performance adequada do processo pirolítico, tem incentivado a implementação da operação de secagem como técnica de pré-tratamento. O material é considerado seco se teor < 30 wt% de água e não necessariamente precisa se investir em etapa de secagem; caso o teor seja maior do que 30 wt%, a biomassa é considerada úmida e então demanda processo de secagem antes da etapa de pirólise,

o que tende a influenciar negativamente a eficiência geral do sistema de produção (SCHAFFER et al., 2019). Vale destacar que limite mais restritivo tende a ocorrer em equipamentos reatores modernos, por exemplo teor de umidade menor que 10% da carga de biomassa a ser inserida em reatores de leito fluidizado por exemplo, dentre outros modelos e respectivas especificações (MOHAN et al., 2006).

1.3.2. Moagem

A moagem diz respeito á redução de tamanho de partícula (trituração) seguida de operação de peneiramento para se obter faixa de granulometria de partícula adequada em função do tipo de reator (CAI et al., 2017).

1.3.3. Densificação

A densificação, seja por briquetagem ou peletização, diz respeito ao aumento de tamanho (BACH & SKREIBERG, 2016) simultaneamente ao aumento da densidade energética relacionada por meio da compactação, além de aumentar tempo de vida útil entre etapa de colheita e/ou recolha dos respectivos resíduos e unidade de processamento térmico.

As 3 técnicas mencionadas (secagem, moagem e densificação) em conjunto, representam etapa de beneficiamento para adequação da carga perante o setor de logística e/ou armazenamento, entre a fonte de geração e a unidade de processamento térmico. Além das técnicas de moagem, secagem e densificação, vale destacar também a torrefação, que ao permitir produzir intermediários de maior valor agregado (alta densidade energética) também representa outro tipo de etapa de beneficiamento por aumentar o tempo de vida útil da carga feedstock (durabilidade) (USLU et al., 2008).

1.3.4. Torrefação

Conhecida como pré-tratamento térmico, ocorre em valores de temperatura na faixa de 200–300°C, sob pressão atmosférica e em atmosfera reacional inerte de oxigênio (CAMPBELL et al., 2019).

Baseado na evaporação parcial de água além da gradual volatilização de parte dos compostos orgânicos referente ao conteúdo de material volátil inicial da biomassa, produz-se biomassa torrificada principalmente devido à degradação de fração significativa do conteúdo de hemicelulose (CHEN & PENG, 2015). Simultaneamente, tem-se o aumento relativo e gradual do percentual de lignina em relação aos outros constituintes bioquímicos, o que perfaz em maior densidade energética (SILVA et al., 2016). Conteúdo de carbono maior do que 50% da biomassa torrificada (PAHLA et al., 2017) além de menores teores de oxigênio e hidrogênio implicam no incremento do poder calorífico (CHEN & PENG, 2015). A composição química da biomassa torrificada tende a ser menos susceptível à degradação microbiológica, com consequente aumento do tempo de vida útil de armazenamento principalmente quando se faz necessário transporte desde a fonte geradora de biomassa até longas distâncias (STELT et al., 2011).

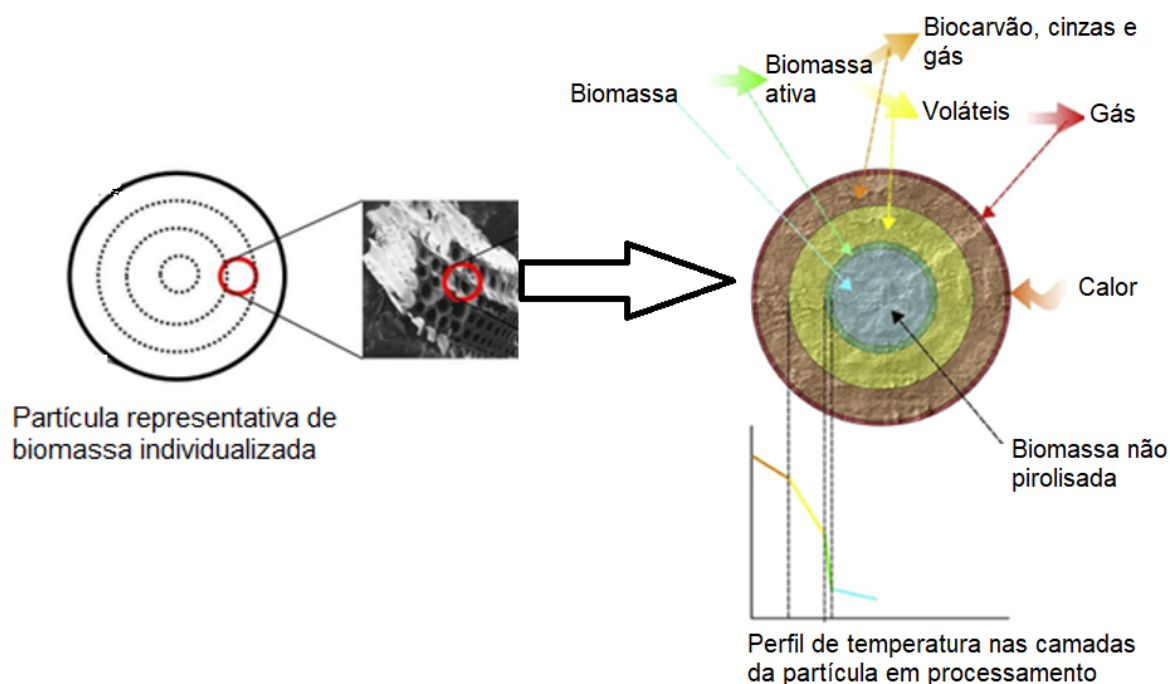
1.4. Fundamentos do Processamento Termoquímico para conversão de biomassa lignocelulósica e Classificação dos processos

Os processos de conversão termoquímicos são realizados sob atmosfera reacional controlada do teor de agente oxidante (O_2). Os 3 principais processos de conversão são:

- a. Pirólise - decomposição térmica em condições de déficit ou ausência de O_2 , trata-se de processo de natureza endotérmica (TRIPATHI et al., 2016; TANGER et al., 2013);
- b. Gaseificação - decomposição térmica sob atmosfera reacional com presença de ar e/ou vapor de água e $N_{2(g)}$, subdividida em quatro zonas principais: secagem (etapa endotérmica), pirólise (etapa endotérmica), combustão (etapa exotérmica) e redução (etapa endotérmica) (SUALI & SARBATLY, 2012);
- c. Combustão (direta) - decomposição térmica sob excesso de O_2 na atmosfera reacional, trata-se de processo de natureza exotérmica (KABIR et al., 2015; SYED-HASSAN et al., 2017; TANGER et al., 2013; YIN, C., 2012).

Independente do tipo de técnica termoquímica, fenômenos complexos relacionados à degradação termoquímica envolvem reações químicas complexas como por exemplo: desidratação, “cracking”, polimerização, oxidação, dentre outras reações distintas, de forma paralela e/ou consecutivas (NEVES et al., 2011). Devido a ocorrência de transferência de calor e massa entre as fases sólida e gasosa (em formação) durante o processo de carbonização contínuo (JALALIFAR et al., 2018), simultaneamente à ocorrência das reações químicas, a fase gasosa em formação interage com fase sólida residual (deposição e/ou condensação de parte dos compostos orgânicos voláteis). Na Figura 3 ilustra-se o perfil de gradiente de temperatura na direção radial entre distintas camadas internas dentro das partículas esféricas de biomassa. Mediante o estabelecimento do perfil de variação da temperatura entre as camadas de cada partícula de biomassa, a biomassa em decomposição térmica torna-se “ativa” (estado intermediário) até obter a estrutura de biocarvão, além de cinzas e gás (ANCA-COUCÉ, 2016; KAMBO & DUTTA, 2015; VILELA et al., 2014).

Figura 3 - Influência dos principais constituintes de biomassa lignocelulósica em relação à degradação térmica de biomassa lignocelulósica.



Fonte: Adaptado de ANCA-COUCÉ (2016); KAMBO & DUTTA (2015); VILELA et al. (2014).

Dentre os exemplos de técnicas aplicadas para valoração energética no Brasil valem citar: peletização (GARCIA et al., 2019), combustão direta aplicada à geração de vapor (VIRMOND et al., 2012), além das técnicas de carbonização do tipo torrefação (FIGUEIRÓ et al., 2019; SILVA et al., 2016; SILVA et al., 2018) e pirólise (BAILIS et al., 2013; DOUMER et al., 2015; PEREIRA et al., 2017; VILELA et al., 2014)

1.4.1. Processo de degradação térmica do tipo pirólise em base seca

A tecnologia de pirólise, processo de decomposição termoquímico endotérmico, ocorre em faixa de temperatura de 400-1200°C (TRIPATHI et al., 2016). O ajuste da atmosfera reacional dentro do volume de controle do reator com restrição do teor de oxigênio em porcentagem massa/massa (OTTE & VIK, 2017) pode ser em ausência completa do teor de oxigênio, ou em quase ausência de acordo com restrições conforme trabalhos já publicados na literatura: **1,0%** (PANG et al., 2018), **2.5%** (AMUTIO et al., 2012), **4.1 %** (AMUTIO et al., 2012); dentre outros, a depender do tipo de caracterização desejada dos produtos e/ou das restrições de projeto/design do reator empregado.

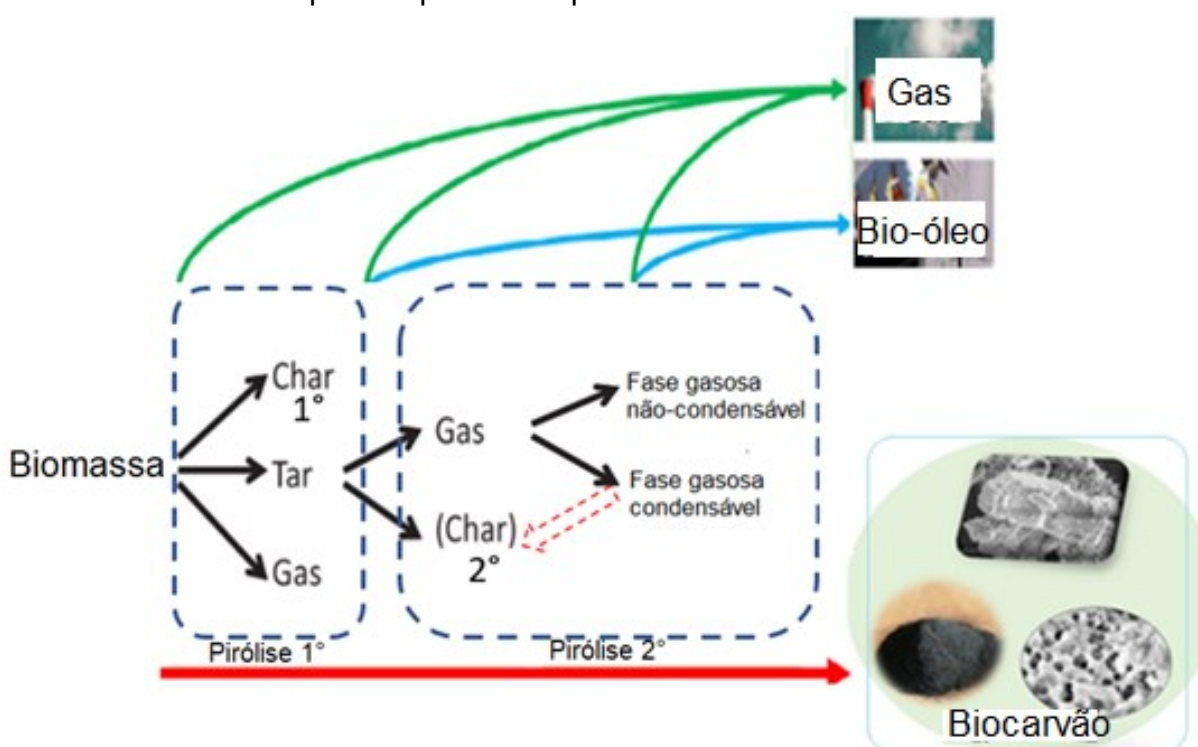
Nos instantes iniciais, a partir do início do fornecimento do aquecimento para a unidade de pirólise, dá-se início a fase de secagem da biomassa (até $T \leq 200^{\circ}\text{C}$) (LI et al., 2020) com evaporação de água retida na biomassa feedstock (L'ORANGE et al., 2012) e simultaneamente, tem-se a formação de fase gasosa devido principalmente aos compostos orgânicos de baixa temperatura de volatilização (ácidos orgânicos e gás CO_2) além de vapor de água. A partir de 200°C , o aumento de temperatura implica na contínua decomposição térmica do material sólido residual carbonáceo (ANTAL & GRØNLI, 2003) até o valor de temperatura final de processo.

Os produtos se subdividem principalmente em 2 estados físicos da matéria: fase gasosa constituída de H_2 , CO , H_2O e N_2 , hidrocarbonetos aromáticos do tipo benzeno e tolueno (syngás) (BRIDGWATER, 2012; MOHAN et al., 2006), além da fase sólida carbonácea porosa (biocarvão) juntamente com cinzas (TRIPATHI et al., 2016).

1.4.1.1. Mecanismos envolvidos no processo de pirólise em base seca

A partir de 300°C dá-se início ao processo de decomposição térmica propriamente dito (CALLEGARI & CAPODAGLIO, 2018) mediante desvolatilização/carbonização térmica de materiais orgânicos sob duas etapas principais: pirólise primária e pirólise secundária (NEVES et al., 2011; LANZETTA & BLASI, 1998) conforme evidenciado na Figura 4.

Figura 4 - Principais etapas do mecanismo de pirólise a partir de feedstock do tipo biomassa: pirólise primária e pirólise secundária.



Fonte: Adaptado de ANCA-COUCÉ, 2016; LOPEZ et al., 2019; TRIPATHI et al., 2016; XIAO et al., 2017; WANG et al., 2018.

- a. **Pirólise primária (300°C < T < 600°C)**(LI et al., 2020): A biomassa é degradada termicamente e devolatilizada por meio de reações do tipo descarboxilação e desidrogenação, mediante aquecimento. Simultaneamente à formação de gás e líquido pirolenhoso ("tar"), residual de biocarvão primário (Char 1º) é formado com presença de diferentes grupos oxigenados carboxil, carbonil e hidroxilas na área superficial do char 1º (TRIPATHI et al., 2016).

- b. **Pirólise secundária ($600^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$)** (LI et al., 2020): em continuidade à etapa anterior, cadeias de compostos orgânicos longas são rompidas em gases não condensáveis e/ou também material carbonáceo sólido é convertido em gás não condensável além da conversão de biomassa residual da primeira etapa em biocarvão ou gases como por exemplo CH_2 , CH_4 , CO_2 e CO (TRIPATHI et al., 2016). Simultaneamente, ocorrem reações de decomposição secundárias da matriz porosa sólida do biocarvão 1° (etapa de pirólise primária) bem como reações secundárias entre voláteis liberados ou entre os voláteis e o resíduo carbonáceo (PATWARDHAN et al., 2011). Parte da fração de voláteis tende a condensar/depositar na superfície do biocarvão primário formado de modo a constituir o biocarvão secundário, em função da ocorrência de reações químicas em série e/ou paralelas, como por exemplo: desidratação, rompimento de cadeias longas de compostos orgânicos voláteis, oxidação, polimerização e condensação (BLASI, 2008; MOHAN et al., 2006; NEVES et al., 2011). A porção de cinza, formada conjuntamente com o biocarvão, tende a se submeter a mudanças de composição também, embora é comumente aceito que a maior parte da massa de constituintes inorgânicos permanece aproximadamente constante e retida na fração sólida total (biocarvão + cinzas) ao final do processo (PALUMBO et al., 2019).

A taxa de perda de massa da biomassa feedstock é influenciada pela proporção dos componentes químicos estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) bem como conteúdo de espécies minerais presentes na constituição da biomassa (Na, K, Ca e Mg) (WANNAPEERA et al., 2008). Menor conteúdo (%m/m) de lignina e elevado conteúdo de celulose (%m/m) tende a implicar em maior taxa de perda de massa da biomassa durante a degradação térmica; enquanto biomassa com elevado teor de lignina (% m/m) relativamente ao teor de celulose tende a apresentar menor taxa de perda de massa (WANNAPEERA et al., 2008).

Simultaneamente ao incremento de temperatura durante o processo (e respectivo aumento do tempo de residência da fase vapor formada em contato com sólido carbonáceo em contínua degradação) destacam-se as seguintes etapas que influenciam na caracterização e respectiva reatividade relacionada (MORIN et al., 2016):

1. Biocarvões primários desenvolvem estrutura porosa desordenada com presença de poros e vesículas, que tendem a evidenciar a emissão de compostos voláteis;
2. Redução do conteúdo de hidrogênio e oxigênio, bem como de compostos orgânicos oxigenados (hidroxil e carbonil), simultaneamente ao aumento da aromaticidade e natureza carbonácea do sólido;
3. Perda de grupos orgânicos oxigenados, com consequente influencia na reatividade do biocarvão;
4. Aumento relativo do teor de anéis aromáticos, de modo que no material carbonáceo remanescente a estrutura seja predominantemente grafítica.

Essas 4 etapas citadas podem ser simplificadas (LI et al., 2016) dentro do equipamento reator conforme Equações 5, 6 e 7 em função das dificuldades de propor o detalhamento das inúmeras reações químicas complexas (paralelas e/ou simultâneas) bem como os respectivos compostos formados para a pirólise para uma dada biomassa específica (VELDEN et al., 2010).

Biomassa bruta → umidade + resíduos que não reagiram (5)

Resíduos não-reagidos → voláteis + gas + biocarvão primário (6)

Biocarvão primário → voláteis + gas + biocarvão secundário (7)

Independente do tipo de biomassa feedstock e/ou equipamento reator usado para o processo, as interações entre os principais constituintes bioquímicos (hemicelulose, celulose e lignina) bem como constituintes inorgânicos mediante mecanismos de pirólise ainda não são completamente compreendidos, de modo que a distribuição dos produtos de pirólise em base mássica seca e livre de cinzas (% m/m CY, %m/m OY e %m/m SY) (Figura 5) seja função da caracterização físico-química inerente à biomassa testada (e respectiva sazonalidade) bem como condições experimentais/laboratorias para realização da(s) respectiva(s) corrida(s) experimental(is) (LIAN & XING, 2017).

1.4.1.2. Produtos finais do processo de pirólise (Biocarvão, Bio-óleo e Gás)

Após ser obtido/mensurado o valor de temperatura final de processo, valor esse a partir do qual se dá o término do processo de pirólise no equipamento reator, a fase gasosa é separada da fração sólida (biocarvão e/ou residual de cinzas), de forma que a maior ou menor velocidade de separação da fração de sólidos implica no menor ou maior tempo de residência da fase vapor (SRT: contato com fase sólida carbonácea), respectivamente. Independente da magnitude de SRT, reações químicas secundárias tendem a ocorrer pois o residual carbonáceo tende a atuar como catalisador para “cracking” de compostos orgânicos da fase vapor de cadeia longa, imediatamente antes da separação da fase gasosa ainda que tal separação se dê rapidamente. Os particulados de biocarvão são coletados após separação gás – sólido, por exemplo em equipamento do tipo ciclone (VELDEN et al., 2010). A fração gasosa da saída do reator é destinada à unidade de troca térmica para operação de resfriamento e condensação, por meio da qual, parte das biomoléculas voláteis, a exemplo dos compostos polares e de alto peso molecular, re-condensam formando fase líquida, constituída por compostos orgânicos condensados (PATWARDHAN et al., 2011) além de água pirolítica em conjunto com parte da água proveniente da biomassa feedstock processada (VELDEN et al., 2010).

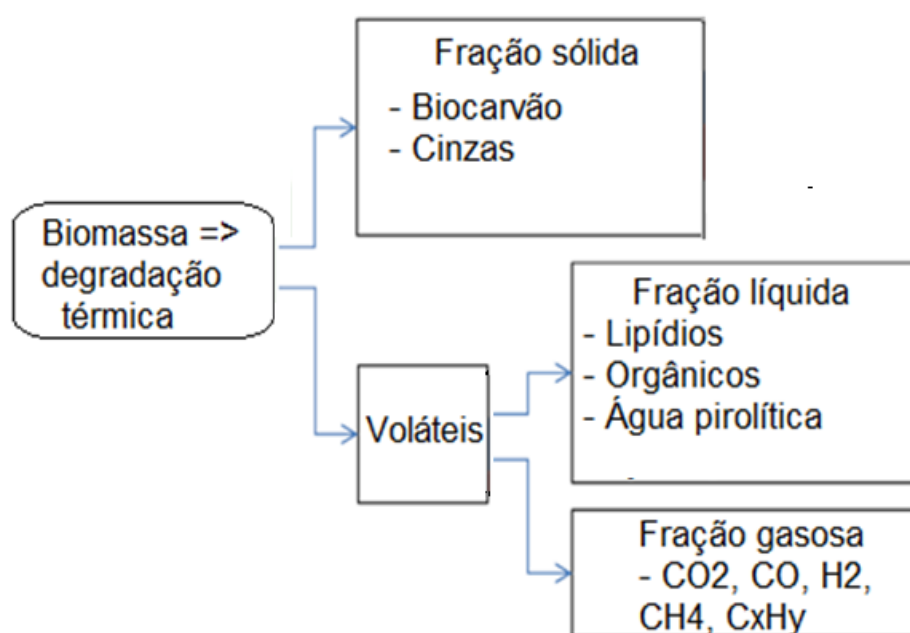
Os produtos do processo de pirólise são constituídos de três frações em base mássica distintas conforme a seguir:

- Fase gasosa: Composta predominantemente pelos gases não condensáveis (CO , CO_2 e CH_4) (EUM et al., 2013; LEE, Y.; 2013);
- Fase líquida: Formada após arrefecimento e condensação dos vapores condensáveis liberados das duas etapas no mecanismo de pirólise (SAIDUR et al., 2011). O produto líquido compreende duas fases, sendo uma fase não aquosa, chamada bio-óleo, composta de moléculas orgânicas de alto peso molecular, como por exemplo álcoois, cetonas, aldeídos e fenóis derivados da lignina (ZHANG et al., 2013); e uma fase aquosa (HOSSAIN & DAVIES, 2013) proveniente do conteúdo de umidade inicial da biomassa de partida e também de reações de desidratação de celulose e hemicelulose bem como reações secundárias de produtos intermediários (COLLARD & BLIN, 2014; DEMIRBAŞ, 2000; MOHAN et al., 2006);

- Fase sólida, constituída pelo subproduto sólido carbonáceo e cinzas (NEVES et al., 2011; SAIDUR et al., 2011).

Os principais constituintes de cada fração são evidenciados no diagrama de blocos conforme Figura 5 a seguir:

Figura 5 - Principais constituintes de cada fração da distribuição dos produtos da pirólise.



Fonte: Adaptado de BATIDZIRAI et al., 2013; NEVES et al., 2011.

- **Bioóleo**

A fração de bioóleo é mistura líquida multicomponente de substâncias com diferentes tamanhos moleculares formados em função de reações químicas do tipo despolimerização e fragmentação dos componentes celulose, hemicelulose e lignina (BILGEN et al., 2012). Com coloração marrom-escuro, o líquido oleoso é composto por centenas de compostos orgânicos (ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, éters, esters, açúcares, furanos, alcenos, compostos nitrogenados além de diversos grupos oxigenados) (FIELD et al., 2013).

O termo “bio-óleo” (fração de produto no estado líquido ao final do processo de pirólise) pode ser reconhecido por mais de um sinônimo, como por exemplo “*tars*” (alcatrões orgânicos), líquidos pirolíticos ou “bio-crude” (NEVES et al., 2011) dentre outros termos. A fração líquida total de uma unidade de pirólise é constituída por: compostos orgânicos condensados, água proveniente das reações de pirólise e água devido ao teor de umidade inerente à biomassa de partida usada como feedstock (BRIDGWATER et al., 1999; MOHAN et al., 2006; NEVES et al., 2011).

- **Gás**

A fase gasosa é constituída predominantemente por compostos voláteis de baixo peso molecular, além de não-condensáveis, que tendem a permanecer no estado gasoso de modo a constituir o que se conhece por syngas (CHEN et al., 2018). Os principais constituintes são: dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2) além de hidrocarbonetos de cadeia carbônica curta como metano (CH_4), etano e etileno; além de pequena quantidade de outros gases: propano, amônia, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e álcoois de cadeia carbônica curta (KAN et al., 2016).

- **Biocarvão (“*Char*”) ou Material carbonáceo pirogênico**

Obtido após “cessar” o processo pirolítico (temperatura final de processo), o residual de biocarvão consiste de matriz porosa rica em carbono, além da presença de hidrogênio, oxigênio e inorgânicos (MORIN et al., 2016). Contém substâncias orgânicas dispersas através da estrutura de sólido poroso, devido a condensação de compostos orgânicos voláteis (MUHAMMAD et al., 2015).

1.4.2. Classificação dos tipos de pirólise em base seca quanto ao ajuste das condições operacionais

A flexibilidade de operação do processo pirolítico relacionado ao tipo de carga a ser processada assim como o padrão de qualidade dos produtos esperados (GIUDICIANNI et al., 2013) se dá principalmente pelo ajuste das seguintes variáveis de processo: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência da fase vapor (KAN et al., 2016). Outros parâmetros também são relevantes, a depender do tipo de condição reacional e/ou especificação do produto desejado, como por exemplo: pressão e a presença ou não de catalisador (VARMA & MONDAL, 2017), tipo de atmosfera reacional (se há ausência/baixa concentração de oxigênio ou condição de vácuo), presença ou ausência de monóxido de carbono (CO) e vapor de água (LI et al., 2019; TRIPATHI et al., 2016) além de taxa de fluxo de gás inerte e tipo de reator usado (TRIPATHI et al., 2016).

Os parâmetros taxa de aquecimento (HR) (e por sua vez temperatura final de processo) e tempo de residência da fase vapor (SRT) em contato com sólido carbonáceo são os parâmetros dominantes em relação aos outros citados (KUPPUSAMY et al., 2016; LAIRD et al., 2009; MOTASEMI & AFZAL, 2013; ZHANG, et al., 2017). As principais variantes de processo pirolítico em função do ajuste desses 2 parâmetros são: pirólise lenta, rápida e “flash”; que por sua vez, têm sido consideradas as principais categorias a partir das quais se obtêm biocarvão reconhecido como Biochar segundo estudos realizados por (KUPPUSAMY et al., 2016; LAIRD et al., 2009; MOTASEMI & AFZAL, 2013; ZHANG et al., 2017).

Distintas faixas de valores dos rendimentos dos produtos (% m/m) são obtidas entre essas categorias de pirólise, bem como distintas caracterizações físico-químicas dos produtos cada categoria citada (MOHAN et al., 2006). Para a presente tese, a fundamentação teórica relacionada a essas três categorias considera que o método de remoção de vapores da região reacional, para posterior condensação e formação de bioóleo, ocorra por meio da injeção de gás inerte de purga (N₂, por exemplo) no reator. Caso seja utilizado vácuo/pressão muito baixa para favorecer a retirada de fase gasosa volátil da região reacional ao invés de gás de purga, tem-se a variante Pirólise de Vácuo, que normalmente opera sob baixas pressões (variações de 0.05 - 0.20 MPa negativas) e faixa de temperatura de 450-600°C (CARRIER et al., 2011). Ainda que a

taxa de aquecimento seja comparável à utilizada na variante pirólise lenta, a ausência de gás de purga é a característica de maior distinção da pirólise de vácuo em relação às outras variantes (ROY & CHAALA, 2001). Neste trabalho de tese, serão consideradas apenas técnicas que envolvam método de remoção de vapores da região reacional por gás de purga.

1.4.2.1. Pirólise Lenta

Trata-se do processo convencional de pirólise, em que a decomposição térmica ou carbonização gradual da biomassa ocorre em intervalo de tempo maior do que 7 min (CALLEGARI & CAPODAGLIO, 2018). Sob aquecimento em faixa de temperatura 400 - 500°C (AHMED et al., 2016; DERMIBAS & ARIN, 2002; KAMBO & DUTTA, 2015; SINGH et al., 2015), a interação da fase vapor de compostos orgânicos com o sólido residual formado geralmente ocorre sob pressão atmosférica (LAIRD et al., 2009) e baixa taxa de aquecimento ($HR < 1^{\circ}\text{C/s}$) (CALLEGARI & CAPODAGLIO, 2018). Em função do elevado tempo de residência da fase vapor (SRT) comparativamente às outras categorias, os rendimentos em base mássica (%m/m) das frações dos produtos tendem a ser aproximadamente iguais: rendimento em biocarvão: 35%; rendimento em bio-óleo: 30% e rendimento em syngas: 35% (ZHANG et al., 2019).

Esse tipo de variante tende a ser auto-sustentável mediante a combustão de parte da fração de syngás para geração de calor para realimentar o processo (seja para aquecimento da biomassa feedstock e/ou para fornecimento de calor ao reator de processo) de modo que o processo se mantenha em operação com menor consumo energético (maior eficiência) (CROMBIE & MASEK, 2014).

1.4.2.2. Pirólise Rápida

Categoria de pirólise cujo ajuste das variáveis de processo ocorre com maiores especificidades em relação a biomassa feedstock, pois o diâmetro representativo de partícula de biomassa deve ser menor ou igual a valores da faixa 0,2–6 mm ou 5 – 50 mm a depender do tipo de configuração de equipamento reator usado (MOHAN et al.,

2006), teor de umidade da biomassa menor do que 10% (MOHAN et al., 2006) além de demandar altas taxas de aquecimento ($10 < HR < 300^{\circ}\text{C/s}$) (CALLEGARI & CAPODAGLIO, 2018). Os principais parâmetros de influência são temperatura e tempo de residência da fase vapor (LOPEZ et al., 2019), de modo que temperatura de operação ocorra na faixa de valores de $450 - 650^{\circ}\text{C}$ e tempo de residência da fase vapor (SRT) em contato com sólido carbonáceo previamente formado menor do que 2s (KAN et al., 2016). Conhecida como técnica termoquímica orientada à produção de bio-óleo (ZHANG et al., 2019) pois esse ajuste de variáveis favorece maior rendimento em base mássica de bio-óleo, a formação da fase gasosa é favorecida em relação ao residual de material carbonáceo (ZHANG et al., 2020) devido a predominância de reações de craqueamento (MOHAN et al., 2006).

A produção de bio-óleo é favorecida por conta da rápida retirada do biocarvão imediatamente formado após etapa de pirólise primária (baixo SRT) seguido do rápido resfriamento da atmosfera reacional, o que perfaz com que máximo conteúdo de vapores voláteis tende a ser condensado ao invés de ser depositado na superfície do biocarvão formado da etapa de pirólise primária (ZHANG et al., 2007). Como consequência, evita-se ao máximo reações posteriores de degradação dos compostos voláteis condensáveis de cadeia longa em compostos gasosos de baixo peso molecular que reagiriam com superfície do sólido previamente formado; o que tende a minimizar a formação de biocarvão secundário (DEMIRBAS, 2005). Ainda que a formação de biocarvão secundário seja minimizada, parte dos compostos orgânicos voláteis recondensam dentro do equipamento reator, de modo a formar char secundário além da fase líquida oleosa (CONESA et al., 1998; PATWARDHAN et al., 2011) e água (COLLARD & BLIN, 2014; DEMIRBAŞ, 2000; MOHAN et al., 2006). A rápida eliminação de vapores voláteis para a supressão de reações do mecanismo de pirólise secundária (KAN et al., 2016) perfaz com que a distribuição do rendimento dos produtos, após etapa de arrefecimento da corrente gasosa de produtos (ZHANG et al., 2020), seja em torno de: 60-75% bio-óleo, 15-25% de biocarvão e 10-20% de gases não condensáveis (BRIDGWATER, 2003).

1.4.2.3. Pirólise Flash

A técnica de pirólise Flash pode ser considerada versão aprimorada ou modificada da pirólise rápida (TRIPATHI et al., 2016). A temperatura de operação tende a ocorrer na faixa de valores de 900°C – 1200°C e o pulso de calor fornecido à biomassa dura um período muito curto de tempo, sendo de 0,1 a 1s (DERMIBAS & ARIN, 2002) sob taxas de aquecimento muito elevadas (>1000 °C/s)(CALLEGARI; & CAPODAGLIO, 2018). A rápida remoção de residual de biocarvão do ambiente reacional além do resfriamento imediato dos vapores, ao maximizar o rendimento de bio-óleo por minimizar reações secundárias de “*cracking*” perfaz nos seguintes rendimentos típicos dos produtos: 60-80% m/m para bio-óleo, 10-20% m/m para syngás e 15-25% m/m para a fração residual sólidos (BRIDGWATER, 2012; MOHAN et al., 2006; NEVES et al., 2011).

Para a presente tese, os principais parâmetros e respectivos valores (faixa de valores) e/ou informações que permitem diferenciar as três variantes de pirólise mais relevantes e respectivas influências para com rendimento e/ou caracterização dos produtos, são evidenciados no Quadro 2.

Quadro 2 - Principais parâmetros dos tipos de pirólise e respectivos valores/informações mais representativos

Pyr	Atmosfera reacional	Dp (mm)	Feedstock shape	T (°C)	HR (°C/min)	P(Mpa)	VRT (escala)
SP	Ausência O ₂ ou quase-ausência	5-50	in natura ou moída ou densificada (ex: pellet)	350-700	2-7	0,1	Hr - d
FP	Ausência O ₂	< 1	Finamente moído	400-600	>300	0,1	seg
“flash”	Ausência O ₂	< 0,5	Finamente moído	750-1000	>1000	Elevada (>0.1)	seg
Ref.	(PANDEY et al., 2020)	(BAHNG et al., 2009 ; BALAT et al., 2009 ; DUKU et al., 2011; JAHIRUL et al., 2012 ; KONG et al., 2014 ;)	(BRIDGWATER, 2012)	(PANDEY et al., 2020)	(PANDEY et al., 2020)	(BAHNG et al., 2009)	(PANDEY et al., 2020)

Legenda: Tipo de pirólise – Pyr; Lenta – SP; Rápida – FP; Flash – “flash”; Dp – diâmetro de partícula; T(°C): temperatura; HR(°C/min): taxa de aquecimento; P: pressão de operação; SRT: tempo de residência da fase vapor formada em contato com sólido dentro do reator.(Seg: segundo; Hr: hora; d: dia).

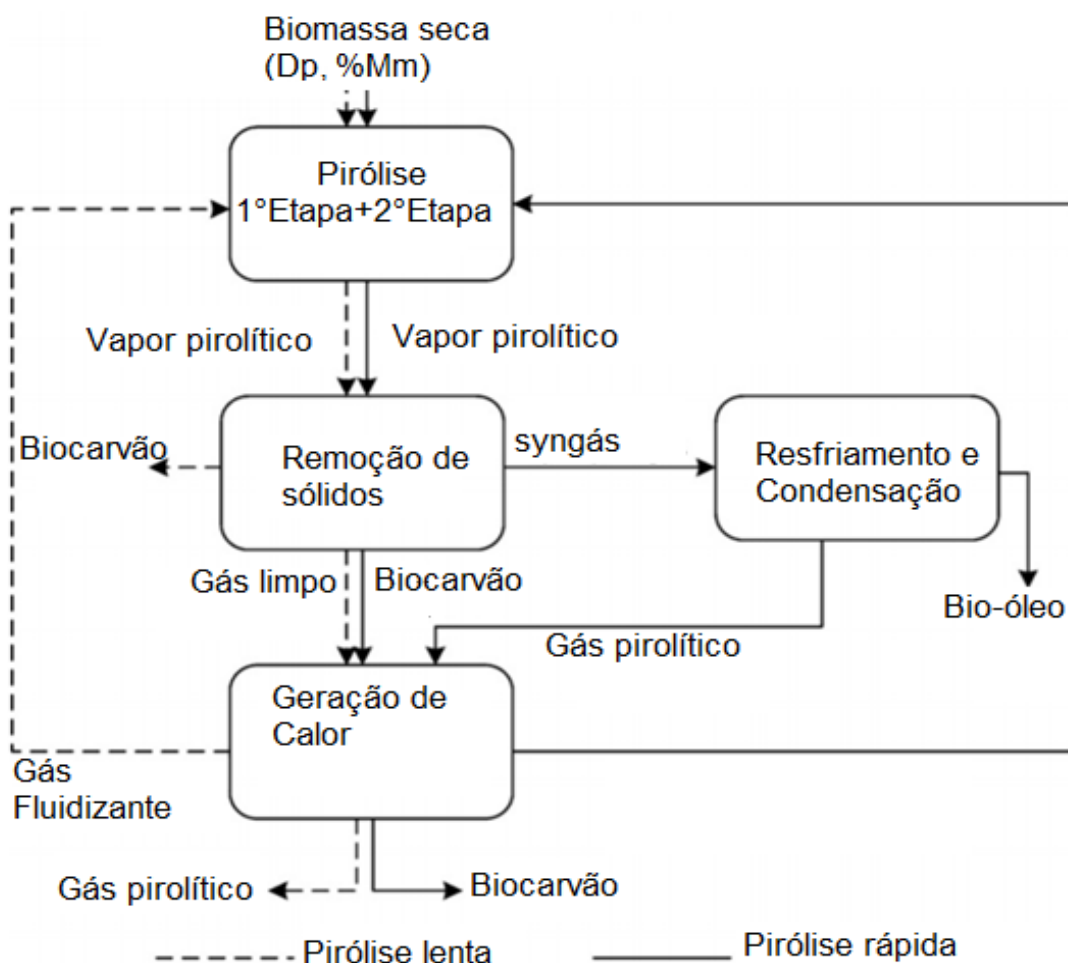
Para análise comparativa entre esses três tipos de técnicas, valem ressaltar as principais vantagens e desvantagens de cada técnica conforme Quadro 3.

Quadro 3 - Vantagens e Desvantagens das categorias de pirólise: Lenta, Rápida e “Flash”

Pirólise	Produto-alvo	Co-produtos	Vantagens	Desvantagens
Slow	Biocarvão	Bio-óleo, Syngás	• Tecnologia consolidada comercialmente(KUPPUSAMY et al., 2016); • Não há especificação quanto ao feedstock (KUPPUSAMY et al., 2016); • Elevado rendimento de biocarvão (LI et al., 2020);	• Maior tempo de processo (SRT:escala de minutos a horas)(LI et al., 2020). Queima de parte da carga de feedstock para gerar parte da energia usada para inserir no processo (KUPPUSAMY et al., 2016);
Fast	Bio-óleo	syngas, biocarvão	• Baixo tempo de processo; • Tecnologia emergente; • Sistema de fluxo contínuo (KUPPUSAMY et al., 2016); • Maximizar produção de bio-óleo (KUPPUSAMY et al., 2016);	• Restrição quanto ao preparo da carga feedstock – teor de umidade e Diâmetro de partícula (KUPPUSAMY et al., 2016); • Baixo valor de área superficial específica (LI et al., 2020);
Flash	Bio-óleo	syngas, biocarvão	• Não há especificação quanto ao feedstock (KUPPUSAMY et al., 2016); • Presença de equipamento de recuperação de calor (KUPPUSAMY et al., 2016);	• Tecnologia de alto custo (scale-up e financiamento limitam mercado para os produtos) (KUPPUSAMY et al., 2016); • Baixa estabilidade térmica do bioóleo, e presença de sólidos residuais de biocarvão e cinzas em conjunto com bio-óleo formado (CORNELISSEN et al., 2008).

Devido as vantagens e desvantagens citadas, a tomada de decisão do melhor ajuste de condição operacional (e respectiva categoria de processo) irá depender principalmente do tipo de produto alvo (e respectiva finalidade), ou seja, se o ajuste deve favorecer maior rendimento de bioóleo, por meio da técnica de pirólise rápida/"Flash" ou biocarvão (char) por meio da técnica de pirólise lenta (JEFFERY et al., 2015) conforme ilustrado na Figura 6. O favorecimento do ajuste de parâmetros para produção de bio-óleo tende a ocorrer quando se almeja melhor retorno econômico por conta da produção de substâncias químicas de alto valor comercial, enquanto o favorecimento do ajuste de parâmetros para produção de biocarvão, normalmente tende a ocorrer quando se objetiva maiores benefícios ambientais ao aplicar o biocarvão em solo para melhorar qualidade e proporcionar sequestro de carbono (KONG et al., 2014; ROY & DIAS, 2017).

Figura 6 - Ilustração das principais diferenças em diagrama de blocos entre os tipos de pirólise lenta e rápida.



Fonte: Adaptado de SUALI & SARBATLY (2012)

Os termos “lento (*slow*)” e “rápido (*fast*)” para as principais categorias de pirólise são arbitrários e portanto não são definições precisas, até porque muitos testes de pirólise têm sido reportados da literatura sob condições experimentais de taxa de aquecimento que não são característicos de pirólise lenta ou rápida, mas se situam no range de abrangência entre os valores que normalmente são utilizados para as respectivas categorias lenta e rápida. Independente de não haver especificidade de valores dos parâmetros de processo para cada variante de pirólise, a análise do parâmetro SRT tende a ser determinante: caso valores de SRT sejam baixos (variantes rápida e Flash): vapores de compostos orgânicos voláteis e aerossóis são rapidamente removidos para maximizar a formação da fração líquida. Se SRT é elevado (variante de pirólise lenta), maior percentual de compostos orgânicos condensáveis da fase vapor tende a depositar sobre biocarvão previamente formado, para formar biocarvão secundário na temperatura final de pirólise (MOHAN et al., 2014).

1.5. Principais modelos de reatores pirolíticos

O biocarvão pode ser produzido a partir de distintos tipos de reatores, sob escalas de produção de bancada, piloto e/ou comercial. As tecnologias de carbonização, em sua predominância, tem sido os tradicionais fornos (“*earth-mound kiln*”), a exemplo dos fornos de carvoaria em formato de colméia (“*brazilian beehive kiln*”) (BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013) pelo fato de serem de menor custo comparativamente à outras possibilidades existentes (SPARREVIK et al., 2015). O fato da operação em fornos do tipo colméia ser considerada ineficiente e poluidora devido emissão de gases sem tratamento, como por exemplo metano, monóxido de carbono e particulados (PEREIRA et al., 2017), tem implicado na utilização da tecnologia de fornos de retorta (“*Retort kilns*”), que vem se destacar em relação aos fornos tradicionais. A técnica de retorta favorece a recirculação de gases efluentes da carbonização e respectiva combustão de grande parte dos compostos de carbono dentro do próprio volume de controle reacional, o que implica na minimização da emissão de gases nocivos (SPARREVIK et al., 2015), a exemplo dos gases relacionados ao efeito estufa, além de minimizar elevada perda de calor do reator (ADAM, 2009).

Rendimento de biocarvões em sistemas de fornos tradicionais tendem a ser muito baixos (LOHRI et al., 2016) além do que inconsistências nas propriedades de biocarvões devido à dificuldades de controle do processo (BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013) são os principais desafios e limitações dos métodos tradicionais de carbonização (LOHRI et al., 2016). Em função disso, urge a demanda do desenvolvimento/implementação de equipamentos com controle da atmosfera reacional ao invés da produção de biocarvão (“*charcoal*”) proveniente da carbonização de biomassa de modo artesanal (JEGAJEEVAGAN et al., 2016). Para a finalidade de se produzir biocarvões em sistemas selados, ainda que em equipamentos obsoletos, destaca-se a aplicação da pirólise em fornos de barro e/ou de tijolos ou de metal (BAILIS, 2009).

Sistemas de conversão termoquímica com controle da atmosfera reacional (restrição do teor de O₂), a exemplo do “*slow pyrolysis*” e do “*fast pyrolysis*” (ALLER et al., 2017) permitem com que sejam produzidos biocarvões com elenco de propriedades físico-químicas que permitem a classificação do respectivo resíduo carbonáceo poroso (PCM) em biochar, devido similaridades da caracterização físico-química do PCM em relação às características das “Terras Pretas de Índio”. Uma vez que o rendimento e as características físico-químicas do biochar são influenciadas não apenas pelas condições de processo pirolítico e respectiva caracterização da biomassa feedstock de partida, mas também pelo tipo de reator empregado (KAN et al., 2016; PATEL et al., 2016), destaca-se a importância desse assunto na presente Tese. Os reatores pirolíticos usados com maior frequência para produção de biochar são: sistemas reacionais do tipo tubular, leito fixo, leito fluidizado circulante, leito fluidizado com borbulhamento, reator ablativo, reator de cone rotativo, reator do tipo helicoidal e reator do tipo ciclone (PATEL et al., 2016).

A especificação do tipo de configuração de reator ocorre não apenas em função de se adequar à escala de operação (bancada, piloto e/ou comercial) mas também em função das particularidades inerentes ao tipo de biomassa a ser processado (KAN et al., 2016). Dentre os requisitos demandados pelos principais reatores de pirolíticos para a carga de biomassa a ser processada valem destacar:

- Teor de umidade (%Mm) da biomassa menor que 10% independente do tipo de reator (AZZI et al., 2019; MOHAN et al., 2006).

- Faixa de diâmetro de partícula (D_p) a depender do tipo de modelo de reator empregado, principalmente quando se trata de reatores aplicados à categoria de pirólise Fast/Flash: $D_p < 2\text{ mm}$ (reator de leito fluidizado borbulhante), $D_p < 6\text{ mm}$ (reator de leito fluidizado circulante), $D_p: 5\text{--}50\text{ mm}$ (Forno aquecido, reator do tipo helicoidal e reator à vácuo), $D_p < 0,2\text{--}6\text{ mm}$ (reator de cone rotativo) e $D_p < 20\text{ mm}$ (reator ablativo) (MOHAN et al., 2006).

O modo de fornecimento da taxa de aquecimento para o conteúdo de biomassa dentro do volume de controle do reator pode se dar de distintas maneiras, sendo três desses mecanismos os principais conforme a seguir (PANWAR et al., 2019):

- (1) diretamente como calor de reação;
- (2) diretamente por fluxo de gás de combustão de parte da carga de biomassa;
- (3) por meio de aquecimento indireto das paredes do reator por gás aquecido ou outros materiais aquecidos.

Uma vez que o método de aquecimento a ser aplicado depende de aspectos inerentes ao tipo de projeto do reator e/ou fluxograma do processo relacionado ao equipamento (e escala de processo), além da avaliação de custo para viabilidade técnica, no presente projeto de Tese essa análise não é considerada.

Distintas maneiras de se classificar os reatores (GARCIA-NUNEZ et al., 2017), ainda que não sejam detalhadas na presente tese, podem ocorrer em função de:

- (1) tipo de dispositivo usado para alimentar a carga de matéria-prima na entrada do reator (manual ou mecânico);
- (2) modo de operação do reator (batelada, contínuo e semi-contínuo);
- (3) fonte de calor usada (resistência elétrica, aquecedor a gás, combustão de biomassa);
- (4) a pressão de operação que a unidade opera (1 atmosfera (atm), vácuo ou pressurizado ($> 1\text{ atm}$));
- (5) tipo de material usado na construção do reator (concreto, aço, dentre outros materiais);
- (6) portabilidade do equipamento reator (estacionário ou móvel) (GARCIA-NUNEZ et al., 2017).

Detalhes de projeto e design relacionados à construção dos inúmeros reatores que podem ser usados para se realizar a técnica de pirólise não serão considerados no escopo da presente tese, entretanto, valem destacar 2 parâmetros de influência relevante no design de reatores pirolíticos: tempo de residência da fase vapor dentro do reator (SRT) além do tempo de residência do material particulado dentro do reator até que seja atingida a temperatura final de pirólise (taxa de aquecimento relacionada), em respeito às 3 categorias de pirólise consideradas na presente tese conforme a seguir:

- Pirólise lenta: Temperatura final na faixa de 400-600°C; diâmetro de partícula na faixa de 5 – 50 mm; SRT: 3-30 min e tempo de residência do sólido dentro do reator na escala de minutos a horas (JAHIRUL et al., 2012; KONG et al., 2014);
- Pirólise rápida: Temperatura final em torno de 500 °C; diâmetro de partícula < 1 mm; SRT < 2 min e tempo de residência do sólido dentro do reator: 0,5 – 10 segundos (JAHIRUL et al., 2012; KONG et al., 2014);
- Pirólise flash: Temperatura final > 800°C; diâmetro de partícula < 0,2 mm; SRT < 1 min e tempo de residência do sólido dentro do reator: < 0,5 s (JAHIRUL et al., 2012; KONG et al., 2014).

Valem destacar exemplos de estudos de produção e/ou caracterização de biochar a partir da aplicabilidade das principais configurações de reatores sob as categorias de pirólise do tipo lenta, rápida e “*Flash*” conforme o Quadro 4 em sistemas de produção com escala variada, desde equipamentos de baixo custo até equipamentos mais modernos, complexos e de maior custo.

Quadro 4 - Principais configurações de reatores aplicados à pirólise (Biocarvão: produto alvo ou co-produto).

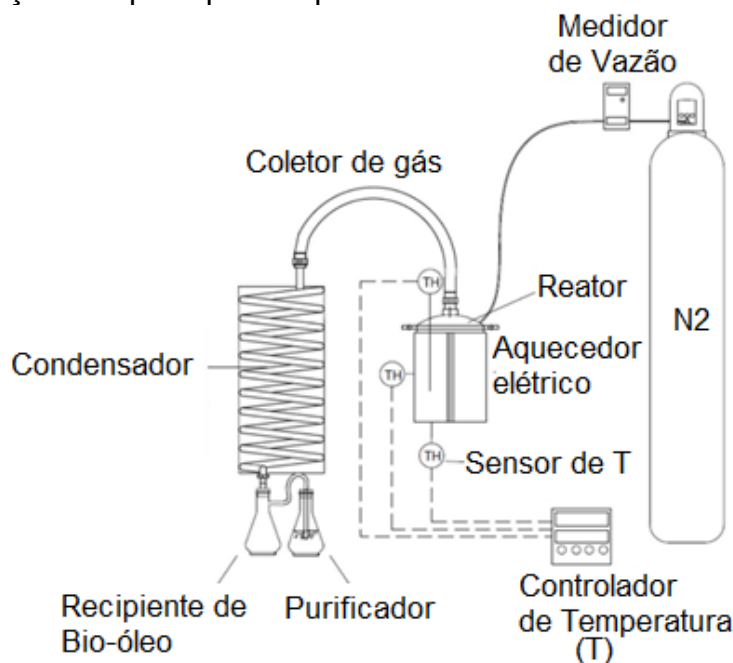
Tipo de reator	Tipo de pirólise	Autor
Forno mufla	Lenta	JEONG et al., 2016 ; LIAO et al., 2016; ;PANG et al., 2018; PENG et al., 2011; SONG et al., 2019.
Forno rotativo	Lenta	BABLER et al., 2017; CONTO et al., 2016; MIKULA et al., 2020; SANTANA et al., 2020 ; SANGINÉS et al., 2015; SILVESTRE et al., 2018; VILELA et al., 2014.
Forno de retorta	Carbonização do tipo retorta	ADAM, 2009 ; KANOUE et al., 2017; KLAVINA et al., 2016; MERLAIN et al., 2018 ; SPARREVIK et al., 2015.
Forno tubular	Lenta	WU et al., 2012 ; SHAABAN et al., 2014 ; ABBAS et al., 2018
	Rápida	PANG et al., 2018.
Reator de leito fixo	Lenta	ATES & UN, 2013; AYSU & KÜÇÜK, 2014; BISWAS et al., 2017; DEMIRAL & SENSÖZ, 2006; MANYÄ et al., 2007; MIKULA et al., 2020; ONAY & KOÇKAR, 2004; RONSSE et al., 2013.
	Rápida	AYSU, 2015; KUMAR et al., 2010; ONAY & KOÇKAR, 2004; PÜTÜN et al., 2005; WANNAPEERA et al., 2008; ZHANG & XIONG, 2016)
Reator de leito fluidizado circulante	Rápida	EOM et al., 2013 ; HAN, et al., 2013 ; HEO et al., 2010 ; JUNG et al., 2012 ; KIM et al., 2011; MORIN et al., 2016 ; SHEN et al., 2009 ; NAM et al., 2015.
Reator de leito cônico fluidizado circulante	Rápida	ALVAREZ et al., 2014 ; ALVAREZ et al., 2018; AMUTIO et al., 2015 ; FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013 ; LOPEZ et al., 2019.
	Flash	AMUTIO et al., 2011 ; AMUTIO et al., 2012a; AMUTIO et al., 2012b; AMUTIO et al., 2013 ; MAKIBAR et al., 2015.
Reator de leito fluidizado borbullhante	Rápida	AKWASI et al., 2010 ; JALALIFAR et al., 2018 ; JUNG et al., 2008; MONTOYA et al., 2015; MULLEN et al., 2010; XU et al., 2011; WU et al., 2016 ;
Reator do tipo parafuso	Lenta	FERREIRA et al., 2019 ; MANDAL et al., 2019 ; QIN et al., 2020 ; SHI et al., 2019.
	Rápida	FUNKE et al., 2018; KAPOOR et al., 2017
Reator ablativo	Rápida	KHUENKAE0 & TIPPAYAWONG, 2020; ZUBENKO et al., 2018.
Reator helicoidal	Rápida	BRASSARD et al., 2017; BROWN & BROWN, 2012; PUY et al., 2011
	Lenta	NAM et al., 2015

Vale destacar que os reatores podem operar principalmente sob os modos batelada e contínuo (GWENZI et al., 2015; SCHAFFER et al., 2019).

1.5.1. Reatores sob modo de operação batelada

A produção sob pequena escala, normalmente em modo batelada (bancada), envolve os seguintes sistemas tradicionais de produção de “charcoal”: “*pits, earth mound, brick, metal & drum kilns e pyrolytic cookstoves*” (TORRES-ROJAS et al., 2011). Normalmente, os reatores sob esse modo de operação são de design simplificados e fáceis de operar além de não demandarem disponibilidade de biomassa de forma centralizada (GWENZI et al., 2015). Baixo rendimento de biocarvão em base mássica é esperado sob operação em pequena escala nesses sistemas reatores citados, uma vez que eventualmente parte da biomassa feedstock inserida tende a queimar em contato com O_2 devido a limitação do efeito de isolamento do ambiente reacional para se garantir o máximo de restrição da presença de O_2 , além de não se realizar recuperação energética (DUKU et al., 2011). Vale ilustrar representação simplificada conforme Figura 7 do sistema em batelada com controle da atmosfera reacional mediante injeção ou não de N_2 .

Figura 7 - Ilustração dos principais dispositivos associados ao reator de bancada.



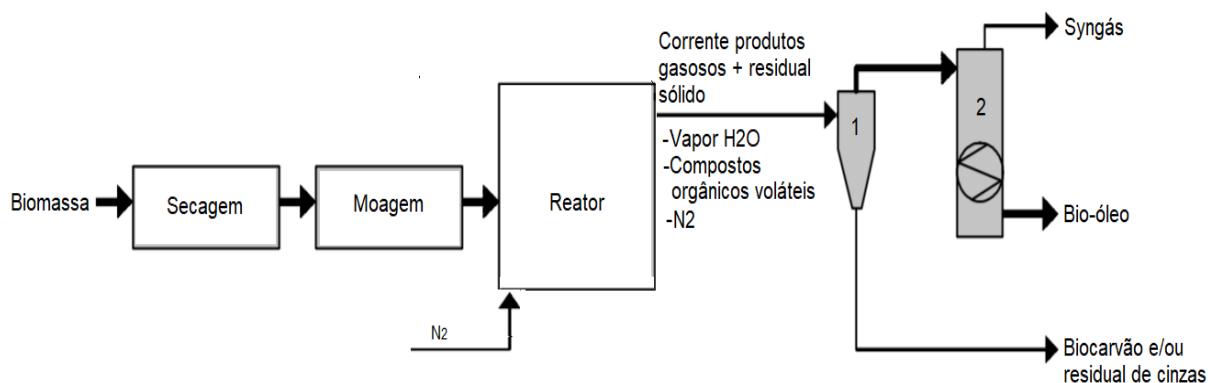
Fonte: Adaptado de (VIEIRA et al., 2020).

1.5.2. Reatores sob modo de operação contínuo

Esse tipo de reator envolve contínua entrada de biomassa e saída de produtos (biocarvão, cinzas e fase gasosa – condensável e não-condensável), de modo que normalmente resulta em maior rendimento de biocarvão devido eficiência operacional maior do que processo em batelada (SCHAFFER et al., 2019). Sob esse modo de operação, normalmente é aplicado para produção de biocarvão (biochar) em escala que varia de média para ampla, considerando como requisito elevada quantidade de biomassa feedstock centralizada nas proximidades da instalação do equipamento (GWENZI et al., 2015; SCHAFFER et al., 2019). As configurações de reatores pirolíticos mais utilizadas são: leito fixo, leito fluidizado, reator helicoidal e fornos rotativos (GWENZI et al., 2015; SCHAFFER et al., 2019), que por sua vez são mais complexos em termos de design e de maior custo relativo ao projeto e operação (DUKU et al., 2011).

A representação simplificada em diagrama de blocos (Figura 8) dos principais elementos (dispositivos e/ou etapas) envolvidas são: alimentador de biomassa, etapa de pré-tratamento (normalmente moagem e/ou secagem), reator, injeção de fluxo de gás inerte carreador N_2 , controlador de temperatura, aquecedor de ar (do fluxo N_2), aquecedor do reator, cyclones, coletor de biocarvão, condensadores, coletor de bióleo e filtros (CHOI et al., 2014).

Figura 8 - Ilustração simplificada de Fluxograma do processo de pirólise em larga escala



Legenda: 1 – ciclone para separação da fração de sólidos; 2 – Unidade de Resfriamento e condensação da fração de produtos gasosos do reator.

Fonte: Adaptado de BRIDGWATER, 2006; KLASSON, 2017; NEVES et al., 2011; YIN, 2012.

1.6. Variáveis de processo e aspectos operacionais de reatores pirolíticos

As principais variáveis de processo que influenciam no rendimento e/ou caracterização dos produtos obtidos são: tamanho de partícula da biomassa feedstock, teor de umidade, temperatura final de processo dentro do reator, tempo de residência da fase vapor em contato com sólido carbonáceo em formação, catalisador (tipo e concentração em caso de presença), gás inerte (tipo e vazão volumétrica em caso de presença)(MOTASEMI & AFZAL, 2013). Valem destacar também outras variáveis inerentes ao tipo de configuração de reator usado, como por exemplo o efeito de agitação ser considerado ou não, se o volume de controle corresponde a uma única câmara e/ou mais de uma câmara para ambiente reacional; detalhes esses que irão depender das particularidades inerentes ao procedimento experimental (e tipos de variantes de construção de reatores), que por sua vez, não serão considerados na presente tese. As variáveis de processo de interesse são evidenciadas no capítulo 2 (Metodologia) da presente tese.

1.7. Escala de processo

Reatores pirolíticos são de escala variável para processamento de cargas de matéria-prima desde taxas de alguns miligramas/hora até toneladas/hora (KUPPUSAMY et al., 2016) a depender se o processo ocorre em escala de bancada, piloto e/ou comercial e também da fração de produtos de maior interesse.

Alguns dos inúmeros exemplos de publicações em periódicos indexados a partir de instalações em escala de bancada, aplicada a resíduos de biomassa do tipo agrícola, florestal e/ou residual do processamento da indústria madeireira são mencionados a seguir, sob as categorias de pirólise lenta e rápida/"flash":

- Sob categoria de pirólise lenta: AMINI et al., 2019; CROMBIE & MAŠEK, 2014; CHEN et al., 2015; DOUMER et al., 2015; HERNANDEZ-MENA et al., 2014; KLOSS et al., 2012; LEE, et al., 2013; MANYÀ et al., 2018; MIKULA et al., 2020; NAM et al., 2015; PARK et al., 2014; RONSSE et al., 2013; VIEIRA et al., 2020;

- Sob categoria de pirólise rápida/"flash": AMUTIO et al., 2011; AMUTIO et al., 2012; AMUTIO et al., 2013; AMUTIO et al., 2015; ALVAREZ et al., 2014; ALVAREZ et al., 2018; GHYSELS et al., 2019; LOPEZ et al., 2019; NAM et al., 2015; YIN et al., 2013.

Dentre os exemplos de estudos a partir de plantas de escala piloto e/ou comercial, principalmente sob tipo de pirólise rápida/"Flash", ainda que existam também outros estudos que aplicaram categoria "lenta" com resíduos de biomassa do tipo florestal e/ou residual do processamento da indústria madeireira, valem destacar alguns dos estudos publicados:

- Sob categoria de pirólise lenta: BABLER et al., 2017; MIKULA et al., 2020; SHABANGU et al., 2014;
- Sob categoria de pirólise rápida/"Flash": AMUTIO et al., 2012; FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013; MAKIBAR et al., 2015.

Normalmente para o scale-up a partir de unidades de bancada sob as categorias rápida e "flash", taxas de aquecimento maiores que 1000°C/min são aplicadas, com ênfase no maior rendimento de bioóleo e/ou syngás conforme reportado por diversos trabalhos da literatura (VARDON et al., 2012). A fração bio-óleo tem sido utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos derivados químicos e/ou aprimorada tecnologicamente para produção de biocombustíveis (BALAT et al., 2009; BRIDGWATER, 2012; CZERNIK & BRIDGWATER, 2004). A fração de syngás, por sua vez, tem sido usada para geração de calor e potência (MOHAN et al., 2006).

Numerosos entraves e desafios ainda devem ser superados para se consolidar a aplicação comercial da tecnologia de pirólise, dentre as quais valem destacar: limitações inerentes à eficiência energética relacionada à etapa de pré-tratamento da matéria-prima, baixa qualidade do produto, informações detalhadas das características de produto (principalmente em função da aplicação) além da escalabilidade do reator (KAN et al., 2016). Independente do tipo de reator usado, o sistema pirolítico considerado ideal para se produzir biocarvão (biochar) deve cumprir três critérios de proximidade que são importantes para garantir a viabilidade econômica: proximidade da unidade de pirólise em relação à fonte de biomassa, proximidade em relação a infraestrutura apropriada de armazenamento e/ou distribuição e proximidade do local de aplicação almejado do biochar (AHMED et al., 2012).

1.8. Distribuição dos produtos de pirólise (gás, líquido e sólido) em função da caracterização da biomassa e do ajuste de variáveis de processo

A distribuição das frações em base mássica dos produtos - sólido (biocarvão), líquido (bioóleo) e gás (syngas) – ocorre em função das distintas possibilidades de ajustes dos valores dos parâmetros de processo mais relevantes (TRIPATHI et al., 2016; YANG et al., 2006) sob dado tipo de categoria de pirólise investigado (JUNG et al., 2015; MIMMO et al., 2014; PARSHETTI et al., 2013).

O cálculo do rendimento em base mássica dos produtos pode ser realizado em referência à massa inicial da biomassa feedstock, em base seca ou em base úmida. Para o presente trabalho, para a formação dos principais produtos de pirólise (biocarvão, gás não-condensável e bio-óleo) considera-se que a biomassa feedstock é isenta de umidade e de cinzas ($m_{\text{biomassa bs}}$), de modo que a cinza é constituinte inerte e todo o respectivo conteúdo (% m/m) se soma ao conteúdo de sólido residual carbonáceo (% m/m de biocarvão) para compor a fração total de sólidos da distribuição dos produtos de acordo com proposta do mecanismo de NEVES et al. (2011) para formação dos produtos da pirólise em base seca. A partir do início do processo, tem-se conversão da biomassa na formação dos 3 produtos, simultaneamente, conforme Equação 8 (AYSU, 2015):

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{m_{\text{biomassa(bs)}} - m_{\text{sólido(bs)}}}{m_{\text{biomassa(bs)}}} * 100 \quad (8)$$

Onde: $m_{\text{biomassa (bs)}}$: massa inicial de biomassa em base seca e livre de cinzas e $m_{\text{sólido (bs)}}$: massa do sólido remanescente.

Para a formação dos produtos, mediante a conversão da massa inicial de biomassa em base seca e livre de cinzas ($m_{\text{biom, bs}}$) tem-se a mensuração dos respectivos rendimentos em base mássica para as frações de bio-óleo, biocarvão e syngás por meio das seguintes Equações 9, 10 e 11 (AYSU, 2015):

$$LY \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{m_{\text{líquido}}}{m_{\text{biomassa (bs)}}} * 100 \quad (9)$$

Onde LY (%) representa a soma das parcelas OY(%) (= fase orgânica/ $m_{\text{biomassa (bs)}}$) e AY(%) (= fase aquosa/ $m_{\text{biomassa (bs)}}$) (ABBAS et al., 2018)

$$CY \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{m \text{ sólido } (bs)}{m \text{ biomassa } (bs)} * 100 \quad (10)$$

$$SY \left(\% \frac{m}{m} \right) = 100\% - LY (\%) - CY (\%) \quad (11)$$

O balanço dos rendimentos em base mássica (devido distribuição dos produtos) pode ser estabelecido, ao considerar parcela de perdas inerentes às irreversibilidades do processo (ABBAS et al., 2018; NAM et al., 2015), conforme a Equação 12.

$$CY(\%) + LY (\%) + SY (\%) + Perdas (\%) = 100\% \quad (12)$$

Independente do tipo de ajuste de condição operacional bem como do tipo de biomassa feedstock, uma vez que a conservação de massa e de energia é pré-requisito, independente da escala de processo e do tipo de reator envolvido (TINWALA et al., 2015), a modelagem matemática/simulação dos balanços materiais e de energia, em consideração aos aspectos cinéticos e termodinâmicos, não será considerada.

1.8.1. Rendimento de biocarvão (CY%)

O biocarvão, massa de sólido remanescente após cessar o processo de pirólise a um dado valor de temperatura final, inclui a parcela que permanece dentro do equipamento reator e a parcela capturada pelo separador de partículas da corrente de produtos gasosos do reator, como por exemplo o ciclone ou filtro (NEVES et al., 2011).

Uma vez que o biocarvão consiste principalmente de estrutura porosa rica em carbono que contém quase todos os elementos inorgânicos presentes na biomassa feedstock (NEVES et al., 2011) além de quantidades significativas de compostos voláteis condensados a partir da etapa de pirólise secundária (ALLER et al., 2017; NEVES et al., 2011), dispersos através da estrutura de sólido poroso (MUHAMMAD

et al., 2015), a eficiência de carbonização (relacionada ao rendimento mássico de biocarvão) pode ser mensurada por meio do rendimento de carbono fixo (Rend. CF %m/m) presente na estrutura do sólido carbonáceo poroso, após a temperatura de processo atingir o valor final almejado, conforme Equação 13:

$$Rend. CF \left(\% \frac{m}{m} \right) = CY \left(\% \frac{m}{m} \right) * \frac{\% CF}{(100 - \% CZ \text{ biomass feedstock})} \quad (13)$$

Onde CY (%m/m) é rendimento de biocarvão em base mássica, CF (%m/m) é o teor de carbono fixo em base mássica no biocarvão e %CZ da biomassa feedstock refere-se ao percentual de cinzas que constitui parcela do %m/m de sólidos final total (ANTAL et al., 2000).

Dentre as condições de operação e/ou composição de biomassa que tendem a favorecer a produção de biocarvão sob elevado rendimento (%m/m em base mássica) (DUKU et al., 2011; KAN et al., 2016; LUO et al., 2015; TRIPATHI et al., 2016) valem destacar:

- alto teor de lignina (%m/m);
- baixo conteúdo de umidade da biomassa feedstock (menor que 10% em base mássica se possível);
- altos valores de diâmetros de partícula de biomassa;
- temperatura de pirólise $T < 400^{\circ}\text{C}$;
- pressão de operação elevada (por exemplo 1Mpa) pois alta concentração de vapor de compostos voláteis de cadeia longa tende a aumentar a taxa de reações secundárias e por consequência favorecer incremento do valor CY (% m/m);
- elevado tempo de residência da fase vapor (SRT) para favorecer a deposição de compostos voláteis que condensam na etapa de pirólise secundária (formação do biocarvão secundário);
- baixos valores da taxa de aquecimento (HR) para que se permita a devolatilização da biomassa de forma lenta e gradual.

Dentre as diversas abordagens para predição/mensuração do rendimento em base mássica de biocarvão (CY%m/m) mencionadas na literatura, relacionadas às condições mais favoráveis citadas anteriormente, valem destacar algumas das abordagens e respectivas hipóteses de trabalho bem como aspectos da metodologia de análise de dados, conforme informações compiladas na Quadro 5: Método baseado na análise comparativa entre quantitativo de biocarvão formado e residual da biomassa ao final do processo (razão da massa do biocarvão em relação à massa respectiva biomassa), análise comparativa do teor de cinzas e de material volátil (do biocarvão formado em relação à respectiva biomassa), análise de regressão, otimização (método de superfície de resposta, delineamento com pontos centrais, análise de variância (ANOVA)), análise parâétrica (modelagem numérica), síntese de dados e meta-análises.

Quadro 5 - Propostas de abordagem da literatura para mensuração/predição de rendimento de biocarvão (Biochar) em base mássica (CY % m/m)

Abordagem proposta	Hipóteses de trabalho/Requisitos e aspectos da metodologia de análise de dados	Autores
Análise comparativa teor material volátil (MV%) entre biocarvão e biomassa (dados experimentais vs. Dados literatura) para validação	- Biomassa feedstock com baixo teor de cinzas; - O teor de cinzas e de carbono fixo permanece constante durante a pirólise; - Condição operação: pirólise lenta ($T \leq 800^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$) - Etapa secundária de formação não é significativa para formação biocarvão comparado à etapa primária;	(WEBER et al., 2018)
- Síntese de dados e Meta-análise - Matriz de correlação e Análises de modelos lineares generalizados (GLMs)	- Síntese de dados de estudos publicados de pirólise lenta e realizaram caracterização de propriedades físicas e químicas de biochars; - Número de estudos escolhidos em função dos mesmos métodos analíticos usados pelos distintos autores para caracterizar biochars para permitir comparação dos dados de estudos diferentes => 102 conjuntos de dados de autores distintos mensuraram 22 características de biochars (físicas e/ou químicas); - Testou-se efeito de diferentes biomassas e temperaturas em 22 características de biochars, sendo uma delas o rendimento (CY). As propriedades são fortemente correlacionadas se $r \geq 0.75$ e p-value < 0.001; - GLMs: extensão da análise de regressão linear ordinária que considera distribuições não-gaussianas das variáveis de resposta e também dependências não-lineares entre variáveis explicativas e variáveis de resposta.	(MORALES et al., 2015)
Síntese de dados	- Síntese de dados de estudos publicados de pirólise lenta e realizaram caracterização de propriedades físicas e químicas de biochars; - Síntese gráfica dos distintos perfis gráficos das propriedades de biochars em função da temperatura (T) e tempo de residência da fase vapor (VRT), a exemplo do parâmetro CY (%m/m).	(WEBER & QUICKER, 2018)
Análise de regressão linear	- Forno elétrico de bancada/ pirólise lenta/ tronco de árvore de Eucalipto - Avaliou-se efeito de diferentes teores de umidade da biomassa em relação ao rendimento de biocarvão mediante teste F (ANOVA) a 5% de probabilidade => Ajuste de modelo de regressão linear ($Y = \beta_0 + \beta_1 X + \epsilon$) - Desenho e otimização de experimentos randomizado (DOE) com 4 tratamentos para avaliar o efeito da umidade, ao considerar 3 réplicas de experimentos (3 amostras) correspondendo a total de 12 amostras - Normalidade de dados verificada por meio dos testes: Lilliefors e de homogeneidade de variância de Hartley, Cochran e Bartlett	(CANAL et al., 2020)
Síntese de dados & Meta-análises & Análise de regressão não-linear de mínimos quadrados	- Levantamento de dados de estudos independentes (síntese de dados)/ Dados padronizados com unidades uniformes para permitir comparações; Biomassas reportadas com maior frequência no conjunto de dados: madeira de pinus, palha de milho, “switchgrass” dentre outras.	(LI et al., 2019)

	- Avaliação da influência da Temperatura e do tipo de biomassa no rendimento (CY%<i>m/m</i>), além de outras propriedades - Para síntese de dados, os dados padronizados foram agrupados para elaboração das análises gráficas - Para validade dos resultados de regressão, apenas resultados com <i>p-value</i> < 0.05 (baseado em teste pareado e não-paramétrico de Wilcoxon) foi considerado estatisticamente significativo - Dados de biochar produzidos agrupados baseado na Temperatura final de pirólise das respectivas corridas experimentais: $T \leq 400^{\circ}\text{C}$, $401 < T < 500^{\circ}\text{C}$, $501 < T < 600$ e $T > 600^{\circ}\text{C}$.	
Modelagem empírica	- Experimentos com mais de 60 biomassas diferentes (lenhosas e não lenhosas), sob distintos reatores e range de temperatura de 200 a 1000 °C foi analisada; - Formação dos produtos da pirólise como função da temperatura ajustados por modelo empírico, consistindo de sistema de equações; - Demanda de poucos dados de entrada: dados de composição elementar da biomassa, rendimento de biocarvão em base seca e livre de cinzas e temperatura do reator.	(NEVES et al., 2011)
Modelagem semi-empírica	- Dados de entrada no modelo: teores em % <i>m/m</i> dos elementos C, N, H, O e S e variável temperatura; - Dados experimentais de pirólise (das variantes lenta, rápida e “flash”) de diversos resíduos agrícolas, em distintos reatores, sob valores(range de valores) de temperatura de 300 °C–1000 °C; - Equações empíricas da literatura usadas no modelo: incluem relações entre temperatura e produtos de pirólise.	(TRNINIC´ et al., 2016)
Otimização	- Reator de mufla/ pirólise lenta/ biomassa do tipo casca “<i>Leucaena leucocephala</i>”; - Metodologia de superfície de resposta (delineamento com pontos centrais) para avaliação da influência de T e SRT (variáveis independentes) e validação do modelo por ANOVA.	(ANUPAM et al., 2016)
	- Reator forno tubular/ pirólise lenta /casca de arroz - Delineamento por pontos centrais a 3 fatores, 5 níveis mediante 20 corridas experimentais. - 3 variáveis independentes foram escolhidas: temperatura, tempo de residência da fase vapor e taxa de aquecimento - Respostas obtidas para todas as corridas experimentais :ajustadas para equações polinomiais das seguintes ordens: primeira, segunda e terceira - Os efeitos das principais variáveis e respectivos efeitos de interações foram estimados mediante análise de variância (ANOVA).	(YADAV et al., 2019)
	- Reator de leito fixo/pirólise lenta/ palha de milho, brotos de videira e resíduos de moinho de oliva de duas fases - Método de análise fatorial de 2 níveis (design fatorial com 2 níveis completos) para avaliar efeito de T, P e vazão de gás carreador (mistura N₂/CO₂)	(MANYÀ, 2018)
	- Reator tubular (“<i>split-tube furnace</i>”)/ pirólise lenta/ casca de arroz - Avaliação do efeito de T, SRT, HR, gás carreador e diâmetro de partícula foram comparados em diferentes níveis ao aplicar análise de variância (ANOVA)	(ABBAS et al., 2018)
	- Reator de leito fixo/ pirólise/ casca de arroz - Método de Taguchi’s (design experimental multivariado) usado para avaliar efeito de poucos fatores: HR, T, SRT e massa biomassa, ao definir 3 níveis de condições experimentais.	(VIEIRA et al., 2020)

1.8.2. Rendimento de bio-óleo (OY%)

A fase líquida é constituída por duas fases imiscíveis: fase orgânica (compostos fenólicos e heterocíclicos, aldeídos complexos e cetonas) e a fase aquosa (água pirolítica e proveniente da biomassa feedstock, ácidos solúveis em água, álcoois, esteres de ácido acético, grupos acetila e acetados) (TINWALA et al., 2015).

Para obtenção de elevado rendimento de bio-óleo, o ajuste de parâmetros de processo deve enfatizar (ARAVIND et al., 2020; BRIDGWATER, 2003):

- particulado de biomassa com elevada área superficial disponível para aquecimento;
- elevados valores de taxa de aquecimento para interior do reator;
- temperatura reacional em torno de 500°C e temperaturas da fase vapor na faixa de 473 – 523°C;
- baixo tempo de residência da fase vapor (<2 s);
- rápida separação de biocarvão formado e posterior resfriamento da fase vapor, para se evitar reações secundárias de cracking.

1.8.3. Rendimento de gás (SY%)

O tipo de caracterização da biomassa residual de partida implica em grandes diferenças no rendimento de formação das substâncias gasosas dos produtos (VALIN et al., 2019). Maior teor de celulose e hemicelulose (%m/m) tende a influenciar no maior teor de monóxido de carbono (CO); quanto ao constituinte H₂ este é favorecido em termos de rendimento devido ao maior teor de lignina, comparativamente aos teores de celulose e hemicelulose (LI et al., 2016).

Em respeito às variáveis de processamento, o aumento da temperatura tende a favorecer o aumento do rendimento de syngas (SY %m/m), principalmente em função do cracking secundário dos compostos de cadeia longa dos vapores pirolíticos (WEI et al., 2006) e por conta disso aumento do rendimento. Vale destacar que inorgânicos presentes na biomassa, como por exemplo K₂O, Na₂O, CaO and Fe₂O₃, podem apresentar função catalítica ao influenciar na degradação de compostos orgânicos do tipo alcatrão (“*tar cracking*”) e desta forma contribuir para o incremento do rendimento da fase gasosa (WEI et al., 2006).

Independente do tipo de ajuste de variáveis de processo (e respectiva variante de pirólise), estudado por distintos autores, as variáveis de processo mais relevantes em influenciar o rendimento dos produtos são: taxa de aquecimento (HR), temperatura (T) e tempo de residência da fase vapor em contato com sólido carbonáceo continuamente formado (VRT) conforme alguns dos exemplos de estudos com informações quantitativas e/ou qualitativas de valores (faixas de valores) e respectivos autores no Quadro 6.

Quadro 6 - Parâmetros mais relevantes (valores/faixas de valores) dos tipos de pirólise lenta, rápida e *flash* e respectivos rendimentos dos produtos

Pyr	T (°C)	HR (°C min ⁻¹)	VRT	Distribuição produtos (% m/m)			Autor(es)
				Bio-oil	Biocarvão	Gas	
SP	~400	Baixa	h-dia	30	35	35	(BRIDGWATER, 2012)
	300–500	Baixa	5–30 min	20-50	25–35	20–50	(SINGH et al., 2015)
	300-650	Baixo	5 min-12 h	20-30	25–35	25–35	(KAMBO & DUTTA, 2015)
FP	~500	Alto	< 5s	70-75	10-15	15-20	(SINGH et al., 2015)
	~500	Alto	~ 1s	75	12	13	(BRIDGWATER, 2012)
	500 - 650	Alto	0.5 - 5	70	15	15	(SHAFIE et al., 2012)
Flash	300-600	Muito alto	~30 mim	-----	37-50	-----	(AHMED et al., 2016)
	800-1300	Muito alto	<0.5 s	----	60%	40%	(CALLEGARI & CAPODAGLIO, 2018)
	300-1000	Muito alto	< 2 s	60-75	10-25	10-30	(BRIDGWATER, 2012; MOHAN et al., 2006)

Legenda: T: Temperatura; HR: taxa de aquecimento; VRT: tempo residência fase vapor; Tipo de pirólise – Pyr; Pirólise lenta – SP; pirólise rápida – FP; pirólise *Flash* – *Flash*; (-) Informação não disponível.

De modo geral, para se favorecer produção de bióleo, elevados valores de taxa de aquecimento (HR), valores moderados de temperatura (T) além de baixos valores de tempo de residencia (SRT) devem ser aplicados. No que diz respeito a favorecer produção de syngas, baixos valores HR, valores elevados de T além de elevados valores de SRT favorecem a produção de syngas (UDDIN et al., 2013). A produção de biocarvão é favorecida mediante o seguinte ajuste das variáveis de processo: baixos valores T, baixos valores HR e elevados valores de SRT (UDDIN et al., 2013; TRIPATHI et al., 2016).

Destaca-se “*trade-off*” na decisão de se implementar a pirólise, uma vez que ao variar parâmetros operacionais e de design, podem mudar a quantidade relativa e

respectiva qualidade do biocarvão e do bioóleo produzidos para uma dada biomassa feedstock (YODER et al., 2011). Ainda que as condições de processo, principalmente a temperatura, taxa de aquecimento (CROMBIE & MAŠEK, 2014; KLOSS et al., 2012; TRIPATHI et al., 2016), além do ambiente reacional (presença de N_2 ou CO_2) (CROMBIE & MAŠEK, 2014; PILON & LAVOIE, 2013) sejam influências relevantes para o rendimento das frações dos produtos, resultados do processamento pirolítico de diferentes biomassas evidenciam que a soma dos teores de constituintes celulose e hemicelulose (em % m/m) é favorável para produção de bio-óleo enquanto o rendimento de biocarvão é diretamente relacionado ao conteúdo de lignina (JALALIFAR et al., 2018).

Distintos conjuntos de valores das características físico-químicas são irreversivelmente estabelecidas em função de diferentes ajustes das variáveis de processo e/ou composição de feedstock usado; além do tipo de equipamento reator aplicado no processo (LI et al., 2019).

1.9. Caracterização da fração de biocarvão

A caracterização do resíduo carbonáceo sólido do processo de pirólise pode ocorrer por meio da determinação de composição atômica (massa atômica e estruturas cristalinas), área superficial, tamanho e volume de poros, rugosidade da superfície, reatividade e grau de grafitização (PALUMBO et al., 2019).

As propriedades do biocarvão (físicas, químicas e mecânicas) tendem a ser dependentes predominantemente da temperatura de processo (além de outros parâmetros de operação) e da natureza da biomassa (feedstock) (KAN et al., 2016; MORIN et al., 2016; SULIMAN et al., 2016). Variados materiais carbonáceos pirogênicos, de estrutura porosa predominantemente estável, são mencionados em algumas das inúmeras publicações de periódicos científicos indexados, conforme exemplos a seguir: “Charcoal” (ANTAL & GRONLI, 2003; BOURKE et al., 2007; KLAVINA et al., 2016; LARSSON et al., 2013; MIRANDA et al., 2013; MOUSA et al., 2016; VILELA et al., 2014), “char” (LOHRI et al., 2016; WIEDNER et al., 2013), Pyrochar (CAO et al., 2017; GARLAPALLI et al., 2016; MONLAU et al., 2016), “Biocarbon”(BOURKE et al., 2007), Black carbon”(HAMMES et al., 2006; KEILUWEIT et al., 2010; KUPRYIANCHYK et al., 2016; MASIELLO, 2004; POOT et al., 2009; WIEDNER et al., 2013; YOU et al., 2017), “Biocoal” (FIELD et al., 2013).

As propriedades estruturais mais relevantes são: porosidade, densidade aparente, área superficial e estabilidade; e as propriedades químicas mais relevantes são: capacidade de troca catiônica, coeficiente de adsorção química, pH, razões atômicas molares; dentre outros (JANUS et al., 2015) em função de inúmeras funções orgânicas oxigenadas como por exemplo: ácido carboxílico, aldeído, amino, peróxido, carboxilato e lactonas (SASHIDHAR et al., 2020).

Diversas técnicas de caracterização da superfície dos biocarvões para investigar a estrutura e propriedades relacionadas (MORIN et al., 2016; WANG & WANG, 2019) têm sido abordados na literatura, a depender principalmente do tipo de aplicação de interesse. Dentre as diversas técnicas valem citar as seguintes (WANG & WANG, 2019):

- Técnica de Brunauer–Emmett–Teller (BET): Avaliar a distribuição de tamanho de poros para se mensurar área superficial específica do sólido;
- Técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) e espectrometria de raios-X dispersiva de energia (EDX): avaliar a morfologia superficial e interna do sólido;
- Técnica de espectroscopia por ressonância magnética (NMR): Avaliar a aromaticidade da estrutura carbonácea;
- Técnica de Espectroscopia no infravermelho por transformada de fourrier (FTIR): análise do teor de grupos funcionais presentes (Ácido carboxílico, aldeído, amino, peróxido, carboxilato, lactonas e hidroxilas, dentre outros);
- Técnica de difração de raios-X (XRD): analisar a fase cristalina do sólido (grau de grafitação);
- Técnica de análise por diagrama Van Krevelen: Método gráfico construído a partir da mensuração das razões atômicas molares O/C e H/C de cada biomassa e respectivo biocarvão obtido a cada valor de temperatura final de pirólise (RAGO et al., 2018). É aplicado para evidenciar dispersão relativa das diferenças de composição entre amostras de biocarvão provenientes de distintas biomassas e respectivas temperaturas finais de processamento (WU et al., 2004).

1.9.1. Fatores de influência: Parâmetros de caracterização da biomassa

O fator de influencia predominante sobre as características da estrutura carbonácea porosa diz respeito à composição do tipo de biomassa residual, principalmente devido a distribuição relativa entre os principais constituintes estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) associados aos constituintes inorgânicos do tipo cinzas e minerais, além do teor de umidade (RANGABHASHIYAM & BALASUBRAMANIAN, 2019). Biocarvões (PCM) provenientes de distintas biomassas, ainda que tenham sido produzidos sob mesmo tipo de pirólise e equipamento reator, tendem a apresentar distintas propriedades do tipo área superficial específica, porosidade e teor de grupos funcionais orgânicos disponíveis (YUAN et al., 2019).

Uma mesma biomassa de partida como carga de entrada no reator, se for processada por diferentes categorias de processo termoquímicos - ajuste das condições operacionais de processo devido aos parâmetros taxa de aquecimento, temperatura e tempo de residência da fase vapor (LI et al., 2019), tenderão a ter respectivas caracterizações distintas (distintas proporções entre compostos orgânicos presentes na superfície do biocarvão, devido ao efeito combinado de influências da biomassa feedstock e condições de processo (SUN et al., 2011) o que perfaz em diferentes habilidades, de distintos biocarvões, para uma dada aplicação de interesse (MONLAU et al., 2016).

1.9.2. Fatores de influência: Parâmetros de processo

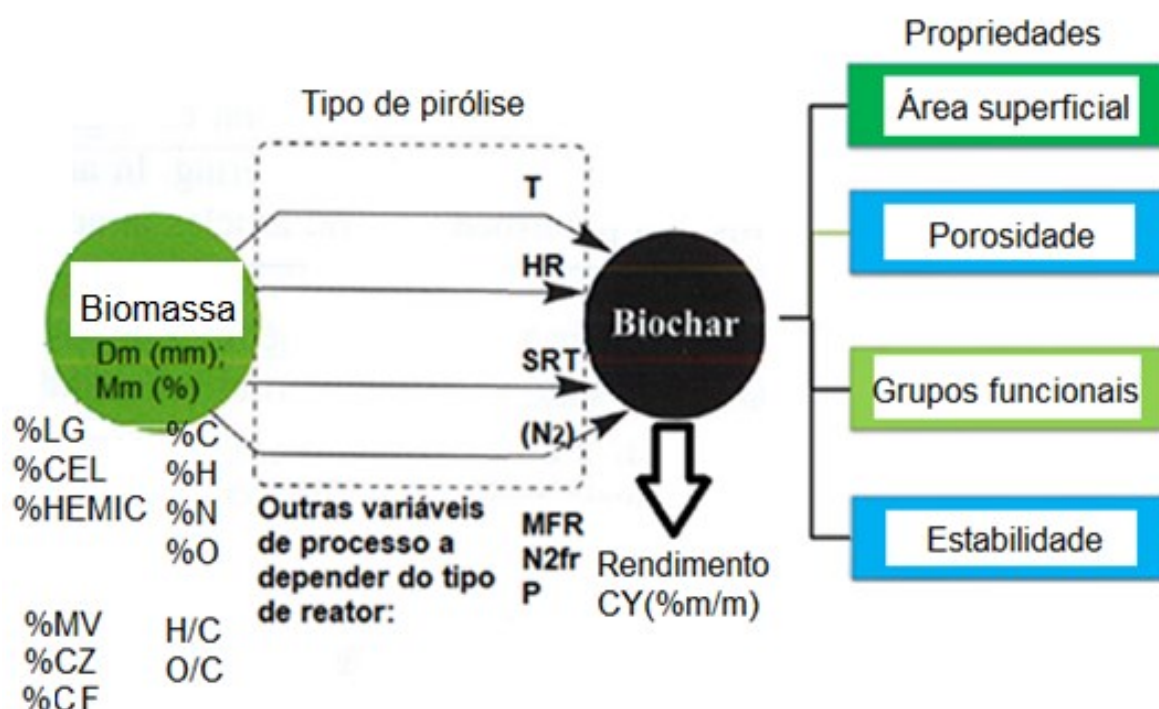
As variáveis de processo mais relevantes para produção/caracterização de biochars são: temperatura (T), tempo de residência da fase vapor (SRT) além do tipo de atmosfera reacional relacionada (N_2 e/ou CO_2 para se proporcionar carbonização controlada) (WINDEATT et al., 2014). Diferentes ajustes das condições de processo viabilizam produzir biocarvões com inúmeras caracterizações a depender da finalidade de aplicação (LI et al., 2019), conforme ilustrado na Figura 9. Vale destacar a variável taxa de aquecimento para influenciar significativamente na distinção entre biocarvões provenientes dos principais tipos de pirólise (lenta e rápida) e flash

(adaptação da pirólise rápida). Baixos valores de HR ($< 1 \times 10^2$ °C/s) tendem a produzir biocarvão cuja estrutura carbonácea se assemelha à estrutura original da biomassa feedstock (fibras e estrutura celular) devido à baixa liberação de compostos orgânicos voláteis (PANG et al., 2018). Elevadas taxas de aquecimento (1×10^5 °C/s), por sua vez, influenciam para produção de biocarvão de estrutura porosa em estado mais avançado devido ruptura de células vegetais estruturais da biomassa associado à rápida liberação de voláteis (PANG et al., 2018).

Os parâmetros temperatura e tipo de biomassa (matéria-prima “*in natura*”) são os principais fatores que apresentam maior influência na determinação das propriedades de biochar (BLASI, 2008; LIAN & XING, 2017; NEVES et al., 2011; TANG et al., 2013; TRIPATHI et al., 2016; ZHAO et al., 2013) como por exemplo: distribuição do tamanho de partículas, área superficial, porosidade, densidade, teor de cinzas, conteúdo de umidade, capacidade de troca catiônica (CEC) e potencial hidrogeniônico (pH) (ENDERS et al., 2012; NANDA et al., 2016; RAJAPAKSHA et al., 2014).

Levantamento bibliográfico de dados experimentais de diversos estudos independentes que investigaram influência de distintas variáveis (relativas à composição de biomassa e do processo de pirólise) na produção de biochar, evidenciou a influência predominante da temperatura associada ao tipo de biomassa avaliado (LI et al., 2019) no perfil gráfico de variação contínua das propriedades: área superficial, porosidade, teor de grupos funcionais e estabilidade, representadas na Figura 9. Além de estudos devido ao efeito predominante de uma variável, a temperatura principalmente, destaca-se também efeito combinado da temperatura (T) associado ao tempo de residência da fase vapor (SRT) (WEBER & QUICKER, 2018) em relação a essas propriedades citadas, além de inúmeras outras propriedades também.

Figura 9 - Influência combinada de parâmetros de composição e parâmetros de processo pirolítico para formação do biochar e co-produtos (bio-óleo e syngás) e respectivas propriedades de interesse.



Legenda: Dm (mm): diâmetro de partícula; Mm (%): teor de água em base mássica; LG, CEL, HEMIC, MV, CZ, CF (%): teores em base mássica de lignina, celulose, hemicelulose, material volátil, cinzas, carbono fixo; C, H, N, O (%): teores em base mássica de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio respectivamente; H/C e O/C: razões atômicas molares hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono respectivamente; T: temperatura, HR: taxa de aquecimento; SRT: tempo de residência da fase vapor; N₂: atmosfera reacional de nitrogênio; MFR: taxa mássica de entrada da biomassa; N₂fr: vazão volumétrica de gás inerte; P: Pressão de operação do reator; CY (%m/m): rendimento em base mássica de biocarvão.

Fonte: Adaptado de (LI et al., 2019; PANDEY et al., 2020).

Diversos estudos publicados discutem o efeito dos parâmetros de processo na produção de bio-óleo, mas resultados de avaliação das condições de processo para produção de biochar são escassos (TRIPATHI et al., 2016). Quanto ao rendimento de bio-óleo, apesar da extensa quantidade de resultados publicados para pirólise de biomassa lignocelulósica, dados obtidos de diferentes estudos que discutem resultados de interações entre parâmetros de processo em relação ao rendimento de bio-óleo formado frequentemente são contraditórios (conflitantes) não permitindo prever avaliação precisa dessas interações (GUEDES et al., 2018). No que diz respeito a estudos que enfatizaram análise da investigação de influência dos

parâmetros de processo em relação ao rendimento de biochar, resultados de estudos da investigação de influência individualizada de algumas das variáveis tem sido maior, entretanto investigações inerentes ao efeito combinado entre parâmetros de processo para o preparo de biochar e respectiva análise de características físico-químicas não tem sido muito explorado (YADAV et al., 2019).

Exemplos de publicações que avaliaram efeito individual e combinado dos parâmetros de processo, sob as variantes de pirólise lenta, rápida e “flash” (T, SRT, HR, P, tipo de atmosfera reacional, dentre outras) em relação à caracterização de biocarvões (propriedades de estrutura e reatividade do biocarvão, a exemplo das citadas na ilustração da Figura 9) estão elencados nos Quadro 7 e 8.

Quadro 7 - Levantamento bibliográfico da avaliação da influência individual de Parâmetros de processo e de composição da biomassa na caracterização de biocarvões

Efeito individual	Autores
Temperatura (T)	ABBAS et al., 2018; AHMED et al., 2020; AMUTIO et al., 2012; AL-WABEL et al., 2013; CHEN et al., 2012; DEBIAGI et al., 2018; FU et al., 2011; FU et al., 2012; GHANI et al., 2013; GUIZANI et al., 2017; HE et al., 2018; JEONG et al., 2016; KHANNA et al., 2017; KIM et al., 2012; LIU & HAN, 2015; MIMMO et al., 2014; XU et al., 2019; ZHANG et al., 2020; ZHAO et al., 2017; YUAN et al., 2011; YAKOUT, 2017
Taxa de aquecimento (HR)	GUERRERO et al., 2005; MOHANTY et al., 2013
P	ROUSSET et al., 2011
Atmosfera reacional	CHO et al., 2016 ; PILON & LAVOIE, 2013 ; TORQUATO et al., 2017
Dp	HE et al., 2018
Um (%m/m)	CANAL et al., 2020 ; XIN et al., 2018

Quadro 8 - Levantamento bibliográfico da avaliação da influência combinada de Parâmetros de processo e de composição da biomassa na caracterização de biocarvões

Efeito combinado	Autores
T & biomassa	BISWAS et al., 2017; CANTRELL et al., 2012; DOMENE et al., 2015; HAN et al., 2018; LI et al., 2019; RALF et al., 2019; SINGH et al., 2012; SULIMAN et al., 2016; SUN et al., 2014; TAG et al., 2016; ZHAO et al., 2013 ; ZHANG et al., 2017.
T & umidade Biom.	BURHENNE et al., 2013
HR & umidade Biom.	VAMVUKA & SFAKIOTAKIS, 2011
T & HR	ANGIN, 2013 ; BRUUN et al., 2012 ; SHAABAN et al., 2013 ; ZHANG et al., 2015
T & SRT	CAO et al., 2018 ; HALL et al., 2011; KIM et al., 2011; SUN, et al., 2017 ; XU et al., 2011 ; ZHANG et al., 2014 ; WANG et al., 2013 ; WANG et al., 2018; WEBER & QUICKER, 2018.
T & Atmosfera reacional	TAN & YUAN, 2019
T & P	RECARI et al., 2014
SRT & Vazão de gás N ₂ inerte	MOHAMED et al., 2013
Umidade & Vazão de gás N ₂ inerte	FONSECA et al., 2019
T & P & SRT	NEWALKAR et al., 2014
T & SRT & HR & Atmosfera reacional	LUO et al., 2015
T & HR & Vazão de gás N ₂ inerte & matéria-prima	CROMBIE & MAŠEK, 2014

Para uma mesma biomassa feedstock, a temperatura e o tempo de residência da fase vapor (em menor grau de relevância) representam as duas variáveis de processo mais relevantes do que as outras no que tange a influenciar o perfil de mudança dos valores de cada parâmetro físico-químico que caracteriza o biocarvão (biochar) (WEBER & QUICKER, 2018), sendo a temperatura final de processo reportado como o parâmetro de processo dominante (MUKOME et al., 2013; SULIMAN et al., 2016) (Figura 10) comparativamente às outras variáveis de processo (ANUPAM et al., 2016).

1.9.3. Parâmetro de influência mais relevante na caracterização: Temperatura

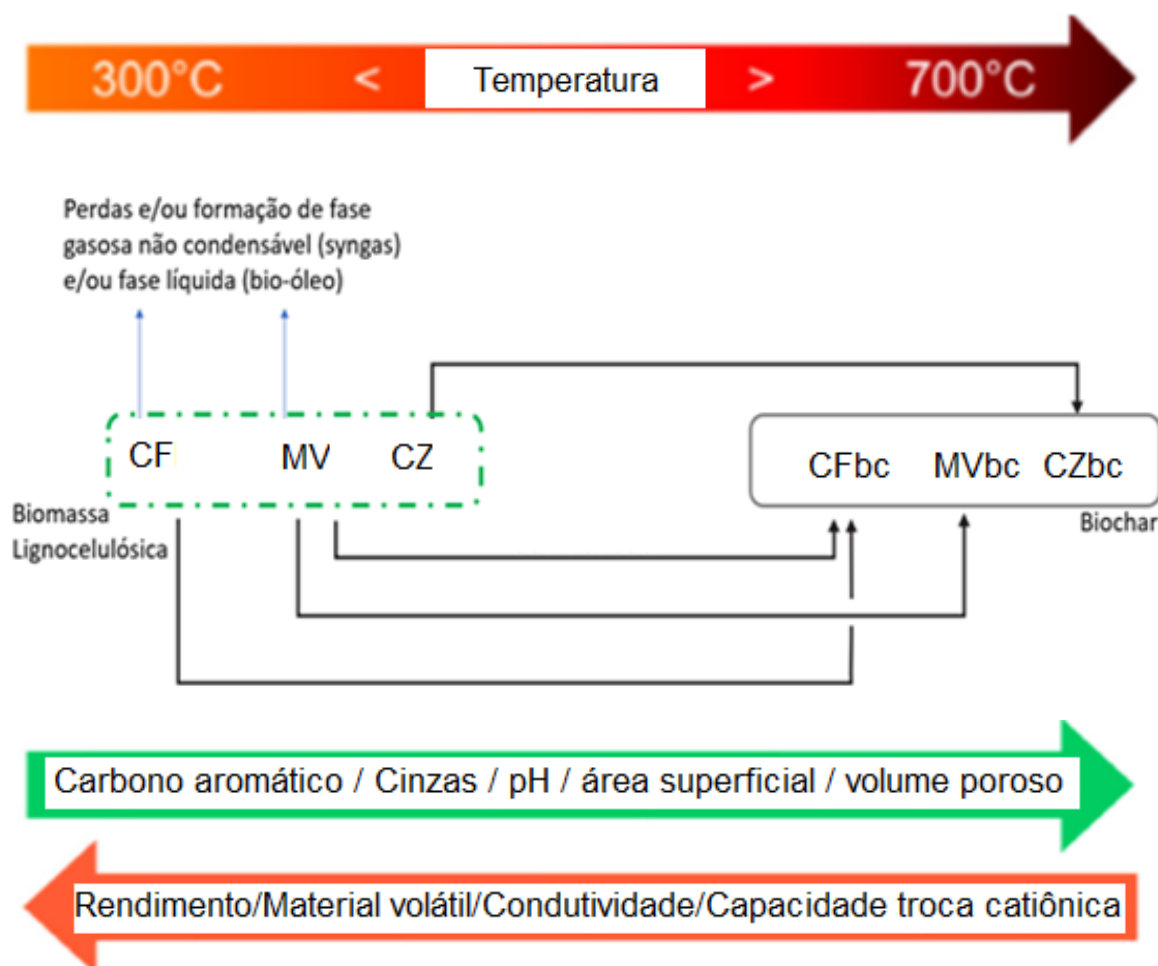
Grande número de propriedades do biochar, tais como rendimento, pH, capacidade de troca catiônica (CEC), área superficial específica (S_{BET}), conteúdo de cinzas (% CZ), conteúdo de material volátil (% MV) e composição elementar (%C, H, O, N) têm demonstrado elevada correlação com temperatura (p-values < 0.05) de acordo com tratamento de dados do levantamento bibliográfico por “data synthesis” e meta-análises realizado por (LI et al., 2019). Para evidenciar a influência significativa da temperatura em relação a estrutura e reatividade do biocarvão (MORIN et al., 2016), alguns dos inúmeros resultados publicados de artigos científicos do tipo “*Original research paper*” e/ou “*Review papers*” (metodologia de “*Data synthesis*” e/ou “*meta-analyses*”) são evidenciados no Quadro 9 para os tipos de pirólise lenta, rápida e “flash”.

Diversos resultados foram obtidos a partir de inúmeras biomassas submetidas a processo pirolítico com valores de temperatura variando de 100 até 900 °C, entretanto valores mais frequentes de temperaturas de operação utilizados se encontram na faixa de 300-700°C (LI et al., 2019), embora a faixa de temperatura operacional adequada para produzir biocarvões reconhecidos como biochars é 400 - 800°C (LI et al., 2020). Diferentes valores de temperatura de operação produzem diferentes materiais sólidos pirolisados com distintas reatividades além de distintas propriedades inerentes à respectiva caracterização (STELT et al., 2011), como por exemplo: pH, área superficial específica, volume de poros, condutividade, capacidade de troca catiônica, rendimento, dentre outras, conforme mencionados na Figura 10.

O aumento da temperatura final de pirólise reduz a reatividade do char devido ao aumento da ordenação de estruturas do tipo anéis aromáticos (MORIN et al., 2016). Como consequência, o aumento do pH, da área superficial e do volume poroso ocorre simultaneamente à redução do rendimento em base mássica e do teor de material volátil, além da redução da condutividade e capacidade de troca catiônica (tendências evidenciadas pelas setas em verde e vermelho, na parte inferior da Figura 10). Resultados obtidos por (WEBER & QUICKER, 2018) a partir de levantamento bibliográfico extenso de resultados de caracterização de biochars provenientes de distintas biomassas processadas em pirólise lenta, evidenciou os perfis de aumento e redução das respectivas propriedades citadas mencionadas na Figura 10 com o

incremento de temperatura entre 300°C e 400°C, bem como a partir de valores de temperatura de 400°C.

Figura 10 - Ilustração da influência dos parâmetros de análise proximada na formação do biochar e respectivas propriedades físico-químicas mais relevantes (FC: carbono fixo, VM: material volátil).



Legenda: CF, MV e CZ: teores em base mássica de carbono fixo, material volátil e cinzas respectivamente da biomassa feedstock; CFbc, MVbc e CZbc: teores em base mássica de carbono fixo, material volátil e cinzas do biocarvão (biochar) formado.

Fonte: Adaptado de KLASSON (2017); NANDA et al. (2016).

- Em baixas temperaturas ($T < 300^{\circ}\text{C}$): a composição química dos biocarvões em formação tende a ser próxima da composição da respectiva biomassa feedstock original (MASIELLO, 2004), ao apresentar alto conteúdo de material volátil (VM) relacionado ao conteúdo de grupos orgânicos oxigenados do tipo ácido carboxílico, fenóis, cetonas e aldeídos. Verifica-se baixo conteúdo de carbono fixo e de cinzas (BOURKE et al., 2007).

- Em $T=400^{\circ}\text{C}$: tende a ocorrer distribuição de carga superficial mais uniforme no biocarvão porque o processo de degradação e consequente liberação de voláteis ocorre preferencialmente na superfície externa do que na matriz interna a essa temperatura (ZIELIŃSKA et al., 2015).
- Para $T>400^{\circ}\text{C}$: tendência à caracterização do sólido residual se aproximar de material do tipo grafite (MASIELLO, 2004), devido a redução do teor de material volátil simultaneamente ao aumento do teor de carbono fixo na faixa de $400 - 600^{\circ}\text{C}$ (UCHIMIYA et al., 2011).

Quadro 9 - Síntese de resultados publicados da influência da temperatura (T) na caracterização de biocarvão para dado tipo de pirólise (Pyr).

Temperatura (T)	Parâmetro(s) de caracterização	Pyr	Autor(es)
T > 400°C	Todas propriedades perfil gráfico de decréscimo suavizado (“steady-state”) após $T=400^{\circ}\text{C}$	Lenta	(WEBER & QUICKER, 2018; ZHANG et al., 2020)
Aumento T	- Influência negativa nos teores de H, O, H/C, O/C, (O+N)/C e grupos funcionais; - Influencia positiva com %C, %cinzas, pH, condutividade elétrica e rugosidade da superfície		(ZHANG et al., 2020)
Aumento T	- CZ(%m/m), pH, condutividade elétrica, grupos funcionais de caráter básico, estabilidade e conteúdo total C, N, P, K, Ca, Mg aumentaram - CY (% m/m), conteúdo total de O, H and S, % C orgânico instável e grupos funcionais ácidos reduziram. Razões O/C, H/C, (O + N)/C, e (O + N + S)/C reduziram	Lenta	(AL-WABEL et al., 2013)
Aumento T (300°C<T<700°C)	- Teor de estruturas aromáticas, cinzas, pH, área superficial e volume poroso aumentam - Condutividade, capacidade de troca catiônica e CY (% m/m) diminuem	-----	(NANDA et al., 2016)
Aumento T	- Aumento do teor de FC(%m/m), se biochar originado de biomassa com baixo teor de cinzas (ASH < 20%)	Lenta	(ENDERS et al., 2012)

	- Redução do teor de Carbono fixo, se biochar originado de biomassa com ASH > 20%		
Aumento T	- C (% m/m), valor calorífico, taxa de densificação energética e porosidade aumentaram; - rendimento energético, e conteúdos H, O e N (% m/m) diminuíram	Lenta	(AHMED et al., 2020)
Aumento T (600°C<T<1000°C)	- Perda de grupos funcionais em T> 800 °C: hidroxilas, carbonilas, alifáticos, olefínicos e éters; - O encolhimento do esqueleto de carbono aumentou em mais de 23% quando a temperatura aumentou de 600 para 1000 ° C; - Máxima porosidade em T= 900 °C	Rápida	(FU et al., 2011)
Aumento T (400°C<T<600°C)	Biocarvão obtido a 600 °C tem elevada área superficial e é adequado para produzir carvão ativado.	Rápida	(AMUTIO et al., 2012)
Aumento T (400°C<T<600°C)	- Devido ao alto teor de cinzas da biomassa de partida: MV(%) e FC (%m/m) diminuem e conteúdo de carbono total (C %m/m) também reduz - valores de área superficial BET baixos (11–33 m ² /g) e poros do tipo macro e meso são formados principalmente a T=400°C.	Rápida	(ALVAREZ et al., 2014)
Aumento T (425°C<T<525°C)	- Formou-se biocarvão poroso com elevado conteúdo de carbono (% C m/m) e poder calorífico HHV (MJ/kg)	Flash	(MAKIBAR et al., 2015)
Aumento T (1300°C<T<1600°C)	- Biocarvões obtidos de distintas biomassas tendem a serem aproximadamente indistinguíveis, de formado esférico com elevada macroporosidade e reatividades aparentes similares.	Flash	(PALUMBO et al., 2019)
Aumento T (600–900 °C)	- Grupos funcionais diminuem no biocarvão, enquanto a formação de anéis aromáticos de grande porte e de carbono amorfo aumenta. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostraram que a esfericidade e a suavidade da superfície também aumentam	Flash	(MALIUTINA et al., 2017)

Os autores (ALLER et al., 2017) avaliaram a caracterização de biochars, produzidos sob valores de temperatura entre os valores limites (350–950°C) para se distinguir os teores de MV (%m/m) e de CF (%m/m) e determinou que T=800°C é a temperatura mínima necessária para se diferenciar os teores de MV e CF em biochars, uma vez que a partir de T=800°C, o conteúdo de material carbonáceo poroso, sob análise proximada, tende a ser constituído predominantemente por carbono fixo (FC%m/m) e materiais inorgânicos (ASH %m/m) (AYSU, 2015). A determinação do teor de carbono fixo depende do tipo de base de análise da biomassa feedstock pois em termos de composição “in natura” considera-se a presença do teor de cinzas e umidade (Equação 14), se em base seca desconsidera-se teor de umidade apenas (Equação 15) ou em base seca e livre de cinzas, ao se excluir a presença de ASH(%) e umidade (%) (Equação 16) (CAI et al., 2017):

$$\text{CF (\%)} = 100 - \text{ASH (\%)} - \text{Umidade (\%)} - \text{MV (\%)} \quad (14)$$

$$\text{CF (\%)} = 100 - \text{ASH (\%)} - \text{MV (\%)} \quad (15)$$

$$\text{CF (\%)} = 100 - \text{MV (\%)} \quad (16)$$

Devido ao fato de cada variante de processo de pirólise (lenta, rápida e “flash”) depender de dado ajuste das variáveis de processo (HR, T, SRT, P, dentre outras variáveis), uma comparação precisa entre as características de distintos biocarvões provenientes de mesma biomassa submetida a cada uma dessas 3 variantes distintas é viável apenas se tais variantes de processo fossem executadas no mesmo equipamento reator (CARRIER et al., 2011), fato esse que limita a síntese de dados de levantamento bibliográfico da literatura, pois além das condições de execução dos experimentos serem bastante distintas entre inúmeros resultados de publicações científicas, os respectivos equipamentos reatores dificilmente são os mesmos. Entretanto, de modo geral destacam-se as seguintes tendências de caracterização para os respectivos PCMs provenientes de cada tipo de pirólise:

PCM de pirólise lenta (T: 350 – 800°C, SRT: variando de minutos até dias): tende a ter maior teor de grupos funcionais oxigenados, além de elevada área superficial específica, sendo a composição em termos de grupos aromáticos em torno de 7–53% e teor de cinzas de 6–61% (INYANG & DICKENSON, 2015). Para elevados valores de temperatura, tem-se encolhimento da estrutura do sólido carbonáceo com

consequente decréscimo da porosidade e aumento da massa específica (WEBER & QUICKER, 2018).

PCM de pirólise rápida (T: 425°C – 550°C, SRT <2s): tende a ter valores baixos de área superficial específica e porosidade, de modo que o teor de aromáticos tende a ser 9 – 55% e o teor de cinzas de 4–59% (INYANG & DICKENSON, 2015).

PCM de pirólise “Flash”: Produzidos a partir de biomassas distintas, tendem a ser quase indistinguíveis, tornando-se esféricos com macroporosidades altas e reatividades aparentes semelhantes (PALUMBO et al., 2019). Em termos de resultados benéficos para aplicação do tipo remediação ambiental, tendem a ter baixos valores de razões atômicas H/C e O/C e em função disso elevada estabilidade (BRIDGWATER, 2003).

Embora todo material carbonáceo proveniente de algum processo de carbonização seja caracterizado pela presença de anéis aromáticos fundidos, presença de elementos do tipo heteroátomos na estrutura de anéis (por exemplo nitrogênio e oxigênio) além de grupos funcionais (PRESTON & SCHMIDT, 2006); a versatilidade inerente à caracterização do biochar (que se assemelha à “Terra preta de Índio”) parece não ser substituível por vários outros tipos de materiais carbonáceos pirogênicos, como por exemplo: “charcoal”, biocoal, pyrochar, dentre outros. Diversos resultados de publicações científicas em periódicos indexados têm atribuído o termo “Biochar” erroneamente a distintos materiais a base de carbono (PCM), como por exemplo ao aplicar o termo Biochar para residuais de caracterização do tipo “*low-carbon fly ash*” e produtos carbonáceos de fontes fósseis de modo geral (CAMPBELL, et al., 2018), até porque há escassez de terminologia amplamente aceita (HAGEMANN et al., 2018) que permita discernir as respectivas caracterizações para cada biocarvão.

1.10. Condições para classificação sob termo biochar

O termo “biochar” surgiu a partir dos solos ricos em material orgânico pirogênico, altamente férteis, a exemplo da terra escura da Amazônia (denominada “Terra Preta do Índio”), considerada um agente-chave na transformação de solos pobres em agro-ecossistemas altamente produtivos (GLASER et al., 2000; 2001). Diversas definições do termo “biochar” foram propostas por distintos autores nos últimos 10 anos em função do tipo de aplicação e/ou método de produção termoquímico usado, conforme o Anexo A.

A demanda científica no assunto sequestro de carbono (C) tem motivado o estudo da dinâmica do carbono em solos tropicais, por meio do uso de biocarvão que simule o que se conhece por “Terra Preta de Índio”, o qual consiste em uma estrutura altamente refratária e remanescente da queima incompleta de biomassa, sendo a estrutura do material carbonáceo entendida como uma estrutura em aromatização contínua (*continuum*), com elevados teores de carbono, sendo quimicamente heterogêneo, constituído de estruturas aromáticas sobrepostas (MASIELLO, 2004). Em função disso, pesquisas para o desenvolvimento de tecnologias de “emissões negativas” (NET) a partir da aplicação do biocarvão como meio de sequestro de carbono tem crescido de acordo com levantamento bibliográfico na plataforma SCOPUS com os termos “*biochar*” AND “*carbon sequestration*”, resultando em 1.137 documentos publicados até a data de 20 de setembro de 2020; sendo 67,6% (769) referentes às publicações a partir de 2015 até setembro/2020. Dentre as inúmeras publicações que tem comprovado a eficácia da aplicação do biocarvão para sequestro de carbono, destacam-se alguns dos exemplos de estudos publicados: DOMINGUES et al., 2017; GWENZI et al., 2015; KAMMANN et al., 2017; LENG et al., 2019; XIAO et al., 2017; WANG & XIONG, 2016.

Dentre alguns dos inúmeros países que tem realizado pesquisas com ênfase na produção de biochar destacam-se os seguintes: América do Norte (NANDA et al., 2013), Austrália (MCHENRY, 2009), Brasil (DOUMER et al., 2015), Canadá (DUTTA & RAGHAVAN, 2014), Escócia (AHMED et al., 2012), Estados Unidos (AMINI et al., 2019), Ghana (DUKU et al., 2011; GALGANI et al., 2014), Kenia (TORRES-ROJAS et al., 2011), Malásia (KONG et al., 2014), Noruega (OTTE & VIK, 2017), Suécia (AZZI et al., 2019), África Subsaariana (GWENZI et al., 2015), Taiwan (KUNG et al., 2013), Ucrânia (ZUBENKO et al., 2018), dentre outros.

Para a presente tese, a análise de caracterização/classificação de biocarvões de maior ênfase se dá por Diagrama de Van Krevelen. Por meio desse diagrama, as razões atômicas molares H/C e O/C em contínua variação devido incremento de temperatura ocorre em função dos diferentes graus de intensidade de carbonização em atmosfera reacional controlada (LENG et al., 2019). Simultaneamente à variação contínua dos parâmetros razões atômicas O/C, H/C e C/N, tem-se a redução do teor de grupos funcionais oxigenados (polaridade da matéria orgânica da biomassa) mediante reações de desidratação e descarboxilação, com consequente formação de estruturas de compostos aromáticos do carbono condensadas (CAO et al., 2014; ENDERS et al., 2012) com consequente aumento de estruturas do carbono aromáticas (CAO et al., 2014; KLOSS et al., 2012; WU et al., 2012).

A aromaticidade da estrutura carbonácea por ser diretamente relacionada à estabilidade, propriedade de interesse para finalidade de sequestro de carbono (CROMBIE et al., 2013) perfaz com que os parâmetros O/C e teor conteúdo de carbono (%m/m C) sejam indicadores de estabilidade em solos quando o foco da aplicação é sequestro de carbono para mitigação do aquecimento global (CROMBIE et al., 2013), o que justifica estudo da caracterização por método gráfico de Van Krevelen como ferramenta de suporte.

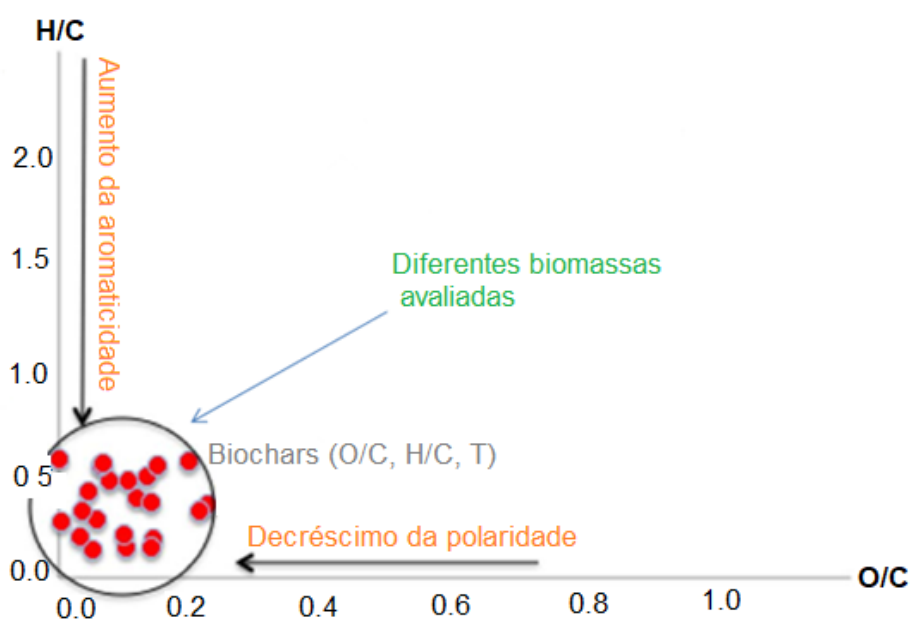
1.10.1. Diagrama de Van Krevelen

O diagrama de van Krevelen (homenagem ao engenheiro químico holandês Dirk Willem Van Krevelen, 1914–2001) é um método gráfico para caracterizar a fonte e a maturidade de materiais carbonáceos pirogênicos (PCM) (com valores baixos dos parâmetros H/C e O/C) (WU et al., 2004) (Figura 11). O grau de avanço da carbonização de biomassa ocorre mediante avaliação da redução gradativa de teores de hidrogênio (%H) e oxigênio (%O) da biomassa feedstock em carbonização, simultaneamente ao aumento gradativo do conteúdo de carbono (%C), com consequente formação de material carbonáceo poroso com respectivo conteúdo de carbono fixo (% FC) progressivamente muito maior (CROMBIE et al., 2013). Como consequência, o aumento da aromaticidade mediante formação de estruturas grafiticas (WINDEATT et al., 2014) e redução da polaridade devido a perda de grupos funcionais oxigenados implica no aumento da área superficial específica (S_{BET}) (DEBIAGI et al., 2018).

Por meio de indicação visual das distintas localizações dos materiais carbonáceos na região gráfica em análise, em respeito a notação (O/C, H,C; T), ao plotar os parâmetros razões molares H/C (eixo y) versus O/C (eixo x) dos distintos PCM, esses são representados no lado esquerdo do diagrama de dispersão, na parte inferior. Os respectivos pontos amostrais de biocarvões são provenientes das respectivas biomassas (elevados valores dos parâmetros O/C e H/C) cujos respectivos pontos amostrais são representados no lado direito do diagrama, na parte superior (LENG et al., 2019) (Figura 11).

A análise comparativa, no sentido da direita para esquerda conforme setas ilustradas na Figura 11 evidencia o decréscimo de polaridade (relativo ao eixo O/C) que ocorre simultaneamente ao aumento da aromaticidade (relativo ao eixo H/C) em função do aumento do poder calorífico do material sólido orgânico em carbonização pois as ligações químicas do tipo C-O e C-H apresentam menor conteúdo de energia comparado ao conteúdo energético das ligações C-C (MOUSA et al., 2016) que predominam no biocarvão formado. Em consequência tem-se o correspondente aumento da aromaticidade e conteúdo de carbono do biocarvão em formação, e simultaneamente o aumento do potencial de estabilidade para ser aplicado em solos (WINDEATT et al., 2014).

Figura 11 - Diagrama de Van Krevelen para avaliar decréscimo dos valores das razões O/C e H/C durante carbonização.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA et al. (2017); WILK et al. (2017).

A ausência de consenso quanto a padronização (guia de diretrizes) para uma decisão técnica de atribuir o termo biochar ao respectivo biocarvão, contribui para não existirem incentivos políticos para a produção de biocarvão classificado como biochar bem como aplicativo que permita monetizar suas demonstrações de aplicabilidade ambiental (POURHASHEM et al., 2018).

Dentre os organismos certificadores, que propuseram distintas diretrizes de qualidade de biocarvões para avaliar se a quantificação de certos parâmetros se enquadram dentro de limites aceitáveis para aplicações ambientais, valem destacar: *International Biochar Initiative* (IBI, sendo primeira publicação em maio de 2012) e a organização *European Biochar Certificate* (EBC, sendo a primeira publicação em março de 2012) (CAMPBELL et al., 2018), além de outros organismos de menor relevância. Para a presente tese, os limites de interesse dos parâmetros necessários a se considerar serão provenientes dos organismos internacionais certificadores IBI e EBC. A investigação do potencial para uso como condicionador/sequestro de carbono demanda adequação a critérios de certificação para atender diretrizes que permitem garantir o uso sustentável em práticas agrônomicas e/ou aplicações do tipo sequestro de carbono (EBC, 2019).

1.10.2. Certificação da “*International Biochar Initiative*”

O organismo “*International Biochar Initiative (IBI)*” estabeleceu padrões ambientais e éticos para apoiar sistemas de produção de biochar economicamente seguros e viáveis, mediante unificação dos métodos e o desenvolvimento de padrões para o processo de produção, caracterização e análise do ciclo de vida. Além disso, orientações para produtores, usuários e formuladores de políticas de biocarvão visando esforços colaborativos na viabilidade da aplicação rentável do biocarvão reconhecido por biochar (OLIVEIRA et al., 2017). Quanto aos limites dos valores mensurados para razões atômicas, o IBI é restritivo para a razão atômica molar H/C de modo que o máximo valor permitido é de até 0.7 (≤ 0.7) (CAMPBELL et al., 2018; LENG et al., 2019). Quanto ao critério %Corg, para que o biocarvão seja reconhecido como biochar esse deve ser mensurado em valores de %C $\geq 10\%$, podendo se subdividir em 3 classes: Classe 1: %C $\geq 60\%$; classe 2: $30\% \leq \%C < 60\%$ e classe 3: $10\% \leq \%C < 30\%$ (CAMPBELL et al., 2018).

1.10.3. Certificação da “European Biochar Certificate”

A “*European Biochar Foundation (EBC)*” define biochar como material poroso heterogêneo rico em carbono aromático e minerais cuja utilização ocorra desde que não envolva sua rápida mineralização em CO₂ (EBC, 2012). Quanto aos parâmetros H/C e O/C, de acordo com a EBC, para que um biocarvão possa ser considerado biochar, a razão O/C_{org} pode variar até 0,4 ($\leq 0,4$) e a razão H/C_{org} pode variar até 0,7 ($\leq 0,7$). Quanto ao critério %C_{org}, para que o biocarvão seja reconhecido como biochar, deve ser mensurado em valores de %C $\geq 50\%$ (CAMPBELL et al., 2018).

Valores de H/C_{org} variam de forma dependente do tipo de biomassa feedstock e do processo usado, de modo que se valores maiores que 0,7 são obtidos, tem-se indício de ineficiência da pirólise ou de que o respectivo biocarvão não se adeque aos limites IBI e EBC (SCHIMMELPFENNIG & GLASER, 2012). Ainda que o efeito do biochar em solos não possa ser generalizado (TAN et al., 2015) devido a dependência intrínseca da caracterização do char em relação ao ajuste de variáveis de processo, ao se considerar uma mesma biomassa (SCHIMMELPFENNIG & GLASER, 2012), vale ressaltar que não é o propósito dos órgãos certificadores, a exemplo do EBC, demandar completa caracterização físico-química do biocarvão para ser classificado como biochar, até porque os custos das análises para tal caracterização iriam além dos limites economicamente razoáveis (EBC, 2019).

A compreensão da variabilidade presente em distintos biocarvões e respectiva implicação para uso ambiental/agronômico demanda que a relação entre as propriedades do biochar em função das condições de produção e da composição da biomassa deva ser estabelecida (KLASSON, 2017). Para aplicação do tipo agronômica e/ou outras que dependam do condicionamento de solos (por exemplo sequestro de carbono), critérios do tipo limite de quantificação de determinados parâmetros devem ser obedecidos para que a aplicabilidade seja sustentável. Dentre esses parâmetros valem destacar: conteúdo de carbono (% da massa total em base seca), razões atômicas molares (O/C e H/C) e área superficial (CAMPBELL et al., 2018).

Sob enfoque para aplicação agronômica e/ou remediação ambiental, destaca-se a importância de se mensurar teores de metais pesados, hidrocarbonetos

policíclicos aromáticos (PAHs), bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas e furanos (CAMPBELL et al., 2018) cujas concentrações são padrões de regulação específicos de modo a garantir que a aplicação de biocarvão em solo seja realizada de modo seguro (DOMENE et al., 2015). Para a presente tese, em função da aplicação de interesse do tipo sequestro de carbono, os parâmetros de caracterização de biochars de maior interesse são: teor de carbono orgânico (% m/m C) e razões atômicas (H/C, O/C); além do parâmetro temperatura, de modo que análises de limites de quantificação dos outros parâmetros (teores de contaminantes: PCBs, PAHs, dioxinas, furanos e de metais pesados, dentre outros) não serão contempladas na presente tese.

1.11. Estabilidade de biochars e relação com aplicação sequestro de carbono

O conteúdo de carbono do biochar pode ser entendido como indicador de estabilidade quando o foco da aplicação é a melhoria da qualidade do solo e/ou sequestro de carbono para mitigação do aquecimento global (CROMBIE et al., 2013). A disposição desse conteúdo de carbono em anéis aromáticos altamente condensados (CAO et al., 2011; NOVAK et al., 2009), principalmente a partir da temperatura de 400°C, tende a se acentuar mediante redução gradativa dos valores mensurados dos parâmetros H/C e O/C, simultaneamente ao aumento do teor de carbono fixo (SINGH et al., 2012). A aromaticidade e teor de carbono fixo são características indispensáveis para o aumento do potencial de estabilidade do referido biocarvão (LENG et al., 2019; WINDEATT et al., 2014).

Para aplicação de biocarvão em solos para finalidade do tipo sequestro de carbono, recomenda-se que o processo de pirólise seja operado em faixa de temperatura de 400-700°C (LENG et al., 2018), sendo que entre 300-500 °C ocorrem mudanças consideráveis na cristalinidade e porosidade (UCHIMIYA et al., 2011). Valores finais de temperatura pirolítica $T \geq 500$ °C (PARIYAR et al., 2020; USMAN et al., 2015; WANG et al., 2020) favorecem alta estabilidade de biocarvões para aplicação em solo além de garantir sequestro de carbono por longo período de tempo (MAŠEK et al., 2013), pois intensifica-se a presença das ligações C-C comparado com a presença de ligações C-H e C-O; e por consequência menores valores dos

parâmetros razões atômicas molares H/C e O/C, para valores de $T \geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (NANDA et al., 2016).

As condições de operação e/ou preparo da carga feedstock que mais favorecem a estabilidade são: alto teor de lignina (e minerais relacionados), diâmetro de partícula da biomassa elevado, elevadas temperaturas de processo ($400\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$), elevado tempo de residência da fase vapor, baixa taxa de aquecimento e altas pressões (LENG & HUANG, 2018).

Baseado em estudos disponíveis na literatura científica, as seguintes propriedades foram consideradas os indicadores do potencial de estabilidade de biochars em solo: rendimento de carbono fixo, a fração de carbono aromático e as razões atômicas molares (H/C e O/C) (MANYÀ et al., 2014). O parâmetro O/C é considerado de maior influência para a estabilidade do que os parâmetros temperatura e tipo de biomassa (SCHAFFER et al., 2019), além de poder ser usado como parâmetro para diferenciar o biochar de outros materiais pirogênicos carbonáceos quanto à propriedade estabilidade (SCHIMMELPFENNIG & GLASER, 2012).

Ainda existe muita incerteza relacionada à estabilidade dos biochars no solo em longo-prazo (GURWICK et al., 2013), até porque não há consenso científico estabelecido a respeito da melhor técnica analítica para avaliar/mensurar a estabilidade (BAKSHI et al., 2018). Nesse contexto, várias abordagens tem sido propostas para mensurar/avaliar essa propriedade (MANYÀ et al., 2018). Dentre elas, vale destacar a abordagem do SPOKAS (2010) baseado na mensuração do parâmetro O/C para se agrupar biocarvões em termos do tempo de meia-vida de duração em solo, da seguinte forma: Biocarvões com valores de $\text{O/C} < 0.2$ tendem a ser mais estáveis mediante tempo de meia-vida estimado ≥ 1000 anos; valores de O/C entre 0.2 e 0.6 referem-se a tempo de meia-vida intermediário podendo variar de 100 até 1000 anos; e os biochars com razão $\text{O/C} > 0.6$ tendem a apresentar valores para tempo de meia-vida menores que 100 anos.

Diversos estudos tem sido realizados para se identificar as condições de operação de pirólise mais adequadas, em função do tipo de biomassa, para se produzir biochars com elevado potencial para aplicação do tipo sequestro de carbono, vide exemplos de alguns dos resultados publicados em artigos científicos indexados conforme evidenciado no Quadro 10.

Quadro 10 - Condições da produção de biochar (BC) com elevado potencial para sequestro de carbono

Biomassa	Tipo de reator	Tipo de pirólise & condição de operação	Parâmetro mais relevante	Valores ótimos de variáveis mais relevantes	Resultados/argumentos relacionados ao potencial de sequestro de carbono	Autores
Palha de arroz	Forno tubular	--	T > VRT (baixos valores HR)	T = 400°C	Elevada alcalinidade e capacidade de troca catiônica.	(WU et al., 2012)
talo de milho, talo de trigo, casca de amendoim, "rape straw"	Forno Mufla	--	T > SRT & tipo de biomassa	T=500°C, VRT=1h	Perda moderada de carbono durante pirólise Elevada estabilidade de biochar.	(WANG et al., 2020)
Serragem da madeira pinho, casca de arroz, resíduos alimentares, resíduos de papel da cama de frango	Forno	--- T: 350 °C, 450 °C, 550 °C, 650 °C; VRT: 40 min; HR: 10–12 °C min ⁻¹ ; atmosfera inerte (N ₂)	T: parâmetro mais relevante	T: 550 °C and 650 °C	-Elevados valores de T implicam em elevados teores de carbono recalcitrante. -Área superficial específica (S _{BET}) aumentou significativamente com aumento de T - Biochar produzido a alta temperatura tende a ter tempo de meia vida maior do que biochar de baixa Temperatura	(PARIYAR et al., 2020)
Resíduo de palma Tâmará ("Date – palm waste")	Forno elétrico do tipo mufla	Pirólise lenta T:300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C e 800 °C; VRT: 4 h HR: 5°C/min		T≥500°C; VM< 10%; O/C:0.02–0.05	-	(USMAN et al., 2015)

(continuação...)

Casca de arroz	Forno de tubo split	Pirólise lenta	T: parâmetro mais relevante	Em T = 500°C: valor ótimo de CY ~39%; S BET: 6.54-25.87m ² *g ⁻¹ , porosidade (tamanho:139-99 Å), pH (8.65–12.63), CF: 40–70% e melhor distribuição de grupos funcionais na superfície	- FTIR, SEM, elemental composition and surface area results indicate that biochar synthesized under; - Biomassa de baixo Dp submetida a T elevada, SRT elevado, HR baixo e baixa taxa de fluxo de gás favorece aplicação sequestro de carbono	(ABBAS et al., 2018)
Cascas de avelã (HNS) Cascas de girassol (SFH)	Reatores de leito fixo, rotativo e do tipo parafuso	Pirólise lenta	T: parâmetro mais relevante	- Leito fixo (p/HNS): 10°C/min até valores finais de T: 350, 400, 500, 600°C) para VRT= 30 min - Reator rotativo (p/HNS): 10°C/min até valores finais de T: 350, 400, 500, 600°C) para VRT: 200 min Reator do tipo parafuso (p/SFH): até valores finais de T: 400 e 600 °C, para VRT de 10 e 30 min.	Em todos reatores avaliados para T >500°C, sob elevado SRT, produção de biochar com elevado teor de C (%m/m) e estabilidade (efeito da variação de biomassa e reator desprezível)	(MIKULA et al., 2020)
Palha de trigo	Reator ablativo centrífugo	Pirólise rápida	T: parâmetro mais relevante	HR: 250 – 1000°C/s, para VRT de poucos segundos, até temperatura final de 525 °C.	Potencial para sequestro de carbono e simultaneamente atua como substrato para retenção de nitrogênio devido aos parâmetros: pH = 6.8; Dp: 23 mm e S _{BET} = 1.6 m ² /g ⁻¹ .	(BRUUN et al., 2012)

Legenda: RT: tempo de residência (podendo ser tempo de residência da fase vapor (VRT) ou tempo de permanência biomassa/biocarvão em formação dentro do reator, ou seja, não necessariamente RT = VRT); HR: taxa de aquecimento; CEC: Capacidade de troca catiônica

Diante do exposto, a investigação das melhores condições operacionais, para um dado tipo de biomassa que favoreçam incremento no rendimento de biochar, além de caracterização adequada para uma dada finalidade é etapa indispensável para design de plantas de processo de conversão termoquímica que operem de forma otimizada (DEBIAGI et al., 2018). Limitações técnicas e econômicas inerentes às lacunas científicas provenientes de resultados científicos recentes são evidenciadas no Quadro 11.

Quadro 11 - Lacunas científicas relativas à produção/caracterização de Biochars

Lacunas científicas	Autor
A literatura relacionada ao assunto Biochar é muito fragmentada, com lacunas científicas relevantes quanto a sistema integrado de dados ("system-level analysis") que permita sincronizar informações/dados a respeito de produção, logística e aplicação em estratégias do tipo gestão de carbono sustentável.	BELMONTE et al., 2017
Poucos estudos analisaram o efeito combinado de variáveis que descrevem a composição química da biomassa e o processo de pirólise. Na maioria das publicações, o efeito de cada parâmetro é analisado individualmente, sempre mantendo os demais constantes e frequentemente tais parâmetros não são especificados;	GUEDES et al., 2018
A biomassa tem sido vista como recurso de processo promissor para a produção de calor, energia e produtos químicos. No entanto, vários aspectos ainda requerem intensa atividade de pesquisa para um melhor projeto e otimização de equipamentos do tipo combustores industriais, gaseificadores e pirolisadores;	DEBIAGI et al., 2018
Desafios técnicos do preparo da carga de entrada no reator ainda não foram completamente entendidos para lidar com diferentes biomassas "in natura", dentre os quais valem destacar os seguintes: estrutura morfológica heterogênea, baixo conteúdo de lignina e alta concentração de ceras hidrofóbicas em certas biomassas "in natura", além da baixa densidade aparente;	PRADHAN et al., 2018
A compreensão detalhada de fenômenos físicos complexos representa desafio, como por exemplo a dinâmica de fluxo multifásico, transferências de calor e massa e cinética química que ocorrem simultaneamente dentro dos reatores, é um desafio;	JALALIFAR et al., 2018
Necessário investigação mais profunda do efeito do tamanho de partícula de biomassa em relação ao rendimento das frações dos produtos e respectivas caracterizações nos tipos de processos de pirólise lenta e rápida;	ARNI, 2018

(continuação...)

Estratégias de manejo de solo baseadas em biochar são uma área nova e, embora uma grande quantidade de estudos publicados estejam disponíveis, essas estratégias ainda não foram avaliadas no contexto do sistema agrícola de cada país e, portanto, merecem atenção especial.	BHOWMICK et al., 2018
A condição ótima de operação de processo pirolítico que permita maximizar não apenas rendimento de bio-óleo, mas também de rendimento de biochar; bem como o tipo de uso final para se otimizar benefícios ambientais e econômicos da aplicação ainda deve ser investigado;	LU & HANANDEH, 2019
Aplicação de biochar em sequestro de carbono deve ser investigada em condições experimentais similares para obter resultados consistentes	WANG & WANG, 2019
Embora exista versatilidade quanto ao tipo de aplicação, o impacto da presença do biochar no ambiente ainda é incerto, devido possibilidade de se liberar hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) e íons metálicos o que demanda maiores investigações em estudos futuros	WANG & WANG, 2019
A complexidade técnica das tecnologias termoquímicas (a exemplo da pirólise) aliado com o alto custo de investimento e ineficiências políticas não tem permitido sua implementação apropriada na região da américa latina, onde a aplicabilidade de plantas em larga-escala ainda deve ser demonstrada.	SILVA-MARTÍNEZ et al., 2020

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A abordagem metodológica é subdividida em quatro etapas distintas (A, B, C, D) a seguir, para execução dos objetivos específicos de pesquisa:

- A. Revisão Bibliográfica (sistemática e narrativa) (Paper I e Paper II);
- B. Síntese dos conjuntos de dados experimentais (Paper III e Paper IV);
- C. Análises estatísticas aplicadas (Paper III e Paper IV);
- D. Desenvolvimento de um flowchart como apoio à seleção dos biochars elegíveis para aplicação no solo (Paper V)

Dentre as dificuldades inerentes ao avanço da pesquisa, ainda que essas 3 etapas sejam respeitadas, valem destacar:

- Diferentes faixas de valores para o mesmo parâmetro de processo, mencionadas por autores diferentes, no que diz respeito a cada uma das distintas variantes de tecnologias pirolíticas;
- Resultados experimentais distintos no que diz respeito a produção/caracterização de biochars, ainda que tais resultados tenham sido gerados a partir da mesma biomassa feedstock, sob mesma categoria de processo termoquímico;
- Necessidade de padronização, pelo menos, de termos e denominações inerentes ao objeto de pesquisa “Biochar”, e na medida do possível, do formato como os dados são apresentados para facilitar análises comparativas.

Vale ainda destacar as seguintes hipóteses de trabalho, para que se elabore a compilação dos distintos conjuntos de dados experimentais secundários:

1) Para as variáveis de caracterização química de biomassas:

- Desconsiderou-se variação do conteúdo de composição química de uma mesma biomassa quanto ao fator sazonalidade bem como diferença entre ano da coleta de dados e posterior data de publicação do referido paper, para elaboração das Tabelas 2 e 3.

- A diferença de metodologia de caracterização de cada biomassa por autores distintos, também não foi considerada pois a mensuração de variáveis de composição físico-química depende não apenas do tipo de espécie da biomassa mas também das condições de crescimento e localização geográfica (TRIPATHI et al., 2016) até porque avaliar a influência dos fatores: localização geográfica e variabilidade das respectivas mensurações das variáveis de composição química ainda constituem enorme desafio (AHORSU et al., 2018).
- Dados dos teores de lignina (% LG) e de holocelulose (% HC) não estão disponíveis para algumas das 40 corridas experimentais, e em função disso tais colunas de parâmetros não foram consideradas na elaboração da Tabela 3. Os conteúdos de carbono (Cm, %m/m), hidrogênio (Hm, %m/m) e oxigênio (Om, %m/m) permitem estimar composição da biomassa como forma de compensar a ausência das informações dos teores de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos (DEBIAGI et al., 2018). Uma vez que medições dos parâmetros de análise proximal (material volátil - MV%, cinzas - CZ% e carbono fixo - CF%) estão disponíveis para todas as 40 corridas experimentais, esse tipo de informação é suficiente para suprir a ausência de dados de composição estrutural pois segundo (REDKO et al., 2020) a biomassa contém aproximadamente 85% do seu poder calorífico representada pela medida do conteúdo de material volátil (%MV m/m) da respectiva biomassa.

2) Para as variáveis de pré-tratamento da carga de entrada/processamento:

- O teor de umidade (%Mm m/m) refere-se ao teor de água contido na carga de entrada de biomassa no reator.
- Duas variáveis originalmente quantitativas – Diâmetro de partícula (Dm) e taxa mássica entrada (MFR) - foram consideradas categóricas pois têm número de categorias de resposta igual ou menor que 4 (conforme visualiza-se nas respectivas colunas da matriz de dados da Tabela 3).
- Com relação aos dados na coluna referente à variável taxa mássica de alimentação da biomassa (MFR, g/min), as informações de dados relacionadas a

LOPEZ et al. (2019) foram obtidas em regime de batelada, sendo as respectivas cargas de entrada de 1 grama de biomassa. Como procedimento intuitivo para simplificar a síntese de dados juntamente com outras entradas de sistemas de alimentação contínua, em g/min; mediante parecer do Dr Gartzzen Lopez, considerou-se os dados de carga de 1 grama (batelada) como se pudessem ser representados na Tabela 3 como se fossem provenientes de processo contínuo, ou seja, 1 g/min, pois de fato não foram observadas grandes diferenças entre resultados do sistema de alimentação contínuos ou em batelada.

- Em respeito à variável vazão de gás inerte N_2 (NL/min), para os estudos que testaram diferentes valores da vazão de gás em L normal/ min, a medida registrada na coluna da tabela foi fixada como sendo o valor médio para cada corrida experimental, pois a vazão do gás varia entre valores mínimos e máximos nas execuções experimentais de pirólise.
- A influência do modelo cinético de pirólise e da catálise não foram incluídos no presente estudo devido a falta de dados/informações sobre essas variáveis, além do que estão fora do escopo da presente Tese.

3) Para as variáveis de caracterização de produtos:

- Desprezou-se a influência da frequência relativa ao número corridas experimentais versus tipo de biomassa avaliada, em relação a todo conjunto de dados (40 entradas vs. 24 colunas), pois para algumas biomassas há mais corridas experimentais;
- Para o escopo da presente tese não serão consideradas variáveis de caracterização dos produtos bio-óleo e syngás, apenas para o produto biocarvão: dados de caracterização por razões atômicas molares (H/Cc e O/Cc), análise elementar (%Cc); além do teor de cinzas(%CZc) de cada biocarvão;
- Não se avaliou a influência do equilíbrio termodinâmico no rendimento e qualidade dos produtos, se é que pode ter ocorrido tal influência de fato, pois não estava claro a partir dos resultados dos 10 papers ou em alguns deles, a avaliação/análise dessa influência.

2.1. Primeira Etapa – Revisão Bibliográfica

A primeira etapa fundamentou-se em revisão bibliográfica para estabelecer referencial teórico abrangente cujas palavras-chave de busca foram interdisciplinares entre os temas Bioenergia e Remediação ambiental. As principais bases de dados utilizadas foram: Scopus, ScienceDirect, Willey e Google Acadêmico, além de sites de organismos certificadores internacionais. Dentre os exemplos de descritores (palavras-chave), têm-se a seguir: *“Lignocellulosic biomass”, “Thermochemical conversion”, “Thermochemical routes”, “char production”, “charcoal production”, “biochar production”, “biocoal production”*. Em consequência disso, distintos termos são mencionados na literatura quando o respectivo biocarvão é produzido a partir de categoria de processo termoquímico em base seca: “Charcoal”, “char”, “Pyrogenic carbonaceous material”, “Biocarbon”, “Biocoal”, “Pyrochar”, além do termo “Biochar”; denominações essas em função do processo de produção, convenção adotada pelo autor ou até mesmo em função do tipo de aplicação almejado, conforme abordado no capítulo de Revisão bibliográfica.

Em conformidade com um dos objetivos específicos, a finalização da etapa de revisão bibliográfica na presente Tese é direcionada a destacar a importância de reatores cônicos de leito fluidizado circulante (CSBR) para produção do biocarvão, em função da particularidade da dinâmica de operação (pirólise rápida/“flash”), de modo a evidenciar as vantagens e desvantagens do CSBR, uma vez que resultados publicados acerca do uso de reatores CSBR produção de biochar por pirólise rápida/Flash ainda é escasso na literatura científica.

Para os outros objetivos específicos, destaca-se a importância da etapa de síntese dos respectivos conjuntos de dados experimentais para posterior aplicação das análises estatísticas de interesse como proposta de abordagem, de acordo com as sessões a seguir (segunda e terceira etapas).

2.2. Segunda Etapa - Síntese dos conjuntos de dados experimentais

Para obter o primeiro conjunto de dados experimentais (Tabela 2), compilou-se as informações obtidas na primeira etapa a partir de revisão sistemática criteriosa. Para obtenção de outros dois conjuntos de dados experimentais (Tabelas 3 e 4), estabeleceu-se parceria com pesquisador Dr. Gartzén Lopez, do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Bilbao (Espanha) em 02 de maio de 2019.

De modo geral, independente das particularidades inerentes a cada conjunto de dados que serão evidenciadas nas próximas seções, as principais variáveis de destaque na presente Tese são subdivididas em 3 grupos de parâmetros de interesse (variáveis de caracterização físico-química de biomassa – Grupo 1, variáveis de processo termoquímico – Grupo 2 e o grupo das variáveis dependentes (Grupo 3) da influência combinada entre variáveis dos grupos 1 e 2), conforme evidenciados no Quadro 12.

Quadro 12 - Grupos de parâmetros (variáveis) de interesse

Grupo 1 - Variáveis de caracterização físico-química da biomassa
• <u>Características físicas</u>: Diâmetro de partícula (mm) e umidade residual (%m/m) • <u>Composição estrutural</u> (base seca %m/m): Holocelulose, Lignina, Extrativos • <u>Análise elementar</u> (base seca %m/m): Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio • <u>Razões atômicas molares</u> : Hidrogênio/Carbono (H/C), Oxigênio/Carbono (O/C) • <u>Análise aproximada</u> (%m/m): Carbono fixo, material volátil, cinzas
Grupo 2 - Variáveis de processo termoquímico
• Temperatura, • Pressão, • Atmosfera reacional, • Tempo residência fase vapor, • Taxa de aquecimento
Grupo 3 – Variáveis dependentes das variáveis (Grupos 1 e 2)
<i>Grupo 3.1: Variável rendimento mássico de biocarvão (% m/m)</i>
• Rendimento: base mássica seca (%m/m)
<i>Grupo 3.2: Variáveis de caracterização físico-química do biocarvão</i>
• Teores de C, H, N, S e O (% m/m em base seca); • Razões atômicas H/C, O/C (adimensionais) • Teores de cinzas, de material volátil e de carbono fixo (%m/m em base seca); • Conteúdo de energia interna ou capacidade calorífica HHV (MJ/Kg)
<i>Grupo 3.3: Variáveis relevantes para avaliar estabilidade (Aplicação Sequestro Carbono)</i>
• Temp. Final pirólise (T), H/C, O/C, %Corg

Cabe destacar que as variáveis independentes e dependentes de interesse escolhidas são frequentemente reportadas na literatura como relevantes conforme alguns artigos de review, dentre outros: (DHYANI & BHASKAR, 2018; KAN et al., 2016; PANWAR et al., 2019; TRIPATHI et al., 2016; XIU & SHAHBAZI, 2012) que investigaram a pirólise de biomassas lignocelulósicas para produção de bio-óleo, biocarvão e syngás.

Após considerar a delimitação das biomassas de estudo bem como informações inerentes aos respectivos processos termoquímicos aplicados em base seca – pirólise lenta, rápida/“flash” – e sobretudo em consideração as hipóteses de trabalho/limitações inerentes aos respectivos conjuntos de dados (Tabelas 2, 3 e 4), tem-se a seguir os procedimentos para construção das matrizes de dados.

2.2.1. Base de dados I (Revisão sistemática)

A construção dessa base de dados da Revisão Sistemática considerou 5 biomassas de interesse - Madeira de faia, madeira de abeto, sabugo de milho, casca de avelã e casca de azeitona sob 6 critérios de elegibilidade.

O interesse no estudo dessas biomassas diz respeito a: sabugo de milho (“*energy crop*”) ter rápido crescimento, baixo conteúdo mineral além de ser proveniente de colheita com alto rendimento (SAXENA et al., 2009). Quanto as biomassas: madeira de faia, madeira de abeto, casca de avelã e casca de azeitona; o fato dessas biomassas representarem grupo de biomassas do tipo florestal e agrícola, apresentam alto conteúdo de carbono e oxigênio, o que perfaz delas serem consideradas adequadas a produção de biochar (TRIPATHI et al., 2016). O conteúdo de energia interna similar entre essas 5 biomassas foi um aspecto adicional que motivou a escolha desse elenco de 5 biomassas, uma vez que similaridades no conteúdo de energia interna é uma condição importante de escolha pois para o objetivo específico dessa base de dados a avaliação da influência dessa grandeza, como outra variável independente, não está no escopo do presente trabalho. De acordo com dados reportados por (SAIDUR et al., 2011), os valores de conteúdo de energia interna para cada uma dessas biomassas são mencionados entre parênteses: madeira de faia (19.6 MJ/kg), casca de avelã (19.5 MJ/kg), casca de azeitona (21.8 MJ/kg), madeira de abeto (20.5 MJ/kg) e espiga de milho (17.3 MJ/kg).

O levantamento bibliográfico a partir da plataforma de publicações científicas SCOPUS, mediante inserção de sequências de palavras chave a seguir, gerou os seguintes respectivos números de documentos referentes à pirólise de cada uma dessas biomassas, a partir do acesso em 18 de dezembro de 2019:

[corncob] **AND** [pyrolysis] **AND** [char]: **64**;

[olive husk] **AND** [pyrolysis] **AND** [char]: **18**;

[spruce wood] **AND** [pyrolysis] **AND** [char]: **43**;

[hazelnut shell] **AND** [pyrolysis] **AND** [char]: **27**;

[beech wood] **AND** [pyrolysis] **AND** [char]: **77**.

Para obtenção do número de artigos a ser considerado para elaboração da tabela 2 de dados tem-se os critérios de elegibilidade evidenciados a seguir:

Critério 1: Publicações relacionadas à pirólise lenta ou rápida, unicamente, sem combinação com outra(s) técnica(s) termoquímica(s) para cada uma das 5 biomassas selecionadas;

Critério 2: Informações disponíveis sobre composição química de biomassa, ao incluir pelo menos as seguintes variáveis (%m/m): conteúdo de holocelulose (HC), lignina (LG), cinzas (CZ), Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O) e Nitrogênio (N), de acordo com caracterização química proposta por (DEMIRBAŞ, 2001), desde que o conteúdo de cinzas (%m/m) seja menor ou até igual a um dos possíveis valores da faixa de 4,0 – 5,0 % m/m;

Critério 3: Informações disponíveis sobre processo pirolítico, ao incluir pelo menos as seguintes variáveis de processo: Temperatura (T:K), tempo de residência da fase vapor (SRT:s) e taxa de aquecimento (HR: Ks⁻¹). Em relação às variáveis de processo temperatura e pressão, a pressão tem de ser constante em 0.1 MPa e a temperatura igual ou maior que 650 K; devido a tendências do rendimento de char evidenciar decréscimo estacionário, quando da continuidade do processo de degradação térmica na temperatura a partir de 400 °C (ZHANG et al., 2020);

Critério 4: Informações disponíveis sobre a distribuição dos produtos, pelo menos um dos parâmetros do tipo rendimento dos produtos, ou seja, o rendimento de biocarvão (CY %m/m); podendo ou não ter informações de rendimento de bioóleo e/ou syngas;

Critério 5: Publicações que apresentam dados originais experimentais de papers do tipo “original research papers”. Artigos de revisão não podem ser incluídos;

Critério 6: Publicações com resultados de pirólise realizados para cada uma

das 5 biomassas individualmente.

A partir do respectivo número de documentos obtido para cada sequência de palavras chave, ao considerar apenas documentos do tipo periódicos científicos indexados além dos respectivos critérios de elegibilidade mencionados acima, apenas 5 artigos científicos de periódicos indexados foram considerados para construção da Tabela 2: (DEMIRBAS et al., 1996; ANTAL et al., 2000; DEMIRBAŞ, 2001; PÜTÜN et al., 2001; DEMIRAL et al., 2012). Os nomes científicos (e populares) de cada uma das 5 biomassas e respectiva(s) parte(s) anatômica(s) usadas como feedstock nos experimentos são evidenciados conforme Quadro 13.

Quadro 13 - Nomes científicos e populares das 5 biomassas lignocelulósicas (*Paper III*).

Nome científico (espécie)	Nome popular	Iniciais	Partes anatômicas usadas como “feedstock”	Autores
<i>Corylus avellana</i>	“Common hazel”	Hs	Casca (formato de “concha”)	DENIRBAS et al., 1996
<i>Picea abies</i>	“Norway spruce”	Sw	Resíduo do tronco	ANTAL et al., 2000
<i>Olea europaea</i>	“Olive oil”	Oh	Casca de oliva	DEMIRBAS, 2001
<i>Fagus sylvatica</i>	“European beech”	Bw	Resíduo do tronco	PÜTÜN et al., 2001
<i>Zea mays</i> L.	“Maize”	Corn	Espiga	DEMIRAL et al., 2012

Devido aos respectivos conjuntos de dados experimentais de cada um desses 5 artigos referenciados, o conjunto resultante permitiu obter matriz de dados com 19 casos de estudo (linhas da tabela) e 11 colunas de variáveis (7 Variáveis de composição química, 3 variáveis de pirólise e 1 variável rendimento biocarvão). Dentre as 11 variáveis, o rendimento de biocarvão é dependente das outras 10 variáveis.

Realizou-se análise multivariada exploratória para compreensão das correlações entre distintas variáveis de composição química e variáveis de processo pirolítico. Em função disso, avaliou-se as correlações mais influentes para explicar pelo menos 80% da variância total do conjunto de dados analisado.

2.2.1.1. Limitações relacionadas ao conjunto de dados da Tabela 2

Desconsiderou-se a influência da etapa de pré-tratamento da biomassa (diâmetro de partícula (mm) e teor de umidade em base mássica (%m/m)), além da influência de modelo cinético de pirólise, tipo de reator, presença ou não de catalisador e fluxo de gás inerte, devido a falta de dados/informações citadas em alguns dos artigos mencionados na Tabela 2.

2.2.2. Base de dados II (Parceria com Universidade do País Basco/Espanha)

A construção dessa base de dados considerou 8 biomassas de interesse: serragem de pinus ("*Pine wood sawdust*" - Pin), madeira de álamo ("*Poplar wood*" - Po), eucalipto ("*Eucalyptus*" - Euc), resíduos de laranja ("*Orange waste*" - Ow), acácia ("*Acacia*" - Ac), carqueja ("*Carqueisa*" - Car), casca de arroz ("*Rice husk*" - Rh) e mistura de resíduos florestais como madeira, folhas e casca ("*Brow species mixture*" - Mix). Os nomes científicos (e populares) de cada uma das 8 biomassas e respectiva(s) parte(s) anatômica(s) usadas como feedstock são mencionadas no Quadro 14. Além dessas informações, constam valores dos parâmetros de pré-tratamento adequados à realização dos experimentos (diâmetro de partícula característico e teor de umidade), após etapa prévia de pré-tratamento de secagem e/ou moagem (Quadro 14).

Quadro 14 - Nomes científicos e populares das 8 biomassas lignocelulósicas (*Paper IV, V*)

Nome científico (espécie)	Nome popular	Iniciais	Partes anatômicas usadas	Pre-treatmento	Autores
<i>Eucalyptus globulus</i>	Eucalípto	Euc	madeira, folhas e casca	Dp:1-2 mm Mm (%)= 9.5 wt %	AMUTIO et al., 2015
<i>Pinus insignis</i>	Madeira de pinus	Pin	Resíduo do tronco	Dp:1-2 mm Mm (%)< 10 wt %.	AMUTIO et al., 2011 AMUTIO et al., 2012 AMUTIO et al., 2012
		Pin	Serragem da madeira	Dp:1-2 mm Mm (%)= 9.4 wt %	LOPEZ et al., 2019
		Pin	Serragem da madeira	-----	FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013
50% <i>Cytisus multiflorus</i> + 50% <i>Spartium junceum</i>	mistura de resíduos florestais como madeira, folhas e casca	Mix	madeira, folhas e casca	Dp:1-2 mm Mm (%)= 9.2 wt %	AMUTIO et al., 2013
<i>Acacia dealbata</i>	acacia	Ac	madeira, folhas e casca	Dp:1-2 mm Mm (%)= 9.3 wt %	AMUTIO et al., 2013
<i>Pterospartum tridentatum</i>	carqueisa	Car	madeira, folhas e casca	Dp:1-2 mm Mm (%)= 9.3 wt %	AMUTIO et al., 2013
<i>Citrus sinensis</i>	Resíduo de laranja	Ow	Casca	t= 24 h; T= 60 °C Mm (%) = 1.5 wt% Dp > 1 mm	ALVAREZ et al., 2018
<i>Oryza sativa</i>	arroz	Rh	casca	Dp: 0.63–1 mm	ALVAREZ et al., 2014
<i>Populus nigra</i>	Madeira de álamo	Po	Serragem da madeira	Dp: 50 µm –3 mm 5mm< L<15 mm	MAKIBAR et al., 2015

Dados experimentos de pirólise do tipo rápido/Flash obtidos entre os anos de 2011 e 2019 pelo grupo de pesquisa da Universidade do País Basco UPV/EHU (Departamento de Engenharia Química – Espanha) foram compilados de acordo com Tabela 3, em respeito aos 3 grupos de parâmetros (Quadro 12).

A tecnologia pirolítica do tipo leito fluidizado circulante em reator cônico (escala de bancada e/ou piloto), foi adaptada/aperfeiçoada por estudos hidrodinâmicos desde 2009, a exemplo do estudo realizado por LOPEZ et al. (2009). Desde os primeiros estudos, adaptações têm sido realizadas a partir do reator “*Conical spouted bed reactor (CSBR)*” ou *conventional bench scale spouted bed reactor (CBSSB)*” até os atuais equipamentos ao considerar inserção de “*draft tube*” em relação ao equipamento de partida: “*Draft tube bench scale spouted bed reactor*” (BSSB) em modo de operação contínuo (*cont.*) e batelada (*Batch*) e o “*Draft tube spouted bed pilot plant reactor*” (SBPP) sob modo de operação contínuo (*Cont*). As adaptações do CSBR e o próprio CSBR têm sido aplicados em escalas de bancada e piloto, sob elevada taxa de aquecimento ($10^3 - 10^4$ °C/s). A ilustração da relação entre os 3 tipos de reatores e a tecnologia “leito fluidizado circulante” para ocorrência da pirólise bem como a abordagem de síntese de dados pode ser ilustrada pela Figura 12.

O CBSSB tem sido utilizado para estudo de pirólise rápida/Flash pelos seguintes autores mencionados na Tabela 3 em função do tipo de biomassa investigada: serragem de madeira de pinus (AMUTIO et al., 2011; 2012), madeira, folhas e casca da acácia (AMUTIO et al., 2013), madeira, folhas e casca da carqueja (AMUTIO et al., 2013), casca de arroz (ALVAREZ et al., 2014), madeira, folhas e casca do eucalipto (AMUTIO et al., 2015) e madeira, folhas e casca de mistura de espécies distintas (AMUTIO et al., 2013). Quanto aos outros dois modelos de reatores, o BSSB tem sido aplicado para as seguintes biomassas: casca da laranja (ALVAREZ et al., 2018) e serragem da madeira de pinus (LOPEZ et al., 2019); o modelo de reator SBPP, por sua vez, foi aplicado para serragem de madeira de pinus (FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013) e serragem da madeira de álamo (MAKIBAR et al., 2015).

A elaboração da Tabela 3 ocorreu após adaptação do conjunto de dados compartilhados em 02 de maio de 2019, mediante a etapa de síntese de dados de acordo com Figura 13 (diagrama de blocos do conjunto dados da Tabela 3) do processo de “data synthesis” (40 entries vs. 24 columns). Considerou-se apenas parâmetros cujas respectivas colunas não têm dados faltantes além da prévia homogeneização das unidades de medidas entre os 40 conjuntos de dados

experimentais distintos (corridas experimentais). Em vista disso, as seguintes variáveis e respectivo número de colunas relacionadas foram consideradas para elaborar a Tabela 3:

- 1 coluna referente à variável categórica – tipo de biomassas (8 tipos distintos);
- 10 colunas de variáveis independentes quantitativas de caracterização química das biomassas: porcentagens mássicas em base seca de carbono (Cm), hidrogênio (Hm), nitrogênio (Nm), oxigênio (Om), material volátil (VMm), carbono fixo (FCm), cinzas (CZm); razões atômicas molares do tipo hidrogênio/carbono (H:Cm ou H/Cm) e oxigênio/carbono (O:Cm ou O/Cm); além da porcentagem de umidade em base mássica (Mm);
- 4 variáveis independentes de processo categóricas: tipo de pirólise (Pyr), modo de operação (Op), tipo de reator (R), escala experimental (S);
- variáveis originalmente quantitativas tratadas como categóricas: diâmetro de partícula (Dm) e taxa mássica de alimentação de biomassa (Mfr);
- variáveis independentes de processo do tipo quantitativas: tempo de residência da fase vapor (SRT), temperatura (T), pressão (P) e taxa de fluxo de gás fluidizante N₂ (N₂fr);
- variáveis dependentes (resposta): rendimento de bio-óleo (OY), rendimento de biocarvão (CY) e rendimento de syngas (SY) (% m/m).

Devido à falta de dados experimentais de algumas das variáveis consideradas primordiais pela literatura para caracterização química estrutural de biomassa lignocelulósica, como teor de lignina e de holocelulose; valem destacar as principais hipóteses que permitiram adaptar o conjunto de dados original (de 02 de maio de 2019) de modo a eliminar colunas de dados faltantes e ao mesmo tempo manter a integridade do conjunto de dados original uma vez que grande parte das variáveis que estão mensuradas e presentes na Tabela 3 são consideradas relevantes conforme abordado pela literatura.

2.2.3. Base dados III (Parceria com Universidade do País Basco/Espanha)

A construção dessa base de dados (Tabela 4) ocorreu a partir da adaptação do conjunto de dados da Tabela 3, sendo a mesma justificativa das biomassas e também dos reatores pirolíticos mencionados para o conjunto de dados da Tabela 3. Os seguintes grupos de variáveis foram considerados: caracterização físico-química das biomassas em porcentagem (Mm, Cm, Hm, Nm, Om, FCm, VMm, CZm), razões atômicas molares (H/Cm, O/Cm), variáveis de processo pirolítico (T, SRT, P) e variáveis de caracterização do biocarvão (Cc, Hc, Oc, H/Cc, O/Cc, CZc, HHVc). Desconsiderou-se na Tabela 4 a presença das colunas de dados do rendimento de bioóleo (OY%) e syngas (SY%), além das seguintes colunas de variáveis de processo: MFR, Op, Dm, Pyr, R e N2fr, o que não exclui suas respectivas influências no rendimento e caracterização.

Além de se considerar as hipóteses de trabalho já mencionadas para conjunto de dados II (Tabela 3), e sobretudo a premissa de não haver colunas e/ou linhas com dados faltantes; consideraram-se apenas corridas experimentais (linhas da tabela) cujo valor de poder calorífico do respectivo biocarvão obtido seja superior (HHV - MJ/kg), e por sua vez, desconsiderou-se corridas experimentais com valores medidos de poder calorífico inferior (LHV - MJ/Kg), o que perfaz com que das 40 corridas experimentais mencionadas na Tabela 3, sejam considerados na Tabela 4 apenas 23 casos.

2.3. **Terceira Etapa – Análises Estatísticas aplicadas: Análise de correlação e Análise de componentes principais**

As análises estatísticas dos conjuntos de dados das Tabelas 2 e 3 foram realizadas no ambiente R, versão 4.0.2 (*R Development Core Team*, 2018). O conjunto de dados da Tabela 4, obtido a partir do conjunto de dados Tabela 3, foi processado no software Excel 2010 do pacote Office 2016 (versão 365 *Home*).

Na análise exploratória multivariada, variáveis relacionadas à composição química de biomassas e processos pirolíticos foram tratados inicialmente por análises descritivas, e em seguida por análise da matriz de correlação seguida da realização

de Análise de componentes principais para identificar as correlações de pearson mais relevantes para contribuir com valor de variância explicada em torno de 80% do conjunto de dados original.

2.3.1. Matriz de correlação

A construção da matriz correlação é baseada no coeficiente de correlação de Pearson (r), que mede o grau da correlação e a direção dessa correlação - se positiva ou negativa entre cada par de variáveis. Para cada correlação é quantificada a força da associação linear e a direção determinada em função do sinal que acompanha o valor. As correlações podem ser positivas (níveis mais altos de uma variável associados a níveis mais altos da outra) ou negativas (níveis mais altos de uma variável associados a níveis mais baixos da outra). A magnitude do coeficiente de correlação indica a força da associação (COHEN et al., 1983). O coeficiente de Pearson ($cor = |r|$) avalia a linearidade entre as covariâncias de duas variáveis aleatórias (x_i and y_i) e o produto de seus respectivos desvios-padrão ($sd(x_i)$ e $sd(y_i)$) de acordo com equação (17):

$$cor = \frac{cov(x_i, y_i)}{\sqrt{sd(x_i) * sd(y_i)}} \quad (17)$$

Onde a faixa de valores possíveis para cor é $[-1, 1]$. Se o valor for $+1$ ou -1 , indica a perfeita relação linear entre duas variáveis (DAVÒ et al., 2016).

A significância das relações de correlação linear é determinada entre todos os possíveis pares de variáveis, simultaneamente, com intervalo de confiança de 95% (MORALES et al., 2015). O limite para o valor absoluto do coeficiente de correlação, $|r|$ de 0.75, é arbitrariamente escolhido como referência para diferenciar fortes relações de associação linear em relação às fracas relações.

Correlações de importância no presente estudo relacionadas aos respectivos p-valores nas seguintes situações são enfatizadas: altas correlações com $|r| > 0.50$ (p-valor $< 5\%$) e correlações médias com $0.30 < |r| < 0.50$ ($5\% < \text{p-valor} < 10\%$), entre variáveis independentes de composição e processo; além das correlações entre cada variável independente e a variável dependente (rendimento em base mássica de

biocarvão).

2.3.2. Análise de componentes principais (PCA)

A compreensão das principais combinações interpretáveis das variáveis além da descrição e entendimento da estrutura de correlação das variáveis tende a ser obtida mediante redução da dimensionalidade da matriz de dados original.

Para a análise de resultados da presente Tese, a técnica de PCA é elaborada baseada na matriz de correlação de Pearson's para se obter maior precisão na análise e adequação da técnica de PCA à respectiva base de dados. Realizou-se a normalização das variáveis pelas respectivas médias e desvio-padrões, e em função disso, tornou-se a distribuição dos dados mais homogênea.

Combinações lineares das variáveis originais ao gerar autovetores mutuamente descorrelacionados, são construídos ortogonalmente de modo a explicar a maior parte da variância dos dados com o menor número de componentes principais (DAVÒ et al., 2016). A PCA aplicada ao conjunto de dados 12 (dimensões: 19 linhas x 10 colunas) para se reduzir a dimensionalidade, considerou que o número mínimo de componentes principais (PC) mais relevantes necessário seja obtido ao se obedecer pelo menos um dos dois critérios (DAVÒ et al., 2016) a seguir:

- (1) Número mínimo de componentes a ser considerado desde que a porcentagem de variância explicada acumulada seja, pelo menos, 80-90%;
- (2) A regra de Kaiser (Kaiser, 1960) considera apenas alguns dos componentes principais que possuem o respectivo autovalor maior do que 1.

Ao permitir a redução da complexidade do conjunto de dados multivariado em espaço de poucos autovetores (componentes principais) e então elucidar os primeiros componentes principais que explicam a maior parte da variância (HÄRDLE & SIMAR, 2015; MANYÀ et al., 2007; MÉSZÁROS et al., 2004) a interpretação do gráfico da projeção de fatores (PCA) associado à da matriz de correlação triangular permite inferir similaridades e diferenças entre correlações de diferentes pares de variáveis em estudo (STANIMIROVA et al., 2007).

2.3.3. Análise gráfica por diagrama de Van Krevelen

Esse tipo de análise foi aplicado ao conjunto de dados da Tabela 4 (23 linhas vs. 21 colunas). Pares de dados de caracterização do tipo razão atômica molar (O/C e H/C), para cada uma das 23 amostras de biocarvões distintos, foram obtidos a partir dos respectivos 8 pontos amostrais representativos das 8 biomassas lignocelulósicas processadas sob 10 valores diferentes de temperatura de processo: 400°C, 425°C, 435°C, 450°C, 455°C, 485°C, 500°C, 505°C, 525°C e 600°C. A cada um dos 23 pontos, está associado um respectivo valor de temperatura final de processo. Os 23 pontos amostrais (representativos dos biocarvões) foram evidenciados no lado esquerdo da região gráfica do diagrama, na parte inferior. Cada uma das 8 biomassas têm frequências distintas do número de corridas experimentais, em relação à respectiva frequência das outras: Biomassa Pin – 7 corridas; Mix – 1 corrida; Ac – 1 corrida; Car – 1 corrida; Rh – 4 corridas; Euc – 1 corrida; Ow – 3 corridas e Po – 5 corridas, o que confirma o conjunto de corridas experimentais da Tabela 4 sendo de 23. Para cada valor de temperatura, tem-se as respectivas biomassas que foram processadas:

T= 400°C – Pin, Rh

T= 425°C – Ow

T= 435°C – Po

T= 450°C – Pin, Rh

T= 455°C – Po

T= 485°C – Po

T= 500°C – Pin, Mix, Ac, Car, Rh, Euc, Ow

T= 505°C – Po

T= 525°C – Po

T= 600°C – Pin, Rh, Ow

Em respeito a cada valor de temperatura de processo, tem-se a seguir o seguinte procedimento para construção do diagrama:

- Cada par de coordenadas (O/C = eixo x) e (H/C = eixo y) do bloco de variáveis composição estão associados a um respectivo tipo de Biomassa (Pin, Po, Ac, Mix, Car, Rh, Euc, Ow), de modo que para cada biomassa de partida, os respectivos pares (O/C = eixo x) e (H/C = eixo y) não mudam, mesmo ao considerar corridas experimentais distintas, conforme pode ser evidenciado na Tabela 4.
- Cada par de coordenadas (O/C = eixo x) e (H/C = eixo y) para cada um dos 23 biocarvões são obtidos em função dos respectivos pares (O/C, H/C) das biomassas de partida.

Mediante parâmetros de certificação (IBI & EBC), as 23 amostras de biocarvão foram avaliadas para certificação em “Biochar” dentre as amostras localizadas na região gráfica viável do diagrama Van Krevelen ($H/C \leq 0.7$; $O/C \leq 0.4$). Em seguida, avaliou-se as amostras candidatas mais promissoras para aplicação do tipo sequestro de carbono em função da elaboração de ranking (em ordem decrescente) das amostras que tendem a ter maior estabilidade em solo.

Para a proposta do resultado do ranking das amostras, considerou-se avaliação comparativa das diferenças de influência entre os três parâmetros a seguir: O/C, H/C e Temperatura em função da seguinte prioridade: menor valor de O/C, seguido do menor valor de H/C, simultaneamente ao maior valor de temperatura. Para a proposição do ranking, a disposição em ordem decrescente das amostras considerou os seguintes critérios, ainda que os critérios 2 e 3 não necessariamente se estabeleçam um após o outro:

1. Menor razão O/C, indicador mais relevante pois tende a ser melhor correlacionado com a resistência à oxidação dos bichars (LIU et al., 2020);
2. Menor razão H/C, indicador para avaliar o grau de alteração termoquímica relacionado à produção de anéis aromáticos fundidos no sólido carbonáceo (LENG and HUANG,2018);
3. Maior valor de temperatura na faixa de valores de $T \geq 500^{\circ}\text{C}$, pois para valores de $T > 500^{\circ}\text{C}$, amostras de biocarvão (biochar) com estruturas similares (elevada aromaticidade) podem ser produzidos e em função disso, a estabilidade dos biochars tende a ser independente do tipo de biomassa e de outros parâmetros de processo (por exemplo: VRT, P, HR, diâmetro de partícula biomassa entrada) devido ao efeito dominante da temperatura (LENG & HUANG,2018) considerada o parâmetro de influência mais significativa comparativamente à influência do tempo de residência da fase vapor (ANUPAM et al., 2016) e também comparativamente ao tipo de biomassa feedstock (LENG & HUANG,2018; WANG et al., 2020).

2.4. Quarta Etapa – Árvore de decisão (*Flowchart*): Critérios para seleção dos biochars elegíveis para aplicação no solo

O objetivo de desenvolver uma árvore de decisão é poder executar, passo-a-passo, etapas hierárquicas para mapear um algoritmo que possa prever a melhor escolha, a depender da finalidade. No presente trabalho, a finalidade diz respeito a aplicações de biocarvões ambientalmente seguras.

É possível abranger o máximo de possibilidades de ações (“rotas químicas”), ou seja, soluções possíveis sem repetições e sem o risco de omitir a solução ótima, de modo a representar uma sistemática para ampliar a escala de aplicação das etapas sequenciadas em fluxograma de árvore de decisão (PERLINGEIRO, 2005). Para isso, como pré-requisito da aplicação de biochars em solo para sequestro de carbono, a propriedade “estabilidade em solo” é investigada conforme critérios da metodologia de Spokas (2010), mediante organização como fluxograma hierárquico ao considerar os critérios organizados em sequência lógica de acordo com duas etapas (e respectivas condições relacionadas):

- **Etapa 1:** Inclui duas condições: (i) Condição 1: Refere-se aos valores limites para mensuração das razões atômicas molares O/C e H/C estabelecidas pelo EBC e IBI ($O/C < 0.4$ and $H/C < 0.7$) o qual define região gráfica do diagrama de Van Krevelen viável para delimitar as amostras que podem ser classificadas como biochar a partir de grupo genérico “n” de amostras, numa primeira etapa; (ii) Condição 2: Estabelece que biocarvões devem ter conteúdo percentual mínimo de carbono total ≥ 50 wt% de acordo com critério do organismo EBC, desde que a maior parte desse teor de carbono seja de natureza orgânica (em base seca)(EBC, 2014);
- **Etapa 2:** Dentre as amostras classificadas como biochar na Etapa 1, selecionar as amostras que são melhores candidatas, em termos de potencial para aplicação do tipo sequestro de carbono em solo baseado em condições (restrições nos valores dos parâmetros de caracterização do biocarvão do tipo razões H/C e O/C; teor de carbono total e respectiva temperatura final de processo); as quais propõem estabelecer “ranking” final das amostras selecionadas.

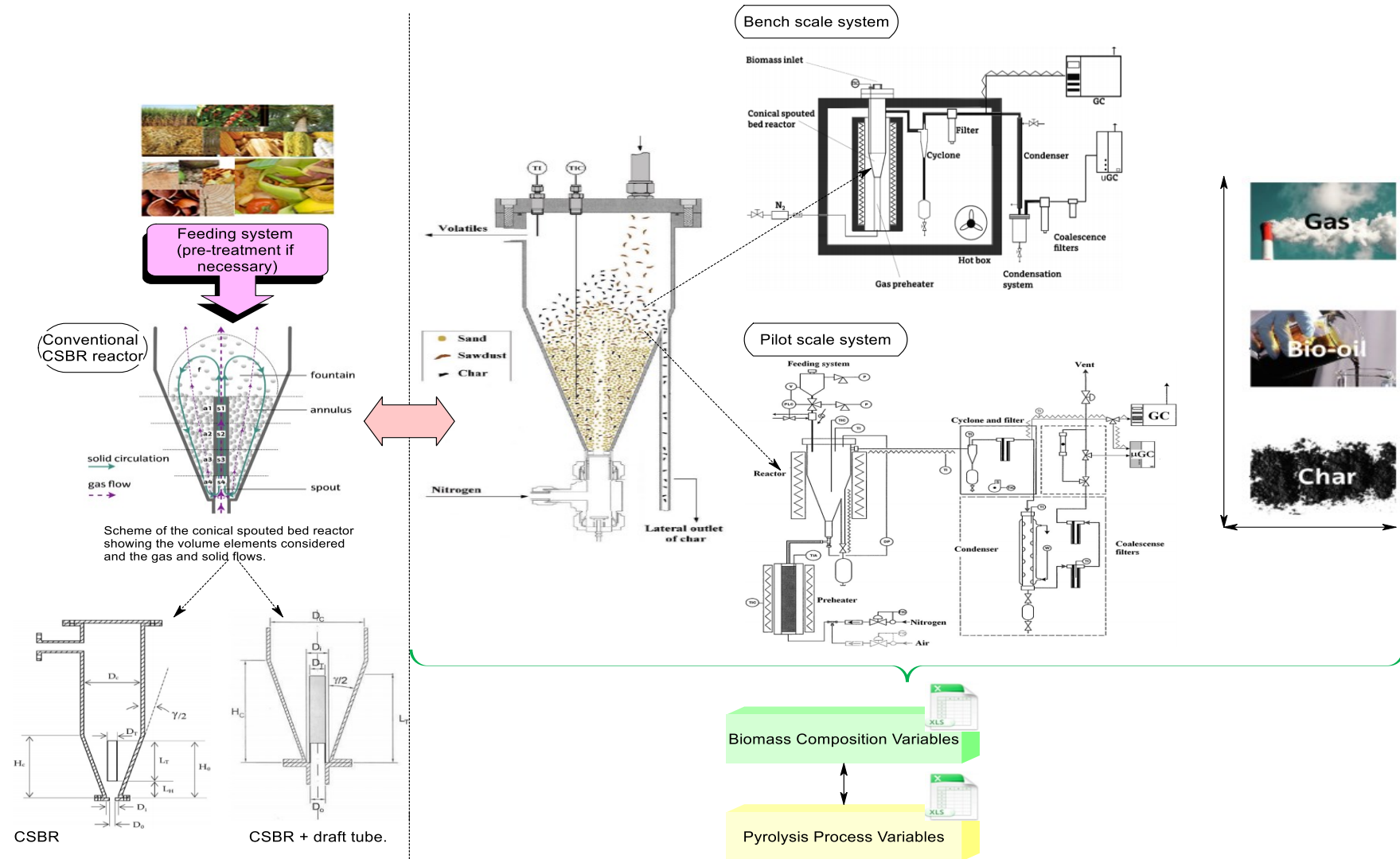
Tabela 2 - Conjunto de dados provenientes da revisão sistemática com biomassas pré-selecionadas (*Paper III*): Variáveis de composição química, condições de processo de pirólise e rendimento de biocarvão para 19 casos de estudos.

Ref.*	Biom	HC %/m/m	LG %/m/m	CZ %/m/m	C %/m/m	H %/m/m	O %/m/m	N %/m/m	P MPa	T K	SRT s	HR K/s	CY %/m/m
1	Oh	47,6	48,4	4	50,7	6	42,7	1,6	0,1	650,15	180	10	39,7
2	Oh	47,6	48,4	4	50,7	6	42,7	1,6	0,1	750,15	180	10	36,8
3	Oh	47,6	48,4	4	50,7	6	42,7	1,6	0,1	850,15	180	10	33,3
4	Bw	77,6	21,9	0,4	49,5	6,2	41,2	0,4	0,1	650,15	180	10	29,7
5	Bw	77,6	21,9	0,4	49,5	6,2	41,2	0,4	0,1	750,15	180	10	26,2
6	Bw	77,6	21,9	0,4	49,5	6,2	41,2	0,4	0,1	850,15	180	10	24,7
7	Sw	72	27,5	0,5	51,9	6,1	40,9	0,3	0,1	723,15	18000	0,04	32,2
8	Corn	84	15	1	49	5,4	44,6	0,4	0,1	650,15	180	10	26
9	Corn	84	15	1	49	5,4	44,6	0,4	0,1	750,15	180	10	23,2
10	Corn	84	15	1	49	5,4	44,6	0,4	0,1	850,15	180	10	21,5
11	Corn	84	15	1	49	5,4	44,6	0,4	0,1	673,15	3125	0,12	32,5
12	Corn	84	15	1	49	5,4	44,6	0,4	0,1	723,15	3542,91	0,12	30
13	Corn	84	15	1	49	5,4	44,6	0,4	0,1	773,15	3958,33	0,12	27,5
14	Corn	84	15	1	49	5,4	44,6	0,4	0,1	823,15	4375	0,12	27
15	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	0,1	673	3125	0,12	47,5
16	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	0,1	773	3958,33	0,12	42
17	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	0,1	823	4375	0,12	38
18	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	0,1	973	5625	0,12	36
19	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	0,1	748,15	450	1,61	30,67

Amostras de biomassas: Oh: Olive husk, Bw: Beech wood, Sw: Spruce wood, Corn: corncob, Hs: Hazelnut shell. **Variáveis independentes de composição (em base mássica seca: %m/m):** HC= Holocelulose, LG: Lignina, CZ: cinzas, C: carbono, H: hidrogênio, O: oxigênio, N: nitrogênio. **Variáveis independentes de processo:** P: pressão, T: temperatura, SRT: tempo de residência da fase vapor, HR: taxa de aquecimento; **Variável dependente:** CY= rendimento de biocarvão (%m/m).

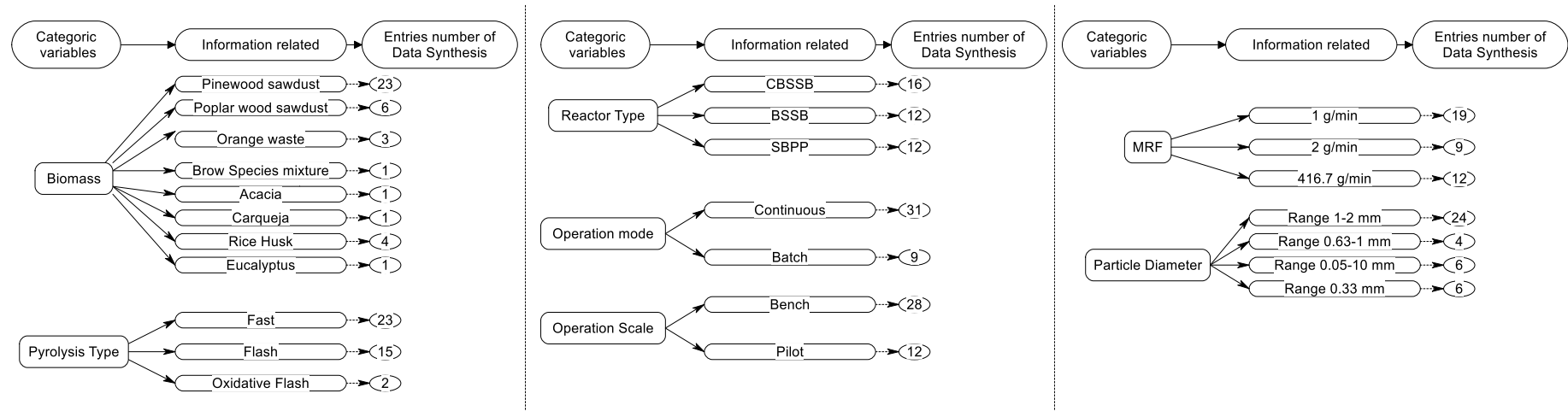
*Ref. 1,2,3,4,5,6,8,9,10 DEMIRBAS (2001); 7 ANTAL et al. (2000); 11,12,13,14: DEMIRAL et al. (2012); 15,16,17,18: PÜTÜN et al. (2001); 19: DEMIRBAS et al., 1996.

Figura 12 - Diagrama dos reatores pirolíticos utilizados na produção de biochars (Papers IV e V): escala de bancada e piloto



Fonte: (Adaptado de AMUTIO et al., 2012; AMUTIO et al., 2011; 2012; FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013; LOPEZ et al., 2019).

Figura 13 - Processo de compilação/síntese de dados da Tabela 3: Dados quantitativos e qualitativos relacionados a partir do conjunto dados original compartilhado, excluindo-se colunas de dados faltantes (Tabela 3: 40 linhas vs 24 colunas)**



** Auxiliar para elaboração da Tabela 3 a partir dos dados originais de 02 de maio de 2019

Tabela 3 - Dados de Pirólise rápida provenientes de 8 biomassas lignocelulósicas (total de 40 corridas experimentais e 23 variáveis) (*Paper IV*). Experimentos conduzidos nos laboratórios da Universidade do País Basco UPV/EHU, (Bilbao, Espanha).

Ref*	Biom Species	Mm %/m	Cm %/m	Hm %/m	Nm %/m	Om %/m	FCm %/m	VMm %/m	CZm %/m	H:Cm N.D.	O:Cm N.D.	D mm	Pyr N.D.	Op N.D.	R N.D.	S N.D.	MFR g/min	N ₂ fr NL/min	T °C	SRT s	P atm	CY %/m	OY %/m	SY %/m
1	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Flash	Cont	CBSSB	Bench	2,00	11,50	400,00	0,06	1,00	21,90	71,23	6,87
2	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Flash	Cont	CBSSB	Bench	2,00	11,00	450,00	0,06	1,00	21,06	74,09	4,85
3	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Flash	Cont	CBSSB	Bench	2,00	10,50	500,00	0,06	1,00	17,34	75,33	7,33
4	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Flash	Cont	CBSSB	Bench	2,00	9,00	600,00	0,06	1,00	15,45	65,08	19,47
5	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	OxiFla	Cont	CBSSB	Bench	2,00	10,50	500,00	0,06	1,00	12,90	84,30	21,40
6	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	OxiFla	Cont	CBSSB	Bench	2,00	10,50	500,00	0,06	1,00	10,10	90,20	30,70
7	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Flash	Cont	CBSSB	Bench	2,00	3,20	400,00	0,06	0,25	19,30	73,01	7,69
8	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Flash	Cont	CBSSB	Bench	2,00	3,00	500,00	0,05	0,25	17,16	75,33	7,51
9	Mix	9,20	47,04	4,91	0,90	47,14	11,29	87,72	0,99	1,25	0,75	1,0-2,0	Flash	Cont	CBSSB	Bench	1,00	10,50	500,00	0,06	1,00	17,16	79,50	3,90
10	Ac	9,30	46,92	4,94	1,21	46,92	8,91	89,77	1,32	1,26	0,75	1,0-2,0	Flash	Cont	CBSSB	Bench	1,00	10,50	500,00	0,06	1,00	17,16	72,10	4,90
11	Car	9,30	49,19	5,26	1,11	44,43	12,49	86,30	1,22	1,28	0,68	1,0-2,0	Flash	Cont	CBSSB	Bench	1,00	10,50	500,00	0,06	1,00	17,16	75,10	4,20
12	Rh	1,10	48,22	6,20	0,46	45,12	16,78	71,28	13,04	1,54	0,70	0,63-1,0	Fast	Cont	CBSSB	Bench	1,00	10,00	400,00	0,07	1,00	31,59	67,32	1,09
13	Rh	1,10	48,22	6,20	0,46	45,12	16,78	71,28	13,04	1,54	0,70	0,63-1,0	Fast	Cont	CBSSB	Bench	1,00	10,00	450,00	0,07	1,00	25,55	70,49	3,96
14	Rh	1,10	48,22	6,20	0,46	45,12	16,78	71,28	13,04	1,54	0,70	0,63-1,0	Fast	Cont	CBSSB	Bench	1,00	10,00	500,00	0,06	1,00	25,16	68,99	5,85
15	Rh	1,10	48,22	6,20	0,46	45,12	16,78	71,28	13,04	1,54	0,70	0,63-1,0	Fast	Cont	CBSSB	Bench	1,00	10,00	600,00	0,05	1,00	24,01	67,23	8,76
16	Euc	9,50	47,06	5,16	0,61	47,06	11,40	87,40	1,20	1,32	0,75	1,0-2,0	Fast	Cont	CBSSB	Bench	2,00	10,00	500,00	0,06	1,00	18,40	75,40	6,20
17	Ow	1,50	43,71	6,55	1,02	48,72	23,60	74,10	2,30	1,80	0,84	1,0-2,0	Fast	Cont	BSSB	Bench	1,00	7,00	425,00	0,10	1,00	32,75	54,64	12,61
18	Ow	1,50	43,71	6,55	1,02	48,72	23,60	74,10	2,30	1,80	0,84	1,0-2,0	Fast	Cont	BSSB	Bench	1,00	7,00	500,00	0,09	1,00	29,32	54,89	15,79
19	Ow	1,50	43,71	6,55	1,02	48,72	23,60	74,10	2,30	1,80	0,84	1,0-2,0	Fast	Cont	BSSB	Bench	1,00	7,00	600,00	0,08	1,00	27,31	48,89	23,80
20	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Fast	Batch	BSSB	Bench	1,00	11,00	450,00	0,06	1,00	22,00	70,71	7,29
21	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Fast	Batch	BSSB	Bench	1,00	6,00	450,00	0,11	1,00	22,00	70,41	7,59
22	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Fast	Batch	BSSB	Bench	1,00	2,00	450,00	0,33	1,00	22,00	66,04	11,96
23	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Fast	Batch	BSSB	Bench	1,00	11,00	500,00	0,06	1,00	16,00	72,32	11,68
24	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Fast	Batch	BSSB	Bench	1,00	6,00	500,00	0,10	1,00	16,00	71,88	12,12
25	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Fast	Batch	BSSB	Bench	1,00	2,00	500,00	0,31	1,00	16,00	66,98	17,02
26	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Fast	Batch	BSSB	Bench	1,00	11,00	550,00	0,05	1,00	14,00	69,10	16,90
27	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Fast	Batch	BSSB	Bench	1,00	6,00	550,00	0,10	1,00	14,00	68,60	17,40
28	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	1,0-2,0	Fast	Batch	BSSB	Bench	1,00	2,00	550,00	0,29	1,00	14,00	65,13	20,87
29	Pin	11,30	48,72	5,81	0,77	44,46	16,20	83,20	0,58	1,43	0,68	0,33	Fast	Cont	SBPP	Pilot	416,66	300,00	443,00	0,13	1,00	24,8	61,91	13,29
30	Pin	11,30	48,72	5,81	0,77	44,46	16,20	83,20	0,58	1,43	0,68	0,33	Fast	Cont	SBPP	Pilot	416,66	300,00	461,00	0,13	1,00	20	62,95	17,05
31	Pin	11,30	48,72	5,81	0,77	44,46	16,20	83,20	0,58	1,43	0,68	0,33	Fast	Cont	SBPP	Pilot	416,66	300,00	483,00	0,13	1,00	15,4	65,7	18,85
32	Pin	11,30	48,72	5,81	0,77	44,46	16,20	83,20	0,58	1,43	0,68	0,33	Fast	Cont	SBPP	Pilot	416,66	300,00	510,00	0,12	1,00	14,3	64,1	21,6
33	Pin	11,30	48,72	5,81	0,77	44,46	16,20	83,20	0,58	1,43	0,68	0,33	Fast	Cont	SBPP	Pilot	416,66	300,00	524,00	0,12	1,00	14	63,4	22,5
34	Pin	11,30	48,72	5,81	0,77	44,46	16,20	83,20	0,58	1,43	0,68	0,33	Fast	Cont	SBPP	Pilot	416,66	300,00	566,00	0,11	1,00	12,6	61,8	25,5

35	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	0,05-10	Flash	Cont	SBPP	Pilot	416,66	355,00	425,00	0,12	1,00	21	63	16
36	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	0,05-10	Flash	Cont	SBPP	Pilot	416,66	355,00	435,00	0,11	1,00	20	65	15
37	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	0,05-10	Flash	Cont	SBPP	Pilot	416,66	355,00	455,00	0,11	1,00	14	69	17
38	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	0,05-10	Flash	Cont	SBPP	Pilot	416,66	355,00	485,00	0,11	1,00	13,3	61,4	25,3
39	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	0,05-10	Flash	Cont	SBPP	Pilot	416,66	355,00	505,00	0,10	1,00	12,43	61,6	25,97
40	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	0,05-10	Flash	Cont	SBPP	Pilot	416,66	355,00	525,00	0,10	1,00	11,2	58	30,8

Biomass samples: *Pin:* pine wood sawdust; *Po:* Poplar wood; *Euc:* Eucalyptus; *Ow:* orange waste; *Ac:* acácia; *Car:* carqueja; *Rh:* Rice husk e *Mix:* brow species mixture.

Independent variables (biomass): %Mm: Moisture content; %Cm=Carbon content; %Hm=Hydrogen content; %Nm=Nitrogen content; %Om=Oxygen content; %FCm=Fixed Carbon content; %VMm=Volatile matter content; %CZm=Ash content; H/Cm=Atomic ratio (H:C); O/Cm=Atomic ratio (O:C);

Independent variables (process): *Pyr:* pyrolysis type; *Op:* operation mode; *R:* reactor type, *S:* operation scale; *MFR:* Mass flow rate; *N2fr:* Fluidized N2 gas flow rate; *T:* Temperature; *SRT:* Steam Residence Time; *P:* Pressure;

Dependent variables (char): *CY=*Char yield; *OY=*Bio-oil yield; *SY=*Syngas yield.

Obs: Subscrito m: refere-se a biomassa (exemplo: H/Cm, O/Cm são variáveis razões atômicas que caracterizam biomassa, além das outras variáveis)

* **Ref 1,2,3,4:** AMUTIO et al. (2012); **5,6:** AMUTIO et al. (2012); **7,8:** AMUTIO et al. (2011); **9,10,11:** AMUTIO et al. (2013); **12,13,14,15:** ALVAREZ et al.(2014); **16:** AMUTIO et al. (2015); **17,18,19:** ALVAREZ et al. (2018); **20,21,22,23,24,25,26,27,28:** LOPEZ et al. (2019); **29,30,31,32,33,34:** FERNANDEZ-AKARREGI et al. (2013); **35,36,37,38,39,40:** MAKIBAR et al. (2015).

Tabela 4 - Dados de caracterização de chars provenientes de 8 biomassas lígnocelulósicas (23 corridas experimentais) para construção do Diagrama Van Krevelen (*Paper V*).

Ref.*	Biom Tipo	Mm %/m/m	Cm %/m/m	Hm %/m/m	Nm %/m/m	Om %/m/m	FCm %/m/m	VMm %/m/m	CZm %/m/m	H/Cm ND*	O/Cm ND*	T °C	SRT s	P atm	CY %/m/m	Cc %/m/m	Hc %/m/m	Oc %/m/m	H/Cc ND*	O/Cc ND*	CZc %/m/m	HHVc MJ/Kg
1	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	450,00	0,06	1,00	21,06	75,20	3,60	18,70	0,57	0,19	2,40	27,40
2	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	500,00	0,06	1,00	17,34	82,70	2,90	11,40	0,42	0,10	2,90	30,40
3	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	600,00	0,06	1,00	15,45	89,40	1,40	5,70	0,19	0,05	3,40	39,90
4	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	500,00	0,06	1,00	12,90	75,80	3,00	17,30	0,19	0,05	3,90	23,20
5	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	500,00	0,06	1,00	10,10	72,50	2,90	19,50	0,19	0,05	5,00	20,90
6	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	400,00	0,06	0,25	19,30	79,70	3,40	16,90	0,51	0,16	5,00	26,80
7	Pin	9,40	49,33	6,06	0,04	44,57	18,43	81,02	0,55	1,47	0,68	500,00	0,05	0,25	17,16	84,50	2,80	12,60	0,40	0,11	5,00	28,20
8	Mix	9,20	47,04	4,91	0,90	47,14	11,29	87,72	0,99	1,25	0,75	500,00	0,06	1,00	17,16	71,00	2,10	23,40	0,35	0,25	2,40	24,80
9	Ac	9,30	46,92	4,94	1,21	46,92	8,91	89,77	1,32	1,26	0,75	500,00	0,06	1,00	17,16	76,30	2,20	15,80	0,35	0,16	4,30	27,50
10	Car	9,30	49,19	5,26	1,11	44,43	12,49	86,30	1,22	1,28	0,68	500,00	0,06	1,00	17,16	83,80	2,40	7,10	0,34	0,06	5,80	31,20
11	Rh	1,10	48,22	6,20	0,46	45,12	16,78	71,28	13,04	1,54	0,70	400,00	0,07	1,00	31,59	47,50	2,10	9,20	0,53	0,15	40,80	16,10
12	Rh	1,10	48,22	6,20	0,46	45,12	16,78	71,28	13,04	1,54	0,70	450,00	0,07	1,00	25,55	45,50	2,00	1,50	0,53	0,02	50,50	14,30
13	Rh	1,10	48,22	6,20	0,46	45,12	16,78	71,28	13,04	1,54	0,70	500,00	0,06	1,00	25,16	45,20	1,50	1,70	0,40	0,03	51,30	14,40
14	Rh	1,10	48,22	6,20	0,46	45,12	16,78	71,28	13,04	1,54	0,70	600,00	0,05	1,00	24,01	43,70	1,20	0,90	0,33	0,02	53,70	11,40
15	Euc	9,50	47,06	5,16	0,61	47,06	11,40	87,40	1,20	1,32	0,75	500,00	0,06	1,00	18,40	76,30	2,20	13,70	0,35	0,13	6,50	27,70
16	Ow	1,50	43,71	6,55	1,02	48,72	23,60	74,10	2,30	1,80	0,84	425,00	0,10	1,00	32,75	71,60	3,60	14,70	0,60	0,15	8,30	26,10
17	Ow	1,50	43,71	6,55	1,02	48,72	23,60	74,10	2,30	1,80	0,84	500,00	0,09	1,00	29,32	71,80	2,90	13,90	0,48	0,15	9,90	26,80
18	Ow	1,50	43,71	6,55	1,02	48,72	23,60	74,10	2,30	1,80	0,84	600,00	0,08	1,00	27,31	72,90	2,60	12,20	0,43	0,13	10,90	27,50
19	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	435,00	0,11	1,00	20	76,65	3,82	16,68	0,60	0,16	2,45	29,48
20	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	455,00	0,11	1,00	14	76,58	4,19	15,22	0,61	0,14	3,22	30,02
21	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	485,00	0,11	1,00	13,3	81,06	3,72	11,04	0,55	0,10	3,50	31,45
22	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	505,00	0,10	1,00	12,43	83,69	3,56	9,47	0,51	0,08	3,29	32,37
23	Po	9,30	44,20	6,3	0,70	48,80	14,80	75,4	0,50	1,71	0,83	525,00	0,10	1,00	11,2	86,52	2,90	7,30	0,56	0,14	4,43	32,77

Biomass samples: *Pin*: pine wood sawdust; *Po*: Poplar wood; *Euc*: Eucalyptus; *Ow*: orange waste; *Ac*: acácia; *Car*: carqueja; *Rh*: Rice husk e *Mix*: brow species mixture.

Independent variables (Biomass): *Mm*=Moisture content; *Cm*=Carbon content; *Hm*=Hydrogen content; *Nm*=Nitrogen content; *Om*=Oxygen content; *FCm*=Fixed Carbon content; *VMm*=Volatile matter content; *CZm*=Ash content; *H/Cm*=biomass Atomic ratio (H:C); *O/Cm*=biomass Atomic ratio (O:C);

Independent variables (Process): *T*=Temperature; *SRT*= Vapor Residence Time; *P*=Pressure;

Dependent variables (char): *CY*=Char yield; *Cc*=Carbon content; *Hc*=Hydrogen content; *Oc*=Oxygen content; *H/Cc*=Atomic ratio (H:C); *O/Cc*=Atomic ratio (O:C); *CZc*=Ash content; *HHVbc*= Higher Calorific value in MJ/Kg.

Obs: Subscrito m: refere-se a biomassa (exemplo: *H/Cm*, *O/Cm*); Subscrito c: refere-se a biocarvão (exemplo: *H/Cc*, *O/Cc*)

***Ref. 1,2,3:** AMUTIO et al. (2012); **4,5:** AMUTIO et al.(2012); **6,7:** AMUTIO et al. (2011); **8,9,10:** AMUTIO et al.(2013); **11,12,13,14:** ALVAREZ et al. (2014); **15:** AMUTIO et al. (2015); **16,17,18:** ALVAREZ et al. (2018); **19,20,21,22,23:** MAKIBAR et al. (2015).

3 RESULTADOS

Os resultados obtidos durante as quatro principais etapas da tese são apresentados e discutidos sob formato de manuscritos. Assim, o capítulo de resultados e respectivas discussões, apresenta-se subdividido em 5 subcapítulos, cada qual referente a um manuscrito:

- **Capítulo 3.1:** Produção de Biochar a partir da pirólise da biomassa: perspectivas e experiências brasileiras;
- **Capítulo 3.2:** Biocarvão produzido por meio de pirólise de resíduos sólidos orgânicos como parte de uma estratégia de economia circular;
- **Capítulo 3.3:** Efeitos das variáveis de composição química e de processo de pirólise nos rendimentos do biochar: Correlação e análise de componentes principais;
- **Capítulo 3.4:** Efeitos da composição química da biomassa e das variáveis de processo pirolítico sob ajuste operacional rápido: É possível propor ajustes para favorecer aumento no rendimento de biochar?; e
- **Capítulo 3.5:** Critérios para classificação de biochars de pirólise rápida e identificação daqueles com alto potencial para sequestro de carbono no solo.

3.1. Produção de Biochar a partir da pirólise de biomassa: Perspectivas e experiências brasileiras

Paper I: *Manuscrito aceito pela Revista Internacional de Ciência Ambiental-RICA*

Renato R. Batista & Marcia Marques Gomes

3.1.1. Resumo

O aumento contínuo na produção de resíduos sólidos por diferentes setores econômicos tem resultado em demanda crescente por práticas sustentáveis de gerenciamento desses resíduos. No Brasil, acrescenta-se a isso, a meta (não alcançada) de eliminação de todos os lixões até final de 2014 estabelecida pela lei Política Nacional dos Resíduos Sólidos de 2010. A grande quantidade de resíduos de origem agroflorestal gerados no país revela o grande potencial de implementação de unidades termoquímicas de pirólise para conversão desses resíduos em produtos com valor agregado (bio-óleo, gás pirolítico e biocarvão), sobretudo se houver ambiente favorável com a implantação de política de precificação desses produtos. Com relação ao biocarvão de origem pirolítica, também conhecido como biochar, diferentes instituições brasileiras conduzem pesquisas com foco, por exemplo, na variação de composição das matérias-primas, condições experimentais, variáveis de processo pirolítico, e propriedades do biocarvão produzido. Os estudos apontam para grande versatilidade e potencial de aplicação do biochar. O uso de processos pirolíticos para produção de bio-óleo, gás pirolítico e biocarvão, como estratégia de diversificação da matriz energética vem de encontro à necessidade de substituição gradativa dos derivados de petróleo por recursos energéticos renováveis; no tocante ao biocarvão, acrescenta-se o seu potencial de aplicação como condicionador de solo e sequestro de carbono como estratégia de mitigação da emissão de gases do efeito estufa. Faz-necessário promover a cooperação entre empreendedores que invistam na produção de biocarvão pirolítico (principalmente a partir de resíduos agroflorestais), organismos de certificação e gestores públicos para inserção do produto no mercado brasileiro, contribuindo assim, para a transição do modelo de economia linear para circular. O presente artigo aborda questões relacionadas à pirólise, com foco em resíduos de biomassa agroflorestal como matéria-prima, no biocarvão como um dos produtos da pirólise que apresenta potencial adicional de aplicações em tecnologias ambientais e apresenta experiências brasileiras. A partir deste estudo, ressalta-se a necessidade de escalonamento, com foco nas aplicações do biochar de relevância ambiental que no Brasil ainda são conduzidos principalmente em escala laboratorial e piloto.

Palavras-chave: Biomassa, Pirólise, Biochar, Brasil, Economia Circular

3.1.2. Introdução

A fertilidade de algumas áreas de solo no território da Amazônia, denominada de 'Terras Pretas Arqueológicas' (TPA's) ou "Terras Pretas de Índio" (TPI) (SOUSA et al., 2020), tem intrigado inúmeros pesquisadores pois grande parte dos solos geralmente são ácidos, com baixa capacidade de troca de cátions, o que limita a produtividade dos sistemas agrícolas (SILVA et al., 2021). Evidências recentes indicam que as TPI, áreas de solos com coloração escura contendo maiores quantidades de nutrientes nitrogênio, fósforo (GLASER, 2007) e teores de carbono orgânico total (COT); são decorrentes de atividades humanas pretéritas dos antigos assentamentos indígenas (SILVA et al., 2021). Acredita-se que esses povos adicionavam material orgânico, residuais de biocarvão posterior à realização de queima, além de resíduos de artefatos durante as práticas de manejo de solos (GLASER, 2007; GISI et al., 2014).

Com o objetivo de mimetizar (simular) as porções de solo antrópico da Amazônia de elevada estabilidade (TPI), o processo de pirólise tem sido aplicado como rota tecnológica para produção de biocarvão termoquímico (TPI sintéticas) com similaridades de propriedades físico-químicas em relação às das TPI da Amazônia (PANDEY et al., 2021), devido ao interesse crescente pelas TPI sintéticas para aplicações agronômicas (PANDEY et al., 2021). O material carbonáceo pirogênico (PCM), ou TPI sintética, proveniente da pirólise de biomassas de origem vegetal e animal, é uma estrutura carbonácea amorfa estável com elevado teor de carbono em base mássica, sendo reconhecida como biochar quando é produzida para aplicações agronômicas e de sequestro de carbono mediante aplicação em solo (AHMAD et al., 2014).

O alcance da neutralidade de carbono até 2050 exigirá a implantação de tecnologias de emissão negativa de compostos do carbono, e para atender essa meta, a implementação da técnica de pirólise tende a ser promissora (MIKULA et al., 2020). Reduzir emissões de gases do efeito estufa simultaneamente à produção de bioenergia tem sido amplamente investigado por pesquisadores (LI et al., 2017) e nesse contexto, sistemas pirolíticos com ênfase na produção de biochar parecem oferecer maior efeito de mitigação climática do que outros sistemas de bioenergia (HAMMOND et al., 2011) pois em termos de geração de energia, a implementação de

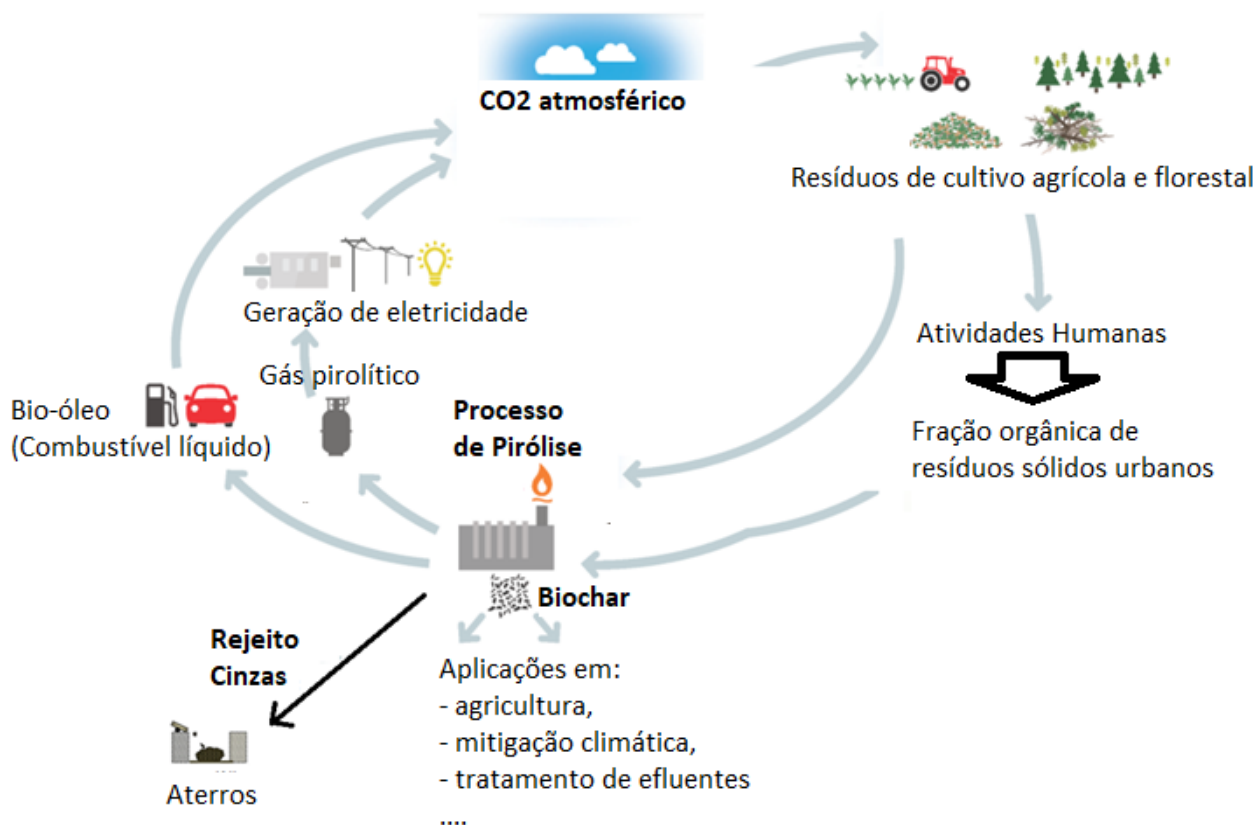
sistemas pirolíticos evitam liberação de gases de efeito estufa (GEE), a exemplo do CO₂, por MWh de energia em valores no range 1,4-1,9 tCO₂e/MWh, valor esse maior comparado com a média de emissões evitadas de 0,05-0,30 tCO₂e/MWh para outros sistemas de bioenergia, conforme resultados de estudo realizado no Reino Unido (HAMMOND et al., 2011). Dentre os resultados publicados que evidenciaram a pirólise como plataforma de tecnologia de emissões negativas valem destacar: (GAUNT et al., 2008; YANG et al., 2016; MONLAU et al., 2016; LI et al., 2017; BRASSARD et al., 2018; LI et al., 2019; GANGULY et al., 2020; CHENG et al., 2020).

A biomassa residual, de pouco ou nenhum valor econômico e que se encontra disposta inadequadamente, é matéria-prima adequada para a técnica de pirólise (MUKOME et al., 2013; ROY et al., 2017), como por exemplo: resíduos agrícolas, florestais e herbáceas (XIAO et al., 2017). A enorme disponibilidade mundialmente desses resíduos (NOR et al., 2013), e em particular no Brasil (BONASSA et al., 2018) devido a extensa reserva de recursos de biomassa, permite projeção otimista de equilibrar a demanda total de energia primária até 2030, em consideração ao ramo bioenergia, e em função disso possibilitar o reconhecimento do Brasil como grande exportador de recursos de biomassa para diversos interessados em atividades de valoração energética (WELFLE, 2017), a exemplo da técnica de pirólise. Quanto aos resíduos sólidos urbanos (RSU), pelo fato de ainda serem um dos principais problemas dos grandes centros urbanos, no Brasil por exemplo, atualmente apenas 59,5% dos resíduos produzidos são destinados para aterros sanitários, e são predominantemente matéria orgânica (VIEIRA et al., 2021).

As práticas de economia circular (*“grow-make-use-restore”*) visam o reciclo dos fluxos de materiais e energia para aumentar os ganhos ambientais e evitar custos (BARROS et al., 2020), por exemplo ao minimizar o conteúdo de material biodegradável que iria ser encaminhado para aterros sanitários. As distintas fontes de material biodegradável, a exemplo dos resíduos agrícolas, florestais e fração orgânica de resíduos sólidos municipais, devem ser considerados para o fechamento do ciclo ao longo de toda a cadeia que envolve etapas de geração e uso de biomassa (TEIGISEROVA et al., 2020) conforme ilustrado na Figura 14. A implementação da técnica de pirólise para geração de recursos renováveis energéticos (bio-óleo e gás de pirólise) além de material carbonáceo pirogênico (PCM) representa eficiente solução de gestão de resíduos (MATRAPAZI et al., 2020), de acordo com preceitos da economia circular, pelos seguintes motivos: o processo de pirólise é tecnologia de

emissão negativa de gases do efeito estufa (por exemplo CO₂) e a respectiva aplicação de biochars em solo para sequestro de carbono (MATRAPAZI et al., 2020). Além da aplicação para sequestro de carbono, as aplicações do biocarvão em solo (LIMA et al., 2020) possibilitam reciclar macronutrientes dentro de sistemas agrícolas (MIRABELLA et al., 2014) além da perspectiva de inserção gradual, na cadeia de consumo, dos recursos energéticos advindos do processo de pirólise (gás de pirólise e biocombustível líquido) (SCHAFFER et al., 2019) conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Ilustração da pirólise como estratégia alternativa de gestão de resíduos: produção de biochar, bio-óleo e gás pirolítico e inclusão desses produtos no ciclo.



Fonte: Adaptado de ANDERSON et al. (2016); CHEW et al. (2021).

Em vista da agricultura ser um dos setores de maior contribuição para as emissões de gases do efeito estufa no planeta, e em particular no Brasil faz-se necessária a implementação de práticas de economia circular, com aproveitamento dos resíduos gerados (BARROS et al., 2020). É nesse contexto que se justifica o presente estudo sobre a importância da inserção da tecnologia de pirólise para valorização de resíduos orgânicos, como tecnologia complementar às práticas de

gestão de resíduos sólidos no Brasil, a exemplo da compostagem e biodigestão anaeróbica. No caso da pirólise, além de reduzir emissões de gases de efeito estufa; a aplicação do material carbonáceo pirogênico na agricultura para condicionamento de solos e/ou sequestro de carbono é um excelente exemplo de práticas de economia circular.

O objetivo do presente trabalho é apresentar os principais mecanismos envolvidos na degradação térmica por pirólise, os produtos gerados a partir do processamento pirolítico de biomassa, evidenciando os principais modelos de reatores utilizados para produzir biocarvão que possa ser classificado como biochar. Além disso, é apresentado um conjunto de experiências recentes no Brasil com foco na produção e caracterização do biochar, identificando perspectivas promissoras de aplicação em tecnologias ambientais.

3.1.3. Metodologia

A revisão de literatura com ênfase em investigar principais resultados da aplicação de pirólise para produção de biocarvão pirogênico (biochar) foi elaborada por meio da análise de trabalhos científicos obtidos mediante à busca de palavras-chave em diferentes plataformas de dados de pesquisa, como por exemplo “SCOPUS” e “ScienceDirect”. Trabalhos publicados em periódicos indexados desde 2015 foram considerados no levantamento (Tabela 3) dos principais resultados provenientes de cada estudo brasileiro de produção de biochar. As principais informações coletadas para cada estudo foram: tipo de biomassa, estado da federação para desenvolvimento da pesquisa além dos principais resultados e respectivos tipos de aplicações. Assumiu-se que desde 2015 ainda não há formalmente institucionalizado no Brasil o reconhecimento da relevância de se estabelecer mercado do Biochar (e respectivas tecnologias de produção relacionadas), em referência a estudo realizado por RITTLL et al. (2015).

3.1.4. Processo de degradação térmica do tipo pirólise em base seca

A tecnologia de pirólise, processo de decomposição termoquímico em condições operacionais sob ausência de oxigênio (O₂) no meio reacional ou pelo menos quase-ausência, ocorre em faixa de temperatura de 400-1200°C (TRIPATHI et al., 2016). Instantes iniciais a partir do início do fornecimento de aquecimento para a unidade de pirólise, dá-se início a fase de secagem da biomassa até temperatura $\leq$ 200°C (LI et al., 2020) com evaporação de água retida na biomassa (L'ORANGE et al., 2012) e simultaneamente, tem-se a formação de fase gasosa constituída de compostos orgânicos de baixa temperatura de volatilização (ácidos orgânicos e gás CO₂) além de vapor de água (NEVES et al., 2011).

A partir do valor de temperatura próximo de 200°C, fenômenos complexos relacionados à degradação termoquímica envolvem reações químicas de desidratação, “cracking”, polimerização, oxidação, dentre outras reações distintas, de forma paralela e/ou consecutivas; que por sua vez se subdividem nas etapas de pirólise primária e secundária (NEVES et al., 2011) que não serão detalhadas no escopo do presente trabalho. A taxa de perda de massa da biomassa durante o processamento é influenciada pela proporção dos componentes químicos estruturais (celulose, hemicelulose e lignina) bem como conteúdo de espécies minerais presentes na constituição da biomassa (Na, K, Ca e Mg) (WANNAPEERA et al., 2008). Menor conteúdo (%m/m) de lignina e elevado conteúdo de celulose (%m/m) tende a implicar em maior taxa de perda de massa da biomassa durante a degradação térmica; enquanto biomassa com elevado teor de lignina (% m/m) relativamente ao teor de celulose tende a apresentar menor taxa de perda de massa (WANNAPEERA et al., 2008).

Devido à ocorrência de transferência de calor e massa entre as fases sólida e gasosa (em formação) durante o processo de carbonização contínuo (JALALIFAR et al., 2018) simultaneamente à ocorrência das reações químicas, a fase gasosa em formação interage com fase sólida residual, de modo a ocorrer deposição de parte dos compostos orgânicos voláteis (NEVES et al., 2011). Na temperatura final de pirólise, duas correntes de produtos são formadas na saída do reator: fase gasosa constituída de: H₂, CO, H₂O, N₂, benzeno e tolueno (BRIDGWATER, 2012; MOHAN et al., 2006) além da fase sólida carbonácea porosa (biocarvão) juntamente com cinzas (TRIPATHI

et al., 2016). Com relação à fase sólida, a caracterização e respectiva reatividade do biocarvão em formação ocorre por meio das seguintes etapas consecutivas e/ou paralelas (MORIN et al., 2016): (a) Desenvolvimento de estrutura porosa desordenada com presença de poros e vesículas nos biocarvões primários com emissão de compostos voláteis; (b) Redução do conteúdo de hidrogênio e oxigênio, bem como de compostos orgânicos oxigenados (hidroxil e carbonil), simultaneamente ao aumento da aromaticidade; (c) Aumento relativo do teor de anéis aromáticos, sendo que no material carbonáceo remanescente a estrutura é predominantemente grafitica. Tais etapas podem ser simplificadas (LI et al., 2016), conforme Quadro 15, em função das dificuldades de propor o detalhamento das inúmeras reações químicas complexas (paralelas e/ou simultâneas) bem como os respectivos compostos formados (VELDEN et al., 2010).

Quadro 15 - Etapas simplificadas de transformação da biomassa durante processo pirolítico.

Etapa 1: Biomassa bruta → umidade + resíduos que não reagiram
Etapa 2: Resíduos não-reagidos → voláteis + gás de pirólise + biocarvão primário
Etapa 3: Biocarvão primário → voláteis + gás de pirólise + biocarvão secundário

Diversos estudos que investigaram influência de distintas variáveis (relativas à composição de biomassa e do processo de pirólise) na produção de biochar, evidenciaram a influência predominante da temperatura, seguida do tipo de biomassa avaliado (LI et al., 2019) em relação às seguintes propriedades: área superficial, porosidade, teor de grupos funcionais e estabilidade. Há estudos que evidenciam a influência simultânea da temperatura (T) e do tempo de residência da fase vapor (VRT) (WEBER et al., 2018) em relação a essas propriedades citadas, além de inúmeras outras propriedades também. Para o escopo do presente artigo, a análise e discussão das interações entre as distintas variáveis de processo pirolítico e de composição química da biomassa não serão consideradas.

Os particulados de biocarvão são coletados após separação gás – sólido, em equipamento do tipo ciclone (VELDEN et al., 2010). A fração gasosa da saída do reator é destinada à unidade de troca térmica para operação de resfriamento e condensação, por meio da qual parte das biomoléculas voláteis, a exemplo dos compostos polares e de alto peso molecular, recondensam formando fase líquida (PATWARDHAN et al., 2011) além de água pirolítica em conjunto com parte da água

proveniente da biomassa feedstock processada (VELDEN et al., 2010), enquanto outra parte, principalmente os não-condensáveis, constituirá a fração de gás pirolítico. Após etapa de resfriamento e condensação da fase vapor na saída do reator, a distribuição dos é descrita assim:

- 1) **Fase gasosa (gás pirolítico):** Composta predominantemente pelos gases não condensáveis (LEE et al., 2013), predominantemente por compostos voláteis de baixo peso molecular, além de não-condensáveis, que tendem a permanecer no estado gasoso (CHEN et al., 2018). Os principais constituintes são: dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2) além de hidrocarbonetos de cadeia carbônica curta como metano (CH_4), etano e etileno e pequena quantidade de outros gases como o propano, amônia, óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e álcoois de cadeia carbônica curta (KAN et al., 2016);
- 2) **Fase líquida (bio-óleo):** Formada após a condensação de parte dos vapores liberados das etapas de pirólise primária e secundária (SAIDUR et al., 2011) é uma mistura líquida multicomponente de coloração marrom-escuro, que se subdivide em duas fases. A fase não-aquosa, formada por alcatrões orgânicos (“*tars*”), é representada por moléculas orgânicas como por exemplo: ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres, açúcares, furanos, alcenos, compostos nitrogenados além de diversos grupos oxigenados (FIELD et al., 2013; ZHANG et al., 2013). A fase aquosa é proveniente do conteúdo de umidade inicial da biomassa de partida e de moléculas de água formadas das reações de desidratação de celulose e hemicelulose bem como de reações entre produtos intermediários (MOHAN et al., 2006);
- 3) **Fase sólida (material carbonáceo pirogênico ou biocarvão pirolítico):** Constituída pelo subproduto sólido carbonáceo e cinzas (NEVES et al., 2011; SAIDUR et al., 2011), é obtida após a temperatura final de processo ser alcançada. O residual de biocarvão consiste em matriz porosa rica em carbono, além da presença de hidrogênio, oxigênio e inorgânicos (MORIN et al., 2016). Contém substâncias orgânicas dispersas através da estrutura de sólido poroso, devido a condensação de parte dos compostos orgânicos voláteis da fase vapor dentro do reator (MUHAMMAD et al., 2015).

3.1.5. Classificação dos tipos de pirólise quanto ao ajuste das condições operacionais

A operação do processo pirolítico pode ser categorizada sob os termos: lenta, rápida e “flash”, para um tipo de biomassa específica, a depender da magnitude das variáveis de processo de maior influência para ocorrência do processo: temperatura (T), taxa de aquecimento (HR) e tempo de residência da fase vapor (VRT) (KAN et al., 2016; KUPPUSAMY et al., 2016; LAIRD et al., 2009; MOTASEMI et al., 2013; ZHANG et al., 2017). Outros parâmetros também são relevantes, a depender do tipo de condição reacional e/ou tipo de reator utilizado, como por exemplo: pressão, presença de catalisador (VARMA et al., 2017), tipo de atmosfera reacional (se há ausência de oxigênio (ou quase-ausência) ou condição de vácuo), presença de mistura monóxido de carbono (CO) e vapor de água (LI et al., 2019; TRIPATHI et al., 2016), além de taxa de fluxo de gás fluidizante inerte (TRIPATHI et al., 2016).

De acordo com metodologia de síntese de dados de extenso levantamento bibliográfico realizado por TRIPATHI et al. (2016), as diferenças entre as categorias de pirólise podem ser descritas conforme a seguir:

Pirólise lenta: ocorre sob variação de temperatura de 300–500 °C, mediante taxa de aquecimento de 5-20 °C/min num tempo de residência variando entre 5–30 min (SINGH et al., 2015). Em função do elevado tempo de residência da fase vapor (VRT) os rendimentos em base mássica (%m/m) das frações dos produtos tendem a ser aproximadamente iguais: 35% para biocarvão; 30% para bio-óleo e 35% para gás pirolítico (ZHANG et al., 2019);

Pirólise rápida: ocorre sob valores de temperatura em torno de 500 °C, mediante taxa de aquecimento de aproximadamente 50 °C/min, em tempo de residência menor do que 5 s (SINGH et al., 2015). O ajuste das variáveis de processo ocorre com maiores especificidades de preparo da carga de entrada de biomassa no reator pois o diâmetro representativo de partícula de biomassa deve ser menor ou igual a valores medidos contidos na faixa 0.26 mm ou na faixa 5-50 mm, a depender do tipo de configuração de equipamento reator usado (MOHAN et al., 2006). O teor de umidade da biomassa deve ser menor do que 10% (MOHAN et al., 2006). Conhecida como técnica termoquímica orientada à produção de bio-óleo (ZHANG et al., 2019), o maior rendimento de bio-óleo em base mássica é favorecido por conta da rápida retirada do biocarvão do reator seguido do rápido resfriamento da fase gasosa

após a saída do reator, em equipamento condensador, o que perfaz com que máximo conteúdo de vapores voláteis tende a ser condensado (QI et al., 2007). A rápida eliminação de vapores voláteis para a supressão de reações do mecanismo de pirólise secundária (KAN et al., 2016) perfaz com que a distribuição de rendimento dos produtos em base mássica, após etapa de arrefecimento da corrente gasosa de produtos (ZHANG et al., 2020) seja em torno de: 60-75% bio-óleo, 10-20% de gases não condensáveis e 15-25% de biocarvão (BRIDGWATER, 2003).

Pirólise “Flash”: Trata-se de caso particular da pirólise rápida, que ocorre sob variação de temperatura de 300–1000 °C em taxa de aquecimento muito maior do que 50°C/min, durante tempo de residência menor do que 2 s (MOHAN et al., 2006). Para o escopo desse artigo, a categoria “Flash” não será considerada, até porque as categorias de pirólise lenta e rápida são as principais mencionadas na literatura, pois os respectivos biocarvões dessas categorias têm elenco de propriedades físico-químicas que permitem o reconhecimento como biochar (ALLER et al., 2017). Para análise comparativa entre as categorias de pirólise lenta e rápida, valem ressaltar as principais vantagens e desvantagens mencionadas no Quadro 16.

O favorecimento do ajuste de parâmetros (por exemplo T, HR e VRT) para produção de maior rendimento de bio-óleo tende a ocorrer quando se almeja maiores benefícios de aplicação para a indústria química da produção de substâncias químicas de alto valor comercial, o que permite melhor retorno econômico; enquanto o favorecimento do ajuste de parâmetros para favorecer elevado rendimento de biocarvão, tende a ocorrer quando se objetiva maiores benefícios direcionados ao setor agrícola (KONG et al., 2014; ROY et al., 2017).

Quadro 16 - Vantagens e Desvantagens das categorias de pirólise lenta e rápida na produção de biochar.

Categoria de Pirólise	Vantagens	Desvantagens
Lenta	✓ Tecnologia consolidada comercialmente (KUPPUSAMY et al., 2016); ✓ Não há restrição quanto ao tipo de biomassa e condição de pré-tratamento necessária para preparo da carga de entrada no reator (KUPPUSAMY et al., 2016); ✓ Elevado rendimento em base mássica de produção de biocarvão (LI et al., 2020).	✓ Maior tempo de processo (SRT: escala de minutos a horas) (LI et al., 2020); ✓ Demanda de parte da carga de biomassa para gerar parte da energia usada para manter processo autossustentável (KUPPUSAMY et al., 2016).
Rápida	✓ Baixo tempo de residência da fase vapor, o que implica em baixo tempo operacional de processo (KUPPUSAMY et al., 2016) ✓ -Sistema de fluxo contínuo (KUPPUSAMY et al., 2016) ✓ Maximizar produção de bio-óleo (KUPPUSAMY et al., 2016)	✓ Restrição quanto ao preparo da carga de entrada no reator, pois etapa de pré-tratamento é indispensável (KUPPUSAMY et al., 2016) ✓ A caracterização do biocarvão tende a ter baixo valor de área superficial específica (LI et al., 2020)

3.1.6. Tipos de reatores pirolíticos

Tradicionalmente, as tecnologias de carbonização têm sido aplicadas em tradicionais fornos de carbonização (“*earth-mound kiln*”), a exemplo dos fornos de carvoaria em formato de colmeia (“*Brazilian beehive kiln*”) (BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013). O fato da operação em fornos do tipo colmeia ser considerada ineficiente e poluidora devido a emissão de gases sem tratamento, como por exemplo metano, monóxido de carbono e particulados (PEREIRA et al., 2017), a tecnologia que sucedeu os fornos de colmeia foi a tecnologia de fornos de retorta (“*Retort kilns*”), pois nesse tipo de técnica a recirculação de gases efluentes da carbonização e respectiva combustão de grande parte dos compostos de carbono dentro do próprio volume de controle reacional tende a minimizar a emissão de gases nocivos (SPARREVIK et al., 2015).

Inúmeros estudos de implementação da pirólise em distintos países, em escala de bancada ou piloto, tem sido realizados sob as categorias lenta e rápida, mediante distintos tipos de reatores pirolíticos, desde equipamentos mais simples e de baixo custo (normalmente destinados à categoria de pirólise lenta) até equipamentos mais modernos, complexos e de maior custo, que por sua vez tendem a ser destinados a categoria de pirólise rápida, conforme levantamento bibliográfico mencionado no

Quadro 17 para os seguintes reatores: forno de retorta, forno mufla, forno rotativo, reator de leito fixo, reator helicoidal, reator tipo parafuso, forno tubular, reator de leito fluidizado circulante, reator de leito fluidizado borbulhante e reator ablativo; sendo que detalhes de aspectos construtivos dos distintos equipamentos não são considerados no presente estudo.

A especificação do tipo de configuração de reator a ser usado para pirólise rápida ocorre em função das particularidades inerentes à carga de biomassa a ser inserida no reator (KAN et al., 2016), como por exemplo o teor de umidade da biomassa ser menor que 10%, independente da configuração de reator (AZZI et al., 2019; MOHAN et al., 2006) e requisito da faixa de valores do diâmetro de partícula (D_p) depender do tipo de modelo de reator empregado, conforme a seguir: $D_p < 2\text{mm}$ para reator de leito fluidizado borbulhante, $D_p < 6\text{ mm}$ (reator de leito fluidizado circulante), $D_p: 5\text{-}50\text{ mm}$ (Forno aquecido, reator do tipo helicoidal e reator à vácuo), $D_p < 0.2\text{--}6\text{ mm}$ (reator de cone rotativo) e $D_p < 20\text{ mm}$ (reator ablativo) (MOHAN et al., 2006).

Quadro 17 - Configurações de reatores pirolíticos para produzir biocarvão (produto alvo ou coproduto).

Tipo de reator	Pirólise	Autor(es)
Forno de retorta	Lenta	ADAM, 2009; KLAVINA et al., 2016; KANOUE et al., 2018; SPARREVIK et al., 2015
Forno mufla	Lenta	JEONG et al., 2016; LIAO et al., 2016; PENG et al., 2011; PANG et al., 2018; SONG et al., 2019
Forno rotativo	Lenta	BABLER et al., 2017; CONTO et al., 2016; MIKULA et al., 2020; SILVESTRE et al., 2018; SANGINÉS et al., 2015; SANTANA et al., 2020; VILELA et al., 2014
Reator de leito fixo	Lenta	ATES et al., 2013; AYSU et al., 2014; BISWAS et al., 2017; DEMIRAL et al., 2006; MANYÀ et al., 2007; MIKULA et al., 2020; ONAY et al., 2004; RONSSE et al., 2013
	Rápida	AYSU, 2015; KUMAR et al., 2010; ONAY et al., 2004; PÜTÜN et al., 2005; ZHANG et al., 2016; WANNAPEERA et al., 2008
Reator helicoidal	Rápida	BROWN et al., 2012; BRASSARD et al., 2017; PUY et al., 2011
	Lenta	NAM et al., 2015
Reator tipo parafuso	Lenta	MANDAL et al., 2019; QIN et al., 2020; SHI et al., 2019
	Rápida	FUNKE et al., 2018; KAPOOR et al., 2017
Forno tubular	Lenta	ABBAS et al., 2018; SHAABAN et al., 2014; WU et al., 2012
	Rápida	PANG et al., 2018
Reator de leito fluidizado circulante	Rápida	ALVAREZ et al., 2014; JUNG et al., 2012; MORIN et al., 2016; NAM et al., 2015; SHEN et al., 2009
Reator de leito fluidizado borbulhante	Rápida	BOATENG et al., 2010; JUNG et al., 2008; JALALIFAR et al., 2018; MULLEN et al., 2010; XU et al., 2011; WU et al., 2016
Reator ablativo	Rápida	KHUENKAO et al., 2020 ; ZUBENKO et al., 2018

3.1.7. Experiências brasileiras

A abundância de recursos agrícolas e agroflorestais torna o Brasil um país atraente para o desenvolvimento de pesquisas e implementação de processo pirolítico, como estratégia de gestão de resíduos (em escala comercial), pelos seguintes motivos: a agricultura é um dos setores que contribui fortemente para as emissões de gases de efeito estufa (BARROS et al., 2020); o setor agroindustrial brasileiro produz grande quantidade de resíduos e subprodutos que podem ser utilizados como matéria prima e fontes de energia, até porque todo ano cerca de 330 milhões de toneladas métricas de resíduos são gerados no país (VIRMOND et al., 2012).

Pesquisas brasileiras sobre condições de processamento pirolítico de biomassa para produção de biochar têm tido como foco aplicações, tais como o manejo de resíduos agrícolas; condicionamento dos solos com aplicação de biochar para produção de alimentos; desaceleração das mudanças climáticas via sequestro de carbono e; necessidade de redução das emissões de carbono para mitigação do efeito estufa (RITTLL et al., 2015). No Brasil ainda não existe um conjunto de diretrizes para produção sustentável de biochar e aplicações com base nos requisitos estabelecidos por organismos como o *International Biochar Institute* (IBI) e o *European Biochar Certificate* (EBC), pelo fato de ainda não existir mercado nesse segmento que possa garantir segurança aos investimentos por parte dos empreendedores e, como consequência, mercado garantido em termos de aplicações (RITTLL et al., 2015). Ainda que exista abundância de fontes de biomassa no país e o cenário seja promissor para o estabelecimento de ambiente favorável para práticas de economia circular, poucos estudos de pirólise têm sido conduzidos no Brasil usando resíduos de biomassa, como por exemplo os mencionados no Quadro 18.

Quadro 18 - Estudos por grupos brasileiros sobre a produção e caracterização de biocarvões e usos em potencial.

Biomassa	Parte anatômica	Configuração do reator utilizado	Principais resultados de aplicação em função de caracterização físico-química	Local	Autor(es)
Eucalipto	Resíduo de colheita	Reator de bancada	Aplicação do biochar como condicionador de solos devido a biomassa residual eucalipto ter baixo teor de cinzas, elevado conteúdo de carbono fixo e de carbono elementar, além de elevado valor calorífico	Curitiba (PR)	DOUMER et al., 2015
Eucalipto	Casca	Forno mufla	Biocarvão de estabilidade química para ser aplicada em solos. Apresenta baixa tendência a lixiviação, e mesmo em solos ácidos retém íons	Viçosa (MG)	FIGUEREDO et al., 2017
Eucalipto	Pedaços de tronco	Forno de metal cilíndrico industrial	Confiabilidade na aplicação para condicionamento de solo. Houve aumento da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) nas amostras de solo em estudo, entretanto os valores obtidos foram menores do que os de estudos prévios, e menores do que duas ordens de grandeza do valor máximo estabelecidos por diretrizes brasileiras (8100 ng/g solo) e europeias (3000 ng/g solo). Após 6 anos de aplicação de biochar em solos (16000 kg/ alqueire), não há risco de acúmulo de PAH em solos, o que contribui para a definição de quantidade de biochar adequada bem como a frequência de aplicação	Santo Antonio de Goiás (GO)	RESENDE et al., 2018
Madeira da floresta Savana	Pedaços de tronco	forno de tijolos circular tradicional	Confiabilidade na aplicação para condicionamento de solo. Houve aumento da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) nas amostras de solo em estudo, entretanto os valores obtidos foram menores do que os de estudos prévios, e menores do que duas ordens de grandeza do valor máximo estabelecidos por diretrizes brasileiras (8100 ng/g solo) e europeias (3000 ng/g solo). Após 6 anos de aplicação de biochar em solos (16000 kg/ alqueire), não há risco de acúmulo de PAH em solos, o que contribui para a definição de quantidade de biochar adequada bem como a frequência de aplicação.	Nova Xavantina (MT)	RESENDE et al., 2018
Café	Grãos	Reator em batelada de leito fixo	Biochar obtido com 34% de rendimento, apresentou caracterização adequada para ser usado como biocombustível sólido (valor calorífico de 31.59 MJ / kg maior do que da biomassa original) e para aplicação do tipo adsorção após etapa de ativação. O carvão ativado desse biochar foi considerado promissor como adsorvente para remoção de corantes orgânicos de efluentes industriais.	Duque de Caxias (RJ) e Niterói (RJ)	FIGUEIREDO et al., 2017
Coco	Pericarpo	Reator de bancada	Aplicação do biochar como condicionador de solos devido a biomassa residual eucalipto ter baixo teor de cinzas, elevado conteúdo de carbono fixo e de carbono elementar, além de elevado valor calorífico .	Curitiba (PR)	DOUMER et al., 2015

(continuação...)

Cana de açúcar	Bagaço	Reator de bancada	Aplicação do biochar como condicionador de solos devido a biomassa residual eucalipto ter baixo teor de cinzas, elevado conteúdo de carbono fixo e de carbono elementar, além de elevado valor calorífico	Curitiba (PR)	DOUMER et al., 2015
Mamona	Farinha	Reator de bancada	Biochar com elevado teor de grupos alifáticos. Recomendado para aplicação do tipo condicionamento de solos.	Curitiba (PR)	DOUMER et al., 2015
Mamona	Semente	Forno tubular em escala de bancada	Biochar da semente de mamona considerado adsorvente de baixo custo para tratamento de água contaminada com corante azul de metileno	Rio de Janeiro (RJ)	SILVA et al., 2021
Aguapé	Planta	Reator de bancada	Biochar com elevado teor de grupos alifáticos. Recomendado para aplicação do tipo condicionamento de solos.	Curitiba (PR)	DOUMER et al., 2015
Açaí	Sementes	Forno mufla	A produção de biochar evita disposição inadequada de resíduos do açaí. Para aplicação agrônômica: Temperatura de processo de 600 °C e tempo de residência da fase vapor de 60 min	Belém (PA)	SATO et al., 2019
Açaí	Sementes	Forno artesanal	O biochar da semente de açaí se mostrou adequado para aplicação de condicionamento de solos. Produção de biochar representa solução sustentável para manejo de resíduos de açaí na região amazônica.	Belém (PA)	SATO et al., 2020
Laranja	Cascas	Forno mufla	Biochar da casca de laranja apresentou teor de macro e micronutrientes em proporções benéficas para solos e plantas. Outro tipo de aplicação é como aglutinador na adsorção de poluentes	Curitiba (PR)	LIMA et al., 2020
Lodo de esgoto	Fração orgânica	Forno mufla	Biochar de lodo de esgoto evidenciou elevado teor de nutrientes que podem ser biodisponíveis e podem contribuir para a fertilidade do solo, apesar da presença de contaminantes metálicos (Cd, Cr, Ni and Pb) (> 20% massa total)	Viçosa (MG)	FIGUEREDO et al., 2017
Lodo de esgoto	Fração orgânica	Forno mufla	Biochar de lodo de esgoto apresentou teor de macro e micronutrientes em proporções benéficas para solos e plantas. Outro tipo de aplicação é como aglutinador na adsorção de poluentes	Curitiba (PR)	LIMA et al., 2020

Embora o Brasil esteja engajado na produção de biocombustíveis líquidos há décadas e tenha desenvolvido capacidade de produção suficiente (ULLAH et al., 2015), a exemplo do Proálcool, a burocracia ainda limita as oportunidades comerciais no setor de bioenergia, o que não é diferente em relação a investir em Pesquisa e Desenvolvimento de processos termoquímicos, a exemplo da pirólise, principalmente se o ajuste de operação enfatizar a produção de biochar, que tradicionalmente tem valor de mercado muito menor do que o do bio-óleo (ROY et al., 2017). Quando o biocarvão, coproduzido com combustível líquido, puder ser vendido como um condicionador de solos com potencial de sequestro de compostos do carbono, a receita adicional gerada ocorrerá apenas quando os preços do biocombustível (ex: bio-óleo) forem relativamente baixos (CAMPBELL et al., 2018). Ainda assim, a perspectiva de inserção do biochar no mercado brasileiro é positiva, particularmente como estratégia na gestão de resíduos de origem agroflorestal, desde que a vontade política esteja presente para divulgação dos benefícios. Os resultados científicos apresentados, ainda que na sua maior parte, em escala de bancada e piloto são muito promissores. A importância de incentivar o mercado e precificação de biochars baseia-se na expectativa de que segundo a *International Biochar Initiative* (IBI) até 2050, 80% de todos os resíduos de cultivos agrícolas e florestais poderão ser destinados à geração de bioenergia (bio-óleo e gás pirolítico) e biocarvão para usos como condicionador de solo e sequestro de carbono no solo (KOŁODYŃSKA et al., 2012).

A adoção da tecnologia de pirólise como estratégia de mitigação de gases do efeito estufa e a aplicação do biochar em solos para sequestro de carbono representam dois efeitos de mitigação climática cumulativos que justificam novos estudos em Pesquisa & Desenvolvimento para viabilizar comercialmente scale-up dos resultados já existentes em escala de laboratório em diversos estados brasileiros.

Embora resultados de pesquisas recentes evidenciem as vantagens da pirólise (ex: redução de resíduos biodegradáveis que originalmente iriam para “lixões” ou aterros sanitários; geração de biocombustíveis; aplicação do biocarvão como material adsorvente no tratamento de efluentes; condicionamento de solos e sequestro de carbono, com mitigação da emissão de gases efeito estufa), não se pode deixar de mencionar os principais desafios da implementação da pirólise no território brasileiro, que por sua vez, também existem quando da aplicação da torrefação, processo de carbonização em ausência de oxigênio sob temperatura $\leq 300^{\circ}\text{C}$, na cadeia de

produção de combustíveis sólidos carbonáceos a partir de biomassa lignocelulósicas (SILVA et al., 2018), sendo tais desafios de natureza:

- ✓ Logística: Adequação do suprimento e da infraestrutura necessária da cadeia produtiva completa para obtenção do produto (por exemplo o biochar);
- ✓ Técnica: Consolidação do setor de base industrial para a produção e instalação de plantas de tratamento térmico de biomassa;
- ✓ Político-Administrativa: Necessidade da elaboração de plano governamental efetivo para regular a inserção da biomassa como recurso para fins energéticos.

3.1.8. Lacunas científicas e aplicação de biochar na agricultura

Uma lacuna ainda existente, em termos de conhecimento para alavancar a inserção do biocarvão no mercado de tecnologias sustentáveis no Brasil refere-se à necessidade de uma melhor e mais bem definida associação entre características inerentes ao biocarvão - resultado das características da matéria-prima (biomassa) e processos pirolíticos aplicados - e o potencial para diferentes aplicações desse material (HU et al., 2021). Como consequência, para o setor agrícola, por exemplo, são necessárias mais evidências científicas apontando similaridades entre solos TPI e biochars produzidos, pois a partir desse referencial, o monitoramento de solos originalmente inférteis que se transformaram em férteis com a adição de biochar seja possível a curto/longo prazo mediante o registro de informações que permitam análise da mudança de propriedades físico-químicas do biochar artificial, como por exemplo as dependências entre a estabilidade e as propriedades físico-químicas do biochar, num determinado tipo de solo em estudo (SCHAFFER et al., 2019). Diante disso, mais esforços devem ser feitos em aplicações ambientais reais “*in situ*” e em grande escala, para que se reduza a incerteza do impacto ambiental (HU et al., 2021).

É relevante a necessidade do envolvimento dos agricultores em pesquisas participativas com os pesquisadores, para que se possa ajustar a pesquisa às suas necessidades ainda que em cada estado tenha aspectos geográficos e sazonais muito distintos, pois mediante reconhecimento dos aspectos positivos e negativos da adoção do biochar a tomada de decisões seja segura (LATAWIEC et al., 2017). Isso se justifica pois o biochar pode ser contaminado durante a etapa de pirólise

secundária, principalmente; por condensação dos vapores de pirólise, portanto é de se esperar que compostos considerados tóxicos para as atividades de cultivo agrícola como hidrocarbonetos policíclico aromáticos (PAH) possam ser lixiviados (RESENDE et al., 2018), embora possa não estar claro quais compostos específicos são responsáveis por essa toxicidade quando aplicados ao solo (BUSS et al., 2014). O reconhecimento da possível interação entre a determinação da biomassa adequada, condições de pirólise, limite de conteúdo de PAH permitido na superfície do biochar e respectiva resiliência do solo quanto aquela concentração de PAH ainda não foi estabelecida (RESENDE et al., 2018).

Para além de resultados científicos em laboratórios e em escala de campo, para perspectiva promissora de mercado de biochar as considerações socioeconômicas devem ser incorporadas na pesquisa (LATAWIEC et al., 2017), até por que o discurso acerca das tecnologias de produção e aplicação de biochars ainda não foi formalmente institucionalizado no Brasil (RITTL et al., 2015), mesmo porque para aceitação e investimento da parte do agricultor a mensuração do custo é fator crucial para se decidir pela adoção de biochar como meio condicionador de solo por exemplo.

3.1.9. Considerações Finais

Incentivar a implementação em escala comercial de processos pirolíticos configura-se em estratégia promissora para o Brasil no contexto de práticas de economia circular, desde que ampla divulgação dos benefícios do biochar seja realizada, mediante plano de política de precificação de biochars para motivar empreendedores e agricultores, principalmente. As oportunidades e vantagens são inúmeras, não apenas no setor agrícola, mas também em aplicações no saneamento, conforme experiências prévias sugerem. Além disso, a substituição gradativa de derivados petroquímicos por bio-óleo e gás de pirólise, permite diversificar a matriz energética no setor de fontes renováveis. Reconhecer a implementação da pirólise como prática de economia circular, em vista de comprovação técnica como tecnologia de emissão negativa de gases do efeito estufa, justifica a necessidade de maior investimento para o estabelecimento de uma cadeia produtiva de biocarvão, desde que se estabeleça uma política de investimento em Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) para as etapas de seleção dos resíduos de biomassa mais adequados, escolha

de pré-tratamento e ajuste da tecnologia de pirólise, adequadas a características geográficas e sazonalidade em diferentes regiões brasileiras. Uma vez que a aplicação de biochar, por si só, não é suficiente para mitigação de gases do efeito estufa de forma expressiva, vale a pena enfatizar a importância de estudos futuros para propor tecnologias híbridas de mitigação envolvendo aplicação de biochar, para que práticas de economia circular favoreçam o aumento da produtividade da cultura agrícola de forma sustentável, dentre inúmeros outros benefícios relacionados.

3.2. Biocarvão produzido por meio de pirólise de resíduos sólidos orgânicos como parte de uma estratégia de economia circular

(Paper II: Manuscrito)

3.2.1. Resumo

Grandes quantidades de resíduos gerados nas atividades agropecuárias e florestais, como ocorre no Brasil, são de fato um recurso inexplorado e com grande potencial para a produção de energia. Embora esforços consideráveis tenham sido colocados em pesquisas com foco na conversão pirolítica de resíduos de biomassa em produtos energéticos, como bio-óleo, biocarvão e bio-gás, o mercado potencial, particularmente para pirólise rápida em larga escala, ainda não está claro. Mesmo assim, o biocarvão como um dos produtos da pirólise vem sendo considerado um material atraente, visto que o número de aplicações potenciais em diferentes setores econômicos continua a se expandir, independentemente da falta de vontade política para implementar incentivos para o mercado de biocarvão. O presente estudo discute tendências e oportunidades para usar o conhecimento disponível em tecnologia de pirólise para transformar resíduos em biocarvão, além de bio-óleo e bio-gás. O texto inclui resultados da literatura científica relacionada à aplicação do biocarvão em diferentes setores da economia e discute as oportunidades para direções futuras da pirólise, como uma estratégia atrativa de resíduos em energia, mas também como uma estratégia de resíduos em materiais ambientais. Essas oportunidades valem a pena serem consideradas apesar dos desafios relacionados principalmente a falhas nos mecanismos de articulação institucional que atrasam a contribuição potencial que o biochar pode dar ao desenvolvimento de uma economia circular.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, pirólise, biocarvão, economia circular, aplicações.

3.2.2. Introdução

Tanto a carbonização (também conhecida como pirólise lenta) quanto a pirólise (ou pirólise rápida) são processos conduzidos em atmosfera com ausência ou quase-ausência de oxigênio, em um ambiente inerte contendo Argônio (Ar) ou gás Nitrogênio (N₂). A principal diferença está no objetivo do processo: enquanto a carbonização tem um objetivo de maximizar a formação de produtos sólidos, a pirólise visa maximizar a formação de hidrocarbonetos líquidos. A carbonização é realizada com pequenas taxas de aquecimento graduais (o que implica em tempos de residência, horas ou dias mais longos), enquanto a pirólise é normalmente realizada com altas taxas de aquecimento (às vezes atingindo a temperatura máxima em uma única mudança de etapa, exigindo tempos de residência muito curtos). Durante a carbonização ou pirólise, o material usado como matéria-prima se degrada termicamente, os constituintes poliméricos naturais (por exemplo: lignina, celulose, gorduras e amidos) são termicamente quebrados em duas frações principais: (i) fração sólida (produzindo carvão e cinzas), e (ii) fração gasosa (gases condensáveis e não condensáveis). Após a etapa de condensação, os gases condensáveis se transformam em bio-óleo (BRIDGWATER, 2012; MOHAN et al., 2006). O principal objetivo da pirólise é obter produtos com maior densidade energética e melhores propriedades do que os apresentados pela biomassa utilizada como matéria-prima.

No Brasil, a carbonização é o processo termoquímico mais utilizado, principalmente para a produção de carvão vegetal (carvão produzido a partir de biomassa proveniente de madeiras) para fins energéticos, sendo o país o maior produtor de carvão vegetal utilizado, principalmente, como agente redutor e fonte de energia na produção nacional de ferro e aço (BONASSA et al., 2018). O carvão vegetal tem sido considerado menos poluente do que o carvão mineral, especialmente quando a biomassa da madeira usada como matéria-prima vem de resíduos ou florestas manejadas.

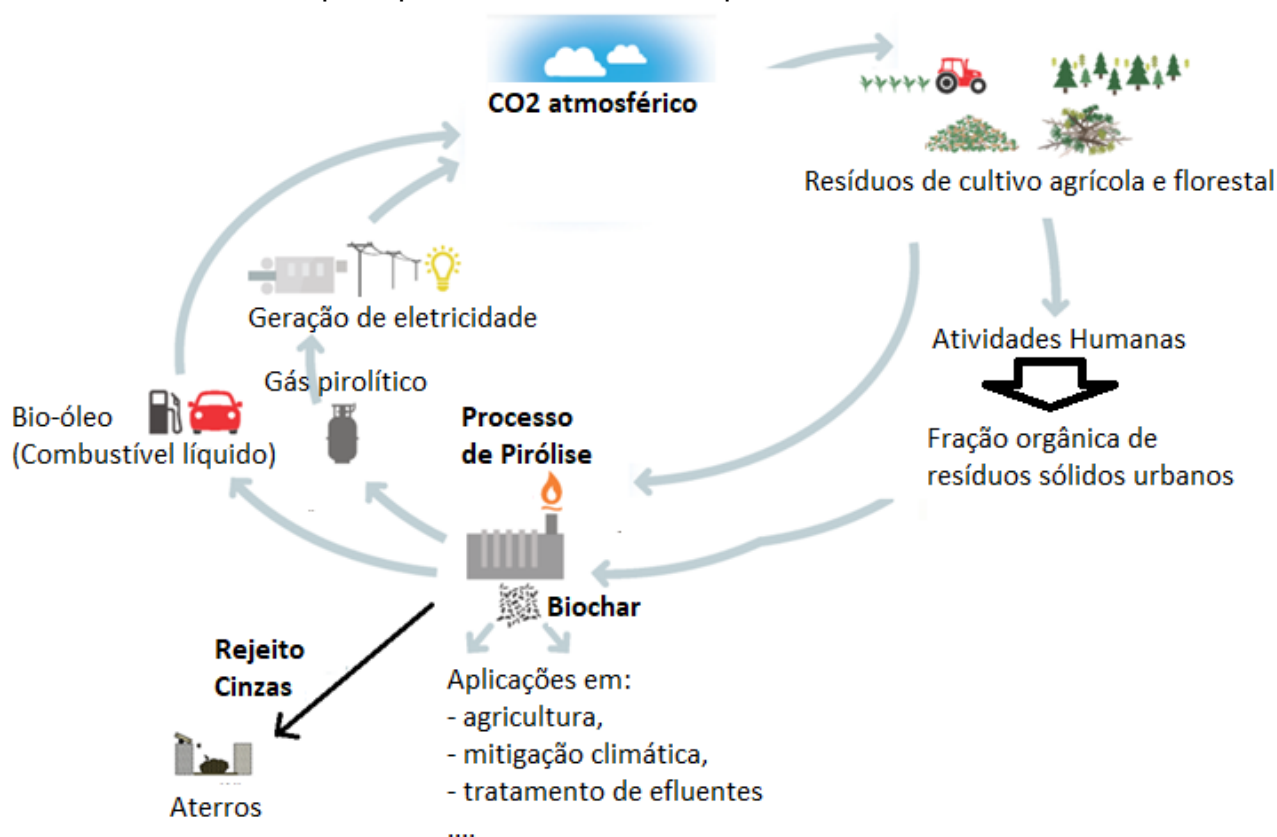
A carbonização pirolítica é comumente realizada em fornos tradicionais ou fornos de carvão em forma de colmeia (BUSTAMANTE-GARCÍA et al., 2013). Os fornos de colmeia tradicionais são considerados tecnologia ineficiente e poluente, devido à emissão de gases, como metano, monóxido de carbono, além de particulados (PEREIRA et al., 2017). Desse modo, a utilização de fornos de retortas,

destacam-se em relação aos fornos colmeias, pois a recirculação dos gases gerados a partir da carbonização da biomassa e da combustão de grande parte dos compostos de carbono dentro do sistema minimizam a emissão de nocivos gases (SPARREVIK et al., 2015).

Quando a pirólise, gaseificação e carbonização hidrotérmica são aplicadas, emissões negativas de gases de efeito estufa podem ser alcançadas (AZZI et al., 2019; JUNG et al., 2015; MIMMO et al., 2014; PARSHETTI et al., 2013). A decisão de selecionar uma dessas tecnologias termoquímicas com ajuste das condições operacionais depende das seguintes variáveis: tipo de resíduo lignocelulósico disponível e demanda local ou regional por um ou outro produto (SILVA-MARTÍNEZ et al., 2020). Em relação ao manejo de biomassas “menos desejáveis”, o processo de pirólise é particularmente uma opção atraente (ROY & DIAS, 2017).

Resíduos como biomassa de madeira, biomassas herbáceas e agrícolas (XIAO et al., 2017) são adequados para pirólise (XIAO et al., 2017) devido à sua quantidade e disponibilidade em todo o mundo (NOR et al., 2013), e podem ser explorados, sobretudo em países como o Brasil com importantes setores florestais e agrícolas (BONASSA et al., 2018). Dados recentes estimam que a produção agrícola mundial está na ordem de 7,26 Gt anuais, e que o volume de resíduos secos de biomassa vegetal atinge o equivalente a 140 Gt, sendo 451 Mt (451 milhões de toneladas) somente no Brasil (TRIPATHI et al., 2019). Outro exemplo de biomassas são resíduos de alimentos, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos de processamento de suco (MCKAY, 2002; NOVAK et al., 2009), resíduos sólidos municipais e lodo de estações de tratamento de águas residuais (ETEs), tais como lodos espessados, estabilizados e desidratados (RACEK et al., 2019) (Figura 15).

Figura 15 - Produção de biocarvão por pirólise como parte do ciclo do carbono, tendo biomassa lignocelulósica e fração orgânica de resíduos sólidos urbanos como principais fontes de matéria-prima.



Fonte: Adaptado de ANDERSON & MITCHELL, 2016; CHEW et al., 2021.

Todos esses resíduos orgânicos podem gerar problemas de saúde e higiene, e incômodos que colocam forte pressão ambiental, econômica e social nos centros urbanos. No entanto, eles também são recursos subexplorados que, se melhor gerenciados, poderiam ser usados para produzir produtos de valor agregado, corretivos de solo, por meio da produção de biocarvão (BAKAN et al., 2021).

O biocarvão é o produto sólido carbonizado da fração sólida do tratamento termoquímico (por exemplo: pirólise ou gaseificação) da biomassa produzida para ser usada para enriquecimento ou correção do solo ou sequestro de carbono no solo, em contraste com a biomassa carbonizada usada como combustível conhecido como carvão (HUI, 2021; TAN, 2019). Devido à existência de regulamentações internacionais e nacionais que limitam a aplicação de qualquer carvão vegetal no solo, o termo biochar está associado a usos ambientais, que requerem controle de qualidade e padrões ("International Biochar Initiative" - IBI e "European Biochar Certificate" - EBC).

A viabilidade econômica está bem estabelecida para a pirólise rápida, que é voltada para alto rendimento de bio-óleo (ZHANG et al 2016). Em relação ao produto sólido (carvão), a falta de padrões de qualidade e regulamentação em nível nacional na maioria dos países dificulta as aplicações ambientais e o crescimento do mercado.

A aplicação bem-sucedida do biocarvão como parte de uma estratégia de economia circular em Cingapura (HU et al., 2021) ilustra como é possível promover a cooperação entre diferentes instituições, como o setor governamental, empresas privadas e institutos de pesquisa. Tal integração institucional tem a maior relevância, uma vez que falhas nos mecanismos de articulação institucional estão entre as principais causas que impedem o desenvolvimento de novos mercados (WILLIAMSON, 2000). Particularmente em países como o Brasil, com vasto território, próspero setor do agronegócio e altíssima produção anual de resíduos de biomassa, a pirólise em escala de campo poderia ser amplamente aplicada.

A expansão da tecnologia de pirólise com foco na produção dos demais produtos além do bio-óleo, em larga escala, revela dois desafios relevantes: (i) a produção de biocarvão não é financeiramente nem energeticamente competitiva / viável, em comparação com a produção de bio-óleo (CAMPBELL et al., 2018) e; (ii) a ausência de diretrizes ou ferramentas de regulamentação para controlar os aspectos da qualidade do biocarvão (HU et al., 2021) reflete a falta de vontade política e impede a expansão de aplicações ambientais e agrícolas (LATAWIEC et al., 2017).

Neste contexto, o objetivo do presente estudo é conduzir uma discussão crítica sobre a pirólise como um resíduo em energia sustentável, mas também como recuperação de recursos para aplicações ambientais. A hipótese é que a criação de um mercado nacional não só para o bio-óleo, mas também para o biocarvão, alinhado à disposição de promover aplicações sustentáveis diversificadas, como observado em alguns países desenvolvidos, resultando em benefícios econômicos e ambientais sob aspectos de sustentabilidade.

3.2.3. Metodologia

O levantamento bibliográfico aplicado no presente estudo abrangeu o período de 2007-2021. As bases de dados ScienceDirect, Scopus e Google Scholar foram as plataformas de busca utilizadas. Os termos de pesquisa incluíram diferentes

combinações das seguintes palavras-chave: “biochar”, “char”, “pyrolysis”, “market”, “circular economy”, “soil amendment”, carbon sequestration in soil”.

Uma comparação entre diferentes técnicas de pirólise está além do escopo do presente estudo e foi adequadamente abordada em Kan et al. (2016), Tripathi et al. (2016), entre outros. No entanto, alguns aspectos relevantes relacionados à tecnologia de pirólise foram incluídos na discussão

3.2.4. O processo de pirólise

Os fornos de colmeia são tradicionalmente usados para produzir carvão pirogênico (carvão vegetal). No entanto, a produção de carvão também ocorre em modernos reatores pirolíticos destinados principalmente para a produção de bio-óleo, tais como: reator de leito fixo; reator tubular, reator de leito fluidizado borbulhante; reator de leito fluidizado circulante; pirolizador ablativo; reator de cones rotativos; reator helicoidal; reator ciclone (IRIBARREN et al., 2012; ISAHAK et al., 2012).

O projeto do reator e a seleção dos níveis dos parâmetros do processo afetam a qualidade do bio-óleo e do carvão vegetal (YODER et al., 2011). As propriedades químicas da biomassa utilizada como matéria-prima também estão relacionadas ao rendimento e à qualidade do bio-óleo e do carvão vegetal produzidos. A otimização do processo é, portanto, possível, devido à alta diversidade de biomassas elegíveis para serem utilizadas como matéria-prima e ao gerenciamento dos parâmetros operacionais (PATWARDHAN et al., 2011), levando a um grande número de aplicações para os produtos (Figura 15).

Comparada aos sistemas de combustão e gaseificação que produzem apenas calor e energia (ANDERSON et al., 2013), a pirólise tem a vantagem de produzir bio-óleo (atualizado para propriedades de combustível) e um produto sólido, o carvão. Existem desafios e lacunas científicas relacionadas a um “custo-benefício” entre os rendimentos de obtenção do bio-óleo e do biocarvão (LAIRD et al., 2009; LU & HANANDEH, 2019; YODER et al., 2011). Embora a pirólise lenta (carbonização) seja recomendada quando a produção de biocarvão é o objetivo, a porção de carvão produzida em paralelo ao bio-óleo na pirólise rápida pode ter valor agregado, desde que este carvão tenha características próprias às aplicações ambientais, como

condicionamento do solo e/ou sequestro de carbono (PARK et al., 2014). Essa estratégia tem o potencial de gerar receita adicional quando o bio-óleo atinge preços baixos (CAMPBELL et al., 2018). Apesar dessa particularidade, os mercados para o biocarvão não estão bem estabelecidos e há considerável incerteza sobre os preços futuros (CAMPBELL et al., 2018).

As condições operacionais ajustadas para maior rendimento de biocarvão (CY% m/m) ou maior rendimento de bio-óleo (OY% m/m) dependendo da finalidade e dos benefícios econômicos (LU & HANANDEH, 2019). O ajuste dos parâmetros do processo para maior produção de bio-óleo é recomendado quando maior retorno econômico é esperado com a produção de substâncias de alto valor comercial encontradas no bio-óleo, enquanto o ajuste para maior rendimento de biocarvão é recomendado quando o objetivo é produzir biochar para aplicações ambientais (QAMBRANI et al., 2017; ROY & DIAS, 2017).

As investigações sobre o assunto até agora se concentraram principalmente nas condições operacionais para a otimização do rendimento da fração de bio-óleo, uma vez que tal fração pode ser atualizada visando a obtenção de biocombustível (BRIDGWATER, 2012; WAQAS et al., 2018; XIAO et al., 2017), entretanto as informações sobre a otimização do processo para o rendimento do biochar são escassas (LU & HANANDEH, 2019; TRIPATHI et al., 2016) e, até recentemente, a influência da composição da biomassa dependente da matéria-prima não era tão clara (RATHNAYAKE et al., 2020). Embora o biochar seja mais comumente aplicado para o condicionamento do solo (MAIA et al., 2011), a motivação para a produção de biochar aumentou devido a várias outras aplicações, conforme revelado por estudos recentes, tais como: **biocombustível sólido** (CHA et al., 2016; GAN et al., 2018; GWENZI et al., 2015; JAFRI et al., 2018; MAHMOOD et al., 2013; POPP et al., 2014; QIAN et al., 2015; RAGO et al., 2018; WAQAS et al., 2018; WEBER & QUICKER, 2018; XIAO et al., 2017; ZHAO et al., 2014); **remediação de solos** (BIEDERMAN & STANLEY HARPOLE, 2013; CHA et al., 2016; GWENZI et al., 2015; QIAN et al., 2015; XIAO et al., 2017); **usos sanitários, como adsorção de contaminantes orgânicos e inorgânicos presentes em matrizes aquosas** (AHMAD et al., 2014; CHA et al., 2016; ESSANDOH et al., 2015; HAN et al., 2013; HUGGINS et al., 2016; INYANG & DICKENSON, 2015; JUNG et al., 2013, 2015; LI et al., 2014; LIAN et al., 2014; MOHAN et al., 2014; NIELSEN & BANDOSZ, 2016; OH & SEO, 2016; QIAN et al.,

2015; RAJAPAKSHA et al., 2016; SALEM & YAKOOT, 2016; SHIMABUKU et al., 2016; SUN et al., 2011; TAN et al., 2015; THOMPSON et al., 2016; WU et al., 2013; XIE et al., 2014; YAO et al., 2012; ZHENG et al., 2013); **parte de compósitos juntamente com compostos catalisadores** (CHA et al., 2016; QIAN et al., 2015; WAQAS et al., 2018) e sequestro de carbono no solo como parte de estratégia de mitigação das mudanças climáticas (LENG & HUANG, 2018; QAMBRANI et al., 2017).

3.2.5. Condições operacionais mais frequentes para aplicação na produção de biocarvão

As principais variáveis que afetam o processo de pirólise são: (i) tamanho das partículas da biomassa; (ii) teor de umidade da matéria-prima; (iii) temperatura final alcançada no reator; (iv) tempo de residência do vapor em contato com o material carbonáceo; (v) catalisador, quando presente (tipo e concentração); (vi) o tipo de gás inerte, quando presente (tipo e vazão volumétrica) (MOTASEMI & AFZAL, 2013).

A pirólise lenta é a tecnologia de conversão a seco mais eficiente, podendo ser usada para uma ampla gama de matérias-primas com o objetivo de produção de carvão (TAN et al., 2015). Nesse modo operacional, a biomassa é aquecida em um ambiente com ausência ou quase ausência de oxigênio (LUA et al., 2004). Geralmente é realizada à pressão atmosférica, e o calor do processo é normalmente fornecido por uma fonte de energia externa - geralmente da combustão dos gases ou por combustão parcial da matéria-prima de biomassa (LAIRD et al., 2009). Uma vez que o processo começa, com taxas de aquecimento lentas de 5-20 °C/min ou 10-30 °C/min e tempos de residência longos, como 5-30 min, horas ou mesmo dias (Quadro 19), ele fornece rendimentos de biochar a 35% (massa seca).

Na **pirólise rápida**, a decomposição termoquímica ocorre muito rapidamente para gerar principalmente vapores, aerossóis e carvão (ZHANG et al., 2020). De acordo com Singh et al. (2015), o processo ocorre em temperatura moderada (~ 500 °C), com tempo de residência do vapor menor que 5 segundos e alta taxa de aquecimento de aproximadamente 50 °C min⁻¹. Após resfriamento e condensação de vapores e aerossóis, o rendimento do carvão obtido é tipicamente baixo, cerca de 10-15% em peso, com formação paralela de um bio-óleo homogêneo marrom escuro (75% em peso) e baixo rendimento de bio-syngas (13-20%) (Quadro 19).

Quadro 19 - Parâmetros e níveis que caracterizam cada tipo de pirólise (lenta e rápida) e os respectivos rendimentos do produto: CY (% m/m), OY (% m/m) e SY (% m/m).

Tipo de pirólise	T (°C)	TC (°C min ⁻¹)	TRV	Distribuição dos produtos (%)			Autores
				Bio-óleo	Bio-carvão	Gás	
Pirólise Lenta	~ 400	Baixa	horas - dias	30	35	35	(BRIDGWATER, 2012)
	300 - 500	Baixa	5 - 30 min	20 - 50	25 - 35	20 - 50	(SINGH et al., 2015)
	300 - 650	Baixa	5 min - 12 h	20 - 30	25 - 35	25 - 35	(KAMBO & DUTTA, 2015)
Pirólise Rápida	~ 500	Alta	< 5s	70 - 75	10 - 15	15 - 20	(SINGH et al., 2015)
	~ 500	Alta	~ 1s	75	12	13	(BRIDGWATER, 2012)
	500 - 650	Alta	0.5 - 5s	70	15	15	(SHAFIE et al., 2012)

Legenda: T: Temperatura; TC: taxa de aquecimento; TRV: Tempo de residência de vapor.

Embora existam desvantagens inerentes ao processo de pirólise lento, como ineficiência energética e maior tempo, este tipo de pirólise ainda é amplamente utilizado devido maior rendimento na obtenção de carvão (LIU et al., 2015; TRIPATHI et al., 2016). Como resultado, há um maior número de publicações sobre aplicações de carvão/biochar produzidos com pirólise lenta convencional (WANG et al., 2014). Informações detalhadas sobre as condições do processo para maximizar a produção de biocarvão por meio da pirólise da biomassa não são tão comuns (TRIPATHI et al., 2016) e, portanto, são necessárias investigações adicionais com foco no projeto do reator e na otimização do processo para esse fim (DEBIAGI et al., 2018). Parâmetros operacionais variados (temperatura, taxas de aquecimento e tempo de residência de vapor) em combinação com uma ampla gama de matérias-primas de biomassa devem dar grande variabilidade em termos de rendimento de carvão e propriedades físico-químicas do carvão (REHRAH et al., 2017), o que é particularmente relevante quando aplicações ambientais são esperadas e o carvão é, portanto, denominado biocarvão. Nesse caso, uma combinação entre propriedades desejáveis do biocarvão e rendimentos mais elevados deve ser o objetivo (LUO et al., 2015), de acordo com as aplicações planejadas, como por exemplo, quando a estabilidade no solo é uma característica essencial (LENG & HUANG, 2018).

O Quadro 20 apresenta alguns resultados de publicações sobre rendimento de biocarvão.

Quadro 20 - Algumas publicações baseadas em dados experimentais ou revisões sistemáticas seguidas de metanálise com foco nas variáveis associadas ao rendimento na produção de biocarvão (CY% m/m).

Abordagem metodológica	Detalhes experimentais e Resultados	Autores
Análise comparativa do conteúdo de materiais voláteis (VM%) em biomassas vs biocarvões (dados experimentais e 2 ^{ários})	• Matéria-prima proveniente de biomassa com baixo teor de cinzas; • Conteúdo de cinzas e carbono fixo constante durante a pirólise; • Condição de operação: pirólise lenta ($T \leq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$); • O estágio secundário não é significativo para a formação de biocarvão em comparação com o estágio primário.	WEBER et al., 2018
Síntese dos dados da literatura (revisão sistemática) seguida de metanálise; Matriz de correlação e modelos lineares generalizados (GLMs)	• Síntese de dados de pirólise lenta e caracterização de propriedades físico-químicas de biocarvões; • Estudos selecionados de acordo com a similaridade de métodos analíticos utilizados por diferentes autores para caracterizar biocarvões visando a comparação de dados => 102 conjuntos de dados de diferentes autores e 22 variáveis de características físico-químicas de biocarvões; • Testou o efeito de diferentes biomassa e temperaturas em 22 características de biocarvões, uma das quais foi o rendimento (CY). As propriedades foram fortemente correlacionadas se $r \geq 0,75$ e valor de $p < 0,001$; • GLMs: extensão da análise de regressão linear ordinária que considera distribuições não gaussianas das variáveis de resposta e dependências não lineares entre variáveis independentes (explicativas) e variáveis de resposta.	MORALES et al., 2015

(continuação...)

Abordagem metodológica	Detalhes experimentais e Resultados	Autores
Síntese de dados da literatura	- Síntese de dados publicados relacionados aos dados operacionais de pirólise lenta e caracterização físico-química de biochars; - Síntese de diferentes perfis gráficos de propriedades do biochar em função da temperatura (T), tempo de residência da fase de vapor (SRT) e rendimento do biochar (%).	WEBER & QUICKER, 2018
Avaliação experimental do efeito do teor de umidade da biomassa usada e da matéria-prima na produção de biocarvão. Análise de regressão linear	- Planejamento experimental (DoE) para otimização do processo para avaliar o efeito da umidade na biomassa. 4 tratamentos e N = 3, correspondendo a um total de 12 amostras; - Normalidade dos dados verificada pelo teste de Lilliefors e homogeneidade da variância por Hartley, Cochran e Bartlett; - Forno elétrico de bancada, pirólise lenta com madeira de eucalipto como matéria-prima; - Avaliação do efeito da umidade da biomassa no rendimento do biochar com teste F (ANOVA), $p < 0,05$; Ajuste do modelo de regressão linear ($Y = \beta_0 + \beta_1 X + \epsilon$).	CANAL et al., 2020
Síntese de dados da literatura seguida por metanálise com varredura não linear de mínimos quadrados	- Dados das biomassas: madeira de pinho, palha de milho, gramíneas (<i>capim Panicum virgatum</i>); - Efeito da temperatura e do tipo de biomassa no rendimento do biochar (CY% m / m), além de outras propriedades; - Para validade dos resultados da regressão, apenas os resultados com valor de $p < 0,05$ (teste de Wilcoxon pareado e não paramétrico) foram considerados estatisticamente significantes; - Biocarvões agrupados de acordo com a temperatura final de pirólise das corridas experimentais: $T \leq 400$ °C; $401 < T < 500$ °C; $501 < T < 600$; e $T > 600$ °C.	LI et al., 2019

(continuação...)

Abordagem metodológica	Detalhes experimentais e Resultados	Autores
Análises estatísticas aplicadas a dados da literatura	• Dados de biomassas comumente usadas: casca de oliveira, madeira de faia, espiga de milho, madeira de abeto e casca de avelã foram pirolisados sob pressão constante (0,1 MPa) e temperatura de 650,2 a 973,0 K; • As interações entre as variáveis do processo (temperatura, tempo de residência da fase de vapor e taxa de aquecimento), variáveis da composição química da biomassa (lignina, holocelulose, teor de cinzas, carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio) e rendimento de biochar - CY foram avaliadas pela matriz de correlação de Pearson e Análise de Componentes Principais – PCA; • Experimentos com casca de avelã como matéria-prima foram associados a maior CY.	BATISTA & MARQUES, 2021
Análises estatísticas aplicadas a dados da literatura	• A regressão estatística foi aplicada para prever o rendimento de produtos de pirólise (por exemplo: rendimento da produção e carvão) em função de diferentes temperaturas de pirólise rápida (de 300 °C a 600 °C), aplicada à biomassa de madeira.	LU & HANANDEH, 2019
Biocarvões coloridos usados para inferir sobre o tipo de matéria-prima e a temperatura de pirólise	• Cor do biocarvão aplicada para prever as propriedades do material. Espaços de cores RGB, HSB e CIELAB foram utilizados e análise de componente principal (PCA) e análise de escala multidimensional não-métrica (NMDS) foram aplicadas para identificar clusters de biocarvões com base na cor em nível microscópico. Foi possível, por exemplo, inferir a temperatura de pirólise aplicada e o tipo de matéria-prima.	FAN et al., 2021

Portanto, para permitir uma comparação significativa entre processos e produtos, são necessários padrões internacionais para a indústria de biocarvão (HU et al., 2021). No Brasil, onde os usos e benefícios potenciais das aplicações de biochar permanecem em debate, a falta de diretrizes nacionais se justifica, uma vez que é difícil realizar avaliações ambientais e econômicas, embora a pirólise seja uma tecnologia comercial bem estabelecida em outras partes do mundo (CHENG et al., 2020). No entanto, a investigação científica e técnica sobre a produção de biocarvão, principalmente em escala de bancada, tem aumentado nos últimos anos (BATISTA & MARQUES, 2021).

3.2.6. Panorama da produção/co-produção de biocarvão e aplicações por diferentes setores

Os sistemas de ciclo fechado, incluindo investigação e políticas setoriais sobre a produção e aplicações de biocarvão, criaram várias oportunidades em diferentes países (YAASHIKAA et al., 2020). No Brasil, será necessário mais tempo para atingir tal status, não apenas devido à falta de uma logística de matéria-prima e cadeia de abastecimento estabelecidas, mas também de vontade política para adotar o biocarvão em aplicações ambientais e, como resultado, a falta de mercado para o material. Os incentivos para promover a produção descentralizada de biocarvão serviriam como uma forma eficaz de fornecer oportunidades de emprego, como, por exemplo, estratégias alternativas para a gestão de resíduos (YAASHIKAA et al., 2020) (Quadro 21).

As aplicações de biocarvão por diferentes setores podem contribuir para uma estratégia regional de economia circular, incluindo a valorização de resíduos de biomassa (YAASHIKAA et al., 2020), como parte de planos governamentais. Um impacto positivo no setor sanitário, por exemplo, é a redução dos custos associados à destinação de resíduos (YAASHIKAA et al., 2020).

As investigações sobre as propriedades do biocarvão direcionadas para diferentes aplicações também ganharam atenção durante a última década em diferentes países, como por exemplo em Gana (DUKU et al., 2011; GALGANI et al., 2014); no Zimbábue (GWENZI et al., 2015); nas áreas rurais da Zâmbia, Tanzânia, Indonésia e Eslováquia (SPARREVIK et al., 2015); na Malásia (KONG et al., 2014); em Singapura (HU et al., 2021); no Canadá (DUTTA & RAGHAVAN, 2014); na Noruega (OTTE & VIK, 2017) e na Suécia (AZZI et al., 2019).

Quadro 21 - Prospecção de oportunidades presentes e futuras com o propósito de desenvolvimento de mercado para o biochar.

Referencia	Setor econômico	Principais descobertas	Estratégias associadas para promover a produção e aplicações
GLASER, 2007	Agricultura	A formação de novos locais de “ <i>Terra Preta de Índio</i> ”, substituindo a biomassa cortada e queimada por biocarvão, poderia ajudar a garantir a produção de alimentos para uma população de rápido crescimento, especialmente nos trópicos úmidos onde prevalecem solos inférteis.	Incentivos para implementar a pirólise com ênfase na produção de biocarvão para cumprir três Objetivos de Desenvolvimento do Milênio: (i) combater a desertificação; (ii) sequestrar o CO ₂ atmosférico nos solos, a longo prazo; e (iii) preservar os hotspots de biodiversidade, como as florestas tropicais.
FIELD et al., 2013	Mitigação da mudança climática e agricultura	O carvão vegetal produzido por meio de processos de conversão em alta temperatura pode contribuir significativamente para a mitigação das emissões de gases de efeito estufa.	Estratégia para sequestro de carbono, ao mesmo tempo em que melhora o rendimento das safras e a sustentabilidade do agroecossistema.
AGARWAL et al., 2013	Gestão de resíduos	Processo termoquímico em escala real para converter biomassa em energia como uma alternativa valiosa para o fornecimento de energia.	Incentivos para fortalecer a cadeia produtiva com melhorias nas atividades de triagem, pré-tratamento e esquemas de gerenciamento de resíduos.
PARK et al., 2014	Mitigação da mudança climática e agricultura	O balanço de calor é significativamente influenciado pelo teor de umidade da matéria-prima.	Relevância do pré-tratamento (por exemplo: processo de secagem de biomassa) ou seleção de biomassas com baixo teor de umidade para eficiência energética.
GISI et al., 2014; QAMBRANI et al., 2017	Saneamento	Nova abordagem com foco em sistemas de saneamento ecológico de ciclo fechado economicamente viáveis, em vez de tecnologias caras de fim de linha.	Possibilidade de fechar o ciclo com estilos de vida mais sustentáveis, integrando fertilidade do solo, segurança alimentar, gestão de resíduos, proteção da água, saneamento e energias renováveis.
MONLAU et al., 2016	Mitigação do clima e agricultura	Integração de diferentes tecnologias (digestão anaeróbia com secagem mais pirólise) como um impulsionador para a “economia circular” melhorando a eficiência no uso de recursos.	Pirólise aplicada após digestão anaeróbia e processo de secagem apresentando uma integração de diferentes tecnologias para produzir gás metano, biocarvão, bio-óleo e gás de pirólise.
ZHAO et al., 2017	Energia	O biochar produzido por pirólise em altas temperaturas pode ser aplicado como célula de combustível para geração de eletricidade.	A abundância local ou regional de biomassas lignocelulósicas torna a região atraente para pesquisas com células de combustível.

ROY & DIAS, 2017	Energia & Bioenergia	A fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos é reduzida e, simultaneamente, são produzidos os biocombustíveis (bio-óleo e gases de pirólise) que representam um recurso e valorização energética.	Do resíduo ao biocarvão como subproduto de pirólise, ao invés de incineração ou disposição em aterro, com minimização de resíduos pela recuperação de recursos, que uma vez aplicados no solo podem mitigar as mudanças climáticas, contribuindo para a sustentabilidade e para a economia circular.
QAMBRANI et al., 2017; SCHAFFER et al., 2019	Mitigação da mudança climática	Conversão térmica de resíduos lignocelulósicos em um reator de pirólise seguido por armazenamento de carbono como carvão vegetal discutido como uma tecnologia de emissão negativa de carbono de baixa tecnologia.	Mitigação das emissões de CO ₂ se os combustíveis fósseis forem substituídos pela energia obtida com os produtos da pirólise.
RACEK et al., 2019	Saneamento & Energia	Estratégia de economia circular com lodo de estações de tratamento de águas residuais como matéria-prima para pirólise e produção de biocarvão para aplicações ambientais.	Perspectivas de novas formas de recuperação de recursos em tratamentos de esgoto no Brasil devido ao reaproveitamento de lodo de esgoto por pirólise (ex.: prática de conversão de resíduos em energia no setor sanitário).
HU et al., 2021	Industria de Biocarvão	Padrão de biochar proposto em Cingapura, associando requisitos específicos para produção e aplicações subsequentes na agricultura e horticultura, e digestão anaeróbica, para produção de material de construção e carvão ativado.	Possibilidade de expansão para qualquer região visto que os recursos de biomassa são abundantes, de acordo com os requisitos do IBI e EBC, e a agricultura intensiva exige diretrizes para o mercado de biochar como condicionador de solo, entre outras aplicações.

A complexidade relativa das tecnologias termoquímicas, como a pirólise, combinada com altos investimentos necessários para a implementação em larga escala e desafios logísticos para garantir o fornecimento contínuo de matéria-prima, requer forte vontade política para promover estratégias de economia circular, já que a viabilidade da pirólise em grande escala ainda não foi demonstrada (SILVA-MARTÍNEZ et al., 2020).

3.2.7. Tendências positivas para a implementação da pirólise

Com base na avaliação do ciclo de vida, a aplicação de biochar no solo foi considerada uma das tecnologias de remoção de carbono mais promissoras (BORCHARD et al., 2019; CAYUELA et al., 2014; CHENG et al., 2020; FISCHER et al., 2019; SMITH, 2016; WANG et al., 2016) uma vez que os biocarvões são resistentes à decomposição e seu descarte no solo armazenando carbono torna o material “Carbono negativo”, ou seja, compensando além da quantidade de carbono emitida em todo o processo (MINX et al., 2017). Considerando o ciclo do carbono e o processo de pirólise na China, onde 41% do biochar retorna ao solo, o balanço de emissões de gases de efeito estufa foram estimados como próximo a zero, atingindo a neutralidade das emissões de Carbono (YANG et al., 2016).

Segundo Roy & Dias (2017), um reator pirolítico integrado a uma cadeia de abastecimento dinâmica poderia gerar benefícios substanciais em áreas rurais e remotas, criando empregos e fontes alternativas de combustíveis. No entanto, qualquer investimento em tecnologia de pirólise deve ser precedido por uma avaliação de sustentabilidade abrangente para evitar riscos ambientais e de negócios.

3.2.8. Desafios relacionados a aplicação ambiental de biocarvões

Avaliações ambientais e econômicas abrangentes são difíceis de serem conduzidas, uma vez que o biocarvão pode ser produzido a partir de uma ampla variedade de matérias-primas sob diferentes condições de pirólise e reatores (CHENG et al., 2020). Embora vários estudos tenham avaliado os impactos ambientais e econômicos de sistemas de sequestro de CO₂ baseados em biocarvão, a maioria dos estudos trabalhou com um único tipo de biomassa sob condições de pirólise variadas ou múltiplas matérias-primas sob uma condição de pirólise (CHENG et al., 2020).

Quando se trata de aplicações ambientais, existem algumas barreiras relevantes a serem superadas, como por exemplo: o biocarvão pode ser contaminado durante a pirólise devido à recondensação dos vapores de pirólise. No entanto, ainda não está claro quais compostos específicos são responsáveis pela toxicidade observada em alguns biocarvões quando aplicados em solos (BUSS & MAŠEK, 2014).

É importante ter acesso completo a informações como fontes de matéria-prima, bem como engajar os setores agrícola e industrial em pesquisas participativas para adequar os estudos às suas necessidades, com a transparência necessária, divulgação adequada das informações e apresentação de aspectos positivos e negativos relacionados à adoção do biocarvão em aplicações ambientais (LATAWIEC et al., 2017). Além das inovações de laboratório e de campo, considerações socioeconômicas devem ser incorporadas à pesquisa, como parte de um estudo de viabilidade econômica (LATAWIEC et al., 2017).

A falta de um mercado do biocarvão, particularmente em países em desenvolvimento (como por exemplo, no Brasil) segundo Rittl et al (2015), implica na redução da possibilidade de haver um processo visando um controle de qualidade consistente do produto, em conformidade com os requisitos mínimos para utilização do biocarvão (HU et al., 2021), na agricultura e outros setores (Quadro 21).

Os estudos mais recentes sobre aplicações de biochar são conduzidos em laboratório ou em escala piloto. No entanto, com o objetivo de estabelecer diretrizes para as aplicações mais relevantes, os esforços devem ser feitos em investigações reais em grande escala para reduzir as incertezas relacionadas aos potenciais impactos ambientais e, para isso, a interação entre o biocarvão e o meio ambiente deve ser elucidado em profundidade (HU et al., 2021). Aplicações históricas de biocarvões e monitoramento de solos com aplicações de longo prazo podem fornecer dados valiosos para a compreensão das associações entre estabilidade e propriedades físico-químicas da interação do biochar com o solo (SCHAFFER et al., 2019).

3.2.9. Conclusões

A pirólise é uma estratégia eficaz de biomassa para fins energéticos. No entanto, principalmente em relação à pirólise rápida, as condições atuais ainda não são favoráveis para ampliar as experiências em escala de laboratório e piloto. A ausência de um mercado verde bem estabelecido, a falta de políticas governamentais, diretrizes e incentivos, são fatores impeditivos para alavancar a tecnologia de pirólise no Brasil. Mesmo com a alta disponibilidade de diversas biomassas florestais e agrícolas, resíduos orgânicos visando aplicações ambientais, tal como o potencial de geração de energia renovável como calor, líquido e biocombustíveis gasosos.

De acordo com o balanço das emissões de carbono, ocorre uma retirada do dióxido de carbono da atmosfera, quando biocarvões com alta estabilidade são aplicados nos solos, como parte das Tecnologias de Emissão Negativa de carbono. Em combinação com outras tecnologias que resultam na mitigação das emissões de gases de efeito estufa em um cenário de crescente preocupação global relacionada às mudanças climáticas, além dos efeitos positivos do biochar na fertilidade do solo com aumento da produtividade das safras, e outras aplicações ambientais justificam a inclusão da pirólise como parte de uma economia circular em uma sociedade sustentável.

3.3. Efeitos das variáveis de composição química e de processo de pirólise nos rendimentos do biochar: Correlação e análise de componentes principais

Paper III: Publicado em inglês no periódico Floresta e Ambiente 2021; 28(3):e20210007
<https://doi.org/10.1590/2179-8087-FLORAM-2021-0007> ISSN 2179-8087 (online)

Renato Rocha Batista¹ & Marcia Marques Gomes¹

¹Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

3.3.1. Resumo

Baseado na revisão sistemática, 19 estudos de caso foram selecionados, enfatizando a produção de biochar por meio da pirólise de 5 biomassas lignocelulósicas (casca de oliveira, madeira de faia, sabugo de milho, madeira de abeto e casca de avelã), sob pressão constante (0.1 MPa) e temperatura variando entre 650.2 e 973.0 K. Interações entre variáveis de processo (temperatura, tempo de residência da fase vapor e taxa de aquecimento), variáveis de composição química (conteúdos de lignina, holocelulose, cinzas, carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio) and rendimento de biochar (CY) foram avaliadas por matriz de correlação de Pearson e Análise de Componentes Principais (PCA). Fortes correlações ($|r| \geq 0.75$, $p < 0.05$) foram encontradas para teor de lignina e CY (0.78); carbono and CY (0.76); nitrogênio and CY (0.77). Três variáveis de composição química foram as mais importantes para o primeiro componente principal (PC1); variáveis de processo (taxa de aquecimento e tempo de residência da fase vapor) foram as mais importantes para o segundo componente principal (PC2). Experimentos com casca de avelã foram associadas com maior rendimento de biochar (CY).

Palavras-chave: Energia de biomassa, Química da madeira, Rendimento de biochar, Análise Multivariada, Pirólise.

3.3.2. Introdução e Objetivos

Biocarvão termoquímico e subproduto estável rico em carbono (de 65% a 95% de conteúdo de carbono) (DEBIAGI et al., 2018) resultando da degradação térmica de biomassa animal e vegetal (AHMAD et al., 2014) sob atmosfera reacional livre de O₂ ou quantidades limitadas de O₂ (PANDEY et al., 2020).

Tradicionalmente, a produção de biocarvão – também conhecido como “*charcoal*” ocorre por meio de queima direta de biomassa florestal sob atmosfera reacional em contato com oxigênio usado por milhares de anos (WEBER & QUICKER, 2018) em sistema de carbonização tais como fornos de carvoaria do tipo “*earth-mound kiln*” (ADAM, 2009). Recentemente, a maior parte da produção de biocarvão (“*charcoal*”) ainda ocorre em fornos tradicionais (rudimentares), resultando em carbonização ineficiente mediante produção de gases do efeito estufa (CO₂ e CO por exemplo) e outros gases do tipo orgânicos voláteis (COVs) e sobretudo perdas econômicas (PEREIRA et al., 2017). Para superar essas questões, tecnologias modernas e a avaliação do ciclo de vida tem contribuído para melhorar a eficiência, por exemplo ao possibilitar reduzir a geração de COVs (AZZI et al., 2019).

Durante o processo de pirólise, os constituintes poliméricos naturais (ou seja, lignina, hemicelulose, celulose, gorduras e amidos) são termicamente decompostos em três frações diferentes: alcatrão, bio-óleo (vapores condensados), carvão (fração sólida) e gases não condensáveis (MOHAN et al., 2006; CIUBOTA-ROSIE et al., 2008).

Ampla variedade de biomassas lignocelulosicas são adequadas para aplicar a técnica de pirólise como por exemplo as do tipo florestais, herbáceas e agrícolas (XIAO et al., 2017) a depender da disponibilidade local e em função disso minimizar custos de transporte e a pegada de carbono geral da produção de carvão (MUKOME et al., 2013).

A constituição da biomassa lignocelulósica inclui principalmente celulose, hemicelulose e lignina, os quais são considerados adequados para finalidades de aproveitamento energético devido elevado conteúdo de material volátil (VM in %) associado com baixo teor de cinzas (TSAI et al., 2012) e baixo conteúdo de enxofre (MISHRA & MOHANTY, 2018) quando comparado com respectivos teores de cinzas do carvão mineral (VASSILEV et al., 2010). Quimicamente, a composição da

biomassa pode ser simplificada como uma mistura complexa de carbono, oxigênio, enxofre, nitrogênio, cinzas e pequenas quantidades de alguns outros elementos, incluindo metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais tóxicos (TRIPATHI et al., 2016). Diferentes biomassas lignocelulósicas diferem em muitas propriedades tais como estabilidade térmica (CHEN et al., 2015; PANDEY et al., 2020) pois um dado constituinte reage mais rápido que outros (hemicelulose > celulose > lignin), sendo esta diferença de velocidade reacional entre os constituintes influenciada pelos seguintes parâmetros tais como: temperatura inicial, taxa de aquecimento, tempo de residência da fase vapor e presença de catalisador (por exemplo conteúdo de potássio, K). Em função dos ajustes dos parâmetros de operação, a conversão termoquímica de biomassa seca sob atmosfera inerte pode produzir resíduo sólido carbonáceo, bio-óleo e gás de síntese por diferentes modos de processos, como torrefação, pirólise lenta e pirólise rápida (JUNG et al., 2015; MIMMO et al., 2014; PARSHETTI et al., 2013).

Algumas investigações sobre a pirólise rápida se concentraram nas condições para maximizar a produção da fração de bio-óleo, que é o biocombustível líquido que pode ser usado diretamente sem modificação nas aplicações de calor e energia estacionárias ou aprimorado para ser biocombustível de aplicação industrial (BRIDGWATER, 2012; ZHANG et al., 2020; WAQAS et al., 2018; XIAO et al., 2017). Por outro lado, a quantidade de informações detalhadas sobre as condições do processo para maximizar a produção de carvão por meio da pirólise da biomassa é restrita (TRIPATHI et al., 2016), portanto maior número de resultados devido investigações sobre aprimorar o design do reator e otimização de processo é necessário (DEBIAGI et al., 2018) pois diferentes ranges de variação dos parâmetros de operação, tais como temperatura (T), taxa de aquecimento (HR) e tempo de residência da fase vapor (SRT) em combinação com amplos ranges de variação dos tipos de biomassa usadas como matéria-primas e respectivas diferenças entre os teores dos constituintes resultam em ampla variabilidade em termos de rendimento mássico de biocarvão e propriedades físico-químicas (REHRAH et al., 2018). Balanços de massa e energia para modelagem termodinâmica dos processos termoquímicos também são recomendados para investigar condições de operação para que haja incremento no rendimento de biocarvão (JESUS et al., 2018).

Com relação às propriedades dos biochars, as características físicas e químicas são de fundamental importância para selecionar o projeto de reator mais adequado (SANTOS et al., 2020) em termos da aplicação pretendida para o carvão, como por exemplo, sequestro de carbono, uma vez que a resistência à oxidação é função das propriedades da matéria-prima e da condição de pirólise (HAN et al., 2018).

O rendimento de carvão vegetal pode ser definido como a produção em massa de carvão por unidade de peso de matéria-prima seca usada (%-m em base seca) (ZHANG et al., 2017). Em princípio, é possível buscar propriedades específicas de carvão e aumentar o rendimento de carvão de uma determinada matéria-prima de biomassa (LUO et al., 2015). Geralmente, elevados valores de taxa de aquecimento (HR), moderados valores de temperatura (T) e baixos valores de tempo de residência da fase vapor (SRT) favorece produção de bio-óleo; enquanto baixos valores de HR, elevados valores de T e elevados valores de SRT favorece a produção de gas pirolítico (UDDIN et al., 2013). Em respeito a produção de biocarvão, as condições de operação são as que envolvem: baixos valores de temperatura (T), baixos valores de taxa de aquecimento (HR) e elevados valores de tempo de residência da fase vapor (SRT) (TRIPATHI et al., 2016; UDDIN et al., 2013).

Em relação a caracterização do biocarvão, a inspeção microscópica das cadeias de carbono clusterizadas evidencia estrutura quaternária organizada em escala decrescente conforme a seguir: fases heterogêneas, agregados de grafeno, clusters aromáticos e arranjos atômicos (XIAO & CHEN, 2017). Os componentes orgânicos da estrutura incluem compostos orgânicos solúveis em água, compostos alifáticos com alto peso molecular e uma proporção relativamente alta de estruturas aromáticas insolúveis (SINGH et al., 2012). A proporção de diferentes componentes orgânicos e o grau de condensação do carbono aromático dependem da matéria-prima e das variáveis do processo (T, SRT, HR) (SUN et al., 2011) uma vez que a liberação de hidrogênio (H %-m) e oxigênio (O %-m) é favorecida em relação a liberação do teor de carbono (C%-m), de tal modo que na medida em que ocorre avanço da pirólise, as reações do mecanismo resultam em material carbonáceo poroso com aumento progressivo do teor de carbono fixo (FC %-m) (CROMBIE et al., 2013).

Quando o biocarvão é produzido para uso em solo como condicionador para aumentar a fertilidade ou como sequestrador de carbono (CO₂ atmosférico) é reconhecido como biochar (GLASER et al., 2001), de acordo com “*International Biochar Initiative*” and “*European Biochar Certificate*” (KLASSON, 2017). A maioria das publicações avalia o efeito de cada parâmetro ou variável individualmente, sem considerar avaliação das demais variáveis de influência simultaneamente (GUEDES et al., 2018). Alguns autores, a princípio, têm investigado os produtos formados pela pirólise com ênfase em avaliar o efeito da temperatura (PALAMANIT et al., 2019; ZHANG et al., 2020). Entretanto, poucos estudos até o momento analisaram o efeito combinado de três ou mais variáveis simultaneamente no rendimento do biochar (MORALES et al., 2015; WEBER & QUICKER, 2018; YADAV et al., 2019; LI et al., 2019) além do fato de que a respectiva abordagem metodológica aplicada não considerar a aplicação de análises de componentes principais (PCA). Alguns trabalhos da literatura aplicaram métodos de estatística multivariados para selecionar melhores biomassas para aplicações com finalidades de produzir bioenergia (COUTO et al., 2013; GARCIA et al., 2019; JÚNIOR et al., 2016).

O objetivo do presente estudo foi identificar a contribuição relativa de diferentes variáveis da composição química e do processo de pirólise (individualmente e em grupos) para a produção de carvão (denominado biochar para fins agrônômicos e de sequestro de carbono), por meio de análise multivariada exploratória. Os objetivos específicos foram: (1) identificar correlações relevantes entre a composição química da biomassa e as variáveis dos processos pirolíticos para o rendimento do biochar usando como matéria-prima, subprodutos agrícolas e florestais que mostraram resultados promissores em estudos anteriores com foco na produção de bioenergia; (2) determinar o número de componentes principais que permitem explicar mais de 50% da variância total dos dados compilados e; (3) discutir brevemente a influência da composição da biomassa e variáveis de processo no rendimento de carvão.

3.3.3. Materiais e Métodos

3.3.3.1. Critérios de elegibilidade para revisão sistemática

Publicações científicas contendo dados primários sobre a produção de carvão vegetal de cinco matérias-primas selecionadas (madeira de faia, casca de avelã, casca de oliveira, madeira de abeto e sabugo de milho) foram identificadas após um levantamento sistemático da literatura, sendo essas espécies semelhantes em valores de conteúdo energético, como segue: madeira de faia (19,6 MJ/kg), casca de avelã (19,5 MJ/kg), casca de oliveira (21,8 MJ/kg), madeira de abeto (20,5 MJ/kg) e sabugo de milho (17,3 MJ/kg) (SAIDUR et al., 2011), um atributo exigido para os fins do presente estudo.

A influência do modelo cinético de pirólise, modelo do reator, catalisadores, vazão do gás carreador inerte, umidade da biomassa e diâmetro de partícula não foram incluídos no presente estudo devido a falta de dados/informações sobre uma ou mais dessas variáveis nos estudos de caso. Em suma, os seguintes critérios de elegibilidade foram considerados para selecionar as publicações:

- Critério 1: Publicações relacionadas apenas à pirólise lenta ou rápida (foram excluídas as combinações com qualquer outra técnica termoquímica) para cada uma das cinco biomassas selecionadas (sabugo de milho, casca de oliveira, madeira de abeto, casca de avelã, madeira de faia).
- Critério 2: Informações disponíveis sobre a composição química da biomassa, incluindo pelo menos as seguintes variáveis em porcentagem de massa (%-m): conteúdo de holocelulose (HC, o qual corresponde a soma: celulose + hemicelulose), lignina (LG), carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e cinzas (ASH, desde que conteúdo $\leq 4\%$).
- Critério 3: Informações disponíveis sobre processo de pirólise, incluindo as seguintes variáveis: temperatura final (T) em K, tempo de residência da fase vapor (SRT) em segundos, taxa de aquecimento (HR) em $K \cdot s^{-1}$ e pressão (P) em MPa. A pressão deve ser constante (em torno de 0.1 MPa) e a temperatura ≥ 650 K, devido ao fato de que o rendimento de biochar apresentar decréscimo estável na medida em que o processo continua após temperatura de 673.1 K (400 °C) (ZHANG et al., 2020).
- Critério 4: Informação disponível na distribuição dos produtos de pirólise, com pelo menos uma variável depende, a variável rendimento de biochar-CY (%-m).

- Critério 5: Publicações que descrevem experimentos e dados originais (papers de revisao nao foram considerados).
- Critério 6: Publicações em jornais indexados registrados no “*Journal Citation Report*” (JCR).

A revisão realizada com este conjunto de critérios resultou no seguinte número de artigos usando plataforma de pesquisa Scopus (*TITLE-ABS-KEY*), acessado pela última vez em 18 de dezembro de 2019:

[corncob] AND [pyrolysis] AND [char]: 64;
[olive husk] AND [pyrolysis] AND [char]: 18;
[spruce wood] AND [pyrolysis] AND [char]: 43;
[hazelnut shell] AND [pyrolysis] AND [char]: 27;
[beech wood] AND [pyrolysis] AND [char]: 77.

A partir de todos os documentos recuperados, cinco publicações atenderam a esses Critérios: Demirbas et al. (1996); Antal et al. (2000); Demirbaş (2001); Pütün et al. (2001) e Demiral et al. (2012) resultando em 19 casos de estudos experimentais.

3.3.3.2. Análises Estatísticas

Variáveis relacionadas à composição química da biomassa e ao processo pirolítico foram analisadas. Os dados obtidos em publicações científicas selecionadas após a aplicação dos filtros foram tratados estatisticamente usando (i) Análises de Correlação (CA) e (ii) Análise de Componentes Principais (PCA). Todas as análises estatísticas foram executadas usando rotinas computacionais em ambiente R, versao 4.0.2 (R Core Team, 2018). A produção de graficos e figuras foram realizadas com as seguintes bibliotecas no R: *dplyr*, *readxl*, *stringr*, *factoextra*, *colorspace*, *FactoMineR*, *corrplot* e *dendextend*.

- *Análises de Correlação (CA)*

Índice de correlação de Pearson ($cor = |r|$) baseado na linearidade entre a covariância de duas variáveis randomicas (x e y) e o produto dos respectivos desvios padroes ($sd(x)$ e $sd(y)$) variam no range $[-1, 1]$ (DAVÒ et al., 2016) de acordo com a Equação 18:

$$cor = \frac{cov(x_i, y_i)}{\sqrt{sd(x_i) * sd(y_i)}} \quad (18)$$

No presente estudo, as intensidades das correlações foram classificadas como: (i) correlações fortes quando $|r| \geq 0.75$ ($p\text{-valor} < 0.05$); (ii) correlações moderadas quando $0.50 < |r| < 0.75$ ($0.05 < p\text{-valor} < 0.10$) e (iii) correlações fracas quando $|r| \leq 0.50$ ($p\text{-valor} \geq 0.10$).

- *Análises de Componentes Principais (PCA)*

A análise de componentes principais (PCA) é uma transformação ortogonal para converter conjunto de dados originais em um novo espaço vetorial de variáveis latentes (“espaço vetorial de componentes principais”), em outras palavras, em um novo sistema de coordenadas para obter/compreender as relações entre mais de 3 variáveis simultaneamente (CHOI et al., 2012). O primeiro componente principal (PC1) explica a maior parte da variância do conjunto de dados originais. O segundo componente principal (PC2) explica a segunda maior parte da variância observada, e assim por diante (JOLLIFFE IT, 2002). Os dados originais foram normalizados na etapa de pré-tratamento; a matriz correlação (baseada no coeficiente de Pearson) foi construída com dados normalizados; então um novo sistema de coordenadas (variáveis latentes: PCs) foi gerado. Os autovalores e os autovetores da matriz correlação ao considerar 11 variáveis de estudo foram computados (DAVÒ et al., 2016). Cargas de autovetores, correlações, e a contribuição (em %) de cada variável original em relação aos componentes principais foram evidenciados. Os componentes que explicaram mais do que 50% da variância total observada do conjunto de dados originais foram analisados (CHOI et al., 2012).

3.3.4. Resultados

3.3.4.1. Estudos de caso selecionados

As variáveis de composição química das cinco biomassas agrícolas/florestais selecionadas (madeira de abeto, madeira de faia, sabugo de milho, casca de avelã e casca de azeitona) e as variáveis de processo pirolítico temperatura (T), taxa de aquecimento (HR) e tempo de residência da fase vapor (SRT) para os 19 estudos de casos selecionados por meio da revisão sistemática compilados na Tabela 5.

Tabela 5 - Variáveis de composição química, de processo pirolítico e rendimento de biocarvão - 19 estudos de casos.

Ref.*	Biom.	HC %-m	LG %-m	ASH %-m	C %-m	H %-m	O %-m	N %-m	T K	SRT s	HR K/s	CY %-m
1	Oh	47,6	48,4	4,0	50,7	6,0	42,7	1,6	650,15	180	10	39,7
2	Oh	47,6	48,4	4,0	50,7	6,0	42,7	1,6	750,15	180	10	36,8
3	Oh	47,6	48,4	4,0	50,7	6,0	42,7	1,6	850,15	180	10	33,3
4	Bw	77,6	21,9	0,4	49,5	6,2	41,2	0,4	650,15	180	10	29,7
5	Bw	77,6	21,9	0,4	49,5	6,2	41,2	0,4	750,15	180	10	26,2
6	Bw	77,6	21,9	0,4	49,5	6,2	41,2	0,4	850,15	180	10	24,7
7	Sw	72,0	27,5	0,5	51,9	6,1	40,9	0,3	723,15	18000	0,04	32,2
8	Corn	84,0	15,0	1,0	49,0	5,4	44,6	0,4	650,15	180	10	26,0
9	Corn	84,0	15,0	1,0	49,0	5,4	44,6	0,4	750,15	180	10	23,2
10	Corn	84,0	15,0	1,0	49,0	5,4	44,6	0,4	850,15	180	10	21,5
11	Corn	84,0	15,0	1,0	49,0	5,4	44,6	0,4	673,15	3125	0,12	32,5
12	Corn	84,0	15,0	1,0	49,0	5,4	44,6	0,4	723,15	3543	0,12	30,0
13	Corn	84,0	15,0	1,0	49,0	5,4	44,6	0,4	773,15	3958	0,12	27,5
14	Corn	84,0	15,0	1,0	49,0	5,4	44,6	0,4	823,15	4375	0,12	27,0
15	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	673,0	3125	0,12	47,5
16	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	773,0	3958	0,12	42,0
17	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	823,0	4375	0,12	38,0
18	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	973,0	5625	0,12	36,0
19	Hs	55,8	42,5	1,3	52,7	5,6	42,9	1,4	748,15	450	1,61	30,7

Amostras de biomassas: Oh: Casca de azeitona, Bw: Madeira de faia, Sw: Madeira de abeto, *Corn*: Sabugo de milho, Hs: Casca de avela. Variáveis independentes (variáveis de composição da biomassa em base seca: %-m): HC= conteúdo de holocelulose, LG: conteúdo de Lignina, ASH: conteúdo de cinzas, C: conteúdo de carbono, H: conteúdo de hidrogénio, O: conteúdo de oxigénio, N: conteúdo de nitrogénio. Variáveis independentes de processo: T- temperatura (K), SRT- tempo de residência da fase vapor (s), HR- taxa de aquecimento (K/s). Variável dependente: CY= rendimento de biocarvão (%-m).

* **Estudos de casos 1,2,3,4,5,6,8,9,10:** DEMIRBAŞ (2001); **7:** ANTAL et al. (2000); **11,12,13,14:** DEMIRAL et al. (2012); **15,16,17,18:** PÜTÜN et al. (2001); **19:** DEMIRBAS et al. (1996).

As estatísticas descritivas para essas variáveis (Tabela 6) evidenciam ampla variabilidade, conforme evidenciado pelo alto coeficiente de variação (CV), sendo que para algumas das variáveis $CV \gg 20\%$, tais como: LG (48.1%), ASH (82.7%), N (65.4%), SRT (152.3%) e HR (102.7%).

Tabela 6 - Estatísticas descritivas para os dados compilados na Tabela 5.

Estatísticas	HC	LG	ASH	C	H	O	N	T	SRT	HR	CY
	% -m	%-m	%-m	%-m	%-m	%-m	%-m	K	s	K/s	%-m
Média	69,3	29,3	1,4	50,5	5,7	43,1	0,9	760,9	2745	4,87	31,8
Mediana	77,6	21,9	1,0	49,5	5,6	42,9	0,4	750,2	450,0	1,61	30,7
Máximo	84,0	48,4	4,0	52,7	6,2	44,6	1,6	973,0	18000,0	10,00	47,5
Mínimo	47,6	15,0	0,4	49,0	5,4	40,9	0,3	650,2	180,0	0,04	21,5
CV (%)	21,7	48,1	82,7	3,1	5,6	3,1	65,4	11,3	152,3	102,73	21,5

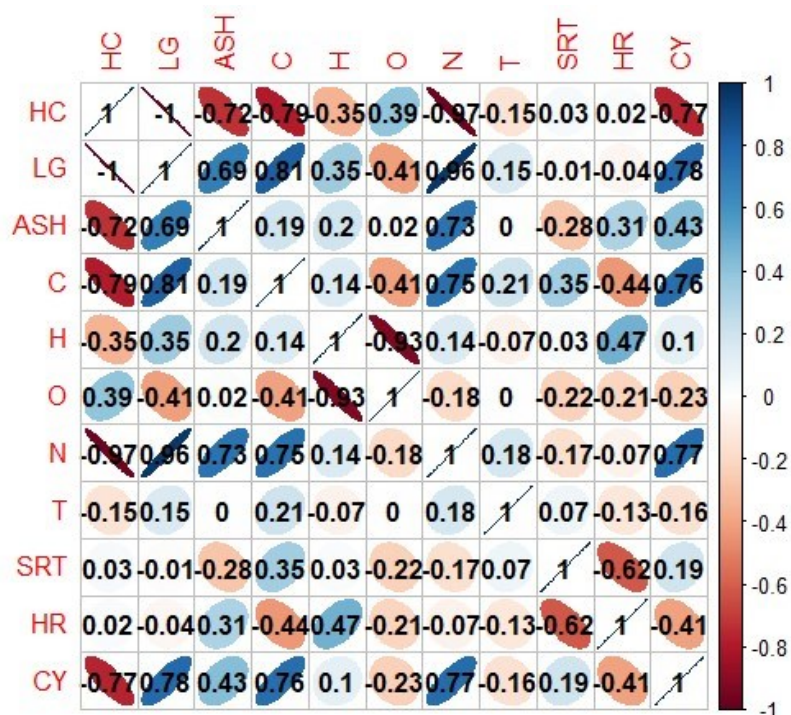
Legenda: HC, LG, ASH: teores de holocelulose, lignina e cinzas (%-m) respectivamente; C, H, O, N: teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (%-m) respectivamente; T, SRT, HR: temperatura (K), tempo de residência da fase vapor (s) e taxa de aquecimento (K/s) respectivamente; CY: rendimento de biochar em base mássica seca (%-m); CV (%): coeficiente de variação (%).

3.3.5. Análise de Correlação

A Figura 16 demonstra a matriz de coeficientes de correlação de Pearson com todas as 11 variáveis de estudo. A figura foi construída com dados da Tabela 5 normalizados pelos seus respectivos valores de média e desvio padrão (Tabela 7).

De acordo com Figura 16, correlações fortes são observadas entre os seguintes pares de variáveis de composição química: HC vs LG (-1.0); HC vs ASH (-0.72); HC vs C (-0.79); HC vs N (-0.97); LG vs C (0.81); LG vs N (0.96); ASH vs N (0.73). Correlação moderada foi observada entre ASH vs LG (0.69). Correlações fortes foram encontradas entre variáveis de composição elementar C vs N (0.75) e H vs O (-0.93). Outras correlações fortes ($|r| \geq 0.75$; $p < 0.05$) ocorreram entre CY e variáveis de composição química estrutural ou elementar: CY vs LG (0.78), CY vs HC (-0.77), CY vs C (0.76) e CY vs N (0.77).

Figura 16 - Matriz de correlação de Pearson com 11 variáveis selecionadas.



Legenda: Matriz de correlação de Pearson com 11 variáveis. HC, LG, ASH: holocelulose, lignina e cinzas (%) respectivamente; C, H, O, N: teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio (%) respectivamente; T, SRT, HR: temperatura (K), tempo de residência da fase vapor (s) e taxa de aquecimento (K/s) respectivamente; CY: rendimento de biocarvão em base seca (%-m). Formados mais circulares sugerem correlações fracas e correlações com formato mais elípticas sugerem correlações mais fortes. Uma forma elíptica curvada para a esquerda (de branco para vermelho escuro) e para a direita (de branco para azul escuro) significa correlações negativas e positivas, respectivamente. Azul escuro ou vermelho são correlações fortes. Os níveis de significância dos valores de p são encontrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Dados padronizados a partir do conjunto de dados da Tabela 5.

HC	LG	ASH	C	H	O	N	T	SRT	HR	CY
-1,439	1,360	2,169	0,143	0,901	-0,315	1,358	-1,291	-0,613	1,024	1,152
-1,439	1,360	2,169	0,143	0,901	-0,315	1,358	-0,125	-0,613	1,024	0,729
-1,439	1,360	2,169	0,143	0,901	-0,315	1,358	1,040	-0,613	1,024	0,217
0,561	-0,523	-0,871	-0,616	1,524	-1,439	-0,807	-1,291	-0,613	1,024	-0,309
0,561	-0,523	-0,871	-0,616	1,524	-1,439	-0,807	-0,125	-0,613	1,024	-0,820
0,561	-0,523	-0,871	-0,616	1,524	-1,439	-0,807	1,040	-0,613	1,024	-1,040
0,987	-1,013	-0,364	-0,932	-0,967	1,108	-0,807	-1,291	-0,613	1,024	-0,850
0,987	-1,013	-0,364	-0,932	-0,967	1,108	-0,807	-0,125	-0,613	1,024	-1,259
0,987	-1,013	-0,364	-0,932	-0,967	1,108	-0,807	1,040	-0,613	1,024	-1,507
0,987	-1,013	-0,364	-0,932	-0,967	1,108	-0,807	-1,023	0,091	-0,949	0,100
0,987	-1,013	-0,364	-0,932	-0,967	1,108	-0,807	-0,440	0,191	-0,949	-0,265
0,987	-1,013	-0,364	-0,932	-0,967	1,108	-0,807	0,143	0,290	-0,949	-0,630
0,987	-1,013	-0,364	-0,932	-0,967	1,108	-0,807	0,725	0,390	-0,949	-0,704
0,187	-0,125	-0,787	0,902	1,212	-1,663	-0,988	-0,440	3,649	-0,965	0,056
-0,893	0,941	-0,111	1,408	-0,344	-0,166	0,997	-1,025	0,091	-0,949	2,292
-0,893	0,941	-0,111	1,408	-0,344	-0,166	0,997	0,141	0,290	-0,949	1,489
-0,893	0,941	-0,111	1,408	-0,344	-0,166	0,997	0,724	0,390	-0,949	0,904
-0,893	0,941	-0,111	1,408	-0,344	-0,166	0,997	2,472	0,689	-0,949	0,612
-0,893	0,941	-0,111	1,408	-0,344	-0,166	0,997	-0,149	-0,549	-0,652	-0,167

HC, LG, ASH: teores de holocelulose, lignina e cinzas em %-m respectivamente; C, H, O, N: teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio in %-m respectively; T, SRT, HR: temperatura (K), tempo de residência da fase vapor (s) e taxa de aquecimento (K/s) respectivamente; CY: rendimento de biochar em base seca (%-m).

Tabela 8 - Valores de significancia (p-valor) dos coeficientes de correlação de Pearson (Figura 16).

	HC	LG	ASH	C	H	O	N	T	SRT	HR	CY
HC	-	0,0000	0,0005	0,0001	0,1456	0,0986	0,0000	0,5488	0,8887	0,9325	0,0001
LG		-	0,0011	0,0000	0,1370	0,0778	0,0000	0,5309	0,9551	0,8640	0,0001
ASH			-	0,4351	0,4137	0,9491	0,0003	0,9949	0,2456	0,2029	0,0681
C				-	0,5630	0,0818	0,0002	0,3945	0,1445	0,0598	0,0002
H					-	0,0000	0,5659	0,7773	0,9107	0,0410	0,6782
O						-	0,4606	0,9925	0,3649	0,3794	0,3424
N							-	0,4709	0,4953	0,7853	0,0001
T								-	0,7779	0,6079	0,5241
SRT									-	0,0048	0,4285
HR										-	0,0838
CY											-

- *Análise de Componentes Principais (PCA)*

Na Tabela 9, detalhes relacionados aos 3 primeiros componentes principais são evidenciados. A Figura 17 demonstra que 66.4% da variância observada é explicada pelo primeiro e segundo componentes principais (PC1: 45.8%, PC2: 20.6%), então o PC3 foi excluído da discussão.

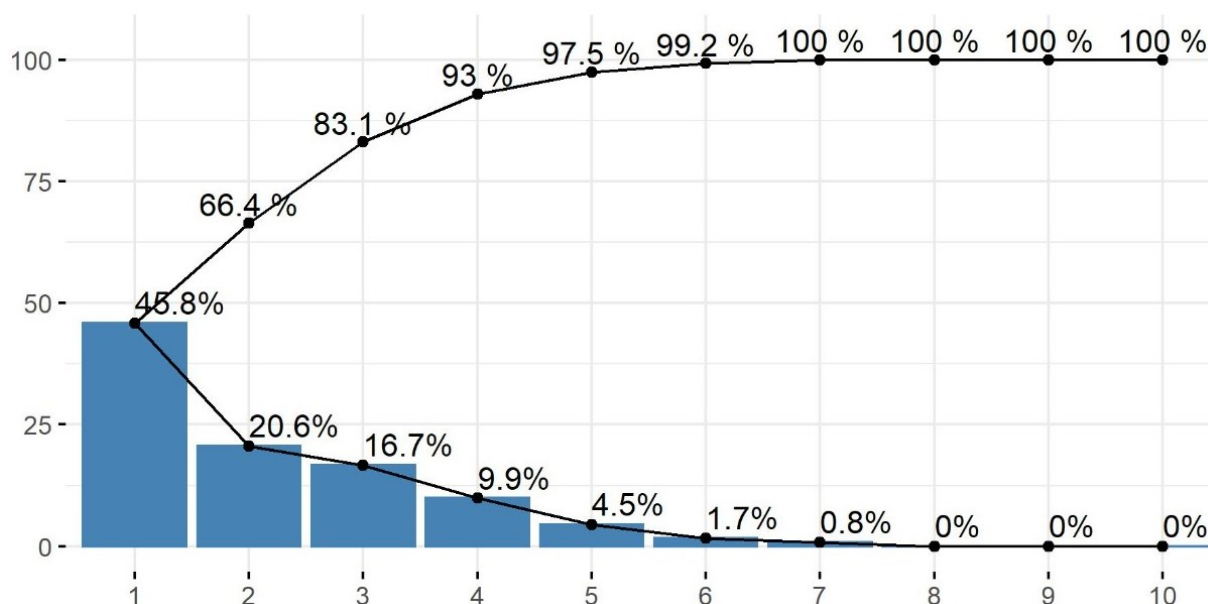
A Figura 18 e Figura 19 evidenciam detalhes relacionados ao primeiro (Dim-1) e segundo (Dim-2) componentes principais respectivamente, em termos de contribuição das variáveis. A visualização gráfica dos dados na Tabela 9 para os dois primeiros componentes (66.4% da variância explicada) são demonstrados na Figura 20.

Tabela 9 - Cargas dos autovetores, coeficientes de correlação, e contribuições (em %) de cada variável original para os dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2).

Variables	PC1			PC2		
	$\hat{e}_1$	r	Cont. (%)	$\hat{e}_2$	r	Cont. (%)
HC	-0,441	-0,990	19,438	-0,046	-0,069	0,212
LG	0,443	0,993	19,582	0,032	0,049	0,104
ASH	0,289	0,649	8,370	0,244	0,367	5,947
C	0,373	0,837	13,886	-0,27	-0,406	7,27
H	0,168	0,377	2,826	0,417	0,628	17,37
O	-0,202	-0,453	4,081	-0,234	-0,352	5,468
N	0,420	0,943	17,627	0,002	0,004	0,001
T	0,055	0,123	0,302	-0,118	-0,177	1,386
SRT	0,027	0,061	0,073	-0,426	-0,641	18,121
HR	-0,045	-0,101	0,204	0,631	0,95	39,825
CY	0,369	0,828	13,611	-0,207	-0,312	4,296

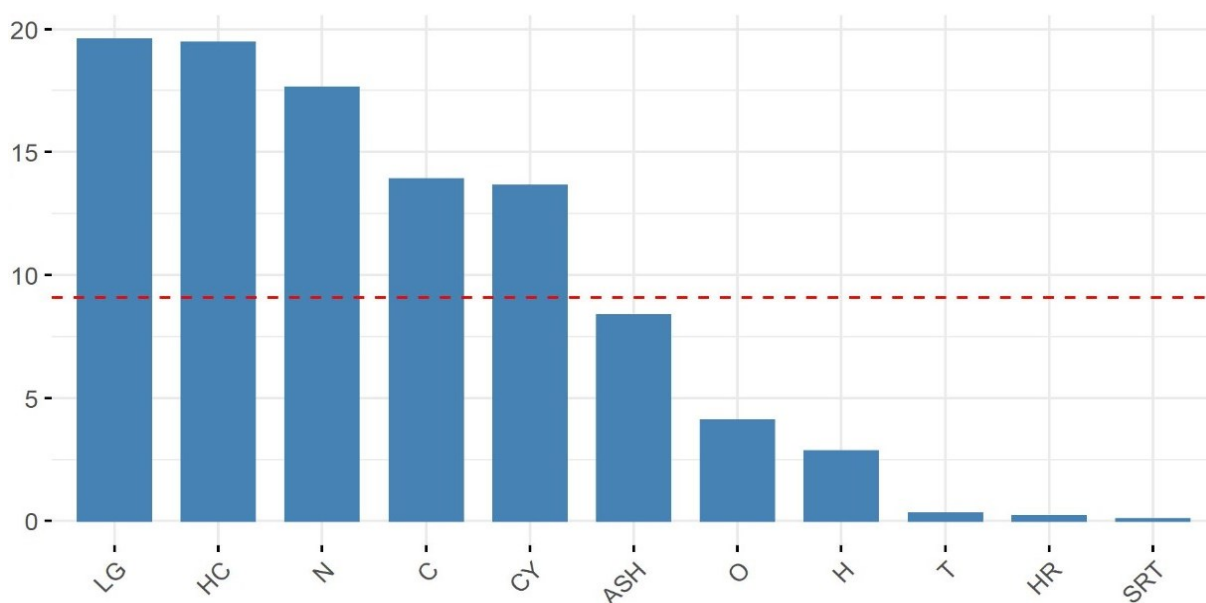
Legenda: PC1 e PC2: Componentes Principais 1 e 2 respectivamente; $\hat{e}_1$ e $\hat{e}_2$: cargas dos autovetores; Cont. (%): Contribuições em % das variáveis originais para os PCs; r = correlações lineares entre as variáveis originais e os componentes principais; **Em negrito**: as contribuições mais relevantes pelas respectivas variáveis em relação aos componentes.

Figura 17 - Variância cumulativa e Variância (em %) explicada para cada um dos componentes.



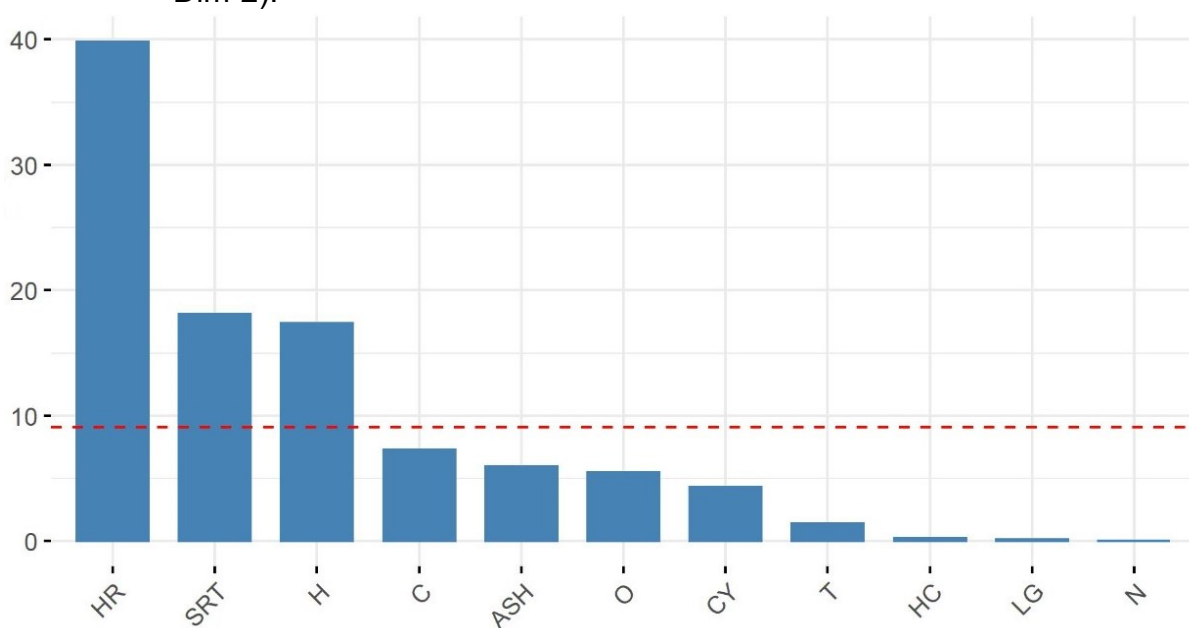
Legendas: Eixo vertical: Porcentagem de variância explicada; Eixo horizontal: Dimensões ou Componentes principais.

Figura 18 - Contribuição das 11 variáveis para o primeiro componente principal (PC1: Dim-1).



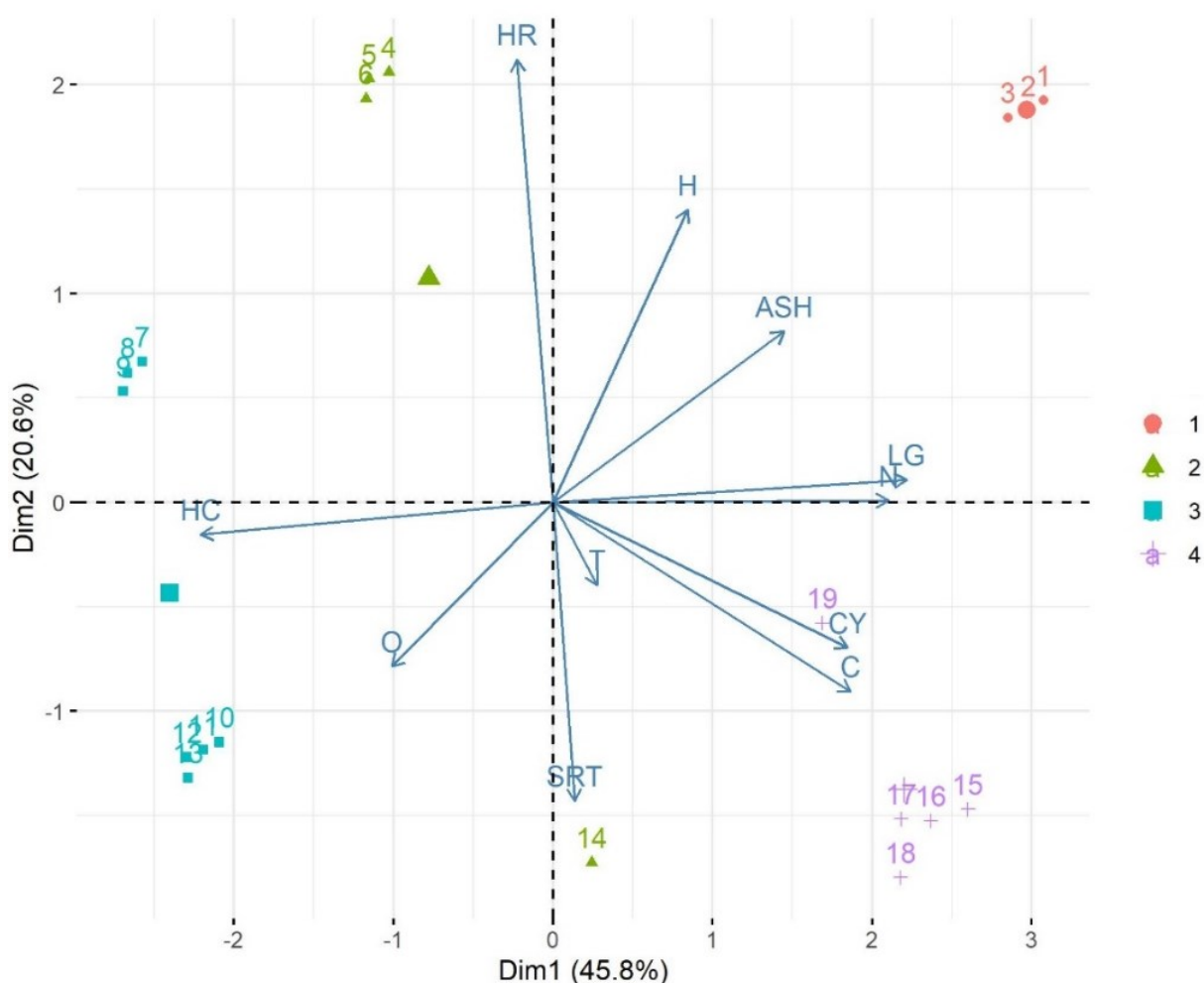
Legenda: A linha tracejada de vermelho diz respeito a contribuição mínima (9.1%: 100%/11) de determinada variável considerada relevante. Eixo vertical: contribuições percentuais; Eixo horizontal: variáveis investigadas.

Figura 19 - Contribuição das 11 variáveis para o segundo componente principal (PC2: Dim-2).



Legenda: A linha tracejada de vermelho diz respeito a contribuição mínima (9.1%: 100/11%) de determinada variável considerada relevante. (Eixo vertical: contribuições percentuais; Eixo horizontal: variáveis investigadas).

Figura 20 - Gráfico da projeção das 11 variáveis e dos 19 estudos de casos (biplot): pontuação e cargas das variáveis combinadas linearmente para os dois primeiros componentes principais projetados bidimensionalmente (CP1 x CP2).



Legenda: Lateral direita - Grupos de estudos de casos experimentais.

- *Correlação entre PC1 vs CY e entre PC2 vs CY*

Quando o rendimento de biochar (CY) é correlacionado ao primeiro e segundo componentes principais (PC1 vs CY e PC2 vs CY respectivamente), os resultados revelam que PC1 tem correlação forte e positiva com CY ($r = 0.8282$), entretanto em relação a PC2 é fraca ($r = -0.3121$).

3.3.6. Discussão

Os resultados são discutidos mediante as seguintes sessões: Análise de Correlações (CA) e Análise de Componentes Principais (PCA).

3.3.6.1. Correlação entre Rendimento de biocarvão e variáveis de composição da biomassa lignocelulósica

A correlação forte entre CY e LG ocorre uma vez que LG possui estrutura tridimensional e apresenta maior resistência à degradação térmica do que a holocelulose (celulose + hemicelulose). Isso implica na maior influência da LG no rendimento de biocarvão, alto nível de aromaticidade e arranjo estrutural da matriz carbonácea (HAYKIRI-ACMA et al., 2010) comparativamente ao efeito de outros constituintes estruturais (AKHTAR et al., 2012). Uma vez que o conteúdo de carbono elementar (C %-m) forma a estrutura tridimensional do biochar, também é esperado correlação positiva e forte entre CY e C, o qual se confirma mediante valor de 0.76.

Correlação negativa e forte observada entre CY e HC é explicável, desde que elevado teor de holocelulose implicar em menor conteúdo de lignina na composição da biomassa em análise, e em função disso é de se esperar baixo rendimento de biochar (DUKU et al., 2011; TRIPATHI et al., 2016; KAN et al., 2016). Essa tendência está de acordo com resultados descritos na literatura (LV et al., 2010), uma vez que durante a pirólise, o rendimento de gás e de alcatrão líquido aumentam quando existe elevado conteúdo de celulose (um dos constituintes da holocelulose).

Um aspecto relevante acerca dos resultados da análise de correlação e de PCA é que se pode identificar causalidade aparente entre variáveis correlacionadas, sem que tal causalidade esteja presente. No presente estudo, por exemplo, a variável teor de nitrogênio mostrou-se correlacionada com rendimento de biochar, de acordo com a análise de correlação de Pearson ($r=0.77$, Figura 16), com contribuição relevante para PC1 (Tabela 9). Ocorre que moléculas contendo nitrogênio (de baixo peso molecular) tendem a reagir rapidamente e provavelmente não contribuem significativamente para o rendimento de biocarvão. Portanto, faz-se necessária uma interpretação cuidadosa dos resultados.

3.3.6.2. Correlação entre rendimento de biocarvão e variáveis de processo

No presente estudo, nenhuma variável de processo (T, SRT e HR) demonstrou correlação de Pearson forte ou moderada com CY conforme evidenciado por baixos valores de coeficiente r ($|r| < 0.50$) (Figura 16) em acordo com $p\text{-valor} > 0.10$ para cada correlação (Tabela 8). Esses resultados são diferentes de alguns dos resultados de estudos descritos na literatura com enfoque em taxa de aquecimento - HR (ANGIN, 2013; JALALIFAR et al., 2018; MOHANTY et al., 2013; TITILADUNAYO et al., 2012; WAHEED et al., 2013), tempo de residência da fase vapor-SRT (ANUPAM et al., 2016; LOPEZ et al., 2019; SUN et al., 2017; WANG et al., 2013; ZHANG et al., 2015; WEBER & QUICKER, 2018) e temperatura - T (AMUTIO et al., 2012; ANGIN, 2013; ANUPAM et al., 2016; AL-WABEL et al., 2013; FU et al., 2011; GUIZANI et al., 2017; SUN et al., 2017; ZHAO et al., 2013; WANG et al., 2013; ZHANG et al., 2015; ZHAO et al., 2017; WEBER & QUICKER, 2018). A temperatura é geralmente reconhecida como a variável de processo de maior influência em comparação com SRT e HR sobre as propriedades relacionadas ao biochar, incluindo CY, o qual decresce com aumento de T (KIM et al., 2012; LI et al., 2019; TITILADUNAYO et al., 2012; WEBER & QUICKER, 2018). Para o conjunto de dados analisado, a correlação de Pearson $|r|$ para T x CY demonstrou, conforme esperado, sinal negativo, entretanto baixo valor absoluto.

3.3.6.3. Correlação entre variáveis de processo

HR e SRT demonstraram correlação negativa (-0.62), a qual é a única correlação entre as variáveis de processo (Figura 16). A taxa de aquecimento (HR) para o conjunto de dados de 19 estudos de casos variou de 0.04 para 10 K/s e o tempo de residência da fase vapor (SRT) variou entre 180 e 18,000 segundos. A princípio, quando HR é elevado e SRT é baixo, ocorre ajuste rápido de processo, enquanto baixos valores de HR e elevados SRT viabilizam ajuste de pirólise lenta. Baixos HR e elevados SRT favorecem a produção de biocarvão (CY) em relação a outras frações dos produtos (bio-óleo e gás). Weber & Quicker (2018) revisou os resultados de vários estudos com resultados experimentais da produção de biochar. Os autores concluíram que CY decresce com tempo para valores de temperatura final

$\geq 400^{\circ}\text{C}$ de modo que a taxa de degradação do sólido carbonáceo intermediário é menor que a taxa de degradação da biomassa inicial (BACH et al., 2016) devido a deposição de voláteis na fase sólida carbonácea intermediária.

3.3.6.4. Análise de Componentes Principais (PCA)

Na análise de PCA, 66.4% da variância observada é explicada pelo primeiro e segundo componentes principais (PCs) (Figura 17). O Critério de Kaiser foi atendido ao considerar os dois primeiros PC's desde que esses PC's demonstraram autovalores > 1 .

O **PC1** explicou 45.8% da variância total, sendo LG, HC, N, C e ASH as variáveis com os maiores valores de coeficiente de correlação de Pearson na Tabela 9 (0.993; -0.990; 0.948; 0.837 e 0.828 respectivamente) como função dos respectivos valores de carga para cada uma delas. Cada uma dessas variáveis representa contribuição maior que 10% na combinação linear para obter PC1 (Tabela 9; Figura 18). Vale a pena mencionar que vetor representativo da variável teor de holocelulose (HC) e localizado no quadrante oposto em relação a outras variáveis de composição da biomassa (LG, N, C e ASH) na Figura 20, o que está de acordo com o fato de que diferentemente daquelas variáveis, HC afeta desfavoravelmente CY.

PC2 explicou 20.6% da variância total, sendo HR, SRT e H as variáveis com maiores coeficientes de correlação de Pearson (0.950; -0.641; 0.628) (Tabela 9). Além disso, cada uma dessas variáveis tem contribuição maior do que 10% na combinação linear para obter PC2 (Tabela 9; Figura 19).

Em suma, as correlações entre variáveis de composição das biomassas (LG, HC, N, C) e CY são mais relevantes para combinação linear inerente à formação do PC1 (Dim 1, representação horizontal) e as correlações entre variáveis de processo pirolítico HR e SRT são mais relevantes para combinação linear inerente à formação do PC2 (Dim 2, representação vertical).

É importante notar que não há consenso a respeito da porcentagem mínima requerida para a variância explicada para que justifique aplicação de PCA. Em um estudo, por exemplo, que enfatizou a caracterização para fins energéticos da biomassa eucalipto proveniente de diferentes clones, os primeiros dois PCs acumularam em torno de 72% da variância total dos dados originais, sendo esse valor

considerado apropriado (COUTO et al., 2013). Em outro estudo, em que se realizou agrupamento de características físicas, químicas e anatômicas de 20 espécies florestais (LOBÃO et al., 2011), os primeiros dois PCs contabilizaram apenas 58% da variância explicada, valor esse de variância explicada considerado suficiente. Para o presente trabalho, os primeiros dois PCs explicaram 66.4% da variância.

O diagrama *biplot* (Figura 20) evidenciou a dispersão das 11 variáveis de estudo e dos 19 estudos de casos para avaliar agrupamentos entre os 19 estudos de casos em função das distintas influências dessas 11 variáveis na projeção PC1 vs PC2 que explicou 66.4% da variância total observada. O gráfico *biplot* é usado pelos métodos multivariados para evidenciar a relação existente entre as variáveis, entre observações e entre variáveis e observações (LIPKOVICH & SMITH, 2002). Os estudos de casos (ou experimentos na Tabela 5) são demonstrados por pontos, enquanto as variáveis são apresentadas por vetores. Experimentos (ou estudos de casos) são agrupados no *biplot* de acordo com os respectivos tipos de biomassas associados: casca de azeitona (1,2,3); madeira de faia (4,5,6); madeira de abeto (7) juntamente com espiga de milho (8,9;10,11,12,13); um experimento com espiga de milho (14) individualizada; casca de avelã (15,16,17,18,19). A primeira dimensão (Dim1, Figura 20) dispõe de um vetor representando rendimento de biochar (CY), próximo e positivamente associado com variáveis de composição química de biomassa (C e LG) e negativamente associado com HC (Figura 20). Os experimentos executados com madeira de faia e um experimento com espiga de milho foram mais associados com o segundo componente principal (Dim2) devido influência principalmente das variáveis de processo pirolítico HR, SRT e T em ordem decrescente de importância, conforme demonstrado pelas diferenças de comprimento dos vetores.

3.3.7. Conclusões

A análise dos dados baseou-se em 19 estudos de casos obtidos da literatura de acordo com revisão sistemática. A investigação dos resultados com ênfase no rendimento de biochar (CY) como principal produto de interesse ocorreu após aplicar a técnica de pirólise para cinco tipos de biomassas distintas com conteúdo de energia interna similar (casca de oliveira, madeira de faia, sabugo de milho, madeira de abeto e casca de avelã). No conjunto de dados de estudo incluiu-se dados de sete variáveis de composição química de biomassas lignocelulósicas (holocelulose, lignina, cinzas, carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio) e 3 variáveis que descrevem processo de pirólise (temperatura, tempo de residência da fase vapor e taxa de aquecimento). Baseado na correlação de Pearson e Análise de Componentes Principais (PCA), foi concluído que variáveis de composição química apresentaram correlações fortes com CY, sendo as principais responsáveis por contribuir para 66.4% da variância explicada pelos dois primeiros componentes principais (PC1 e PC2). Embora as variáveis de processo pirolítico não demonstraram forte correlação nem moderada em relação a CY, as variáveis taxa de aquecimento e tempo de residência da fase vapor foram as principais variáveis que contribuíram para o segundo componente principal. Se a finalidade for aumentar o rendimento de biochar, a biomassa selecionada para o processo de pirólise deve ter, a princípio, elevados teores de lignina e carbono; simultaneamente ao baixo conteúdo de hemicelulose.

O primeiro componente principal (PC1) foi bem correlacionado com rendimento de biocarvão (CY) ($r=0.8282$), o que confirma que para o conjunto de dados estudado, as variáveis de composição química da biomassa foram mais relevantes em termos de contribuição para CY do que as variáveis de processo; além disso, experimentos com casca de avelã foram mais relacionados com elevados valores de CY.

3.4. Efeitos da composição química da biomassa e das variáveis de processo pirolítico sob ajuste operacional rápido: É possível propor ajustes para favorecer aumento no rendimento de biochar?

(*Paper IV*: Manuscrito)

3.4.1. Resumo

Avaliou-se os efeitos de variáveis de caracterização físico-química e de processo pirolítico sobre os rendimentos de bio-óleo, carvão e gás, a partir de conjunto de 40 estudos de casos experimentais realizados em reator cônico de leito fluidizado (CSBR). As 8 biomassas submetidas aos experimentos são: serragem de pinus-Pin; madeira de álamo-Po; resíduos de tronco de eucalipto-Euc; resíduo pele de laranja-Ow; acácia-Ac; carqueja-Car; casca de arroz -Rh e mistura de espécies do bosque - Mix. No total, quatro variáveis de composição química (conteúdo de umidade, teores de carbono fixo, material volátil e cinzas) e cinco variáveis de processo pirolítico (temperatura; tempo de residência da fase vapor, taxa mássica de biomassa e vazão volumétrica de gás inerte N₂) foram considerados, sendo 3 variáveis dependentes de interesse (rendimentos de bio-óleo, biocarvão e gás). Os experimentos foram conduzidos sob modo de operação contínuo (28 deles em escala de bancada e 12 deles em escala piloto). Mediante aplicação da análise de correlação em respeito ao coeficiente de Pearson seguido da análise de componentes principais (PCA), os 40 casos de estudo experimentais foram agrupados em cinco clusters, de modo a evidenciar que para esse conjunto de dados, os maiores valores de rendimento de bio-óleo (OY) foram mais associados aos clusters de estudos de casos experimentais que utilizaram as biomassas Mix, Ac, Car, Euc e Pin; sendo que OY foi negativamente correlacionado com as seguintes variáveis: conteúdo de carbono fixo (FC), vazão mássica de biomassa (Mfr) e vazão volumétrica de gás inerte (N₂fr). Os maiores valores de rendimento de biocarvão (CY) são associados às corridas experimentais com as biomassas casca de arroz e resíduo de pele da laranja. CY evidenciou ser positivamente correlacionado com teores de FC, CZ; e negativamente correlacionado com conteúdo de umidade (M). Os maiores valores de rendimento de gás (SY) foram associados às corridas experimentais das biomassas Pin e Po; além disso, SY foi positivamente correlacionado com variáveis de processo Mfr, N₂fr, VRT e T; e negativamente correlacionado com CZ (%-m). Com base nos resultados, se a finalidade é promover maior rendimento de biocarvão nas condições de pirólise utilizadas, deve-se fazer uso de biomassas com elevado teor de carbono fixo e cinzas, tais como casca de arroz e resíduo de casca da laranja.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica; pirólise; variáveis de processo; matriz de correlação; PCA; rendimento de biocarvão.

3.4.2. Introdução

A preocupação mundial com as questões de segurança energética e o efeito de longo prazo do CO₂ no meio ambiente, principalmente devido à utilização de combustíveis fósseis, tem sido incentivo importante para o desenvolvimento de tecnologias para abordar a redução das emissões de carbono. (ZHANG, 2016). Recentemente, o uso de biomassa pelo setor de bioenergia vem ganhando atenção especial devido à natureza renovável (RANGABHASHIYAM & BALASUBRAMANIAN, 2019) e variabilidade como resultado da ampla variedade de opções em termos de espécies vegetais disponíveis, partes anatômicas e práticas de colheita que geram resíduos com conteúdo energético (MAIA et al., 2011; YUAN et al., 2019).

Uma das tecnologias de conversão da biomassa em energia mais atrativas é a pirólise, processo termoquímico, que ocorre em ambiente reacional com ausência (ou quase-ausência) de O₂, com flexibilidade operacional e de controle relativamente fácil do rendimento dos produtos obtidos tais como biocarvão (biochar), bio-óleo e gás (GIUDICIANNI et al., 2013). Exemplos de variáveis de processos os quais podem ser ajustados para obter proporção desejada dos produtos (rendimentos de bio-óleo, biocarvão e gás) e propriedades físico-químicas desejáveis nos produtos são: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência da fase vapor, pressão, catalisador, entre outros (VARMA & MONDAL, 2017). Entretanto, tornar viável a tecnologia de pirólise ao considerar não apenas o tipo de reator usado, mas também o condensador(es) e outros dispositivos; vários desafios devem ser superados, sendo um deles a sustentabilidade da cadeia de suprimentos que permite obter carga residual de biomassa mínima necessária para fluxo contínuo na entrada do reator; sendo que para este tipo de aplicação o tipo de biomassa usado não seja competitivo com recursos de biomassa destinados ao setor de suprimentos de alimentos (HO et al., 2014). Por exemplo, o fornecimento contínuo de resíduos derivados da indústria moveleira/agroindustrial existente para ser usado como feedstock é essencial para a sustentabilidade da tecnologia de pirólise em larga escala (ARBOGAST et al., 2012), minimizando custos que seriam requeridos para se produzir biomassa energeticamente “dedicada” (SANNA, 2014).

A quantidade e a qualidade dos produtos gerados pela pirólise da biomassa (bio-óleo, biocarvão e gás) são influenciadas por diversos fatores, tais como: tipo de

reator; parâmetros operacionais e tipo de biomassa (GUEDES et al., 2018; IMRAN et al., 2018; KURNIA et al., 2016; LENG & HUANG, 2018). Ajustes dos valores dos parâmetros de processo, por exemplo taxa de aquecimento (HR) e tempo de residência da fase vapor (VRT) definem o modo de pirólise em análise: lenta ($HR < 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, VRT: horas-dias); rápida ($HR > 10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para $200\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, VRT: 0.5–10 s) e flash ($HR: 10^3\text{--}10^4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, VRT $< 0.5\text{ s}$) (KAN et al., 2016).

Devido à relevância dos combustíveis e produtos derivados, a pirólise rápida de biomassa para produzir bio-óleo principalmente líquido tem sido estudada desde a crise do petróleo durante a década de 1970, por ser uma tecnologia promissora para a produção de bio-óleo em escala comercial (SHEN et al., 2009), uma vez que esse modo de operação tem melhor retorno econômico (ROY & DIAS, 2017). A pirólise rápida tem sido aprimorada e estudada sob escalas piloto ou plantas para operar com reatores de leito fluidizado (além desse tipo de reator, outras configurações também têm sido estudadas tais como: cone rotativo, ablativo, “*auger*”, leito movido a vácuo e reatores de leito cônicos) (BRIDGWATER, 2012).

Os reatores cônicos de leito fluidizado (CSBR), assim como outros tipos de reatores fluidizados são empregados para o ajuste operacional rápido, preferencialmente; que viabiliza obter elevado rendimento de bio-óleo devido a elevados valores de taxa de aquecimento simultaneamente a baixos valores de tempo de residência da fase vapor (ALVAREZ et al., 2014). Em poucos segundos após início da operação, ocorre retirada lateral de biocarvão formado continuamente para se minimizar eventual “*cracking*” de parte dos compostos voláteis (FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013), característica essa que diferencia o CSBR de outros reatores de leito fluidizado. Além disso, o CSBR tem elevado desempenho para diversos tipos de biomassas residuais, independentemente da composição heterogênea da biomassa e do formato irregular (AMUTIO et al., 2013), como por exemplo misturas de distintas biomassas residuais compostas de madeira, cascas, folhas, dentre outros; os quais implicam em variadas propriedades para cada mistura diferente de resíduos de biomassa usados para alimentar o reator (CARPENTER et al., 2014).

Algumas investigações experimentais recentes de pirólise focalizaram a influência de variáveis de processo individualmente ou em conjunto com outras no desempenho da pirólise, mas nenhuma abordagem estatística foi usada para estimar a contribuição dessas variáveis independentes para o rendimento (AHMED et al.,

2016; ALVAREZ et al., 2014; ALVAREZ et al., 2018; AMUTIO et al., 2011, 2012, 2015; FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013; KAN et al., 2016; LOPEZ et al., 2019; MAKIBAR et al., 2015; TRIPATHI et al., 2016; WANG et al., 2017). Há também publicações que indicam que os rendimentos de biocarvão, bio-óleo e gás; bem como a respectivas propriedades são influenciados por uma ou mais variáveis de processo, como por exemplo a temperatura (T , °C), taxa de aquecimento (HR , °C/s) e tempo de residência da fase vapor (VRTs) (AHMAD et al., 2014; DEBIAGI et al., 2018; LI et al., 2017; LI et al., 2019; MANYÀ et al., 2018; MORALES et al., 2015; MUKOME et al., 2013; WEBER & QUICKER, 2018; ZHANG, 2016). Entretanto, poucas publicações tem reportado o uso de análise multivariada estatística de dados primários ou meta-análise dos dados obtidos a partir de revisões sistemáticas para investigar interações entre variáveis de composição físico-químicas e variáveis de processo simultaneamente (DRUDI et al., 2019; GARCIA et al., 2019; HE et al., 2018; LAZZARI et al., 2018; LIAW et al., 2014; STRANDBERG et al., 2017).

A partir de investigações experimentais por diferentes autores concluiu-se que tempo de residência (VRT) é requerido para maximizar produção de bio-óleo por reatores de leito fluidizado, e simultaneamente minimizar a atividade catalítica de cinzas (CARPENTER et al., 2014); atividade essa que tende a reduzir o rendimento final de bio-óleo formado. Em relação à produção de biocarvão como coproduto, mediante o processo contínuo sob baixos valores de VRT, a estrutura do biocarvão tende a ser pouco desenvolvida por conta da restrita interação fase vapor de orgânicos com biocarvão formado sob pirólise rápida e, portanto, pode limitar o emprego desse biocarvão para aplicações que podem agregar valor (LIMA et al., 2010). Caso a caracterização físico-química do biocarvão atenda aos requisitos necessários para dado tipo de aplicação, uma precificação mais atrativa do biochar é esperada devido aos recentes resultados bem-sucedidos de aplicações, como por exemplo: remediação de solos contaminados, condicionamento de solos, sequestro de carbono em solo e como adsorvente e em compósitos juntamente com catalisadores para tratamento de efluentes (QAMBRANI et al., 2017; XIAO et al., 2017; WANG et al., 2020).

Com base em análises multivariadas exploratórias e com o objetivo de compreender a influência da composição da matéria-prima e das condições operacionais sobre o rendimento dos produtos da pirólise, a presente investigação

analisou as correlações relevantes entre (i) variáveis de processos pirolíticos ou (ii) variáveis de composição de biomassa e variáveis dependentes (rendimentos de biochar, bio-óleo e gás). Tal estudo utilizou experimentos reatores de leito fluidizado cônico (CSBR), permitiu inferir quais as biomassas melhores candidatas para alcance de rendimentos superiores.

3.4.3. Materiais e Métodos

Oito biomassas lignocelulósicas distintas utilizadas para execução de experimentos de pirólise rápida (Acácia, Arroz, Carqueja, Laranja, Eucalipto, Mistura de resíduos do bosque, madeira de Pinus e Álamo), são descritas no Quadro 22 mediante informações de nomes científicos, partes anatômicas, código por biomassa, além de informações de pré-tratamento devido as respectivas publicações usadas. As seguintes características justificam o uso dessas biomassas: (a) as partes anatômicas são considerados resíduos com destino do tipo disposição inadequada; (b) são representativas de espécies encontradas em terras sem cultivo agrícola comercial; (c) são colhidas em solos pobres, sem potencial agrícola e (d) de crescimento rápido e resistentes a pragas, doenças e longos períodos de seca; são encontradas em vastas áreas de vegetação que estão sujeitas a incêndios florestais em grande escala (>100 ha) (AMUTIO et al., 2013).

Reatores pirolíticos em escalas de bancada e piloto foram usados em 40 experimentos para converter termo quimicamente as partes anatômicas das 8 biomassas em estudo: serragem de pinus (Pin); serragem de álamo (Po); mistura de resíduos de casca, folhas e madeira de eucalipto (Euc); resíduo de casca da laranja (Ow); mistura de resíduos de casca, folhas e madeira de acácia (Ac); mistura de resíduos de casca, folhas e madeira de carqueja (Car); casca de arroz (Rh) e mistura de resíduos de casca, folhas e madeira da mistura de resíduos vegetais do bosque (Mix) (Quadro 22). Os 40 estudos de casos experimentais de pirólise rápida se subdividiram em função do tipo de biomassa conforme a seguir: Pin (23 experimentos); Po (6 experimentos); Euc (1 experimento); Ow (3 experimentos); Ac (1 experimento); Car (1 experimento); Rh (4 experimentos) e Mix (1 experimento). Os experimentos foram conduzidos no Departamento de Engenharia Química da Universidade do País Basco (UPV/EHU, Bilbao - Espanha) no período de 2011 a 2019; e publicados em diferentes periódicos indexados.

A Figura 21 evidencia o reator cônico de leito fluidizado (CSBR) utilizado nos experimentos, mediante ilustração dos efeitos da hidrodinâmica do sistema fluidizado devido a circulação contínua de partículas de biomassa em degradação térmica, areia (meio fluidizante) e biocarvão formado; que se baseou em estudos prévios de um dos coautores do presente trabalho (LOPEZ et al., 2009) não apenas com biomassa vegetal, mas também plásticos e pneus inservíveis como matéria-prima.

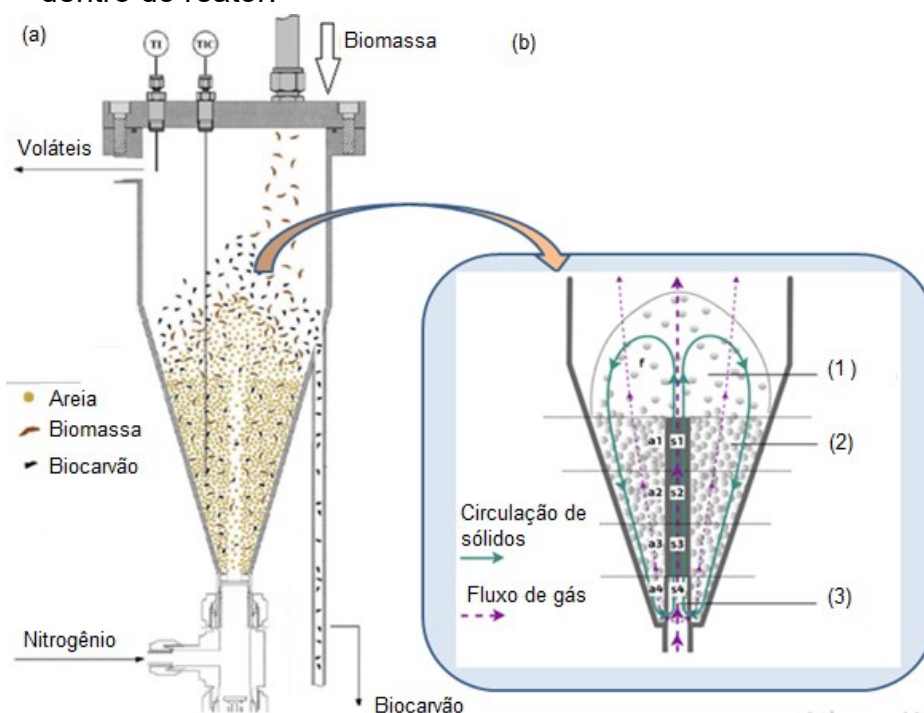
Quadro 22 - Nomes científicos, partes anatômicas usadas e respectiva publicação.

Nome Científico	Nome popular	Código	Parte anatômica usada	Pré-tratamento	Publicação
<i>Eucalyptus globulus</i>	eucalipto	Euc	mistura de resíduos de casca, folhas e madeira	Trituração e moagem Dp:1-2 mm Mm: 9.5 %m/m	AMUTIO et al., 2015
<i>Pinus insignis</i>	pinus	Pin	Resíduos de tronco árvore	trituração e moagem Dp:1-2 mm Mm: <10 %m/m	AMUTIO et al., 2011 AMUTIO et al., 2012a AMUTIO et al., 2012b
<i>Pinus insignis</i>	pinus	Pin	Serragem da madeira	Dp:1-2 mm Mm: 9.4 %m/m	LOPEZ et al., 2019
<i>Pinus insignis</i>	pinus	Pin	Serragem da madeira	Nao informado	FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013
<i>Cytisus multiflorus</i> + <i>Spartium junceum</i> (1:1)	espécies do bosque	Mix	mistura de resíduos de casca, folhas e madeira	Dp:1-2 mm Mm: 9.2 %m/m	AMUTIO et al., 2013
<i>Acacia dealbata</i>	acácia	Ac	mistura de resíduos de casca, folhas e madeira	moagem Dp:1-2 mm Mm: 9.3 %m/m	AMUTIO et al., 2013
<i>Pterospartum tridentatum</i>	carqueja	Car	mistura de resíduos de casca, folhas e madeira	moagem Dp:1-2 mm Mm: 9.3 %m/m	AMUTIO et al., 2013
<i>Citrus sinensis</i>	laranja	Ow	Pele ("casca")	Secagem em forno: t: 24 h; T: 60 °C Mm: 1.5 %m/m Dp: > 1 mm	ALVAREZ et al., 2018
<i>Oryza sativa</i>	arroz	Rh	casca	Moagem e peneiramento. Dp: 0.63 - 1 mm	ALVAREZ et al., 2014
<i>Populus nigra</i>	álamo	Po	Serragem da madeira	Dp: 50 µm - 3 mm 5 mm < L < 15 mm	MAKIBAR et al., 2015

Em respeito ao tipo de objeto de estudo (biomassas-Biom), nove variáveis independentes (quatro variáveis de caracterização química das biomassas de estudo e cinco de processo pirolítico), além de três variáveis dependentes (rendimentos de biocarvão, bio-óleo e gás) foram considerados para obtenção dos resultados. As variáveis de composição química são: conteúdo de umidade (M, %m/m), conteúdo de carbono fixo (FC, %mm), conteúdo de material volátil (VM, %m/m) e conteúdo de cinzas (CZ, %m/m). As variáveis de processo são: diâmetro de partícula (D, mm), taxa mássica de biomassa (Mfr, g/min), vazão volumétrica de gás inerte (N2fr, L/min), temperatura (T, °C) e tempo de residência da fase vapor (VRT, s). As variáveis dependentes experimentalmente das nove citadas são: rendimentos de bio-óleo (OY), biocarvão (CY) e gás (SY).

Os experimentos foram executados sob uma das 10 temperaturas distintas: 400°C; 425°C; 435°C; 450°C; 455°C; 485°C; 500°C; 505°C; 525°C e 600°C. O modo de operação utilizado é o contínuo e os valores de taxa de aquecimento usados são pertencentes a faixa de 10³-104 °C/s.

Figura 21 - Esquema de reator cônico de leito fluidizado (CSBR) e fluxos de fases dentro do reator.



Legenda: (a) Esquema de reator cônico de leito fluidizado (CSBR); (b) fluxos de fases sólida e gasosa dentro do reator. Leito fluidizado trifásico subdividido em 3 fases principais: (1) início do leito; (2) região anular; (3) região inferior de recepção do gás inerte para fluidizar.

Fonte: Adaptado de AMUTIO et al., 2011; LOPEZ et al., 2019.

3.4.3.1. Análises Estatísticas

Os dados experimentais dos 40 estudos experimentais foram tratados estatisticamente ao utilizar-se: (i) Análise de Correlação (CA) e (ii) Análise de Componentes Principais (PCA). Todas as análises estatísticas foram executadas utilizando rotinas de programação no ambiente computacional R, versão 4.0.2 (*R Core Team*, 2018). Gráficos e figuras foram gerados com uso das seguintes bibliotecas de suporte no ambiente R: *corrplot*, *colorspace*, *cluster*, *dendextend*, *dplyr*, *FactoMineR*, *factoextra*, *Formula*, *ggplot2*, *Hmisc*, *lattice*, *readxl*, *stringr*, *survival* e *writexl*.

- **Análise de Correlação (CA)**

Baseia-se no índice de correlação de Pearson ($cor = |r|$), parâmetro que quantifica a associação linear entre as covariâncias de duas variáveis randômicas (x_i e y_i) e o produto dos respectivos desvios padrões dessas variáveis ($sd(x_i)$ e $sd(y_i)$). Dado que $|r|$ varia entre $[-1, 1]$ (DAVÒ et al., 2016), tem-se a expressão do cálculo da correlação de Pearson de acordo com Equação (18):

$$cor = \frac{cov(x_i, y_i)}{\sqrt{sd(x_i) * sd(y_i)}} \quad (18)$$

Antes de se realizar a análise de correlação, os valores originais de todas as variáveis foram normalizados. Para qualificar o grau de correlação entre variáveis, os seguintes ranges foram aplicados: ausência de correlação ($|r|=0.00$); correlação negligenciável ($0.01 \leq |r| \leq 0.09$); correlação fraca ($0.10 \leq |r| \leq 0.39$); correlação moderada ($0.40 \leq |r| \leq 0.69$); correlação forte ($0.70 \leq |r| \leq 0.89$); correlação muito forte ($0.90 \leq |r| \leq 0.99$); correlação perfeita ($|r| \leq 1.00$). Os *p-valor* foram estimados baseados nos dados normalizado, sendo que as correlações com $p \leq 0.01$ foram consideradas significantes.

- **Análise de Componentes Principais (PCA)**

A PCA é uma transformação algébrica ortogonal para converter sistema de coordenadas cartesiano devido à disposição de conjunto de dados (“n variáveis”) a ser analisado, em um novo sistema de coordenadas, um espaço de “n variáveis latentes” (componentes principais: PC’s) interdependentes entre si, cada qual obtida após combinação linear entre as variáveis originais. Uma vez que a transformação linear permite com que a maior parte da variância observada do conjunto de dados original (“n variáveis”), em torno de 70%, seja explicada por poucas variáveis latentes (PC’s), entre 2 e 3 PC’s; justifica-se então o uso da técnica de PCA (RATHNAYAKE et al., 2020) para encontrar a relação entre multivariáveis complexas por meio da análise de apenas 2 a 3 variáveis do tipo PC’s (CHOI et al., 2012). O PC1 explicou a maior parte da variância observada dos dados originais; o segundo componente (PC2) explicou a segunda maior parte da variância observada, e assim por diante (JOLLIFFE IT, 2002). Uma vez que os dados originais foram normalizados como etapa de pré-tratamento; a construção da matriz de correlação de Pearson ocorreu mediante conjunto dados normalizados, de modo que os autovalores e autovetores foram calculados baseados na matriz correlação de Pearson (DAVÒ et al., 2016). Valores de cargas dos autovetores, coeficientes de correlação e a respectiva contribuição em % de cada variável original na combinação linear para obter cada PC foram evidenciados. No presente estudo, é considerado o número mínimo de componentes que explicam em torno de 70% da variância observada. A projeção no plano bidimensional de cada par de PC’s do tipo *biplo*t, permite destacar visualmente a disposição relativa entre pontos representativos dos estudos de casos experimentais devido a diferenças de influência entre as 9 variáveis de estudo e em função disso evidenciar formação de clusters de estudos de casos experimentais com maiores similaridades entre si, em relação a todo restante (RATHNAYAKE et al., 2020) dentre os 40 estudos de casos experimentais.

3.4.4. Resultados

3.4.4.1. Compilação e tratamento dos dados provenientes de 40 estudos de casos experimentais

O conjunto de dados obtidos com 40 estudos de casos experimentais de pirólise rápida são apresentados na Tabela 10. As primeiras cinco colunas da tabela contêm variáveis relacionadas a composição química das biomassas. Cinco colunas da região central da tabela referem-se aos dados mensurados das variáveis de processo pirolítico e as três colunas finais referem-se aos dados de rendimento final da distribuição dos produtos para cada estudo de caso experimental. A Tabela 11 apresenta os dados da Tabela 10 normalizados. A Tabela 12 contém estatísticas descritivas para o conjunto de dados. Elevados coeficientes de variação (CV in %) correspondem a elevada variabilidade, sendo no presente estudo $CV \gg 20\%$ para as seguintes variáveis: M, CZ, D, Mfr, N₂fr e VRT (Tabela 12). Poucas variáveis apresentaram $CV < 20\%$, tais como: FC (18.63%), VM (3.07%), T (10.58%) e OY (11.40%).

Tabela 10 - Composição química da biomassa, processo pirolítico e rendimento dos produtos: 40 experimentos.

Exp.	Biom	M	FC	VM	CZ	D	Mfr	N ₂ fr	T	VRT	CY	OY	SY
1	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	2,0	11,5	400,0	0,1	21,9	71,2	6,9
2	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	2,0	11,0	450,0	0,1	21,1	74,1	4,9
3	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	2,0	10,5	500,0	0,1	17,3	75,3	7,3
4	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	2,0	9,0	600,0	0,1	15,5	65,1	19,5
5	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	2,0	10,5	500,0	0,1	12,9	84,3	21,4
6	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	2,0	10,5	500,0	0,1	10,1	90,2	30,7
7	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	2,0	3,2	400,0	0,1	19,3	73,0	7,7
8	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	2,0	3,0	500,0	0,1	17,2	75,3	7,5
9	Mix	9,2	10,3	79,6	0,9	1,5	1,0	10,5	500,0	0,1	17,2	79,5	3,9
10	Ac	9,3	8,1	81,4	1,2	1,5	1,0	10,5	500,0	0,1	17,2	72,1	4,9
11	Car	9,3	11,3	78,3	1,1	1,5	1,0	10,5	500,0	0,1	17,2	75,1	4,2
12	Rh	1,1	16,6	70,5	12,9	0,8	1,0	10,0	400,0	0,1	31,6	67,3	1,1
13	Rh	1,1	16,6	70,5	12,9	0,8	1,0	10,0	450,0	0,1	25,6	70,5	4,0
14	Rh	1,1	16,6	70,5	12,9	0,8	1,0	10,0	500,0	0,1	25,2	69,0	5,9
15	Rh	1,1	16,6	70,5	12,9	0,8	1,0	10,0	600,0	0,1	24,0	67,2	8,8
16	Euc	9,5	10,3	79,1	1,1	1,5	2,0	10,0	500,0	0,1	18,4	75,4	6,2
17	Ow	1,5	23,2	73,0	2,3	1,5	1,0	7,0	425,0	0,1	32,8	54,6	12,6
18	Ow	1,5	23,2	73,0	2,3	1,5	1,0	7,0	500,0	0,1	29,3	54,9	15,8
19	Ow	1,5	23,2	73,0	2,3	1,5	1,0	7,0	600,0	0,1	27,3	48,9	23,8
20	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	1,0	11,0	450,0	0,1	22,0	70,7	7,3
21	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	1,0	6,0	450,0	0,1	22,0	70,4	7,6
22	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	1,0	2,0	450,0	0,3	22,0	66,0	12,0
23	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	1,0	11,0	500,0	0,1	16,0	72,3	11,7
24	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	1,0	6,0	500,0	0,1	16,0	71,9	12,1
25	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	1,0	2,0	500,0	0,3	16,0	67,0	17,0
26	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	1,0	11,0	550,0	0,1	14,0	69,1	16,9
27	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	1,0	6,0	550,0	0,1	14,0	68,6	17,4
28	Pin	9,4	16,7	73,4	0,5	1,5	1,0	2,0	550,0	0,3	14,0	65,1	20,9
29	Pin	11,3	14,4	73,8	0,5	0,3	416,7	300,0	443,0	0,1	24,8	61,9	13,3
30	Pin	11,3	14,4	73,8	0,5	0,3	416,7	300,0	461,0	0,1	20,0	63,0	17,1
31	Pin	11,3	14,4	73,8	0,5	0,3	416,7	300,0	483,0	0,1	15,4	65,7	18,9
32	Pin	11,3	14,4	73,8	0,5	0,3	416,7	300,0	510,0	0,1	14,3	64,1	21,6
33	Pin	11,3	14,4	73,8	0,5	0,3	416,7	300,0	524,0	0,1	14,0	63,4	22,5
34	Pin	11,3	14,4	73,8	0,5	0,3	416,7	300,0	566,0	0,1	12,6	61,8	25,5
35	Po	9,3	14,8	75,4	0,5	5,0	416,7	355,0	425,0	0,1	21,0	63,0	16,0
36	Po	9,3	14,8	75,4	0,5	5,0	416,7	355,0	435,0	0,1	20,0	65,0	15,0
37	Po	9,3	14,8	75,4	0,5	5,0	416,7	355,0	455,0	0,1	14,0	69,0	17,0
38	Po	9,3	14,8	75,4	0,5	5,0	416,7	355,0	485,0	0,1	13,3	61,4	25,3
39	Po	9,3	14,8	75,4	0,5	5,0	416,7	355,0	505,0	0,1	12,4	61,6	26,0
40	Po	9,3	14,8	75,4	0,5	5,0	416,7	355,0	525,0	0,1	11,2	58,0	30,8

Legenda: Biomassas: Pin: Pinus, Mix: espécies do bosque, Ac: acácia, Car: Carqueja, Rh: arroz, Euc: Eucalipto, Ow: laranja, Po: álamo. Variáveis de composição da biomassa em base mássica seca (%m/m): M= conteúdo de umidade, FC: conteúdo de carbono fixo, VM: conteúdo de material volátil, CZ: conteúdo de cinzas. Variáveis de processo pirolítico: D- diâmetro de partícula (mm); Mfr: taxa mássica de biomassa (g/min), N₂fr: vazão volumétrica de gás inerte N₂ (N₂g, L/min), T: temperatura (°C), VRT: tempo de residência da fase vapor (s). Variáveis dependentes (em base mássica seca: %m/m): CY= rendimento de biocarvão (%m/m), OY= rendimento de bio-óleo (%m/m), SY= rendimento de gás (%m/m).

Tabela 11 - Conjunto de dados da Tabela 10 normalizados.

Run	M	FC	VM	CZ	D	Mfr	N ₂ fr	T	VRT	CY	OY	SY
1	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6429	-0,6206	-1,7526	-0,5913	0,5650	0,4093	-0,9237
2	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6429	-0,6239	-0,7902	-0,6164	0,4145	0,7778	-1,1778
3	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6429	-0,6273	0,1723	-0,6348	-0,2517	0,9376	-0,8659
4	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6429	-0,6373	2,0971	-0,6053	-0,5901	-0,3832	0,6611
5	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6429	-0,6273	0,1723	-0,6053	-1,0468	2,0934	0,9038
6	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6429	-0,6273	0,1723	-0,6053	-1,5482	2,8537	2,0736
7	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6429	-0,6763	-1,7526	-0,6863	0,0993	0,6386	-0,8206
8	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6429	-0,6776	0,1723	-0,7463	-0,2839	0,9376	-0,8432
9	0,2889	-1,9005	2,4602	-0,2771	-0,1978	-0,6481	-0,6273	0,1723	-0,6348	-0,2839	1,4749	-1,2973
10	0,3189	-2,6352	3,2401	-0,1964	-0,1978	-0,6481	-0,6273	0,1723	-0,6348	-0,2839	0,5214	-1,1715
11	0,3189	-1,5386	1,8541	-0,2219	-0,1978	-0,6481	-0,6273	0,1723	-0,6348	-0,2839	0,9080	-1,2596
12	-2,1484	0,2452	-1,5682	2,9374	-0,6680	-0,6481	-0,6306	-1,7526	-0,4510	2,3003	-0,0946	-1,6507
13	-2,1484	0,2452	-1,5682	2,9374	-0,6680	-0,6481	-0,6306	-0,7902	-0,5254	1,2186	0,3139	-1,2897
14	-2,1484	0,2452	-1,5682	2,9374	-0,6680	-0,6481	-0,6306	0,1723	-0,5902	1,1488	0,1206	-1,0520
15	-2,1484	0,2452	-1,5682	2,9374	-0,6680	-0,6481	-0,6306	2,0971	-0,6974	0,9428	-0,1062	-0,6860
16	0,3791	-1,8794	2,2171	-0,2263	-0,1978	-0,6429	-0,6306	0,1723	-0,6348	-0,0618	0,9466	-1,0080
17	-2,0280	2,4927	-0,4725	0,0896	-0,1978	-0,6481	-0,6508	-1,2714	-0,0450	2,5080	-1,7285	-0,2018
18	-2,0280	2,4927	-0,4725	0,0896	-0,1978	-0,6481	-0,6508	0,1723	-0,1887	1,8938	-1,6963	0,1982
19	-2,0280	2,4927	-0,4725	0,0896	-0,1978	-0,6481	-0,6508	2,0971	-0,3420	1,5338	-2,4694	1,2057
20	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6481	-0,6239	-0,7902	-0,6164	0,5829	0,3420	-0,8707
21	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6481	-0,6575	-0,7902	0,1422	0,5829	0,3038	-0,8334
22	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6481	-0,6843	-0,7902	3,4802	0,5829	-0,2589	-0,2841
23	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6481	-0,6239	0,1723	-0,6753	-0,4916	0,5496	-0,3186
24	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6481	-0,6575	0,1723	0,0343	-0,4916	0,4930	-0,2634
25	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6481	-0,6843	0,1723	3,1563	-0,4916	-0,1389	0,3534
26	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6481	-0,6239	1,1347	-0,7270	-0,8498	0,1354	0,3372
27	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6481	-0,6575	1,1347	-0,0606	-0,8498	0,0702	0,4009
28	0,3490	0,2782	-0,2895	-0,3836	-0,1978	-0,6481	-0,6843	1,1347	2,8718	-0,8498	-0,3765	0,8369
29	0,9207	-0,5091	-0,1159	-0,3793	-1,0068	1,5083	1,3156	-0,9249	0,4956	1,0843	-0,7917	-0,1162
30	0,9207	-0,5091	-0,1159	-0,3793	-1,0068	1,5083	1,3156	-0,5784	0,4460	0,2247	-0,6577	0,3567
31	0,9207	-0,5091	-0,1159	-0,3793	-1,0068	1,5083	1,3156	-0,1550	0,3886	-0,5991	-0,3033	0,5831
32	0,9207	-0,5091	-0,1159	-0,3793	-1,0068	1,5083	1,3156	0,3648	0,3225	-0,7961	-0,5095	0,9290
33	0,9207	-0,5091	-0,1159	-0,3793	-1,0068	1,5083	1,3156	0,6342	0,2901	-0,8498	-0,5997	1,0422
34	0,9207	-0,5091	-0,1159	-0,3793	-1,0068	1,5083	1,3156	1,4427	0,1991	-1,1005	-0,8059	1,4195
35	0,3189	-0,3635	0,5893	-0,3832	2,2433	1,5083	1,6847	-1,2714	0,2263	0,4038	-0,6512	0,2246
36	0,3189	-0,3635	0,5893	-0,3832	2,2433	1,5083	1,6847	-1,0789	0,2016	0,2247	-0,3935	0,0988
37	0,3189	-0,3635	0,5893	-0,3832	2,2433	1,5083	1,6847	-0,6939	0,1541	-0,8498	0,1219	0,3504
38	0,3189	-0,3635	0,5893	-0,3832	2,2433	1,5083	1,6847	-0,1165	0,0876	-0,9752	-0,8574	1,3944
39	0,3189	-0,3635	0,5893	-0,3832	2,2433	1,5083	1,6847	0,2685	0,0461	-1,1310	-0,8316	1,4786
40	0,3189	-0,3635	0,5893	-0,3832	2,2433	1,5083	1,6847	0,6535	0,0067	-1,3512	-1,2955	2,0861

Legenda: M, FC, VM, CZ: umidade, carbono fixo, material volátil, conteúdo de cinzas (%m/m) respectivamente; D, Mfr, N₂fr, T, VRT: diâmetro de partícula (mm), taxa mássica de biomassa (g/min), taxa volumétrica de gás inerte (N_{2(g)}: L/min), temperatura (°C), tempo de residência da fase vapor (s) respectivamente; CY: rendimento de biocarvão em base mássica seca (%m/m); OY: rendimento de bio-óleo em base mássica seca (%m/m); SY: rendimento de gás em base seca (%m/m).

Dados dos experimentos contidos na tabela 10 (*Exp.*): 1-4 (AMUTIO et al., 2012a); 5-6 (AMUTIO et al., 2012b); 7-8 (AMUTIO et al., 2011); 9-11 (AMUTIO et al., 2013); 12-15 (ALVAREZ et al., 2014); 16 (AMUTIO et al., 2015); 17-19 (ALVAREZ et al., 2018); 20-28 (LOPEZ et al., 2019); 29-34 (FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013); 35-40 (MAKIBAR et al., 2015). Estudos experimentais 1-28 (fundo branco): escala bancada. Estudos experimentais 29-40 (fundo cinza): escala piloto.

Tabela 12 - Estatística descritiva a partir dos dados compilados na Tabela 10.

Variáveis	M	FC	VM	CZ	D	Mfr	N ₂ fr	T	VRT	CY	OY	SY
Média	8,24	15,87	74,06	1,93	1,79	125,92	103,97	491,05	0,10	18,75	68,05	14,21
Mediana	9,40	16,65	73,40	0,50	1,50	2,00	10,50	500,00	0,08	17,16	67,96	14,14
Máximo	11,30	23,25	81,42	12,90	5,03	416,66	355,00	600,00	0,33	32,75	90,20	30,80
Mínimo	1,10	8,08	70,50	0,50	0,33	1,00	2,00	400,00	0,05	10,10	48,89	1,09
CV (%)	40,33	18,63	3,07	193,39	80,97	153,08	143,32	10,58	65,50	29,79	11,40	55,93

Legenda: M, FC, VM, CZ: umidade, carbono fixo, material volátil, conteúdo de cinzas (%m/m) respectivamente; D, Mfr, N₂fr, T, VRT: diâmetro de partícula (mm), taxa mássica de biomassa (g/min), taxa volumétrica de gás inerte (N_{2(g)}: L/min), temperatura (°C), tempo de residência da fase vapor (s) respectivamente; CY: rendimento de biocarvão em base mássica seca (%m/m); OY: rendimento de bio-óleo em base mássica seca (%m/m); SY: rendimento de gás em base seca (%m/m). CV (%): coeficiente de variação (%).

• **Análise de Correlação**

A Tabela 13a mostra coeficientes de correlação linear de Pearson, levando em consideração 12 variáveis contínuas da Tabela 10. Tabela 13b mostra dados da Tabela 13a normalizados.

Tabela 13 - Coeficientes de correlação Pearson (13a) e p-valor (13b) para coeficientes de correlação estimados.

(a)	FC	VM	CZ	D	Mfr	N ₂ fr	T	VRT	CY	OY	SY
M	-0,5570	0,4692	-0,7998	0,1088	0,4117	0,3899	-0,0305	0,2124	-0,7472	0,2909	0,2869
FC		-0,7078	0,1421	-0,0850	-0,2894	-0,2884	0,0379	0,0617	0,4876	-0,4126	0,1689
VM			-0,5125	0,3114	0,1570	0,1788	0,0056	-0,0751	-0,3690	0,1775	-0,0381
CZ				-0,2384	-0,2534	-0,2474	-0,0084	-0,2095	0,5460	-0,0379	-0,4017
D					0,4100	0,4993	-0,1531	0,0281	-0,2557	-0,1713	0,3216
Mfr						0,9946	-0,0806	0,1576	-0,3164	-0,4176	0,5442
N₂fr							-0,0943	0,1378	-0,3214	-0,4121	0,5445
T								-0,0218	-0,3876	-0,1459	0,4366
VRT									-0,0898	-0,2876	0,2648
CY										-0,3668	-0,5531
OY											-0,3246
SY											

Legenda: Em negrito, coeficientes nas seguintes categorias: correlações moderadas ($0.40 \leq |r| \leq 0.69$); correlações fortes ($0.70 \leq |r| \leq 0.89$); correlações muito fortes ($0.90 \leq |r| \leq 0.99$); correlações perfeitas ($|r| \leq 1.00$).

(continuação...)

(b)	FC	VM	CZ	D	Mfr	N ₂ fr	T	VRT	CY	OY	SY
M	0.0002	0.0023	0.0000	0.5040	0.0083	0.0129	0.8517	0.1883	0.0000	0.0686	0.0727
FC		0.0000	0.3817	0.6022	0.0701	0.0711	0.8165	0.7054	0.0014	0.0082	0.2975
VM			0.0007	0.0505	0.3332	0.2697	0.9726	0.6449	0.0191	0.2731	0.8156
CZ				0.1386	0.1146	0.1238	0.9590	0.1945	0.0003	0.8162	0.0102
D					0.0086	0.0010	0.3457	0.8635	0.1113	0.2906	0.0430
Mfr						0.0000	0.6209	0.3314	0.0467	0.0073	0.0003
N ₂ fr							0.5627	0.3966	0.0431	0.0082	0.0003
T								0.8940	0.0135	0.3691	0.0049
VRT									0.5818	0.0720	0.0987
CY										0.0199	0.0002
OY											0.0410
SY											

Legenda: Em negrito, p -valor ≤ 0.01 .

• *Análise de Componentes Principais (PCA)*

A Tabela 14 evidencia detalhes relacionados aos três primeiros componentes principais (PC1, PC2, PC3), coeficientes de carga: $\hat{e}_1$, $\hat{e}_2$ e $\hat{e}_3$; bem como os coeficientes de correlação de cada variável em relação a cada componente principal (PC1, PC2, PC3) com os respectivos valores de contribuições em percentual (%) de cada variável para a combinação linear que origina cada PC.

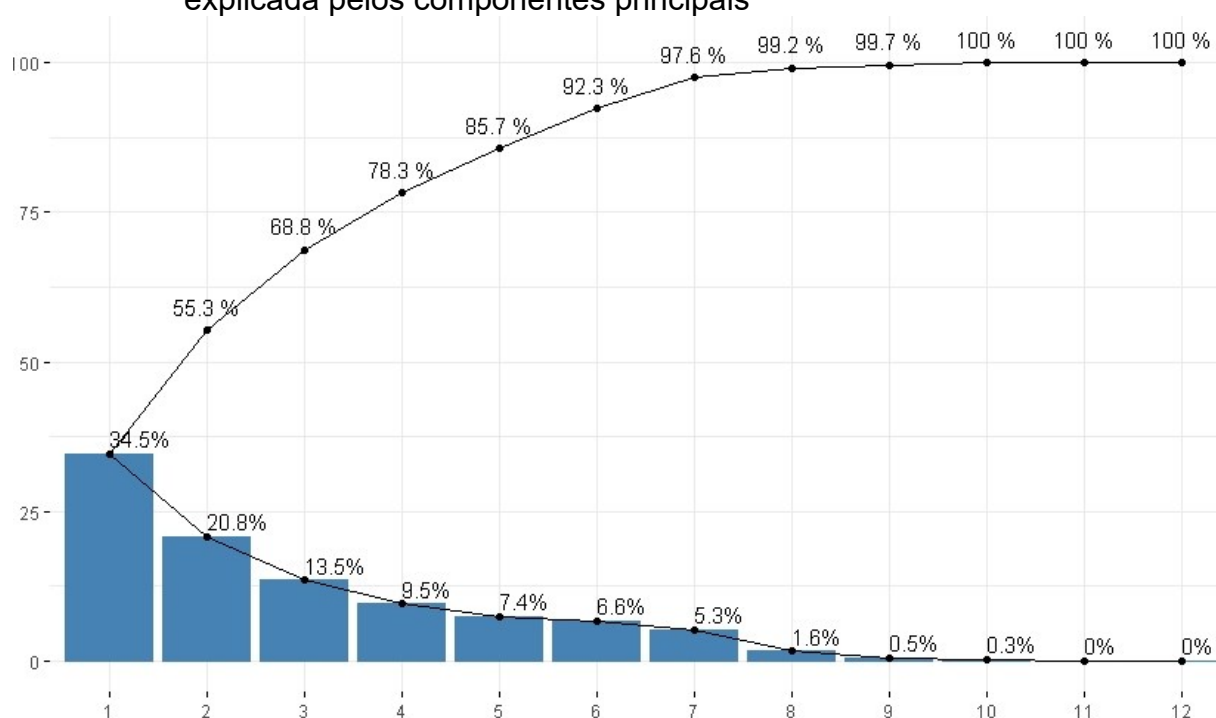
Tabela 14 - Cargas dos autovetores, coeficientes de correlação e contribuição em % de cada variável original para os primeiros PC's (PC1, PC2 e PC3).

	PC1			PC2			PC3		
	($\hat{e}$)	r	Cont %	($\hat{e}$)	r	Cont %	($\hat{e}$)	r	Cont %
M	-0,40	-0,82	16,04	-0,24	-0,37	5,60	-0,08	-0,11	0,70
FC	0,26	0,53	6,77	0,38	0,60	14,45	-0,25	-0,31	6,00
VM	-0,28	-0,56	7,59	-0,32	-0,51	10,20	0,19	0,24	3,42
CZ	0,35	0,71	12,05	0,11	0,18	1,25	0,17	0,29	2,93
D	-0,24	-0,49	5,82	0,16	0,25	2,54	0,28	0,35	7,63
Mfr	-0,36	-0,74	13,15	0,30	0,48	9,15	0,26	0,33	6,62
N ₂ fr	-0,37	-0,75	13,42	0,30	0,48	9,27	0,28	0,36	7,98
T	-0,05	-0,10	0,26	0,06	0,09	0,33	-0,61	-0,78	37,30
VRT	-0,11	-0,23	1,26	0,20	0,31	3,80	-0,15	-0,19	2,33
CY	0,38	0,78	14,60	0,19	0,30	3,57	0,33	0,42	10,87
OY	0,02	0,04	0,03	-0,54	-0,85	29,02	-0,06	-0,07	0,33
SY	-0,30	-0,61	9,01	0,33	0,52	10,83	-0,37	-0,47	13,89

Legenda: PC1, PC2, PC3: Componentes principais 1,2 e 3 respectivamente; $\hat{e}_1$, $\hat{e}_2$ e $\hat{e}_3$: cargas dos autovetores; Cont. (%): Contribuições percentuais em % de cada variável original para referido PC; r = correlação linear entre variáveis originais e os PC's. Em negrito: as contribuições mais relevantes das variáveis para os respectivos componentes PC1, PC2 e PC3.

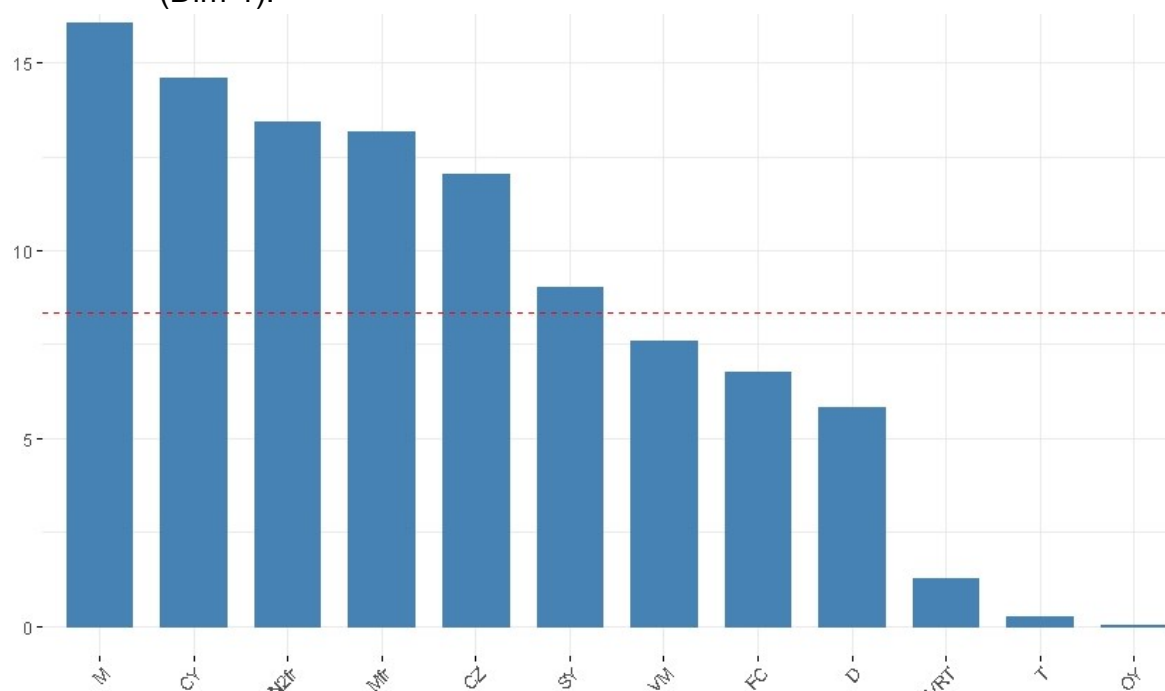
A Figura 22 evidencia que 68.8% da variância do conjunto de dados original é explicada pelos primeiros 3 componentes principais (PC1: 34.5%; PC2: 20.8% e PC3: 13.5%). As Figuras 23, 24 e 25 evidenciam detalhes relacionados aos PC1, PC2 e PC3 (Dim-1, Dim-2 e Dim-3, respectivamente) em termos de contribuições relativas (em %) de cada variável. Variáveis com contribuição relevante para PC1 em ordem decrescente de importância são: M, CY, N₂fr, Mfr, CZ e SY (Figura 23); para o PC2 em ordem decrescente de relevância foram OY, FC, SY, VM, N₂fr, Mfr (Figura 24); e para PC3 em ordem decrescente de relevância pelas variáveis T, SY e CY (Figura 25). A Figura 26 é o gráfico *biplot* que inclui 40 estudos de casos experimentais e variáveis na projeção PC1 vs PC2. A Figura 27 é o gráfico *biplot* que inclui 40 estudos e variáveis na projeção PC2 vs PC3. As Figuras 28, 29, 30 evidenciam boxplots para cada cluster de estudos de casos experimentais (G1-G5), evidenciados no gráfico *biplot* (Figura 26) em respeito a OY (% m/m), CY (%m/m) e SY(%m/m) respectivamente. Cabe ressaltar que os coeficientes de variação (CV %) para CY e SY foram maiores do que 20%.

Figura 22 - Variância individual de cada PC (barras) e variância cumulativa em % explicada pelos componentes principais



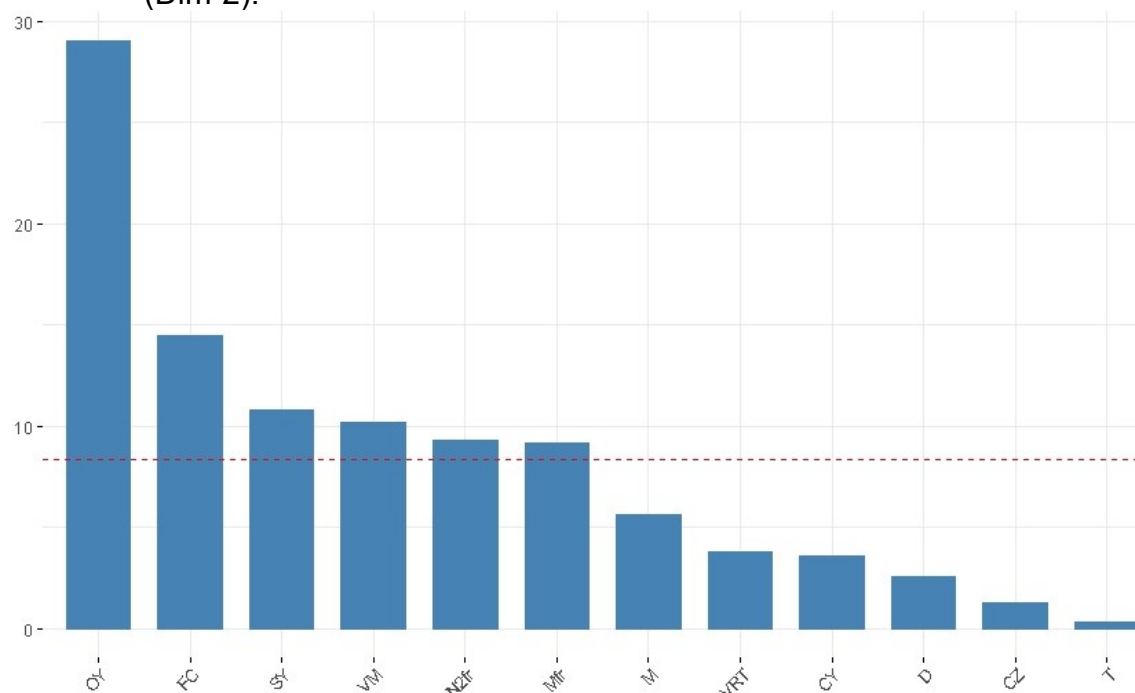
Legenda: Variância individual de cada PC (barras) e variância cumulativa em % explicada pelos componentes principais (Eixo vertical: porcentagem da variância explicada; eixo horizontal: dimensões).

Figura 23 - Contribuição das 12 variáveis para o primeiro componente principal-PC1 (Dim-1).



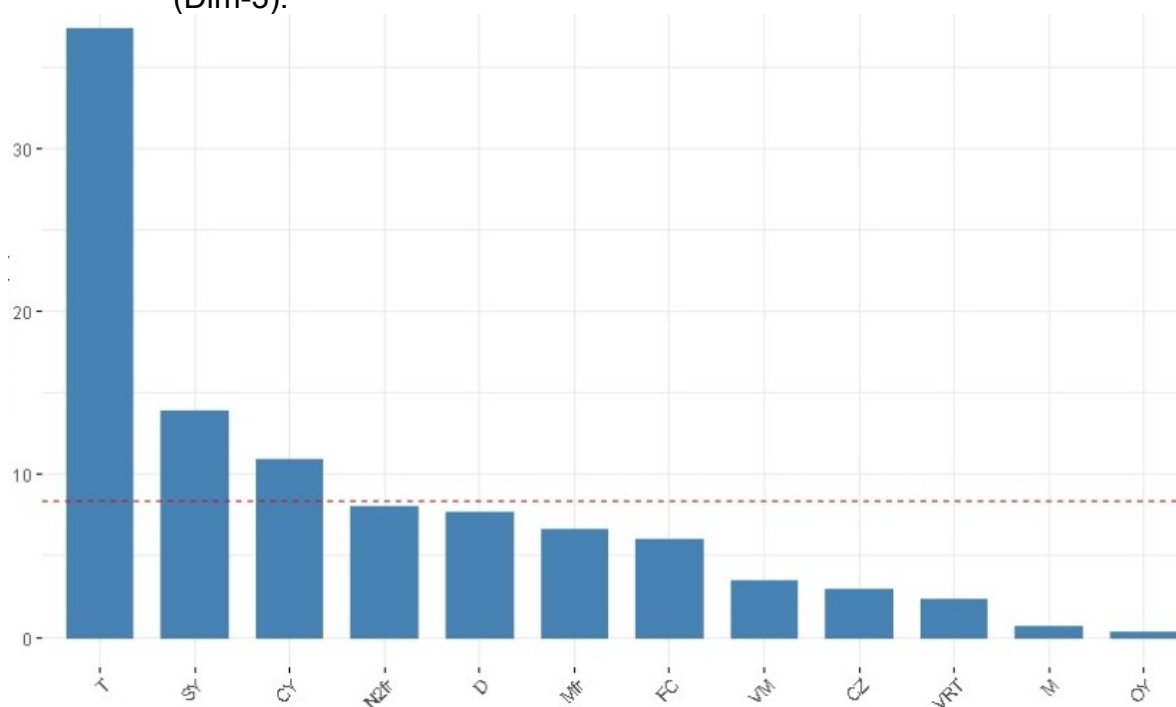
Legenda: Linha tracejada em Vermelho (8.33%) é a contribuição mínima considerada relevante ($100\%/12 = 8.33\%$). (Eixo vertical: Contribuições em Porcentagem; eixo horizontal: 12 variáveis de estudo).

Figura 24 - Contribuição das 12 variáveis para o segundo componente principal-PC2 (Dim-2).



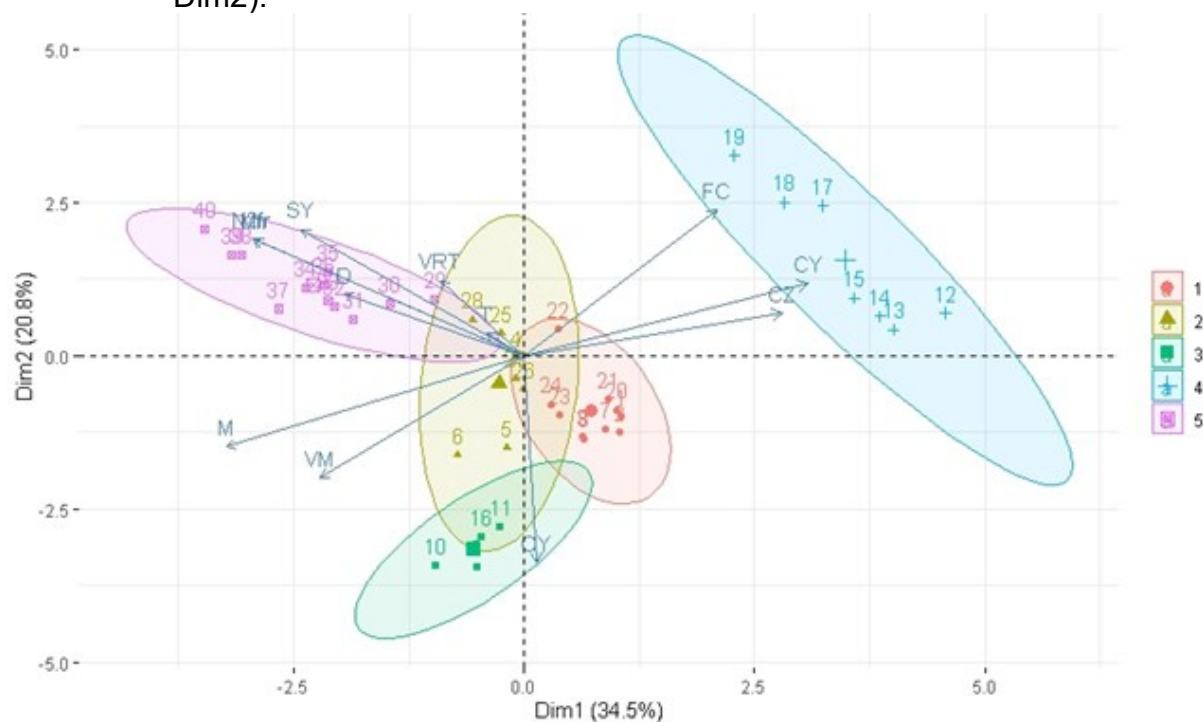
Legenda: Linha tracejada em Vermelho (8.33%) é a contribuição mínima considerada relevante ($100\%/12 = 8.33\%$). (Eixo vertical: Contribuições em Porcentagem; eixo horizontal: 12 variáveis de estudo).

Figura 25 - Contribuição das 12 variáveis para o terceiro componente principal-PC3 (Dim-3).



Legenda: Linha tracejada em Vermelho (8.33%) é a contribuição mínima considerada relevante ($100\%/12 = 8.33\%$). (Eixo vertical: Contribuições em Porcentagem; eixo horizontal: 12 variáveis de estudo).

Figura 26 - Gráfico biplot dos estudos de casos agrupados em 5 clusters (G1-G5) e as 12 variáveis na projeção dos componentes principais 1 vs 2 (Dim1 vs Dim2).



Legenda: **G1**: biomassa **Pin** (1, 2, 3, 7, 8); **Pin** (20, 21, 22, 23, 24); **G2**: biomassa **Pin** (4, 5, 6); **Pin** (25, 26, 27, 28); **G3**: biomassas **Mix** (9); **Ac** (10), **Car** (11), e **Euc** (16); **G4**: biomassas **Rh** (12, 13, 14, 15) e **Ow** (17, 18, 19); **G5**: biomassas **Pin** (29, 30, 31, 32, 33, 34) e **Po** (35, 36, 37, 38, 39, 40).

Figura 27 - Gráfico biplot dos estudos de casos agrupados em 5 clusters (G1-G5, Figura 3.4.6) e as 12 variáveis na projeção dos componentes principais 2 vs 3 (Dim2 vs Dim3), com ênfase no efeito de temperatura em relação ao componente principal 3 (PC3).

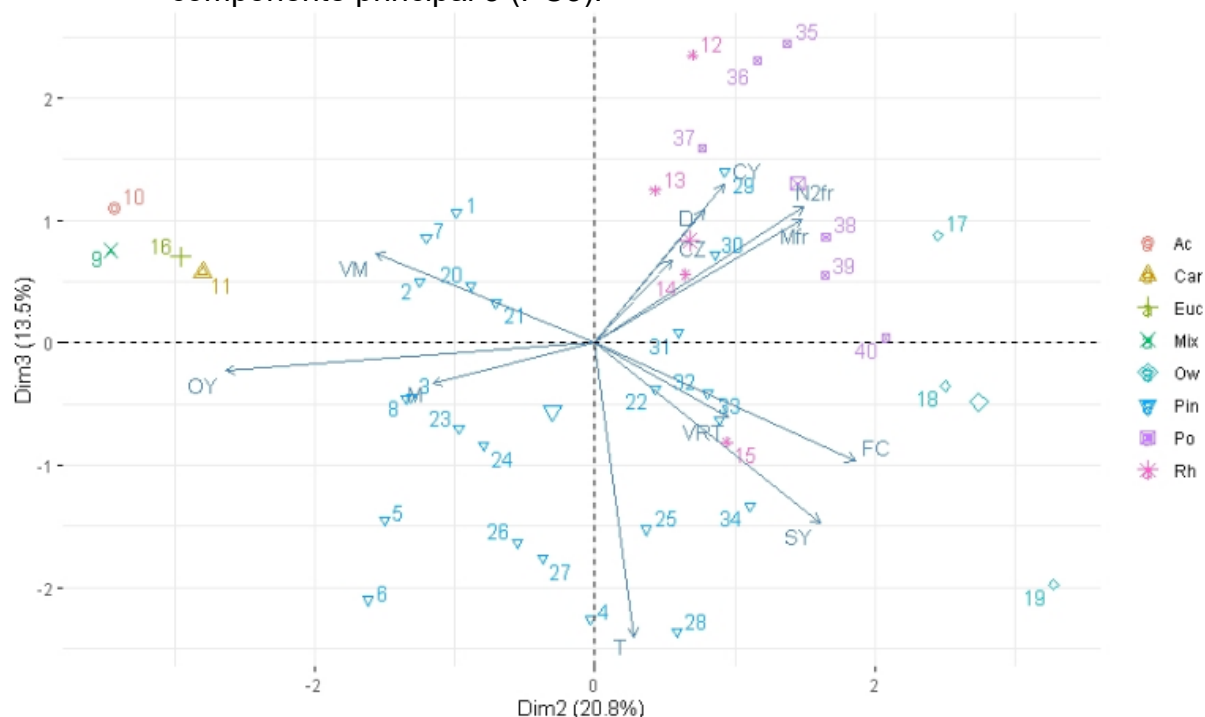
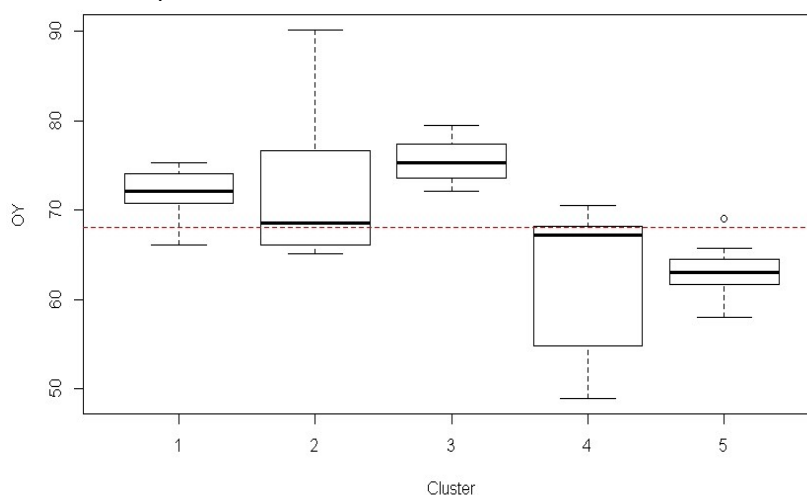


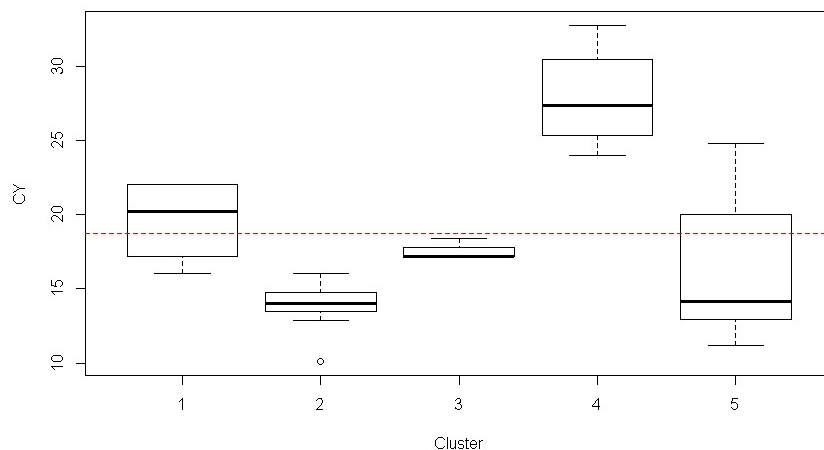
Figura 28 - Boxplot com 40 estudos de casos experimentais agrupados em 5 clusters (G1-G5), de acordo com os respectivos valores de rendimento de bio-óleo (OY, % m/m).



Variável	Cluster	N	Média	s.e.	s.d.	Mín	Q1	Mediana	Q3	Máx
OY	G1	10	72,02	0,87	2,75	66,00	70,63	72,10	74,40	75,30
	G2	7	72,77	3,84	10,15	65,10	65,10	68,60	84,30	90,20
	G3	4	75,53	1,52	3,04	72,10	72,85	75,25	78,47	79,50
	G4	7	61,77	3,28	8,69	48,90	54,60	67,20	69,00	70,50
	G5	12	63,16	0,78	2,71	58,00	61,65	63,00	64,78	69,00

Legenda: G1: 23 estudos de casos experimentais 1-8 e de 20-34, todos realizados com biomassa **Pin**; G2 - 4 estudos de casos experimentais representados por: 9 (**mix**), 10 (**Ac**), 11 (**Car**) e 16 (**Euc**); G3 - 4 estudos de casos experimentais representados por: 12, 13, 14, 15, todos realizados com biomassa **Rh**; G4 - 3 estudos de casos experimentais representados por: 17, 18, 19, todos realizados com biomassa **Ow**; G5 - 6 estudos de casos experimentais representados por: 35, 36, 37, 38, 39, 40 que foram realizadas com biomassa **Po**.

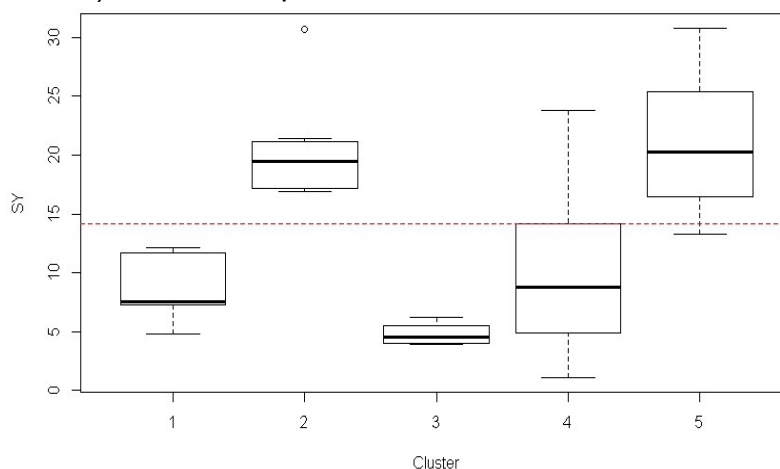
Figura 29 - Boxplot com 40 estudos de casos experimentais agrupados em 5 clusters (G1-G5), de acordo com os respectivos valores de rendimentos de biocarvão (CY, % m/m).



Variável	Cluster	N	Média	s.e.	s.d.	Mín	Q1	Mediana	Q3	Máx
CY	G1	10	19.48	0.83	2.62	16.00	16.90	20.20	22.00	22.00
	G2	7	13.79	0.73	1.93	10.10	12.90	14.00	15.50	16.00
	G3	4	17.50	0.30	0.60	17.20	17.20	17.20	18.10	18.40
	G4	7	27.97	1.27	3.36	24.00	25.20	27.30	31.60	32.80
	G5	12	16.08	1.23	4.27	11.20	12.77	14.15	20.00	24.80

Legenda: Pin; G2 - 4 estudos de casos experimentais representados por: 9 (**mix**), 10 (**Ac**), 11 (**Car**) e 16 (**Euc**); G3 - 4 estudos de casos experimentais representados por: 12, 13, 14, 15, todos realizados com biomassa **Rh**; G4 - 3 estudos de casos experimentais representados por: 17, 18, 19, todos realizados com biomassa **Ow**; G5 - 6 estudos de casos experimentais representados por: 35, 36, 37, 38, 39, 40 que foram realizadas com biomassa **Po**.

Figura 30 - Boxplot com 40 estudos de casos experimentais agrupados em 5 clusters (G1-G5), com os respectivos valores de rendimentos de gás (SY, % m/m).



Variável	Cluster	N	Média	s.e.	s.d.	Mín	Q1	Mediana	Q3	Máx
SY	G1	10	8.50	0.79	2.50	4.90	7.20	7.55	11.78	12.10
	G2	7	20.54	1.83	4.84	16.90	17.00	19.50	21.40	30.70
	G3	4	4.80	0.51	1.02	3.90	3.98	4.55	5.88	6.20
	G4	7	10.29	2.94	7.79	1.10	4.00	8.80	15.80	23.80
	G5	12	20.75	1.55	5.37	13.30	16.25	20.25	25.45	30.80

Legenda: G1: 23 estudos de casos experimentais 1-8 e de 20-34, todos realizados com biomassa **Pin**; G2 - 4 estudos de casos experimentais representados por: 9 (**mix**), 10 (**Ac**), 11 (**Car**) e 16 (**Euc**); G3 - 4 estudos de casos experimentais representados por: 12, 13, 14, 15, todos realizados com biomassa **Rh**; G4 - 3 estudos de casos experimentais representados por: 17, 18, 19, todos realizados com biomassa **Ow**; G5 - 6 estudos de casos experimentais representados por: 35, 36, 37, 38, 39, 40 que foram realizadas com biomassa **Po**.

3.4.5. Discussão

- ***Análise de Correlação***

No Quadro 23 é mencionada a discussão das correlações moderadas, fortes e muito fortes observadas entre pares de variáveis de composição química ou processo pirolítico e as variáveis dependentes rendimento dos produtos (OY, SY, CY).

No presente estudo, as correlações entre tempo de residência da fase vapor (VRT) e rendimento dos produtos OY, SY, CY forma fracas (VRT vs OY=-0.29; VRT vs SY=0.26) ou negligenciáveis (VRT vs CY= -0.09), o que está de acordo com o que foi encontrado por Salehi et al. (2011), cujas condições experimentais apresentaram similaridades em relação as que foram aplicadas no presente conjunto de estudos de casos experimentais. Isso ocorreu, pois sendo VRT uma das principais variáveis de processo, ela é ajustada de modo a garantir operação eficiente de reator de pirólise rápida (GUEDES et al., 2018) e variação relativamente pequena pode ser aplicada a este parâmetro de processo. No conjunto de estudos de caso abordados no presente trabalho, a VRT teve um valor médio de 0.10 e desvio padrão baixo (s.d.=0,07).

Quadro 23 - Correlação de Pearson entre variáveis independentes e dependentes com intensidades ≥ 0.40 (correlações moderadas, fortes ou muito fortes).

	Correlação	Intensidade*	Explicação
Variável composição vs rendimento dos produtos	M vs CY (-0.75)	Forte e negativa	Conteúdo de umidade da biomassa (M) influenciou negativamente o rendimento de biocarvão (CY), de acordo com resultados de Demirbas, 2004; Huang et al., 2010; e Domínguez et al., 2006. Isso indica que realizar etapa de secagem como etapa de pré-tratamento é indispensável para o objetivo de aumentar CY, principalmente quando conteúdo inicial de umidade for $\geq 10\%$ (MOHAN et al., 2006).
	FC vs OY (-0.41)	Moderada e negativa	Correlação negativa entre teor de carbono fixo (FC) e rendimento de óleo (OY) é esperado uma vez que FC, assim como o teor de lignina (TANGER et al 2013), favorecem produção de biocarvão (YANG et al., 2006).
	FC vs CY (0.49)	Moderada e positiva	Teor de carbono fixo (FC) “equivale” ao teor de lignina (GUIMARÃES et al., 2009; MORTARI et al., 2010; PÉCORA et al., 2014), constituinte estrutural com maior resistência à iniciar degradação térmica, comparativamente aos constituintes hemicelulose e celulose (TRIPATHI et al., 2016).
	CZ vs SY (-0.40)	Moderada e negativa	A princípio, as cinzas podem ter efeito catalítico (<i>cracking</i>) rompendo moléculas de compostos orgânicos (GUEDES et al., 2018) e contribuir para formar gás (SY). Entretanto, particularmente em reatores tais como CSBR onde VRT é muito curto (fração de segundos), as cinzas são rapidamente “agregadas junto ao biocarvão formado”, o qual é imediatamente removido do reator, de modo a prevenir efeito catalítico de CZ.
	CZ vs CY (0.55)	Moderada e positiva	De acordo com a literatura (GUEDES et al., 2018), elevado teor de CZ resulta em elevado CY, particularmente no CSBR conforme explicado acima.
Variável de Processo vs Rendimento dos produtos	Mfr vs OY (-0.42)	Moderada e negativa	Provavelmente devido elevada taxa mássica de biomassa ($4.5\text{-}5.0 \text{ kg h}^{-1}$) no CSBR resulta em baixo OY, se o tempo necessário para condensar completamente a fração de voláteis após saída do reator for insuficiente (GUEDES et al., 2018).
	N ₂ fr vs OY (-0.41)	Moderada e negativa	Elevada vazão de gás inerte (N ₂ fr) previne a completa condensação da fração de vapores orgânicos na saída do reator e, portanto, é possível que parte da biomassa saia do reator antes da completa conversão pirolítica (BIRADAR et al., 2014; SULAIMAN et al., 2011). Correlação negativa entre N ₂ fr e OY é mencionada na literatura (GUEDES et al., 2018). Nesse estudo, OY foi negativamente correlacionado (intensidade fraca) com outras variáveis de processos, tais como diâmetro de partícula (D) e tempo de residência da fase vapor (VRT).
	Mfr vs SY (0.54)	Moderada e positiva	Elevada taxa mássica de biomassa (Mfr) aplicada a reatores de leito fluidizado sob baixos valores VRT para minimizar reações de “cracking” de vapores orgânicos voláteis (ASADULLAH et al., 2013) provavelmente pode implicar em condição operacional indesejada caso favoreça carregamento de parte dos vapores orgânicos voláteis para constituir a fase gasosa final dos produtos, sem a completa condensação dos voláteis, e portanto proporcional aumento relativo do teor de gás na distribuição dos produtos finais.
	N ₂ fr vs SY (0.54)	Moderada e positiva	A mesma explicação dada para correlação positiva e moderada entre Mfr e SY se aplica para a correlação N ₂ fr vs SY, especialmente pelo fato de que a estabilidade do leito fluidizado circulante depende de elevadas taxas de vazão volumétrica de N ₂ (N ₂ f) simultaneamente às elevadas taxas mássicas de biomassa (Mfr), razão pela qual essas duas variáveis de processo apresentam correlação positiva e moderada.
	T vs SY (0.44)	Moderada e positiva	A produção de gás é favorecida por elevados valores de temperatura final de processo; que somado ao efeito das reações de <i>cracking</i> aparentam ser causas da correlação positiva entre T e SY ser mais forte do que entre T e OY. Valores de rendimento SY observados são muito menores que os valores de OY (Tabela 2), conforme esperado, em parte devido a boa performance da etapa de condensação (P.S.: dados do parâmetro temperatura de resfriamento não foram disponibilizados no presente estudo).
Rendimentos	CY vs SY (-0.55)	Moderada e negativa	A maioria das variáveis de processo que correlacionam positivamente com SY, são correlacionadas negativamente com CY (KEILUWEIT et al., 2010).

- **Análise de Componentes Principais (PCA)**

Mediante aplicação de PCA, 34.5% da variância observada do conjunto de dados original foram explicados pelo primeiro componente principal (PC1), 55.3% foram explicados pelos dois primeiros PCs (PC1 e PC2) e 68.8% foram explicados pelo conjunto dos três primeiros PCs (PC1+PC2+PC3) ilustrado pela Figura 22. As variáveis M, CY, Mfr, N₂fr, CZ e SY foram mais relevantes em termos de contribuição percentual na combinação linear para obter PC1 (Tabela 14, Figura 23), as variáveis OY, FC, SY, VM, N₂fr, Mfr foram mais relevantes para PC2 (Tabela 14, Figura 24) e variáveis T, SY, CY, as mais relevantes para o PC3 (Tabela 14, Figura 25).

A Figura 26 é um gráfico bidimensional (*biplot*) que representou (i) variáveis no primeiro e segundo componentes principais (PC1 e PC2 respectivamente) e (ii) 40 estudos de casos experimentais agrupados em 5 clusters, de acordo com similaridades entre eles.

No quadrante superior esquerdo da Figura 26 as variáveis de processo N₂fr e Mfr e a variável dependente SY (uma das mais relevantes para PC1) parecem muito associadas a influenciar para maior similaridade entre os estudos de casos experimentais agrupados no cluster G5 (experimentos 29-34 com biomassa Pin e 35-40 com a biomassa álamo) em reator de escala piloto. Diferentemente de todos os outros estudos de casos experimentais realizados em escala bancada, esses experimentos do G5 foram executados mediante maiores valores mensurados de N₂fr e Mfr (Nos estudos de casos 29-34: N₂fr=300 L*min⁻¹ e nos estudos de casos 35-40: N₂fr=355 L*min⁻¹); e nos casos (29-40) os valores de Mfr foram os maiores aplicados (416.66 g*min⁻¹) (Tabela 10). Elevados valores de Mfr e N₂fr garantem baixos valores de VRT dentro do reator, sob elevadas taxas de aquecimento (10³-10⁴°C s⁻¹). Vale destacar que o cluster G2 agrupou estudos de casos experimentais com Pin (4-6; 25-28) em escala de bancada.

No quadrante superior direito da Figura 26, a variável de composição CZ e a variável dependente CY (uma das mais relevantes para PC1) (Figura 23 e Tabela 14), foram mais associadas ao cluster G4, que agrupou os estudos de casos experimentais realizados com as biomassas Rh (12-15) e Ow (17-19). Esse resultado foi esperado, uma vez que Rh apresentou os maiores valores de teor de cinzas (% m/m) entre as oito biomassas (Tabela 10), sendo CZ correlacionada positivamente com CY (Quadro

23). A biomassa Ow apresentou os maiores valores de teor de carbono fixo mensurados (FC), o qual também foi correlacionado positivamente com CY (Quadro 23).

No quadrante superior direito da Figura 26, as variáveis M (mais relevante para PC1) e VM (a quarta variável mais relevante para PC2) são mais associadas aos estudos de casos experimentais em G3; experimentos com as biomassas Mix (9); Ac (10), Car (11), and Euc (16) apresentaram maior similaridade entre si e por sua vez mais associados a variável OY. Vale destacar que o grupo G3 agrupou estudos de casos experimentais de biomassas com maiores valores mensurados de teor de material volátil (Tabela 10), sendo esse grupo associado aos menores valores de SY. VM apresentou correlação positiva com OY ($VM \text{ vs } OY = 0.18$) embora, diferentemente do que era esperado, o valor de correlação foi fraco. O rendimento de bio-óleo (OY) produzido por esses 4 experimentos (cases 9,10,11 e 16) foi valor médio de 75.5%, que é considerado excelente valor quantitativo para ajuste operacional rápido mediante temperatura final de 500°C, valor recomendado na faixa de variação ótima 450–550°C, para obter elevados rendimentos OY de acordo com literatura (DAS & GANESH, 2003; PAENPONG & PATTIYA, 2016; PÜTÜN et al., 2004; SHARMA & SHETH, 2015; TSAI et al., 2007).

No quadrante inferior direito da Figura 26, os estudos de casos experimentais formaram o cluster G1 que agrupou os seguintes estudos de casos com as biomassas Pin (1, 2, 3, 7, 8) e Pin (20, 21, 22, 23, 24), sendo que não foi evidenciado nenhuma variável diretamente associada à formação desse grupo G1.

Ainda que o PC3 seja menos relevante comparativamente ao PC1 e PC2, a Figura 27 foi elaborada para evidenciar o efeito da temperatura no conjunto de dados, pois além dessa variável ser reconhecida como dominante para ocorrer a degradação termoquímica conforme a literatura, no presente estudo se mostrou relevante para o PC3 devido a contribuição percentual (37,3%). Para evidenciar a influência da temperatura no agrupamento de alguns dos estudos de casos experimentais reportados na Figura 26, a projeção dos coeficientes de carga dos autovetores no plano bidimensional PC2 vs PC3 permitiu evidenciar que os estudos de casos 4,5, 6, 25, 26, 27 e 28 (vide quadrantes inferiores direito e esquerdo da Figura 27) apresentaram maior similaridade entre si devido ao efeito da Temperatura (vetor T). Contudo, uma vez que a maior parte da variância foi explicada pelos PC1 e PC2

(55,3%: Figura 26), e os 5 clusters de estudos de casos experimentais ficaram evidentes na Figura 26, a discussão da Figura 27 nesse estudo se limita ao efeito de T.

Vale ressaltar que algumas variáveis relevantes, ocultas por não terem sido mensuradas para todas os 40 estudos de casos experimentais (e.g.: temperatura de resfriamento da fase vapor de orgânicos voláteis na saída do reator) provavelmente influenciariam no rendimento final dos produtos; o que poderia explicar, por exemplo, correlações fracas evidenciadas quando na verdade seriam esperadas correlações fortes (por exemplo o valor da correlação entre teor de material volátil (VM) e rendimento de bio-óleo (OY) poderia ser moderado ou forte, ao invés de fraco conforme mencionado na Tabela 13a, VM vs OY: 0.1775).

Baseado nos resultados das Figuras 28, 29, 30, foi concluído que para todos os clusters obtidos (G1-G5), o rendimento de bio-óleo (OY) foi muito maior do que os rendimentos de biocarvão (CY) e gás (SY), conforme esperado em pirólise rápida, uma vez que o ajuste rápido da operação favorece a produção de bio-óleo, em detrimento de outros produtos (biocarvão e gás). G1 e G3 agruparam estudos de casos experimentais que apresentaram maior similaridade entre si no que tange a favorecer maior OY (Figura 28), G4 agrupou experimentos que apresentaram maior similaridade entre si nas condições operacionais que favoreceram maiores valores de CY (Figura 29), e os grupos G2 e G5 foram os grupos de estudos de casos experimentais com maior similaridade entre si em termos de condições experimentais para produzir maiores valores de SY (Figura 30), comparativamente aos outros grupos.

O rendimento médio de $70 \pm 6.9\%$ de bio-óleo (OY) obtido com a biomassa Pin utilizada em 23 dos 40 experimentos é considerado dentro da faixa de rendimentos obtidos com biomassa de floresta e pirólise rápida em temperaturas de 400 a 550 °C (ISAHAK et al., 2012).

3.4.6. Conclusões

Considerando o número crescente de aplicações ambientais conferidas ao biocarvão/biochar (sendo que a maioria dos resultados publicados até presente momento consideram a produção de biochar a partir de pirólise lenta), no presente estudo é destacada a importância de propor ajustes operacionais na execução de futuros experimentos em reatores de pirólise rápida do tipo CSBR com a finalidade de aumentar o rendimento do biochar, ainda que o valor final deste seja menor que o rendimento de bio-óleo. Se a finalidade for favorecer maior rendimento de biochar, com base nos 40 casos experimentais do presente estudo, as biomassas “casca de arroz” e “casca de laranja” (grupo G4 do PCA) se destacaram como as de maior rendimento. As variáveis de composição química, tais como teor de carbono fixo e teor de cinzas devem ser consideradas por ocasião da seleção de biomassa para produção de biochar a partir de reatores CSBR.

Os resultados obtidos permitem corroborar a importância como estudos futuros de se realizar o planejamento de experimentos (DoE) para otimização de processos antes da operação de reatores CSBR, seja para a finalidade de aumento do rendimento de biochar, bio-óleo ou gás.

3.5. Critérios para classificação de biochars de pirólise rápida e identificação daqueles com alto potencial para sequestro de carbono no solo

(*Paper V*: Manuscrito)

3.5.1. Resumo

Finalidade Avaliar se materiais carbonáceos pirogênicos (PCMs) obtidos com pirólise rápida de biomassas lignocelulósicas em reator cônico de leito fluidizado (CSBR) podem ser classificados preliminarmente como biochars e, portanto, e portanto, podendo ser utilizados para sequestro de carbono no solo.

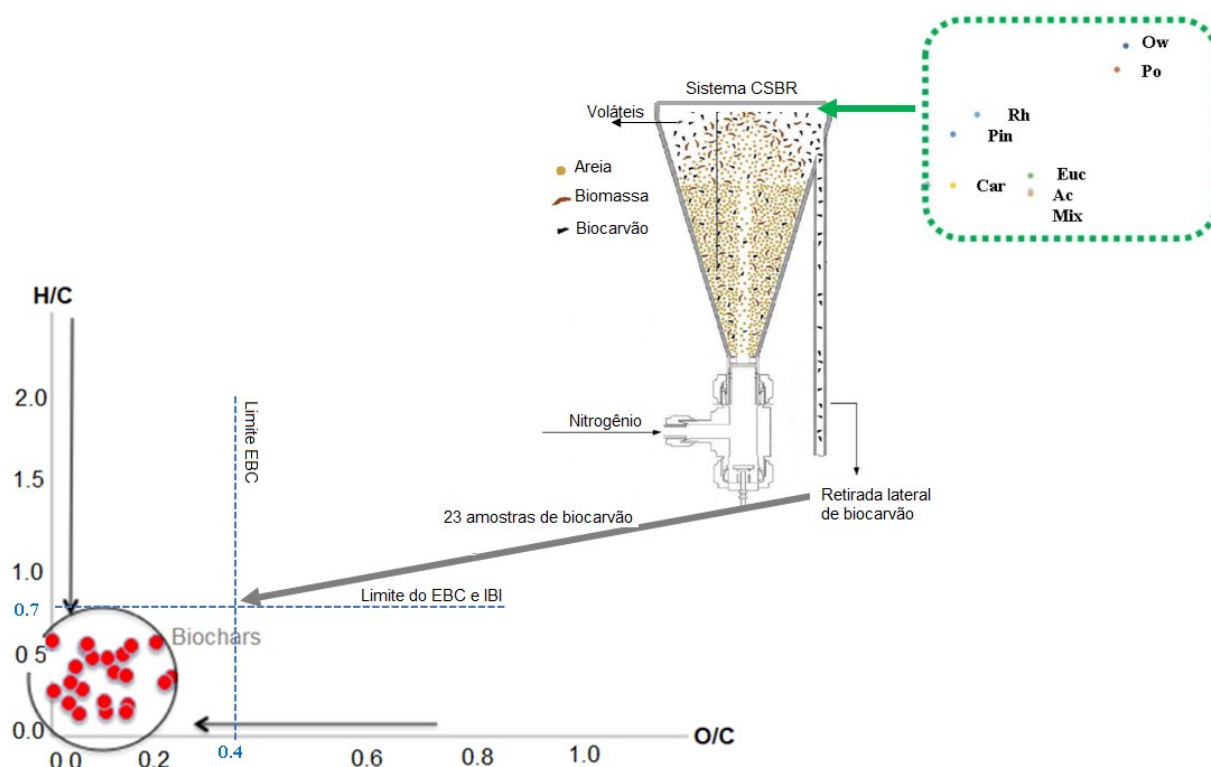
Metodologia Um fluxograma foi desenvolvido em duas etapas e aplicado a um conjunto de PCMs produzidos por meio de 23 experimentos com 8 biomassas (arroz, acácia, espécies do bosque, eucalipto, carqueja, laranja, serragem de pinus, álamo/madeira de álamo). A primeira etapa é um procedimento para identificar biochars, de acordo com os *International Biochar Initiative-IBI* e *European Biochar Certificate-EBC* ($O/C \leq 0.4$; $H/C \leq 0.7$) e o IBI ($C \geq 50 \text{ \%m/m}$); a segunda etapa permite selecionar dentre os biochars, os melhores candidatos para sequestro de carbono, baseado na estabilidade prevista em solo mediante 3 critérios: temperatura alcançada durante a pirólise $\geq 500^\circ\text{C}$; conteúdo de C $\geq 75 \text{ \%m/m}$ e razão atômica $O/C \ll 0.2$.

Resultados Dentre 23 PCMs produzidos a partir de experimentos de pirólise rápida em reator CSBR, 19 foram classificados como biochars (de acordo com o EBC). Among these 19, quatro biochars foram considerados os melhores candidatos para sequestro de carbono em solo, com base nas razões O/C , H/C e na Temperatura de pirólise, a saber: *pin* (0.05; 0.19, 600°C) e *pin* (0.05; 0.19, 500°C) > *carqueja* (0.06; 0.34, 500°C) > *álamo* (0.08; 0.51, 505°C).

Conclusões Biochars obtidos a partir de pirólise rápida em CSBR – raramente avaliados na literatura – demonstraram elevado potencial de estabilidade, característica esta exigida para sequestro de carbono em solo. O fluxograma proposto é uma ferramenta de triagem valiosa para identificar os melhores biochars e em função disso, restringir o número de amostras a serem submetidas para análises químicas de elevado custo, com vistas à detecção de contaminantes antes da aprovação final para aplicação no solo.

Palavras-chave: Biomassas lignocelulósicas; Pirólise rápida; material carbonáceo pirogênico; Biochar; Diagrama de Van Krevelen; Sequestro de carbono em solo.

3.5.2. Resumo Gráfico



3.5.3. Declaração de Inovação

O artigo apresenta uma nova abordagem, desenvolvida para classificar materiais carbonáceos pirogênicos como biochars e identificar aqueles com maior potencial para serem aplicados no sequestro de carbono no solo. Biocarvões obtidos a partir de pirólise rápida de resíduos de biomassas agroflorestais em reatores cônicos de leito fluidizado (CSBR), são raramente investigados. Neste estudo, foi elaborado fluxograma de duas etapas posteriormente aplicado para classificação de 23 amostras de biocarvões, de modo que os critérios utilizados se basearam em variáveis de composição química e variáveis de processo pirolítico. A primeira etapa foi estruturada para obter as amostras de biocarvão que atenderam aos critérios de elegibilidade para serem considerados biochars, de acordo com parâmetros, tais como razões atômicas molares O/C e H/C segundo valores propostos pelo *International Biochar Initiative (IBI)* e o *European Biochar Certificate (EBC)* projetados em diagrama de Van Krevelen. Na segunda etapa, os biochars que atenderam ao conjunto de critérios com ênfase no potencial de estabilidade em solos foram ordenados, de modo que quatro biochars foram selecionados como os melhores candidatos para sequestro de carbono em solo devido à previsão de maior potencial de estabilidade.

Abreviações

Ac	Acácia
Car	Carqueja
EBC	<i>European Biochar Certificate</i>
Euc	Eucalipto
H ₂ Ov	Vapor de água
IBI	<i>Initiative Biochar Certificate</i>
Mix	Mistura de espécies do bosque
Ow	Resíduo da laranja
PAHs	Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos
PCBs	Bifenilas Policloradas
Pin	Pinus
Po	Álamo
Rh	Casca de arroz

Símbolos (Variáveis de composição química de biomassa e de processo pirolítico)

C (wt%)	Conteúdo de Carbono
CY (wt%)	Rendimento de biocarvão/biochar
CZ (wt%)	Conteúdo de cinzas
FC (wt%)	Conteúdo de carbono fixo
H (wt%)	Conteúdo de hidrogênio
H/C	Razão atômica Hidrogênio por carbono
H/C _{org}	Razão atômica Hidrogênio por carbono orgânico
HFT	Maior valor final de temperatura
HHV(MJ/kg)	Elevado poder calorífico
M (wt%)	Conteúdo de Umidade
N (wt%)	Conteúdo de Nitrogênio
N ₂ fr	Fluxo de gás inerte
O (wt%)	Conteúdo de oxigênio
O/C	Razão atômica de oxigênio por carbono
O/C _{org}	Razão atômica de oxigênio por carbono orgânico
P (atm)	Pressão
SBET	Área superficial específica
T (°C)	Temperatura
VRT (s)	Tempo de residência da fase vapor de orgânicos voláteis
VM (wt%)	Conteúdo de material volátil
wt%	Porcentagem mássica

3.5.4. Introdução

A crescente demanda por mitigação de impactos do aquecimento global vem impor considerável investimento em pesquisa e desenvolvimento (P&D) em tecnologias e estratégias de emissões negativas do carbono (menor pegada de carbono) (CUTHBERTSON et al., 2019). Dentre essas estratégias, valem mencionar: florestamento e reflorestamento, tecnologias para geração de bioenergia e/ou captura direta de compostos do carbono da atmosfera, e adicionalmente vale destacar a aplicação de biochar em solos para sequestro de carbono (PROLL & ZEROBIN, 2019), exemplos esses necessários para contribuir no alcance de metas do Acordo de Paris (HASZELDINE et al., 2018).

O termo “biochar” surgiu dos solos ricos em material orgânico pirogênico de elevada fertilidade, considerado agente-chave para transformação de solos pobres em agroecossistemas altamente produtivos (GLASER et al., 2001). Biochars tem proporcionado benefícios superiores ao solo comparativamente a outros materiais carbonáceos de origem orgânica no que tange a melhorias promovidas nas propriedades do solo em que é aplicado (MONLAU et al., 2016). A produção de materiais carbonáceos pirogênicos (PCM) tais como biochars, ocorre por meio de processo pirolítico, carbonização em valores de temperatura que variam de 350 a 700°C e valores de pressão de 0.1 a 0.5 Mpa (SUALI & SARBATLY, 2012; VARDON et al., 2012) em atmosfera reacional de ausência ou quase-ausência de oxigênio dentro do reator (AMINI et al., 2019). Os biochars têm sido reconhecidos materiais versáteis devido inúmeras aplicações além do condicionamento de solos, como por exemplo: adsorventes para poluentes em matrizes aquosa e atmosférica, catalisador ou suporte catalítico, super capacitor (CHA et al., 2016).

Além do biochar, a partir da pirólise produz-se também bio-óleo e gás (SUALI & SARBATLY, 2012; VARDON et al., 2012). O rendimento de cada produto é fortemente dependente das condições operacionais, sendo que o ajuste de processo rápido é orientado a produzir maior rendimento de bio-óleo, enquanto o ajuste de pirólise lenta é orientado a produzir maior rendimento de biochar (BRIDGWATER, 2012). Para o presente estudo, o residual biocarvão será o produto de maior interesse.

Os PCMs são produzidos a partir de decomposição termoquímica parcial ou completa da biomassa, devido ocorrência de reações de desidratação (KEILUWEIT et

al., 2010), “cracking” e recondensação de compostos voláteis no biocarvão residual (GUIZANI et al., 2019). O decréscimo do conteúdo de H e O da biomassa, relativamente ao conteúdo de carbono, devido a perda de grupos funcionais oxigenados com aumento gradual da temperatura gradual, por sua vez implica no decréscimo gradual das razões atômicas molares H/C e O/C, parâmetros esses que variam como função do tipo de biomassa e das condições de processo usadas (SCHIMMELPFENNIG et al., 2012). Diferentes PCMs podem ser plotados em diagrama de dispersão Van Krevelen (VK) de acordo com respectivos valores mensurados das razões atômicas molares H/C (eixo y) e O/C (eixo x), diagrama esse que pode ser usado para classificar diferentes PCMs e verificar se eles podem ser classificados como biochars (LENG et al., 2019).

3.5.4.1. Estabilidade no solo de materiais carbonáceos pirogênicos (PCMs) e uso potencial para sequestro de carbono

PCM é um material carbonáceo com elevada porosidade e capacidade sortiva (WAQAS et al., 2018), o qual permite seu uso para estocar carbono em solos (WOOLF et al., 2010), agindo como repositório de longo prazo (LEHMANN et al., 2006). O decréscimo gradual dos valores das razões atômicas molares H/C e O/C durante carbonização da biomassa ocorre simultaneamente com aumento da aromaticidade devido a elevada proporção de anéis aromáticos altamente condensados na estrutura (CAO et al., 2011; NOVAK et al., 2009) comparado aos outros constituintes, o que influencia o potencial de sequestro de carbono, além de apresentar resistência à oxidação microbiana (CAO et al., 2011), embora a estrutura porosa também apresente fração de material orgânico não-convertido (“carbono lábil” ou não-recalcitrante) (SHACKLEY et al., 2012).

A realização do processo de pirólise de modo que o valor de temperatura final $\geq 500^{\circ}\text{C}$ (PARIYAR et al., 2020; USMAN et al., 2015; WANG et al., 2020) implica em elevada estabilidade da estrutura carbonácea para aplicação em solo, o que perfaz do biocarvão adequado para aplicações em solo para sequestro de carbono de longo prazo (MASEK et al., 2013). A partir da temperatura de 400°C em diante, o conteúdo de oxigênio (O %m/m) parece estar bem correlacionado com o conteúdo de material volátil (VM, %m/m), carbono fixo (FC %m/m) e cinzas (CZ %m/m), enquanto o

conteúdo de hidrogênio (H %m/m) é bem correlacionado com razão VM/FC, o qual implica no fato de que as razões atômicas molares H/C e O/C sejam melhor correlacionadas com VM/FC quando $T \geq 400^{\circ}\text{C}$ (KLASSON, 2017).

O interesse no desenvolvimento de tecnologias de “emissões negativas” de compostos do carbono (NET) baseados na aplicação de biochar em solo como estratégia de sequestro de carbono tem crescido muito, nos últimos 5 – 6 anos, de acordo com levantamento da literatura científica recente ao utilizar a Plataforma de base de dados “SCOPUS” com os termos “*biochar*” AND “*carbon sequestration*”, resultando em 1,479 documentos publicados desde 2007 até 16 de junho de 2021. Dentre esses 1,479 documentos, 1.172 referem-se aos artigos científicos publicados, dos quais, 869 artigos (74.2%) foram publicados de janeiro de 2015 até 16 de junho de 2021.

Inúmeras publicações têm provado a efetividade das aplicações de biochar para sequestro de carbono, principalmente quando ajuste de processo utilizado é do tipo lento (LENG et al., 2019; DOMINGUES et al., 2017; GWENZI et al., 2015; KAMMANN et al., 2017; WANG et al., 2016; XIAO et al., 2017). Entretanto, a estabilidade bioquímica de longo prazo no solo do biochar tem sido questionada baseado em algumas evidencias que sugerem a estabilidade em solo ser muito menor do que do que se pensava anteriormente (KNICKER et al., 2013; WATZINGER et al., 2014). Alguns estudos têm demonstrado, por exemplo, que processos bióticos e abióticos no solo podem degradar biochars (CHENG et al., 2008; GUGGENBERGER et al., 2008; SPOKAS, 2010) de modo que apenas constituintes de carbono estáveis são preservados em perspectiva de longo prazo (ZIMMERMANN et al., 2012). Para melhor avaliação da estabilidade de biochars em solos, experimentos de campo com aplicação de biochars tendo um intervalo de tempo mais longo precisa ser realizado (WANG et al., 2021). Enquanto não há resultados de longo prazo, para finalidade prática, considera-se que a estabilidade em solo determina o potencial do biochar para fixação de carbono (CHEN et al., 2021). Uma vez que avaliar a estabilidade de biochar em solo é parte de estratégia relevante para mitigação de mudanças climáticas (CHEN et al., 2021), atualmente tal atividade tem sido realizada por vários métodos, dentre os quais: análises elementar e proximada; espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS); ressonância magnética nuclear do ^{13}C em estado sólido (NMR) e análise termogravimétrica (CHEN et al., 2021).

Devido a simplicidade de se realizar análise elementar, além do baixo custo comparativamente as outras técnicas, a avaliação da estabilidade de biochars em solo (CHEN et al., 2021), ocorre mediante mensuração das razões atômicas molares H/C e O/C para construção do diagrama de Van Krevelen, de modo que ao plotar dados das razões H/C (eixo y) vs. O/C (eixo x), tem-se a disposição gráfica das distintas amostras e em função disso verificar quais amostras com menores valores de O/C e H/C (devido maiores valores de temperatura final de processo) e por sua vez maior grau de aromaticidade da estrutura carbonácea que implica em maior potencial para sequestro de carbono em solo. A partir da análise elementar como técnica de caracterização simples para identificação preliminar das amostras de PCM reconhecidas como biochar mais promissoras em termos de estabilidade em solo, tende a restringir o número final de biochars a serem destinados a análises de caracterização físico-químicas de maior custo, de modo a atender limites de liberação no solo de substâncias químicas potencialmente tóxicas (ex: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, bifenilas policloradas, dioxinas, furanos, dentre outros).

3.5.4.2. Classificação de PCMs como biochars: International Biochar Initiative (IBI) e European Biochar Certificate (EBC)

Em várias publicações, o termo “biochar” tem sido usado erroneamente para se referir a diferentes PCMs, tais como resíduos sólidos do tipo “*low-carbon fly ash*” e produtos carbonáceos de origem em fontes de recursos fósseis; portanto, a comunidade técnica tem enfatizado a necessidade de se estabelecer padrões de classificação (certificação) para materiais carbonáceos que se adequam a conjunto de critérios a serem cumpridos quando a aplicação desejada for sequestro de carbono e/ou aplicações agronômicas (CAMPBELL et al., 2018). Embora a comercialização de biocarvões ainda não esteja bem estabelecida e exista considerável incerteza sobre preços futuros (CAMPBELL et al., 2018), quando os preços de biocombustíveis reduzem devido incertezas do mercado financeiro, o biocarvão coproduzido com biocombustível líquido pode ser vendido como remediador de solo/sequestrante de carbono, para gerar receita adicional. As duas principais organizações internacionais que estabelecem critérios para certificação de biocarvões com a finalidade de usar para aplicações agronômicas e/ou sequestro de carbono são: (i) *European Biochar*

Foundation (EBF) ou Certificate (EBC), a partir do qual foi gerada a primeira publicação em março de 2012 (EBF, 2014); e (ii) *International Biochar Initiative (IBI)* cuja primeira publicação data de maio de 2012 (EBF, 2014).

Dentre os critérios para se investigar adequabilidade de aplicação em solo, vale destacar as variáveis de composição química, tais como conteúdo de carbono, razões atômicas O/C e H/C e área superficial; além dos teores de metais tóxicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas e furanos (CAMPBELL et al., 2018) para evitar contaminação do solo devido à eventual liberação de contaminantes (CAMPBELL et al., 2018).

Vale destacar que as diretrizes do IBI e EBC recomendam realizar tratamento ácido do biocarvão antes da aplicação no solo para determinar o teor de carbono orgânico (C_{org} %m/m), de modo a evitar qualquer interferência por parte de espécies de carbono inorgânico na estimativa da estabilidade (EBF, 2014); uma vez que o conteúdo de carbono inorgânico não é parte da estrutura aromática condensada do biochar, e por sua vez tem efeito limitado na avaliação da estabilidade global (CHEN et al., 2021). Nos experimentos aqui descritos, não foi realizado tratamento ácido do biocarvão antes de se determinar o seu teor de carbono orgânico (C_{org} %m/m). Assim, o conteúdo de carbono total é considerado conteúdo de carbono orgânico (C_{org} %m/m) e as razões atômicas molares H/C e O/C são consideradas H/C_{org} e O/C_{org} .

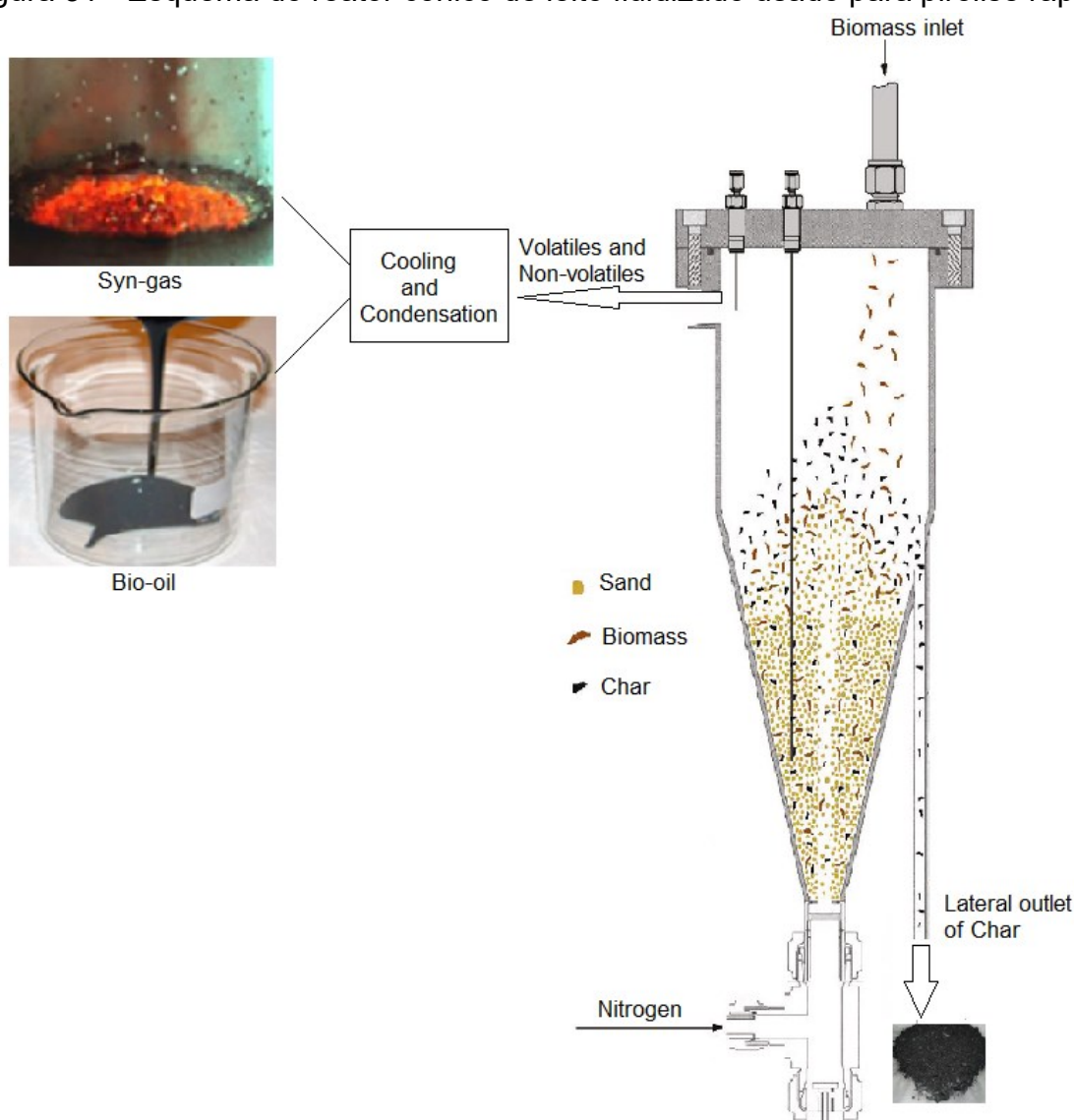
De acordo com o *EBC*, para PCM ser considerado biochar, a porcentagem mássica total em base seca de carbono (C_c %m/m) deve ser $\geq 50\%$; além dos valores de razões atômicas: $O/C \leq 0.4$ e $H/C_{org} \leq 0.7$ (EBF, 2014). Em respeito ao *IBI*, o conteúdo de carbono orgânico (%m/m) deve ser $\geq 10\%$ e valores de $H/C_{org} \leq 0.7$ (LENG et al., 2019; CAMPBELL et al., 2018; EBF, 2014).

3.5.4.3. Materiais carbonáceos pirogênicos produzidos em reatores cônicos de leito fluidizado

Materiais carbonáceos produzidos de biomassa lignocelulósica sob processo de pirólise rápida em reatores cônico de leito fluidizado são raramente produzidos ou investigados pela literatura científica em respeito a potenciais aplicações, comparado com biochar que é tradicionalmente obtido a partir de pirólise lenta (WANG et al., 2014). A razão é que a maioria das publicações relacionadas a pirólise rápida em

reatores CSBR são direcionadas a aprimorar as condições operacionais para aumento do rendimento de bio-óleo (elevadas taxas de aquecimento sob baixos tempos de residência da fase vapor de voláteis), enquanto a fração dos produtos do tipo residual carbonáceo sólido é coproduto do processo, seja em escala de bancada (AMUTIO et al, 2011; AMUTIO et al 2012a; AMUTIO et al 2013; AMUTIO et al., 2015; ALVAREZ et al 2014; ALVAREZ et al 2018; LOPEZ et al 2019) ou em escala piloto (AMUTIO et al., 2012b; FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013; MAKIBAR et al., 2015). Para ilustrar a circulação das partículas enquanto o processo ocorre, destaca-se a Figura 31.

Figura 31 - Esquema do reator cônico de leito fluidizado usado para pirólise rápida.



Fonte: Adaptado de AMUTIO et al., 2011 e KABIR et al., 2015.

O reator é continuamente alimentado com partículas de biomassa com diâmetros < 2 mm (AMUTIO et al., 2013), podendo ser utilizados diferentes sistemas de alimentação de biomassa, dependendo do tipo de unidade pirolítica. O excelente contato entre as partículas de areia e de biomassa, simultaneamente à elevada vazão volumétrica de gás inerte N₂ favorece a estabilidade do leito em suspensão fluidizado e garante o aquecimento rápido das partículas de biomassa até temperatura final de processo, de modo a formar os produtos em instantes de segundos, pois a elevada velocidade de circulação de sólidos alcançada dentro da geometria cônica é consequência da elevada taxa de transferência de calor no leito (LOPEZ et al., 2019). Simultaneamente, o baixo tempo de residência da fase vapor de voláteis orgânicos minimiza ocorrência de reações secundárias do mecanismo pirolítico (GARCIA-NUNEZ et al., 2017; PERKINS et al., 2018) e as partículas de biocarvão removidas rapidamente na lateral do reator também contribui para se minimizar reações de *cracking* das moléculas de compostos orgânicos voláteis, o que influencia positivamente para aumentar a produção de bio-óleo na saída do reator (AMUTIO et al., 2011; LOPEZ et al., 2019).

O objetivo do presente estudo foi formular um conjunto de critérios a ser aplicado para classificação preliminar de qualquer conjunto de PCMs como biochars, de acordo com os organismos internacionais IBI e EBC, com foco na estabilidade desses materiais quando aplicados em solos e, portanto, potencial dos mesmos para uso no sequestro de carbono. Para tanto, um fluxograma foi desenvolvido e 23 PCMs obtidos com 8 biomassas lignocelulósicas distintas e diferentes condições de pirólise rápida no reator CSBR, em escalas de bancada e piloto, foram classificados, de acordo com o conjunto de critérios estabelecidos.

3.5.5. Materiais e Métodos

3.5.5.1. Composição de biomassa, processo de pirólise e rendimento

A síntese de dados de conjunto de experimentos de pirólise rápida com diferentes biomassas executadas durante o período de 2011 até 2018 (AMUTIO et al., 2011; AMUTIO et al., 2012a; AMUTIO et al., 2012b; AMUTIO et al., 2013; AMUTIO et al., 2015; ALVAREZ et al., 2014; ALVAREZ et al., 2018; MAKIBAR et al., 2015), no

Quadro 24, leva em consideração as informações das partes anatômicas dos oito tipos de biomassas distintas tais como resíduos agrícolas (arroz e laranja), arbustos (acácia e carqueja) e resíduos agroflorestais (pinus e eucalipto), de modo que os dados mensurados das variáveis de composição química, variáveis de processo e de caracterização química são evidenciados conforme a Tabela 15.

Quadro 24 - Tipos de biomassas e respectivas partes anatômicas usadas.

Nome Científico das espécies	Nome popular	Código	Parte anatômica usada	Pré-tratamento	Publicação
<i>Eucalyptus globulus</i>	eucalipto	Euc	mistura de resíduos de casca, folhas e madeira	Trituração e moagem Dp:1-2 mm Mm: 9.5 %m/m	AMUTIO et al., 2015
<i>Pinus insignis</i>	pinus	Pin	Resíduos de tronco árvore	trituração e moagem Dp:1-2 mm Mm: <10 %m/m	AMUTIO et al., 2011 AMUTIO et al., 2012a AMUTIO et al., 2012b
<i>Pinus insignis</i>	pinus	Pin	Serragem da madeira	Dp:1-2 mm Mm: 9.4 %m/m	LOPEZ et al., 2019
<i>Pinus insignis</i>	pinus	Pin	Serragem da madeira	Nao informado	FERNANDEZ-AKARREGI et al., 2013
<i>Cytisus multiflorus</i> + <i>Spartium junceum</i> (1:1)	espécies do bosque	Mix	mistura de resíduos de casca, folhas e madeira	Dp:1-2 mm Mm: 9.2 %m/m	AMUTIO et al., 2013
<i>Acacia dealbata</i>	acacia	Ac	mistura de resíduos de casca, folhas e madeira	moagem Dp:1-2 mm Mm: 9.3 %m/m	AMUTIO et al., 2013
<i>Pterospartum tridentatum</i>	carqueja	Car	mistura de resíduos de casca, folhas e madeira	moagem Dp:1-2 mm Mm: 9.3 %m/m	AMUTIO et al., 2013
<i>Citrus sinensis</i>	laranja	Ow	casca	Secagem em forno: t: 24 h; T: 60 °C Mm: 1.5 %m/m Dp: > 1 mm	ALVAREZ et al., 2018
<i>Oryza sativa</i>	arroz	Rh	casca	Moagem e peneiramento Dp: 0.63 - 1 mm	ALVAREZ et al., 2014
<i>Populus nigra</i>	álamo	Po	Serragem da madeira	Dp: 50 µm - 3 mm 5 mm < L < 15 mm	MAKIBAR et al., 2015

Tratamento termoquímico: 23 estudos de casos experimentais de pirólise rápida realizados em reatores cônicos de leito fluidizado (CSBR), em escalas de bancada e piloto, sob 10 valores de temperatura distintos entre 400 e 600 °C (400°C, 425°C, 435°C, 450°C, 455°C, 485°C, 500°C, 505°C, 525°C e 600°C); sendo que cada um desses valores aplicados para um ou mais tipos de biomassas distintos conforme a seguir: **400°C** (Pin, Rh); 425°C (Ow); **435°C** (Po); **450°C** (Pin, Rh); **455°C** (Po); **485°C** (Po); **500°C** (4 experimentos com Pin; 1 experimento com: Mix, Ac, Car, Rh, Euc, Ow); **505°C** (Po); **525°C** (Po) e **600°C** (Pin, Rh, Ow). O número de experimentos para cada tipo de biomassa foi: pinheiro-Pin (sete experimentos); álamo-Po (cinco experimentos); eucalipto-Euc (um experimento); laranja-Ow (três experimentos); acácia-Ac (um experimento); carqueja-Car (um experimento); casca de arroz-Rh (quatro experimentos) e mistura de espécies do bosque-Mix (um experimento). Os experimentos foram realizados sob modo contínuo, com taxas de aquecimento aplicadas variando entre 10^3 - 10^4 °C/s simultaneamente com baixos tempos de residência ($t < 1$ s) (AMUTIO et al., 2011; AMUTIO et al., 2012a; ALVAREZ et al., 2018; ALVAREZ et al., 2014; AMUTIO et al., 2015; AMUTIO et al., 2013; AMUTIO et al., 2012b; MAKIBAR et al., 2015). Vale destacar que alguns aspectos relacionados ao processo de pirólise que poderiam influenciar significativamente a estabilidade dos PCMs em solo não foram considerados na presente investigação, tais como: particularidades da dinâmica de operação do tipo de reator CSBR e influência das variáveis vazão de gás inerte e fluidizante N₂(g) e pressão. Além disso, considerou-se que pirólise “flash e pirólise rápida são sinônimos.

Diagrama de Van Krevelen: Gráfico de dispersão construído com uso do software *Microsoft Excel 2016^R* baseado no uso de dados mensurados das razões atômicas molares H/C e O/C de cada biomassa e cada biocarvão produzido. A representação de cada amostra de biocarvão obtida dos 23 experimentos, informa as razões atômicas O/C e H/C, seguidas do valor final de temperatura, como se segue: *sete experimentos com Pin* (0.19; 0.57, 450°C), (0.10; 0.42, 500°C), (0.05; 0.19, 600°C), (0.05; 0.19, 500°C), (0.05; 0.19, 500°C), (0.16;0.51, 400°C), (0.11; 0.40, 500°C); *um experimento com Mix* (0.25;0.35, 500°C); *um experimento com Ac* (0.16; 0.35, 500°C); *um experimento com Car* (0.06; 0.34, 500°C); *quatro experimentos com Rh* (0.15; 0.53, 400°C), (0.02; 0.53, 450°C), (0.03; 0.40, 500°C), (0.02; 0.33, 600°C); *um experimento com Euc* (0.13; 0.35, 500°C); *três experimentos com Ow* (0.15; 0.60,

425°C), (0.15; 0.48, 500°C), (0.13; 0.43, 600°C); cinco *experimentos com Po* (0.16; 0.60, 435°C), (0.14; 0.61, 455°C), (0.10; 0.55, 485°C), (0.08; 0.51, 505°C), (0.14; 0.56, 525°C).

Classificação de PCMs como biochars: Baseados nos critérios estabelecidos pelo IBI (EBF, 2014) e EBC (EBF, 2014), foi determinado quais das 23 amostras de PCMs poderiam ser classificadas como biochars, de acordo com a projeção das coordenadas (O/C: eixo x e H/C: eixo y) em gráfico de dispersão VK (Figura 33a), de modo a delimitar a região gráfica viável de identificação das amostras reconhecidas por biochars em respeito aos valores limites de O/C e H/C determinados pelo IBI e EBC, ou seja, $O/C_{org} \leq 0.4$ e $H/C_{org} \leq 0.7$.

Vale destacar que para a completa certificação de biocarvões sob o termo biochar, além da determinação de teores de carbono e razões atômicas H/C e O/C, outros parâmetros são necessários, tais como: conteúdos em porcentagem mássica de N, P, K, Mg, S, Na, Si, Fe, Mn, Ca; metais pesados, metaloides e outros elementos; pH; densidade aparente e conteúdo de água presente; área superficial; capacidade de armazenamento de água; condutividade elétrica e distribuição de tamanho de partículas; além dos conteúdos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), bifenilas policloradas (PCBs), dioxinas, furanos e material volátil (VM).

Propriedades morfológicas do biochar não foram tampouco consideradas para elaboração do conjunto de critérios com enfoque na avaliação de quais biochars são mais estáveis, embora seja mencionado por alguns autores como fator de influência relevante na estabilidade de biochar em solo (XIAO et al., 2017).

Assumiu-se que os parâmetros razões atômicas molares H/C_{org} e O/C_{org} são os mais relevantes, de acordo com (CHEN et al., 2021) para verificar o potencial de estabilidade em solo para sequestro de carbono, desde que o biochar tenha sido produzido sob valores de temperatura final de processo $T \geq 500^\circ\text{C}$.

Referências de Dados dos experimentos tabela 15: (Exp.) 1, 2, 3 (AMUTIO et al., 2012b); 4, 5 (AMUTIO et al., 2012a); 6, 7 (AMUTIO et al., 2011); 8, 9, 10 (AMUTIO et al., 2013); 11, 12, 13, 14 (ALVAREZ et al., 2014); 15 (AMUTIO et al., 2015); 16, 17, 18 (ALVAREZ et al., 2018); 19, 20, 21, 22, 23 (MAKIBAR et al., 2015).
--

Tabela 15 - Características físico-químicas de biomassas, variáveis de processo pirolítico e características físico-químicas de PCMs.

Características físico-químicas da biomassa											Variáveis de processo				Características físico-químicas dos PCMs								Exp.
Biom	Mm	Cm	Hm	Nm	Om	FCm	VMm	CZm	H/Cm	O/Cm	T	VRT	P	CY	Cc	Hc	Oc	H/Cc	O/Cc	CZc	HHVc	*	
				%m/m					ND	ND	°C	s	atm		%m/m			ND	ND	%m/m	MJ/Kg		
Pin	9,4	49,3	6,06	0,04	44,6	18,4	81	0,55	1,47	0,68	450	0,06	1	21,1	75	3,6	18,7	0,57	0,19	2,4	27,4	1	
Pin	9,4	49,3	6,06	0,04	44,6	18,4	81	0,55	1,47	0,68	500	0,06	1	17,3	83	2,9	11,4	0,42	0,10	2,9	30,4	2	
Pin	9,4	49,3	6,06	0,04	44,6	18,4	81	0,55	1,47	0,68	600	0,06	1	15,5	89	1,4	5,7	0,19	0,05	3,4	39,9	3	
Pin	9,4	49,3	6,06	0,04	44,6	18,4	81	0,55	1,47	0,68	500	0,06	1	12,9	76	3	17,3	0,19	0,05	3,9	23,2	4	
Pin	9,4	49,3	6,06	0,04	44,6	18,4	81	0,55	1,47	0,68	500	0,06	1	10,1	73	2,9	19,5	0,19	0,05	5	20,9	5	
Pin	9,4	49,3	6,06	0,04	44,6	18,4	81	0,55	1,47	0,68	400	0,06	0,25	19,3	80	3,4	16,9	0,51	0,16	5	26,8	6	
Pin	9,4	49,3	6,06	0,04	44,6	18,4	81	0,55	1,47	0,68	500	0,05	0,25	17,2	85	2,8	12,6	0,4	0,11	5	28,2	7	
Mix	9,2	47	4,91	0,9	47,1	11,3	87,7	0,99	1,25	0,75	500	0,06	1	17,2	71	2,1	23,4	0,35	0,25	2,4	24,8	8	
Ac	9,3	46,9	4,94	1,21	46,9	8,91	89,8	1,32	1,26	0,75	500	0,06	1	17,2	76	2,2	15,8	0,35	0,16	4,3	27,5	9	
Car	9,3	49,2	5,26	1,11	44,4	12,5	86,3	1,22	1,28	0,68	500	0,06	1	17,2	84	2,4	7,1	0,34	0,06	5,8	31,2	10	
Rh	1,1	48,2	6,2	0,46	45,1	16,6	70,5	12,9	1,54	0,7	400	0,07	1	31,6	48	2,1	9,2	0,53	0,15	40,8	16,1	11	
Rh	1,1	48,2	6,2	0,46	45,1	16,6	70,5	12,9	1,54	0,7	450	0,07	1	25,6	46	2	1,5	0,53	0,02	50,5	14,3	12	
Rh	1,1	48,2	6,2	0,46	45,1	16,6	70,5	12,9	1,54	0,7	500	0,06	1	25,2	45	1,5	1,7	0,40	0,03	51,3	14,4	13	
Rh	1,1	48,2	6,2	0,46	45,1	16,6	70,5	12,9	1,54	0,7	600	0,05	1	24,0	44	1,2	0,9	0,33	0,02	53,7	11,4	14	
Euc	9,5	47,1	5,16	0,61	47,1	11,4	87,4	1,2	1,32	0,75	500	0,06	1	18,4	76	2,2	13,7	0,35	0,13	6,5	27,7	15	
Ow	1,5	43,7	6,55	1,02	48,7	23,6	74,1	2,3	1,8	0,84	425	0,1	1	32,8	72	3,6	14,7	0,6	0,15	8,3	26,1	16	
Ow	1,5	43,7	6,55	1,02	48,7	23,6	74,1	2,3	1,8	0,84	500	0,09	1	29,3	72	2,9	13,9	0,48	0,15	9,9	26,8	17	
Ow	1,5	43,7	6,55	1,02	48,7	23,6	74,1	2,3	1,8	0,84	600	0,08	1	27,3	73	2,6	12,2	0,43	0,13	10,9	27,5	18	
Po	9,3	44,2	6,3	0,7	48,8	14,8	75,4	0,5	1,71	0,83	435	0,11	1	20,0	77	3,82	16,7	0,6	0,16	2,5	29,5	19	
Po	9,3	44,2	6,3	0,7	48,8	14,8	75,4	0,5	1,71	0,83	455	0,11	1	14,0	77	4,19	15,2	0,61	0,14	3,2	30,0	20	
Po	9,3	44,2	6,3	0,7	48,8	14,8	75,4	0,5	1,71	0,83	485	0,11	1	13,3	81	3,72	11	0,55	0,1	3,5	31,5	21	
Po	9,3	44,2	6,3	0,7	48,8	14,8	75,4	0,5	1,71	0,83	505	0,1	1	12,4	84	3,56	9,47	0,51	0,08	3,3	32,4	22	
Po	9,3	44,2	6,3	0,7	48,8	14,8	75,4	0,5	1,71	0,83	525	0,1	1	11,2	87	2,9	7,3	0,56	0,14	4,4	32,8	23	

Legenda: Biomassas: Pin=pinus; Po=Álamo; Euc=Eucalipto; Ow=laranja; Ac=acácia; Car=carqueja; Rh=arroz; Mix= espécies do bosque. Var. independentes (biomassa): Mm= Teor de umidade; Cm= teor de carbono; Hm= teor de hidrogênio; Nm= teor de nitrogênio; Om= teor de oxigênio; FCm= teor de carbono fixo; VMm= teor de material volátil; CZm= teor de cinzas; H/Cm= razão atômica molar (H:C); O/Cm= razão atômica molar (O:C); Variáveis independentes (pirólise): T=Temp.; VRT= tempo de residência da fase vapor; P= Pressão; Variáveis dependentes: CY= rend. de biocarvão (%m/m); Cc= teor de carbono; Hc= cont. de hidrogênio; Oc= cont. de oxigênio; H/Cc= razão atômica molar (H:C); O/Cc= razão atômica molar (O:C); CZc= cont. de cinzas; HHVc= poder calorífico superior.

3.5.6. Resultados e Discussões

O procedimento etapa por etapa desenvolvido mediante estrutura de fluxograma hierárquico, mediante conjunto de critérios que permitem identificar em qualquer grupo “n” de biocarvões quais que de fato podem ser classificados como biochars, de acordo com padrões internacionais (EBC e IBI) e então, dentre aqueles reconhecidos como biochars selecionar os melhores candidatos para aplicação em sequestro de carbono baseado no conjunto de critérios que garantem a estabilidade.

Na primeira etapa (Figura 32), duas condições foram aplicadas: (i) a primeira condição refere-se aos valores limites para as razões atômicas O/C e H/C estabelecidas por EBC e IBI ($O/C < 0.4$ e $H/C < 0.7$); (ii) a segunda condição que estabeleceu que os biocarvões devem ter percentual mínimo de carbono total C_c ($\%m/m$) ≥ 50 $\%m/m$ (Tabela 15) de acordo com critério EBC, sendo a maior parte do teor de carbono de natureza org. (base seca), conforme recomendado (EBF, 2014).

Na segunda etapa (Figura 32), três condições são avaliadas para identificar as amostras mais estáveis em solo, com a finalidade de se estabelecer *ranking* final com os biochars mais promissores em termos de estabilidade para aplicação do tipo sequestro de carbono em solo.

Para testar a proposta do fluxograma hierárquico, dados mensurados de razões atômicas H/C e O/C de diferentes biomassas usadas como matéria-prima e os respectivos dados dos biocarvões obtidos com 23 experimentos produzidos em consideração a 10 valores de temperatura final diferentes (de 400°C a 600°C) usados para construir o diagrama VK (Figura 33), evidenciando a dispersão relativa de 23 biocarvões.

Todas as 23 amostras de biocarvão atenderam os critérios dos organismos IBI e EBC com os respectivos valores de razões atômicas H/C_{org} e O/C_{org} (≤ 0.7 e ≤ 0.4 , respectivamente), em relação a condição 1 na primeira etapa, Figura 32. Em relação a condição 2 na primeira etapa, Figura 32, apenas 19 amostras dentre as 23 amostras iniciais atenderam o critério do EBC ($\%C_c > 50$ $\%m/m$), o qual é mais restritivo do que IBI ($\%C_c \geq 10$ $\%m/m$) (EBF, 2014); quatro biocarvões derivados da biomassa casca de arroz (experimentos 11, 12, 13 e 14 na Tabela 15) apresentaram valores mensurados de teor de carbono $C_c(\%m/m) < 50\%$ m/m (47.5%; 45.5%; 45.2% e 43.7% respectivamente na Tabela 15). Adicionalmente, o fato do conteúdo de cinzas (CZ $\%m/m$) da casca de arroz ser maior que 13 $\%m/m$, comparado com teor CZ de outras biomassas usadas (que variam de 0.5 a 2.3 $\%m/m$), perfaz com que a casca de arroz não seja adequada para produção de bio-óleo, até porque o teor de cinzas pode atuar como catalisador do mecanismo reacional ao favorecer “*cracking*” de compostos oxigenados da fração de voláteis de dentro do reator (ALVAREZ et al., 2014).

Figura 32 - Fluxograma hierárquico generalizado para (1) classificar biocarvões como biochars de acordo com requisitos do EBC e (2) Conjunto de critérios para selecionar os biochars com maior potencial de ter estabilidade para compor um ranking em ordem decrescente de potencial (HFT: maior valor de temperatura final de processo)

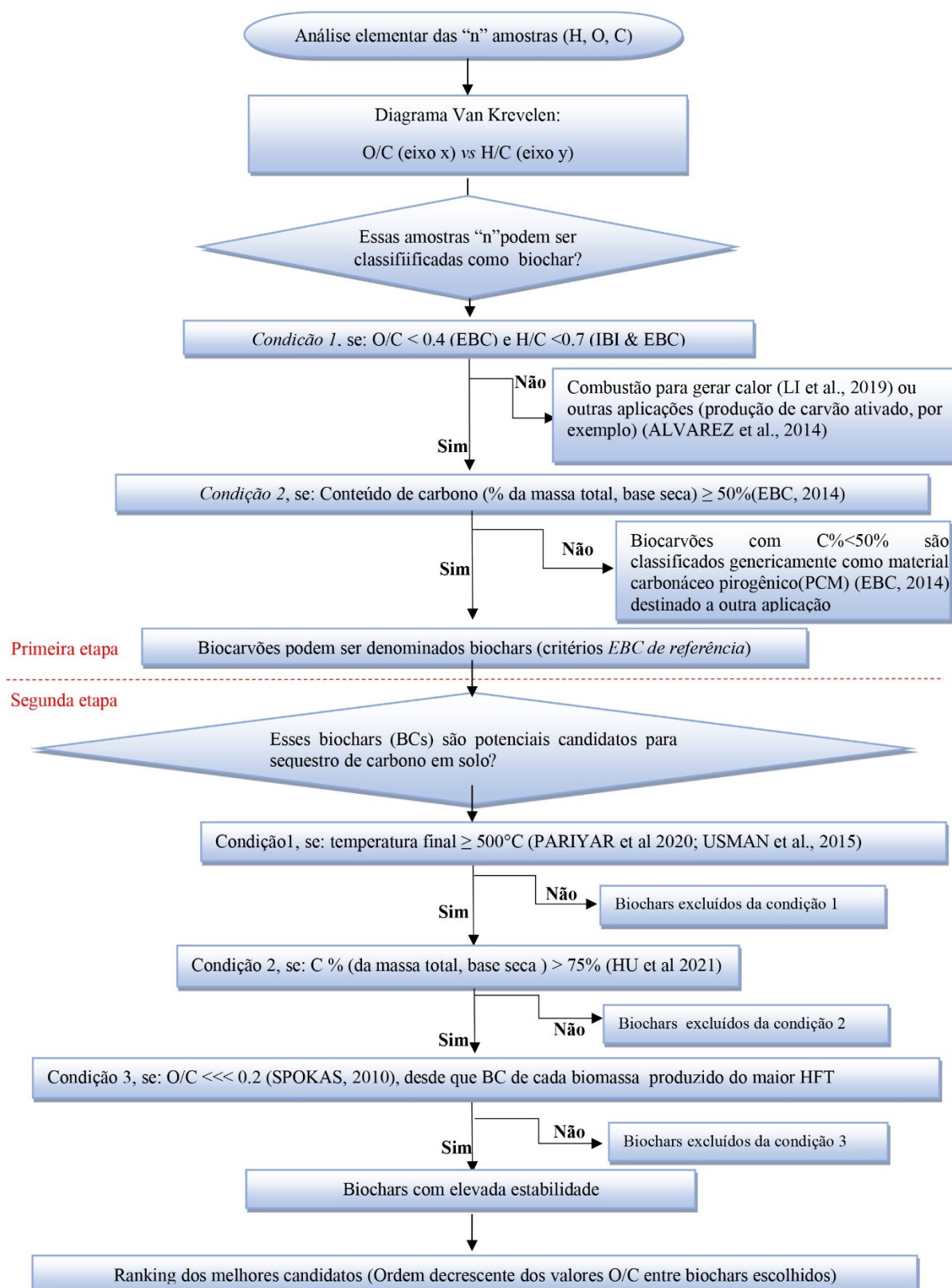
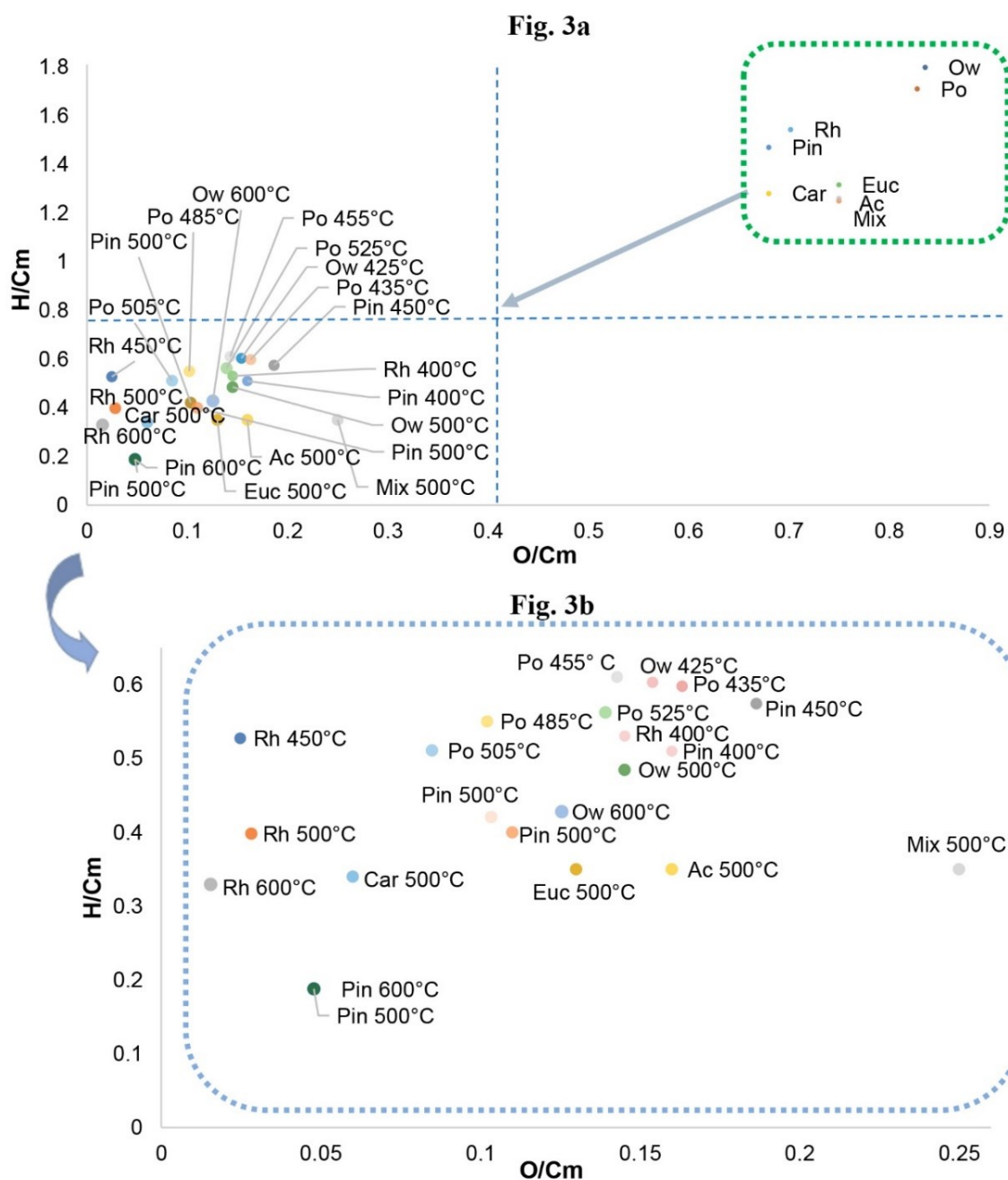


Figura 33 - Diagrama de Van Krevelen.



Legenda: Diagrama de Van Krevelen. **33a**: Razões atômicas (O/C: eixo x; H/C: eixo y) das 8 biomassas lignocelulósicas e 23 PCMs obtidos a partir de pirólise rápida (AMUTIO et al., 2011; AMUTIO et al., 2012a; ALVAREZ et al., 2018; ALVAREZ et al., 2014; AMUTIO et al., 2015; AMUTIO et al., 2013; AMUTIO et al., 2012b; MAKIBAR et al., 2015). As linhas tracejadas azuis denotam os limites superiores recomendados para as razões atômicas molares H/C_{org} e O/C_{org} (≤ 0.7 e ≤ 0.4 respectivamente) para os PCMs serem considerados biochars. **Fig. 33b**: imagem da região gráfica viável ampliada (parte esquerda inferior da **Fig. 33a**).

Inicialmente, não era esperado que todas as 23 amostras de biocarvões (PCMs) seriam localizadas dentro da região gráfica viável ao atender os valores limites dos valores permitidos das razões atômicas O/C e H/C estabelecidos pelo IBI e EBC de modo a serem considerados biochars. Baixos tempos de residência da fase vapor ($VRT < 1s$) com rápida retirada lateral dos PCMs (Figura 31) simultaneamente à temperatura final de processo (HFT) entre 400 e 600 °C, resulta em alto rendimento de bio-óleo. Em função disso, espera-se uma estrutura de biocarvão pouco desenvolvida, o que tende a impactar o potencial de aplicação do biocarvão obtido como co-produto do processo (LIMA et al., 2010).

Para formação de estrutura bem desenvolvida, a condição operacional deve ser ajustada para valores de temperatura final $\geq 400^{\circ}C$, simultaneamente a elevados valores de VRT (ELKHALIFA et al., 2019), o que tenderia a favorecer a existência de similaridades entre características do biocarvão de pirólise rápida e biocarvão de pirólise lenta, que por sua vez é tradicionalmente reconhecido como biochar se $HFT \geq 400^{\circ}C$ (KLASSON, 2017).

A deposição eventual de PAHs, PCBs, dioxinas e furanos na superfície do biocarvão pode ocorrer principalmente devido a interação entre o biocarvão previamente formado e a fase vapor de orgânicos (BUSS & MASEK, 2014). Diferentemente da maioria dos reatores aplicados a pirólise rápida cujos biocarvões produzidos têm baixos teores de PAHs, PCBs, dioxinas e furanos devido a rápida retirada da fase vapor de dentro do reator (MADEJ et al., 2016) para minimizar eventual craking de parte dos voláteis, no caso de reatores CSBR a minimização de craking ocorre devido rápida retirada lateral (em instantes de segundos) (Figura 31) do biocarvão primário (proveniente do estágio de pirólise primária) e então, a recondensação de compostos voláteis na superfície do biocarvão é minimizada assim como eventual cracking de parte dos compostos voláteis. Portanto, embora a presença desses contaminantes não tenha sido investigada no presente estudo, ela foi considerada um problema a ser abordado em etapa posterior.

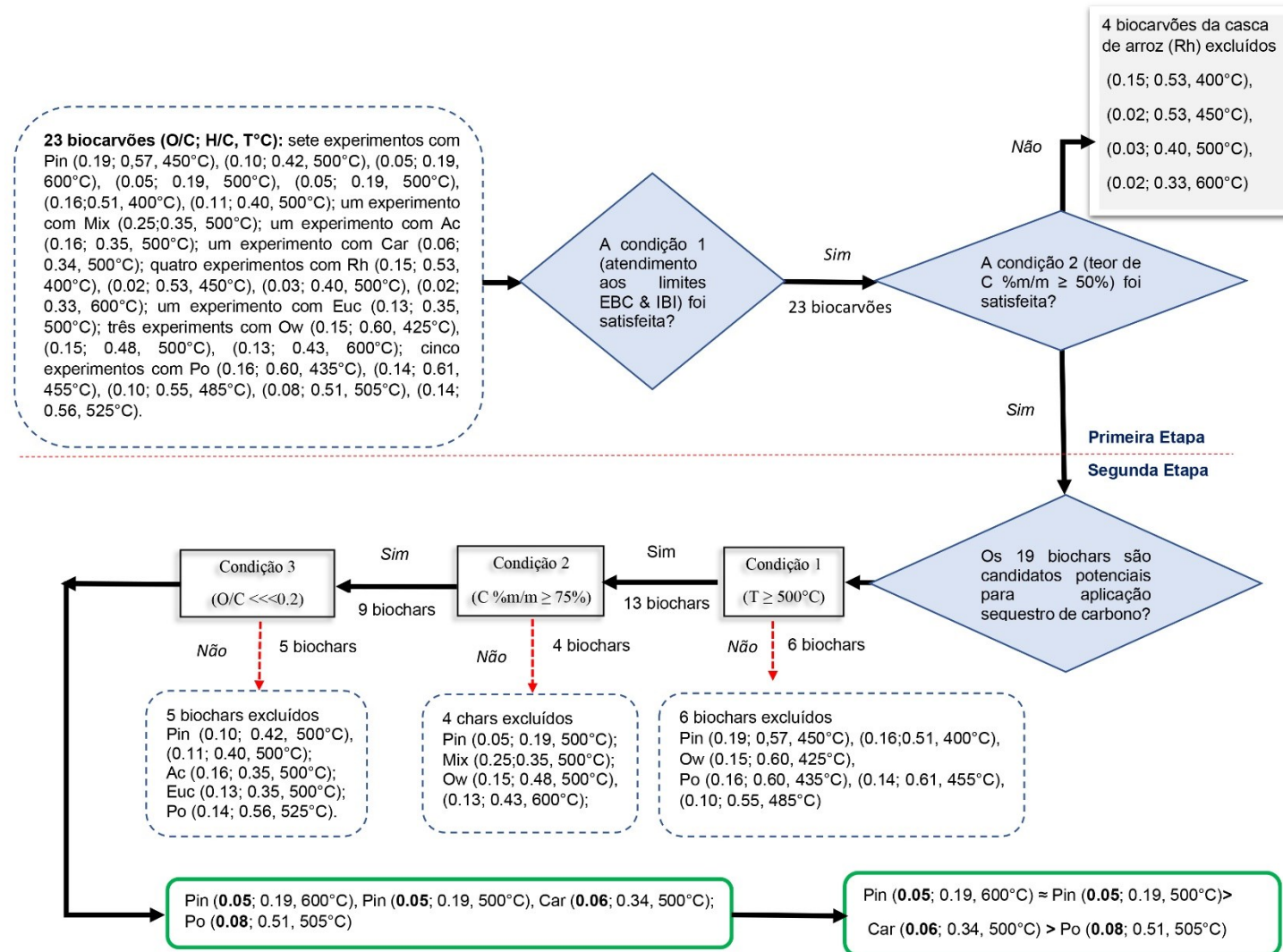
3.5.6.1. Biochars de maior potencial de estabilidade para aplicação do tipo sequestro de carbono em solo

Os 19 biocarvões, obtidos de sete biomassas distintas (Pin, Mix, Ac, Car, Euc, Ow, Po) com baixo teor de cinzas ($CZ < 13\%$), que atenderam as condições da primeira etapa (Figura 31), foram submetidos à segunda etapa (Figura 32): *Pin* (0.19; 0.57, 450°C), (0.10; 0.42, 500°C), (0.05; 0.19, 600°C), (0.05; 0.19, 500°C), (0.05; 0.19, 500°C), (0.16; 0.51, 400°C), (0.11; 0.40, 500°C), *Mix* (0.25; 0.35, 500°C), *Ac* (0.16; 0.35, 500°C), *Car* (0.06; 0.34, 500°C), *Euc* (0.13; 0.35, 500°C), *Ow* (0.15; 0.60, 425°C), (0.15; 0.48, 500°C), (0.13; 0.43, 600°C); *Po* (0.16; 0.60, 435°C), (0.14; 0.61, 455°C), (0.10; 0.55, 485°C), (0.08; 0.51, 505°C), (0.14; 0.56, 525°C).

De acordo com a literatura, a estabilidade do biocarvão em solo é função principalmente da temperatura final de pirólise e do tipo de biomassa usada como matéria-prima (HAN et al., 2018; LENG et al., 2019; LI et al., 2019; ORTIZ et al., 2020; PANDEY et al., 2020; PARIYAR et al., 2020; SULIMAN et al., 2016; SUN et al., 2014; TAG et al., 2016). Uma vez que a resistência à oxidação dos biocarvões originados de biomassas com baixo teor de cinzas ($CZ \%m/m$) é influenciada principalmente pelo grau de aromaticidade da estrutura (HAN et al., 2018); então, a partir dos 19 biochars apenas aqueles produzidos sob valor final de temperatura $T \geq 500^\circ\text{C}$ foram considerados, pois a partir dessa temperatura, os biochars produzidos tendem a apresentar estruturas similares (elevada aromaticidade), sendo que a influência de outras variáveis de processo (por exemplo: VRT, P, HR) provavelmente foi menor do que a influência da temperatura devido à dominância do efeito da temperatura (LENG & HUANG, 2018; ANUPAM et al., 2016), que por sua vez também tende a ser mais importante do que o efeito do tipo de biomassa, tamanho de partículas, dentre outros parâmetros (WANG et al., 2020; LENG & HUANG, 2018).

Mediante aplicação dos critérios estabelecidos na etapa 2 (Figura 32) para conjunto de 19 biochars, tem-se fluxograma hierárquico de resposta, em respeito às condições: (1) $T \geq 500^\circ\text{C}$; (2): $C \geq 75 \%m/m$ e (3): $O/C < 0.2$; a partir do qual obtém-se ranking das amostras de biochar escolhidos como os melhores candidatos em ordem decrescente de potencial de estabilidade (Figura 34) para aplicação de sequestro de carbono.

Figura 34 - Fluxograma hierárquico aplicado para 23 amostras iniciais de biocarvões (PCMs) para: (1) classificar os PCMs sob termo biochar de acordo com requisitos do EBC (2) selecionar os biochars mais promissores em respeito a maior estabilidade para aplicação sequestro de carbono em solo.



Conforme apresentado na Figura 34, quatro biochars (Pin (**0.05**; 0.19, 600°C), Pin (**0.05**; 0.19, 500°C), Car (**0.06**; 0.34, 500°C) e Po (**0.08**; 0.51, 505°C) foram selecionados para o *ranking* final das amostras que são melhores candidatas em respeito a ordem decrescente de potencial de estabilidade esperado em solo, começando com a relação O/C mais baixa, seguida pelo valor mais baixo de H/C, pois (a) razão atômica molar O/C é o indicador mais relevante pois é melhor correlacionado com a resistência à oxidação (LIU et al., 2020) e a princípio, $O/C_{org} < 0.2$ garante tempo de meia-vida de pelo menos 1,000 anos (SPOKAS, 2010), indicativo de estabilidade em solo do biochar por longo período de tempo (CHENG et al., 2008); (b) valores de H/C < 0.7 refletem o grau de estabilidade termoquímica da estrutura, uma vez que baixos valores de H/C correspondem à elevada contribuição de anéis aromáticos fundidos em estruturas carbonáceas de cluster aromático (LENG & HUANG, 2018).

O *ranking* final, amostras de biochar escolhidas em ordem decrescente de potencial de estabilidade em solo e portanto, adequação para uso em aplicação sequestro de carbono, ao considerar todos os conjuntos de critérios da Figura 32 é: Pin (**0.05**; 0.19, 600°C) $\approx$ Pin (**0.05**; 0.19, 500°C) $>$ Car (**0.06**; 0.34, 500°C) $>$ Po (**0.08**; 0.51, 505°C). Portanto, o biochar proveniente da serragem da madeira Pinus (*Pin*) em temperatura final de processo de 600 °C, apresentou os menores valores das razões atômicas O/C (0.05) e H/C (0.19), e portanto, foi o melhor candidato do grupo inicial de 23 biocarvões para ser usado para aplicação sequestro de carbono em solo.

3.5.6.2. Limitações do conjunto de dados

Alguns parâmetros de caracterização do biochar não incluídos no presente conjunto de dados poderiam contribuir para uma análise mais abrangente do potencial de sequestro de carbono, tais como: conteúdo de carbono fixo, área de superfície específica (S_{BET}) e conteúdo de poros (microporos, mesoporos e macroporos), os quais não foram considerados no escopo das análises, e por sua vez poderiam permitir diferenciar diferentes potenciais de estabilidade de biochars distintos de mesma biomassa obtidos em diferentes temperaturas finais de processo (por exemplo: Pin (**0.05**; 0.19, 600°C) e Pin (**0.05**; 0.19, 500°C), com caracterização

elementar semelhante. Além disso, o potencial para uso agrônômico de biochars não pode ser baseado apenas nas respectivas propriedades físico-químicas, mas também há que se conhecer as condições locais e propriedades/características do tipo de solo antes de aplicar biochar (BHOWMICK et al., 2018; ENDERS et al., 2012). Em respeito as particularidades inerentes à condição geográfica, vale mencionar que solos tropicais, geralmente estão sujeitos a elevada variação de umidade sazonal, períodos secos e flutuações de temperatura; o que pode estimular emissões de gases do efeito estufa, quando comparado com solo em regiões de clima temperado (GWENZI et al., 2015), em outras palavras, o tipo de estação (climática) do ano parece ser importante também.

Embora vários estudos recentes têm sugerido o biochar ser material promissor para estoque de carbono, tais como sequestro de carbono em solo, redução das emissões de gases do efeito estufa e melhorias nas propriedades do solo ou ação remediadora (JANUS et al., 2015), experimentos de longo-prazo (tempo maior do que 10 anos) são necessários (ROSA et al., 2015) para verificar se os resultados do potencial de sequestro de carbono a curto prazo são confirmados em experimentos de longo prazo (HERNANDE-SORIANO et al., 2016), uma vez que a maioria dos estudos publicados foram realizados em escala de bancada ou piloto (BHOWMICK et al., 2018).

3.5.7. Considerações finais

- Devido pressão da mídia internacional por reduzir emissões de gases do efeito estufa, rotas tecnológicas para geração de bioenergia têm sido cada vez mais incluídos nas estratégias nacionais. Como resultado, a demanda por estratégias tecnológicas para a conversão de biomassa em bioenergia tem crescido continuamente (WELFLE, 2017), sendo possível antever um cenário de ampliação das oportunidades de diversificação da produção e aplicação de biochars;
- Diferentemente das práticas comuns de queima de biocarvão residual, co-produto do ajuste de pirólise rápida, principalmente para finalidade de geração de calor (IBARROLA et al., 2012), o presente estudo destaca outro tipo de aplicação desses resíduos, o sequestro de carbono. Devido as propriedades físico-químicas (NANDA et al., 2016), outras aplicações como por exemplo: produção de carvão

ativado, compósitos baseados no biochar como material de base, aplicações industriais ou biomédicas, condicionamento de solos, retenção de água e sequestro de carbono em solos para mitigação das emissões de gases do efeito estufa têm se destacado (NANDA et al., 2016; RACEK et al., 2020), como práticas de economia circular relevantes (OKOLIE et al., 2021);

- Os 4 biochars melhores candidatos, dentre os 19 selecionados previamente na segunda etapa (Figura 34), devido ao maior potencial de uso para aplicações em solo devido estabilidade foram produzidos sob condições operacionais que favoreceram similaridades em termos de caracterização estrutural em relação aos biochars usados para obter resultados de pesquisa já publicados na literatura relativa a aplicações agronômicas e sequestro de carbono em solo (ENDERS et al., 2012; JEONG et al., 2016; PARIYAR et al., 2020; SRINIVASAN et al., 2015; USMAN et al., 2015);
- Alguns biochars podem ser degradados por processos bióticos e abióticos que ocorrem em solos (CHENG et al., 2008; GUGGENBERGER et al., 2008; SPOKAS, 2010) com preservação apenas dos constituintes de carbono estáveis para perspectiva de aplicação em longo-termo (ZIMMERMANN et al., 2012). Uma vez que existe evidência sugerindo que a estabilidade de biochars seja menor do que o previsto por dada metodologia de estimativa usada (KNICKER et al., 2013; WATZINGER et al., 2014), experimentos de campo adicionais para avaliar estabilidade de biochar em longo prazo no solo têm sido recomendados (BUSS & MASEK, 2014);
- Embora o ajuste de pirólise rápida seja geralmente orientado a produzir elevado rendimento de bio-óleo, os resultados do presente estudo incentivam futura identificação/certificação de biochars produzidos por CSBRs, incluindo a eventual presença de contaminantes (por exemplo: PAH, PCBs, dioxinas, furanos) para total conformidade com as regulações da União Européia, como por exemplo, os valores limites de concentração de contaminantes mencionados nos documentos *European Biochar Certificate V4.8* e *IBI Biochar Standards V2.0* (EBF, 2014);

- A implementação de tecnologias de emissão negativa (NET) mundialmente ainda é relativamente escasso (PROLL & ZEROBIN, 2019), o qual motiva investigações adicionais sobre a pirólise e produtos advindos, sendo essa tecnologia NET opção atrativa (BRASSARD et al., 2018; CHENG et al., 2020; GANGULY et al., 2020; GAUNT et al., 2008; LI et al., 2017; LI et al., 2019; MONLAU et al., 2016; YANG et al., 2016);
- Os requisitos para classificar biocarvões em biochars, de acordo com organizações internacionais (IBI e EBC) e possível lucratividade obtida com a produção de biochar deveriam ser suficientes para justificar estudos futuros na produção em larga escala, ao coniderar variáveis sensíveis, tais como: preços de matéria-prima, preço de venda de combustíveis e capacidade de ganhar créditos de compensação de carbono (CAMPBELL et al., 2018).

3.5.8. Conclusões

A partir desse estudo, elaborou-se um fluxograma hierárquico (subdividido em duas etapas) para ser aplicado a qualquer conjunto de número “n” de biocarvões pirogênicos (PCMs), sendo a primeira etapa aplicada com finalidade de identificar PCMs que podem ser classificados como biochars, de acordo com requisitos do IBI e EBC e a segunda etapa aplicada para identificar os biochars que são melhores candidatos para ser aplicados a sequestro de carbono, baseado em conjunto de critérios que permitem prever sua estabilidade potencial no solo. Para ilustrar sua utilidade, o fluxograma foi aplicado para um conjunto de 23 PCMs produzidos a partir de pirólise rápida em reatores cônicos de leito fluidiado (CSBRs) – em escalas de bancada e piloto. Todas as 23 PCMs atenderam ao primeiro critério ($O/C < 0.4$ conforme estabelecido pelo EBC e $H/C < 0.7$ conforme estabelecido pelo EBC e IBI) e então, todas as PCMs tiveram valores de razões atômicas (O/C : eixo x vs H/C : eixo y) que se adequaram aos limites da região gráfica viável do diagrama de Van Krevelen. Entretanto, quando o segundo critério estabelecido pelo EBC foi aplicado ($\%C_{total} \geq 50 \text{ \%m/m}$), apenas 19 PCMs foram classificados como biochars.

Em respeito a segunda etapa do fluxograma, o grupo de 19 biochars

(selecionado da primeira etapa) foi analisado, em relação ao potencial de estabilidade em solo. Baseado no primeiro critério (temperatura final de processo $\geq 500^{\circ}\text{C}$) 6 biochars foram excluídos; o segundo critério ($\%C \geq 75 \text{ \%m/m}$) resultou na exclusão de 4 biochars; o terceiro critério ($O/C \ll 0.2$) resultou na exclusão de 5 biochars.

Os quatro biochars remanescentes foram ordenados em ordem decrescente de seus respectivos potenciais de estabilidade previstos, ao considerar numa análise comparativa entre as amostras, primeiramente qual tem menor valor de razão atômica O/C; em segundo, o menor valor de razão atômica H/C e em terceiro, o maior valor de temperatura final possível para se produzir o respectivo biocarvão, de acordo com a seguinte simbologia (O/C; H/C; Temperatura): Pin (**0.05**; 0.19, 600°C) $\approx$ Pin (**0.05**; 0.19, 500°C) $>$ Car (**0.06**; 0.34, 500°C) $>$ Po (**0.08**; 0.51, 505°C).

Embora a tecnologia de pirólise rápida seja tradicionalmente utilizada com foco na produção de bio-óleo, o resultado obtido no presente estudo indica o potencial de produção de biochars com elevado potencial de estabilidade previsto utilizando sistemas CSBR de pirólise rápida. Quando o fluxograma proposto é aplicado, apenas aqueles biochars selecionados como fortes candidatos para aplicação em solos devido ao seu potencial de alta estabilidade, podem ser posteriormente analisados quanto à presença de compostos como PAHs, PCBs, dioxinas e furanos; o que certamente reduz consideravelmente o custo final para caracterização físico-química.

4 CONCLUSÕES

A aplicação da análise multivariada exploratória, mediante técnica de Análise de componentes principais (PCA) baseada em princípios da álgebra linear, permitiu evidenciar quais variáveis de composição de biomassa e/ou de processo foram mais influentes no rendimento de biocarvão, bio-óleo e bio-syngás, a partir de pirólise lenta ou rápida de diferentes biomassas vegetais, contribuindo para a escolha das matérias-primas e das condições operacionais mais adequadas, a depender do objetivo final, em termos de rendimento desejado dos produtos da pirólise e da estabilidade do biocarvão produzido. A abordagem combinada por matriz de correlação de Pearson seguida da análise de componentes principais (PCA) se mostrou satisfatória ao restringir o número de variáveis a se considerar de fato mais relevantes, de modo que de 2 a 3 variáveis latentes (componentes principais) foram suficientes por reter maior parte da variância explicada (aproximadamente 70%) referente conjunto de dados originais. Diante disso, conclui-se que:

Com base na análise de componentes principais (PCA) para conjunto de dados secundários obtidos da literatura, a partir de biomassas pré-selecionadas, sendo a maioria dos estudos de caso baseados em pirólise lenta (Paper III) foi possível evidenciar que as variáveis de caracterização físico-química tiveram influência predominante em relação às variáveis de processo para formação da fração de biocarvão em termos de rendimento mássico, com base em apenas 2 variáveis latentes (Variância explicada CP1+CP2=66.4%). Para o componente principal 1 (CP1) contribuíram principalmente as variáveis de composição (teores de holocelulose-HC, lignina-LG, carbono-C, nitrogênio-N), além da variável dependente rendimento de biochar (CY). Para o componente principal 2 (CP2) contribuíram principalmente o teor de hidrogênio (H) e as variáveis de processo tempo de retenção de vapor (VRT=SRT) e taxa de aquecimento (HR). Os experimentos realizados com a biomassa casca de avelã foram os que resultaram em maior rendimento de biocarvão, comparativamente às outras biomassas.

A partir das análises dos componentes principais (PCA) para conjunto de dados experimentais de pirólise rápida (Paper IV) com oito biomassas vegetais distintas, observou-se que os três componentes principais explicam a maior part da variância

encontrada ($CP1+CP2+CP3 = 68.8\%$). As variáveis de maior influência para a correlação linear na obtenção da variável latente CP1 (34.5% de variância explicada) foram teor de umidade (M), rendimento de biocarvão (CY), vazão volumétrica de gás fluidizante inerte $N_{2(g)}$ (N_{2fr}), taxa mássica de entrada de biomassa (Mfr), teor de cinzas (CZ), e variável dependente rendimento de bio-syngás (SY). No que diz respeito à CP2 (20.8% de variância explicada), as variáveis de maior influência foram: OY, FC, SY, VM, N_{2fr} e Mfr. Quanto à componente CP3, as variáveis de maior contribuição em ordem decrescente foram: T, seguido de SY e CY. De modo geral, as variáveis de processo pirolítico tiveram maior influência para maior parte da variância explicada do conjunto de dados original do paper IV, principalmente pelo tipo de reator ser de leito fluidizado circulante. Dois clusters formados com experimentos realizados com as biomassas palha de arroz (Rh) e resíduo do fruto laranja (Ow) foram os que apresentaram maior rendimento de biocarvão, comparativamente as outras biomassas.

Sob enfoque de aplicação de biochars em solo para sequestro de carbono, para seleção das amostras de biocarvão candidatas mais promissoras em potencial de estabilidade, a elaboração da árvore de decisão permitiu generalizar o processo de seleção não apenas para biocarvões provenientes da pirólise rápida (resultado final paper V) mas também para biocarvões provenientes de pirólise lenta, o que permite restringir a realização de pós-tratamento para determinação dos limites de contaminantes permissíveis à aplicação em solo apenas aos biocarvões pré-selecionados com maior propensão à elevado tempo de meia vida ao ser aplicados em solo ($O/C \ll 0.2$, tempo de meia vida ≥ 1000 anos).

Com base nos objetivos da presente tese, a análise exploratória multivariada por PCA e demais ferramentas de estatística multivariada permitiu verificar que algumas das variáveis envolvidas foram mais influentes do que outras, ou seja, a modelagem estatística no estudo de processos pirolíticos mostrou-se satisfatória, apesar de discutir, como de praxe, somente parte da variância explicada (~70%) com consequente perda de parte das informações inerentes à variância total do conjunto de dados.

5 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

Com base nas limitações de dados e informações encontradas, além das lacunas científicas em distintas abordagens de pesquisa relacionadas ao objeto de estudo, as seguintes sugestões de estudos futuros poderão contribuir para continuidade das pesquisas no tema:

Ampliar e atualizar a base de dados de produção & caracterização de biocarvões em estudos realizados no Brasil (a partir do levantamento bibliográfico extensivo) detalhando as principais variáveis de caracterização química e de processo pirolítico envolvidas, em cada corrida experimental, incluindo o modelo de reator usado como variável de processo. O número relativamente reduzido de estudos acadêmicos, com todas as variáveis medidas e descritas limita futuras tomadas de decisão por parte dos investidores, além de atrasar a inserção do biochar como “produto comercial” para aplicações ambientais, principalmente para o setor agrícola brasileiro - a princípio, o maior beneficiário em potencial - além do sequestro de carbono, e do setor de tecnologias ambientais (uso como material adsorvente para mitigação da poluição e tratamento de matrizes aquosas, de solo e do ar, síntese de novos materiais, etc). Destaca-se aqui a importância da integração entre áreas de conhecimento: Processamento de Dados, Processamento termoquímico e Gestão Ambiental, em novos projetos de pesquisa e parcerias com o setor privado.

Estudar a influência do teor de umidade da biomassa “in natura” em relação à rota tecnológica mais adequada para melhoria das propriedades energéticas seguido da etapa de pirólise propriamente dita para produção de biochar, ao agrupar as inúmeras biomassas orgânicas em 3 categorias principais:

- Se o **teor de umidade $\geq 30\%$** , indicativo para destinar à rota tecnológica: compostagem ou digestão anaeróbica + pirólise do “digerido” do biodigestor (Rota 1);
- Se o **teor de umidade $10\% < M\% < 30\%$** , indicativo para destinar à rota tecnológica: secagem (e/ou torrefação) + pirólise (Rota 2); ou
- Se o **teor de umidade $< 10\%$** , indicativo de rota tecnológica: pirólise (sem pré-tratamento) (Rota 3).

O objetivo seria categorizar as principais biomassas passíveis de valorização energética, sendo a pirólise etapa final das possibilidades de rotas tecnológicas. Destacar importância do pré-tratamento previamente à produção de biochar por pirólise.

O parâmetro de referência para avaliar a maior ou menor similaridade entre distintas fontes de biomassa para dado tipo de rota tecnológica: Teor de umidade da biomassa para preparo da carga feedstock. O objetivo seria fortalecer a inserção da pirólise como técnica alternativa de gestão, não apenas de biomassa agrícola ou florestal (“individualizadas”), mas também fração orgânica de RSU. As ferramentas a serem desenvolvidas incluiriam: Árvore de decisão, Regras Heurísticas e Análise multivariada por dendrograma (cluster).

A partir dos resultados do Paper IV, propor ao grupo de pesquisa parceiro da Universidade do País Basco (Espanha) que detém larga experiência em processos pirolíticos e reatores de pirólise rápida de leito fluidizado circulante (CSBR) em escala de bancada e escala piloto, um planejamento experimental com vários experimentos, distintas biomassas e condições operacionais com aplicação dos princípios de desenho experimental (DoE) para otimização de processos.

A partir da parceria formalizada entre o LABIFI e o INMETRO, realizar a caracterização das amostras de biochar provenientes dos experimentos realizados na etapa acima em reator CSBR, tendo em vista que tais amostras além de grande potencial de aplicação em sequestro de carbono, também podem vir a ser aplicadas no polimento de água tratada no que diz respeito a remoção de micropoluentes (Bisphenol-A, hormônios, estrogênios), exemplificando a versatilidade desse biochar proveniente de pirólise rápida.

Aperfeiçoar o flowchart apresentado no Paper V com as etapas finais de quantificação de contaminantes (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, dioxinas, teor de metais tóxicos).

REFERÊNCIAS

- ADAM, J. C. Improved and more environmentally friendly charcoal production system using a low-cost retort-kiln (Eco-charcoal). *Renewable Energy*, v. 34, p. 1923–1925, 2009.
- ABBAS, Q.; LIU, G.; YOUSAF, B.; ALI, M.U.; ULLAH, H.; MUNIR, M.A.M.; LIU, R. Contrasting effects of operating conditions and biomass particle size on bulk characteristics and surface chemistry of rice husk derived-biochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 134, p. 281–292, 2018.
- ARBOGAST, S.; BELLMAN, D.; PAYNTER, J. D.; WYKOWSKI, J. Advanced bio-fuels from pyrolysis oil: The impact of economies of scale and use of existing logistic and processing capabilities. *Fuel Processing Technology*, v.104, p.121–127. 2012.
- AFOLABI, O. O. D.; SOHAIL, M.; THOMAS, C. L. P. Characterization of solid fuel chars recovered from microwave hydrothermal carbonization of human biowaste. *Energy*, v.134, p.74–89, 2017.
- AGARWAL, M., TARDIO, J., VENKATA MOHAN, S. Critical analysis of pyrolysis process with cellulosic based municipal waste as renewable source in energy and technical perspective. *Bioresource Technology*, v.147, p.361–368. 2013.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, v.99, p.19–23. 2014.
- AHMED, M. B.; ZHOU, J. L.; NGO, H. H.; GUO, W. Insight into biochar properties and its cost analysis. *Biomass and Bioenergy*, v.84, p.76–86. 2016.
- ALLER, D.; BAKSHI, S.; LAIRD, D. A. Modified proximate analysis of biochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 124, p. 335–342, 2017.
- ANDERSON, N.; MITCHELL, D. Forest Operations and Woody Biomass Logistics to Improve Efficiency, Value, and Sustainability. *Bioenergy Research*, v.9, p.518–533, 2016.
- AKHTAR J.; AMIN N.S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p.5101–5109, 2012.

AHMED, A.; BAKAR, M.S.A.; HAMDANI, R.; PARK, Y-K.; LAM, S.S.; SUKRI, R.S.; HUSSAIN, M.; MAJEED, K.; PHUSUNTI, N.; JAMIL, F.; ASLAM, M. Valorization of underutilized waste biomass from invasive species to produce biochar for energy and other value-added applications. *Environmental Research*, v.186, p.109596. 2020.

AHMED, S.; HAMMOND, J.; IBARROLA, R.; SCHACKLEY, S.; HASZELDINE, S. The potential role of biochar in combating climate change in Scotland: An analysis of feedstocks, life cycle assessment and spatial dimensions. *Journal of Environmental Planning and Management*, v.55, p.487–505. 2012.

AHORSU, R.; MEDINA, F.; CONSTANTÍ, M. Significance and Challenges of Biomass as a Suitable Feedstock for Bioenergy and Biochemical Production: A Review. *Energies*, v.11, p.3366. 2018.

AKHTAR, J.; SAIDINA, N.; WOOD, P. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p.5101–5109. 2012.

AL-WABEL, M. I.; AL-OMRAN, A.; EL-NAGGAR, A.H.; NADEEM, M.; USMAN, A.R.A. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes. *Bioresource Technology*, v.131, p.374–379, 2013.

ALHASHIMI, H. A.; AKTAS, C. B. Life cycle environmental and economic performance of biochar compared with activated carbon: A meta-analysis. *Resources, Conservation and Recycling*, v.118, p.13–26. 2017.

ALLER, D.; BAKSHI, S.; LAIRD, D. A. Modified method for proximate analysis of biochars. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.124, p.335–342, 2017.

ÁLVAREZ-ÁLVAREZ, P.; PIZARRO, C.; BARRIO-ANTA, M.; CÁMARA-OBREGÓN, A.; BUENO, J.L.M.; ÁLVAREZ, A.; GUTIÉRREZ, I.; BURSLEM, D.F.R.P. Evaluation of tree species for biomass energy production in Northwest Spain. *Forests*, v. 9, p.1–15. 2018.

ALVAREZ, J.; HOOSHDARAN, B.; CORTAZAR, M.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; FREIRE, F. B.; HAGHSHENASFARD, M.; HOSSEINI, S. H.; OLAZAR, M. Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, v.224, p.111–120. 2018.

- ALVAREZ, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel*, v.128, p.162–169. 2014.
- AMINI, E., SAFDARI, M.-S., DEYOUNG, J.T., WEISE, D.R., FLETCHER, T.H. Characterization of pyrolysis products from slow pyrolysis of live and dead vegetation native to the southern United States. *Fuel*, v. 235, p.1475–1491. 2019.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; AGUADO, R.; ARTETXE, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Effect of vacuum on lignocellulosic biomass flash pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Energy & Fuels*, v.25, p. 3950–3960. 2011.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; AGUADO, R.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Biomass Oxidative Flash Pyrolysis: Autothermal Operation, Yields and Product Properties. *Energy & Fuels*, v.26, p.1353–1362. 2012a.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ALVAREZ, J.; MOREIRA, R.; DUARTE, G.; NUNES, J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Flash pyrolysis of forestry residues from the Portuguese Central Inland Region within the framework of the BioREFINA-Ter project. *Bioresource Technology*, v,129, p.512–518. 2013.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ARTETXE, M.; ELORDI, G.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resources, Conservation & Recycling*, v.59, p.23–31. 2012b.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; ALVAREZ, J.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Fast pyrolysis of eucalyptus waste in a conical spouted bed reactor. *Bioresource Technology*, v.194, p.225–232. 2015.
- ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.53, p.41–79. 2016.
- ANGIN, D. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. *Bioresource Technology*, v.128, p.593–597. 2013.
- ANTAL, M. J.; ALLEN, S.G.; DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M.S.; GRØNLI, M. Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.39, p.4024–4031. 2000.

- ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial Engineering and Chemical Research*, v.42, p.1619–1640. 2003.
- ANTTILA, P.; VAARIO, L-M.; PULKKINEN, P.; ASIKAINEN, A.; DUAN, J. Availability, supply technology and costs of residual forest biomass for energy - A case study in northern China. *Biomass and Bioenergy*, v. 83, p.224–232. 2015.
- ANDERSON, N.; JONES, J. G.; PAGE-DUMROESE, D.; MCCOLLUM, D.; BAKER, S.; LOEFFLER, D.; CHUNG, W. A comparison of producer gas, biochar, and activated carbon from two distributed scale thermochemical conversion systems used to process forest biomass. *Energies*, v.6, p. 164–183. 2013.
- ANDERSON, N.; MITCHELL, D. Forest Operations and Woody Biomass Logistics to Improve Efficiency, Value, and Sustainability. *Bioenergy Research*, v.9, p.518–533. 2016.
- ANTAL M.J.; ALLEN S.G.; DAI X.; SHIMIZU B.; TAM M.S.; GRØNLI M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.39, p.4024–4031. 2000.
- ANUPAM K.; SHARMA A.K.; LAL P.S.; DUTTA S.; MAITY S. Preparation, characterization and optimization for upgrading *Leucaena leucocephala* bark to biochar fuel with high energy yielding. *Energy*, v.106 , p.743–756. 2016.
- ARAVIND, S.; KUMAR, P.S.; KUMAR, N.S.; SIDDARTH, N. Conversion of green algal biomass into bioenergy by pyrolysis. A review. *Environmental Chemistry Letters*, v.18, p. 829–849. 2020.
- ARENA, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management*, v.32, p.625–639. 2012.
- ARNI, S. AL. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renewable Energy*, v.124, p.197–201, 2018.
- ATES, F.; UN, U. T. Production of char from hornbeam sawdust and its performance evaluation in the dye removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.103, p.159–166, 2013.
- AVILA, C.; PANG, C.H.; WU, T.; LESTER, E. Morphology and reactivity characteristics of char biomass particles. *Bioresource Technology*, v.102, p.5237–5243. 2011.

- AYSU, T. Catalytic pyrolysis of *Eremurus spectabilis* for bio-oil production in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and character. *Fuel Processing Technology*, v.129, p.24–38. 2015.
- AYSU, T.; KÜÇÜK, M. M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy*, v.64, p.1002–1025. 2014.
- AZZI, E.S.; KARLTUN, E.; SUNDBERG, C. Prospective Life Cycle Assessment of Large-Scale Biochar Production and Use for Negative Emissions in Stockholm. *Environmental Science & Technology*, v.53, p.8466-8476. 2019.
- BACH Q.-V.; CHEN W.-H.; CHU Y.-S.; SKREIBERG, Ø. Predictions of biochar yield and elemental composition during torrefaction of forest residues. *Bioresource Technology*, v.215, p.239–246. 2016.
- BACH, Q.-V.; SKREIBERG, O. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.54, p.665–677. 2016.
- BABLER, M. U. ; PHOUNGLAMCHEIK, A. ; AMOVIC, M. ; LJUNGGREN, R. ; ENGVALL, K. Modeling and pilot plant runs of slow biomass pyrolysis in a rotary kiln. *Applied Energy*, v.207, p.123–133. 2017.
- BAHNG, M.-K. ; MUKARAKATE, C. ; ROBICHAUD, D.J. ; NIMLOS, M.R. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing : A review. *Analytica Chimica Acta*, v.651, p.117–138. 2009.
- BAILIS, R. Modeling climate change mitigation from alternative methods of charcoal production in Kenya. *Biomass and Bioenergy*, v.33, p.1491–1502. 2009.
- BAILIS, R.; RUJANAVECH, C.; DWIVEDI, P.; VILELA, A.O.; CHANG, H.; MIRANDA, R.C. Innovation in charcoal production: A comparative life-cycle assessment of two kiln technologies in Brazil. *Energy for Sustainable Development*, v.17, p.189–200. 2013.
- BAKSHI, S.; BANIK, C.; LAIRD, D. A. Quantification and characterization of chemically-and thermally-labile and recalcitrant biochar fractions. *Chemosphere*, v.194, p.247–255. 2018.

BALAT, M.; BALAT, M.; KIRTAY, E.; BALAT, H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, v.50, p.3147–3157. 2009.

BANIASADI, M.; TUGNOLI, A.; CONTI, R.; TORRI, C.; FABBRI, D.; COZZANI, V. Waste to energy valorization of poultry litter by slow pyrolysis. *Renewable Energy*, v.90, p.458–468, 2016.

BATIDZIRAI, B. ; MIGNOT, A.P.R. ; SCHAKEL, W.B. ; JUNGINGER, H.M. ; FAAIJ, A.P.C. Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects. *Energy*, v.62, p. 196–214. 2013.

BAKAN, B., BERNET, N., BOUCHEZ, T., BOUTROU, R., CHOUBERT, J.-M., DABERT, P., DUQUENNOI, C., FERRARO, V., GARCÍA-BERNET, D., GILLOT, S., MERY, J., RÉMOND, C., STEYER, J.-P., TRABLY, E., TREMIER, A. Circular Economy Applied to Organic Residues and Wastewater: Research Challenges. *Waste and Biomass Valorization*, p.1-10. 2021.

BABLER, M. U.; PHOUNNGLAMCHEIK, A.; AMOVIC, M.; LJUNGGREN, R.; ENGVALL, K. Modeling and pilot plant runs of slow biomass pyrolysis in a rotary kiln. *Applied Energy*, v.207, p.123–133. 2017.

BATISTA, R.R.; MARQUES, M. Effects of Chemical Composition and Pyrolysis Process Variables on Biochar Yields: Correlation and Principal Component Analysis. *Floresta e Ambiente*, v.28, p.1-12. 2021

BARROS, M. V.; SALVADOR, R.; FRANCISCO, A.C.; PIEKARSKI, C.M. Mapping of research lines on circular economy practices in agriculture: From waste to energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.131, p.109958. 2020.

BELMONTE, B. A.; BENJAMIN, M. F. D.; TAN, R. R. Biochar systems in the water-energy-food nexus: the emerging role of process systems engineering. *Current Opinion in Chemical Engineering*, v.18, p.32–37. 2017.

BHOWMICK, G., SARMAH, A.K., SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. *Bioresource Technology*, v.247, p.1144–1154. 2018.

- BILGEN, S.; KELES, S.; KAYGUSUZ, K. Calculation of higher and lower heating values and chemical exergy values of liquid products obtained from pyrolysis of hazelnut cupulae. *Energy*, v.41, p.380–385. 2012.
- BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource Technology*, v.237, p.57–63. 2017.
- BIEDERMAN, L. A., STANLEY HARPOLE, W. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: A meta-analysis. *Global Change Bioamss & Bioenergy*, v.5, p.202–214. 2013.
- BLASI, C. DI. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.34, p. 47–90, 2008.
- BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource Technology*, v. 237, p. 57–63. 2017.
- BORCHARD, N., SCHIRRMANN, M., LUZ, M., KAMMANN, C., WRAGE-MÖNNIG, N., ESTAVILLO, J. M., FUERTES-MENDIZÁBAL, T., SIGUA, G., SPOKAS, K., IPPOLITO, J. A., NOVAK, J. Science of the Total Environment Biochar, soil and land-use interactions that reduce nitrate leaching and N₂O emissions : A meta-analysis. *The Science of the Total Environment*, v.651, p. 2354–2364. 2019.
- BRASSARD, P.; GODBOUT, S.; RAGHAVAN, V. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosystems Engineering*, v.161, p.80–92. 2017.
- BRASSARD, P.; GODBOUT, S.; PELLETIER, F.; RAGHAVAN, V.; PALACIOS, J.H. Pyrolysis of switchgrass in an auger reactor for biochar production: A greenhouse gas and energy impacts assessment. *Biomass and Bioenergy*, v.116, p.99–105. 2018.
- BOATENG, A.A.; MULLEN, C.A.; GOLDBERG, N.M.; HICKS, K.B.; DEVINE, T.E.; LIMA, I.M.; MCMURTREY, J.E. Sustainable Production of Bioenergy and Biochar from the Straw of High-Biomass Soybean Lines via Fast Pyrolysis. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v.29, p.175–183, 2010.

- BONASSA, G.; SCHNEIDER, L.T.; CANEVER, V.B.; CREMONEZ, P.A.; FRIGO, E.P.; DIETER, J.; TELEKEN, J.G. Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.82, p.2365–2378. 2018.
- BOSMANS, A.; VANDERREYDT, I.; GEYSEN, D.; HELSEN, L. The crucial role of Waste-to-Energy technologies in enhanced landfill mining: A technology review. *Journal of Cleaner Production*, v.55, p.10–23. 2013.
- BOURKE, J.; MANLEY-HARRIS, M.; FUSHIMI, C.; DOWAKI, K. Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.46, p.5954–5967. 2007.
- BRASSARD, P.; GODBOUT, S.; RAGHAVAN, V. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosystems Engineering*, v.161, p.80–92. 2017.
- BREWER, C. E.; UNGER, R.; SCHMIDT-ROHR, K.; BROWN, R.C. Criteria to Select Biochars for Field Studies based on Biochar Chemical Properties. *Bioenergy Research*, v.4, p.312–323, 2011.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, v.91, p.87–102. 2003.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, v.38, p.68–94. 2012.
- BRIDGWATER, A. V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, v.30, p.1479–1493. 1999.
- BRIDGWATER, A. V. Upgrading Biomass Fast Pyrolysis Liquids. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v.31, p.261–268. 2012.
- BRIDGWATER, T. Review Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v.86, p.1755–1768. 2006.
- BROWN, J. N.; BROWN, R. C. Process optimization of an auger pyrolyzer with heat carrier using response surface methodology. *Bioresource Technology*, v.103, p.405–414, 2012.

BRUUN, E. W. ; AMBUS, P. ; EGSGAARD, H. ; HAUGGAARD-NIELSEN, H. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 46, p.73–79. 2012.

BURANOV, A. U.; MAZZA, G. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, v.28, p.237–259, 2008.

BURHENNE, L.; DAMIANI, M.; AICHER, T. Effect of feedstock water content and pyrolysis temperature on the structure and reactivity of spruce wood char produced in fixed bed pyrolysis. *Fuel*, v.107, p.836–847. 2013.

BUSS, W., MAŠEK, O. Mobile organic compounds in biochar - A potential source of contamination - Phytotoxic effects on cress seed (*Lepidium sativum*) germination. *Journal of Environmental Management*, v.137, p.111–119. 2014.

BROWN, J. N.; BROWN, R. C. Process optimization of an auger pyrolyzer with heat carrier using response surface methodology. *Bioresource Technology*, v.38, p.405–414. 2012.

BUSS, W.; MAŠEK, O. Mobile organic compounds in biochar - A potential source of contamination - Phytotoxic effects on cress seed (*Lepidium sativum*) germination. *Journal of Environmental Management*, v. 137, p.111–119. 2014.

BUSTAMANTE-GARCÍA, V.; CARRILLO-PARRA, A.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, H.; RAMÍREZ-LOZANO, R.G.; CORRAL-RIVAS, J.J.; GARZA-OCAÑAS, F. Evaluation of a charcoal production process from forest residues of *Quercus sideroxylla* Humb., & Bonpl. in a Brazilian beehive kiln. *Industrial Crops and Products*, v. 42, p. 169–174, 2013.

CANAL, W. D., CARVALHO, A. M. M., FIGUEIRÓ, C. G., CARNEIRO, A. DE C. O., FIALHO, L. DE F., DONATO, D. B. Impact of Wood Moisture in Charcoal Production and Quality. *Floresta e Ambiente*, v.27, p.1–7. 2020.

CAYUELA, M. L., VAN ZWIETEN, L., SINGH, B. P., JEFFERY, S., ROIG, A., SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.191, p.5–16. 2014.

CAMPBELL, R. M.; ANDERSON, N.M.; DAUGAARD, D.E.; NAUGHTON, H.T. Financial viability of biofuel and biochar production from forest biomass in the face of market price volatility and uncertainty. *Applied Energy*, v.230, p.330–343. 2018.

CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemistry*, v.16, p.384–406. 2014.

CARRIER, M.; LOPPINET-SERANI, A. ; DENUX, D. ; LASNIER, J-M. ; HAM-PICHAVANT, F. ; CANSELL, F. ; AYMONIER, C. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and Bioenergy*, v.35, p.298–307, 2011.

CARRIER, M.; HUGO, T.; GORGENS, J.; KNOETZE, H. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.90, p.18–26, 2011.

CARRIER, M.; JOUBERT, J. E.; DANJE, S.; HUGO, T.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J. H. Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. *Bioresource Technology*, v.150, p.129–138. 2013.

CAI, J. ; HE, Y. ; YU, X. ; BANKS, S.W. ; YANG, Y. ; ZHANG, X. ; YU, Y. ; LIU, R. ; BRIDGWATER, A.V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.76, p. 309–322, 2017.

CALLEGARI, A.; CAPODAGLIO, A. G. Properties and Beneficial Uses of (Bio)Chars, with Special Attention to Products from Sewage Sludge Pyrolysis. *Resources*, v.7, p.1–22. 2018.

CAMPBELL, W. A. ; WOYTIUK, K. ; GERSPACHER, R. ; COLLIER, A. ; EVITTS, R.W. Char Quality Response Surfaces from Torrefaction of Coppiced Willow in a Horizontal Moving Bed Pilot Plant. *THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING*, v.97, p.84–92. 2019.

CANAL, W. D.; CARVALHO, A.M.M.; FIGUEIRÓ, C.G.; CARNEIRO, A.C.O.; FIALHO, L.F.; DONATO, D.B. Impact of Wood Moisture in Charcoal Production and Quality. *Floresta e Ambiente*, v.27, p.1–7. 2020.

CANTRELL, K. B. ; HUNT, P.G. ; UCHIMIYA, M. ; NOVAK, J.M. ; RO, K.S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology*, v.107, p.419–428. 2012.

CAO, T.; CHEN, F. W.; MENG, J. Influence of pyrolysis temperature and residence time on available nutrients for biochars derived from various biomass. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v.40, p.413–419, 2018.

CAO, X.; RO, K.S.; CHAPPELL, M.; LI, Y.; MAO, J. Chemical structures of Swine-Manure Chars Produced under Different Carbonization Conditions Investigated by Advanced Solid-State ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy. *Energy and Fuels*, v.25, p.388–397, 2011.

CAO, X.; SUN, S.; SUN, R. Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: A review. *RSC Advances*, v.7, p.48793–48805, 2017.

CAO, X.; ZHONG, L.; PENG, X.; SUN, S.; LI, S.; LIU, S.; SUN, R. Comparative study of the pyrolysis of lignocellulose and its major components: Characterization and overall distribution of their biochars and volatiles. *Bioresource Technology*, v.155, p.21–27. 2014.

CAO, X., RO, K.S., CHAPPELL, M., LI, Y., MAO, J. Chemical structures of Swine-Manure Chars Produced under Different Carbonization Conditions Investigated by Advanced Solid-State ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy. *Energy & Fuels*, v.25, p.388–397. 2011.

CHA, J.S., PARK, S.H., JUNG, S.C., RYU, C., JEON, J.K., SHIN, M.C., PARK, Y.K. Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.40, p.1–15. 2016.

CHAN, W. P.; WANG, J.Y. Comprehensive characterisation of sewage sludge for thermochemical conversion processes - Based on Singapore survey. *Waste Management*, v.54, p.131–142. 2016.

CHEN, D.; LIU, D.; ZHANG, H.; CHEN, Y.; LI, Q. Bamboo pyrolysis using TG-FTIR and a lab-scale reactor: Analysis of pyrolysis behavior, product properties, and carbon and energy yields. *Fuel*, v.148, p.79–86. 2015.

CHEN, D. ; GAO, A. ; MA, Z. ; FEI, D. ; CHANG, Y. ; SHEN, C. In-depth study of rice husk torrefaction: Characterization of solid, liquid and gaseous products, oxygen migration and energy yield. *Bioresource Technology*, v.253, p.148–153. 2018.

CHEN, W.-H.; KUO, P.-C. A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry. *Energy*, v.35, p.2580–2586, 2010.

CHEN, W.-H.; PENG, J.; BI, X. T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.44, p.847–866. 2015.

CHEN, Y.; YANG, H.; WANG, X.; ZHANG, J.; CHEN, H. Biomass-based pyrolytic polygeneration system on cotton stalk pyrolysis: Influence of temperature. *Bioresource Technology*, v.107, p.411–418. 2012.

CHENG, F., LUO, H., COLOSI, L. M. Slow pyrolysis as a platform for negative emissions technology: An integration of machine learning models, life cycle assessment, and economic analysis. *Energy Conversion and Management*, v.223, p.113258. 2020

CHEW, K. W., CHIA, S. R., CHIA, W. Y., CHEAH, W. Y., MUNAWAROH, H. S. H., ONG, W. J. Abatement of hazardous materials and biomass waste via pyrolysis and co-pyrolysis for environmental sustainability and circular economy. *Environmental Pollution*, v.278, p.116836. 2021.

CHEN W.-H.; PENG J.; BI X.T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.44, p.847–866. 2015.

CHENG, C.-H.; LEHMANN, J.; ENGELHARD, M.H. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.72, p.1598–1610. 2008.

CHENG, F.; LUO, H.; COLOSI, L. M. Slow pyrolysis as a platform for negative emissions technology: An integration of machine learning models, life cycle assessment, and economic analysis. *Energy Conversion and Management*, v.223, p.113258. 2020.

CHEN, JIEFENG, WANG, P., DING, L., YU, T., LENG, S., CHEN, JIE, FAN, L., LI, JINGJING, WEI, L., LI, JUN, LU, Q., LENG, L., ZHOU, W. The comparison study of multiple biochar stability in soil assessment methods. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v.156, p.105070. 2021.

CHEN, D.; GAO, A.; MA, Z.; FEI, D.; CHANG, Y.; SHEN, C. In-depth study of rice husk torrefaction: Characterization of solid, liquid and gaseous products, oxygen migration and energy yield. *Bioresource Technology*, v.253, p.148–153. 2018.

CHENG, F.; LUO, H.; COLOSI, L. M. Slow pyrolysis as a platform for negative emissions technology: An integration of machine learning models, life cycle assessment, and economic analysis. *Energy Conversion and Management*, v.223, p.113258. 2020.

CHEW, K. W.; CHIA, S.R.; CHIA, W.Y.; CHEAH, W.Y.; MUNAWAROH, H.S.H.; ONG, W.-J. Abatement of hazardous materials and biomass waste via pyrolysis and co-pyrolysis for environmental sustainability and circular economy. *Environmental Pollution*, v.278, p.116836. 2021.

CHEVANAN, N.; WOMAC, A.R.; BITRA, V.S.P.; IGATHINATHANE, I.; YANG, Y.T.; MIU, P.I.; SOKHANSANJ, S. Bulk density and compaction behavior of knife mill chopped switchgrass, wheat straw, and corn stover. *Bioresource Technology*, v.101, p.207–214. 2010.

CHINNICI, G.; D'AMICO, M.; RIZZO, M.; PECORINO, B. Analysis of biomass availability for energy use in Sicily. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.52, p.1025–1030. 2015.

CHO, D. W.; KWON, E. E.; SONG, H. Use of carbon dioxide as a reaction medium in the thermo-chemical process for the enhanced generation of syngas and tuning adsorption ability of biochar. *Energy Conversion and Management*, v.117, p.106–114. 2016.

CHOI, H. L.; SUDIARTO, S.I.A.; RENGAMAN, A. Prediction of livestock manure and mixture higher heating value based on fundamental analysis. *Fuel*, v.116, p.772–780. 2014.

CHOI, H.S.; CHOI, Y.S.; PARK, H.C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. *Renewable Energy*, v.42, p.131–135. 2012.

CHOI, J. ; CHOI, J-W. ; SUH, D.J. ; HA, J-M. ; HWANG, J.W. ; JUNG, H.W. ; LEE, K-Y. ; WOO, H-C. Production of brown algae pyrolysis oils for liquid biofuels depending on the chemical pretreatment methods. *Energy Conversion and Management*, v.86, p.371–378. 2014.

CIUBOTA-ROSIE C.; GAVRILESCU M.; MACOVEANU M. Biomass - an important renewable source of energy in Romania. *Environmental Engineering and Management Journal*, v.7, p.559–568. 2008.

CONTO, D.D.; SILVESTRE, W.P.; BALDASSO, C.; GODINHO, M. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. *Bioresource Technology*, v.218, p.153–160. 2016.

COUTO A.M.; PROTÁSIO T.P.; TRUGILHO P.F.; NEVES T.A.; SÁ V.A. Multivariate analysis applied to evaluation of Eucalyptus clones for bioenergy production. *Cerne*, v.19, p.525–533. 2013.

COHEN, J.; COHEN, P.; WEST, S.G.; AIKEN, L.S. Applied Multiple Regression/Correlation Analysis for the Behavioral Sciences. 3rd Edition. 736p. Routledge, 2002.

COLLARD, F.-X.; BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.38, p.594–608. 2014.

CONESA, J.A.; MARCILLA, A.; MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PEREZ-ESPINOSA, A. Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges. *Thermochimica Acta*, v.313, p.63–73. 1998.

CORNELISSEN, T.; YPERMAN, J.; REGGERS, G.; SCHREURS, S.; CARLEER, R. Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value. *Fuel*, v.87, p.1031–1041. 2008.

COUHERT, C.; COMMANDRE, J.-M.; SALVADOR, S. Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose , hemicellulose and lignin ? *Fuel*, v.88, p.408–417. 2009.

CROMBIE K.; MAŠEK O.; SOHI S.P.; BROWNSORT P.; CROSS A. The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *Global Change Biology Bioenergy*, v.5, p.122–131. 2012.

CROMBIE, K.; MAŠEK, O. Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying operating conditions. *Bioresource Technology*, v.162, p.148–156, 2014.

CUTZ, L.; HARO, P.; SANTANA, D.; JOHNSON, F. Assessment of biomass energy sources and technologies: The case of Central America. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.58, p.1411–1431. 2016.

CUTHBERTSON, D.; BERARDI, U.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Biochar from residual biomass as a concrete filler for improved thermal and acoustic properties. *Biomass and Bioenergy*, v.120, p.77–83. 2019.

CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A. V. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*, v.18, p.590–598. 2004.

DAS, P.; SREELATHA, T.; GANESH, A. Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell-characterisation and related properties, *Biomass Bioenergy*, v.27, p. 265-275. 2004.

DA SILVA, C. M. S.; CARNEIRO, A.C.O.; PEREIRA, B.L.C.; VITAL, B.R.; ALVES, N.I.C.; MAGALHÃES, M.A. Stability to thermal degradation and chemical composition of woody biomass subjected to the torrefaction process. *European Journal of Wood and Wood Products*, v.74, p.845–850. 2016.

DEBIAGI, P.; GENTILE, G.; CUOCI, A.; FRASSOLDATI, A.; RANZI, E.; FARAVELLI, T. A predictive model of biochar formation and characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.134, p.326–335. 2018.

DEMIRAL, I.; SENSÖZ, S. Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut (*Corylus Avellana* L .) Bagasse : Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v.28, p.1149–1158. 2006.

DOUMER, M. E.; ARÍZAGA, G.G.C.; SILVA, D.A.; YAMAMOTO, C.I.; NOVOTNY, E.H.; SANTOS, J.M.; SANTOS, L.O.; JR, A.W.; ANDRADE, J.B.; MANGRICH, A.S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.113, p.434–443. 2015.

- DRUDI, K. C. R.; DRUDI, R.; MARTINS, G.; ANTONIO, G. C.; LEITE, J. T. C. Statistical model for heating value of municipal solid waste in Brazil based on gravimetric composition. *Waste Management*, v.87, p.782–790. 2019.
- DUKU, M. H.; GU, S.; HAGAN, E. B. Biochar production potential in Ghana - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, p.3539–3551. 2011.
- DUTTA, B.; RAGHAVAN, V. A life cycle assessment of environmental and economic balance of biochar systems in Quebec. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, v.5, p.1–11. 2014.
- DEBIAGI P.; GENTILE G.; CUOCI A.; FRASSOLDATI A.; RANZI E.; FARAVELLI T. A predictive model of biochar formation and characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.134, p.326–335. 2018.
- DE GISI, S.; PETTA, L.; WENDLAND, C. History and technology of Terra Preta sanitation. *Sustainability (Switzerland)*, v.6, p.1328–1345. 2014.
- DEMIRAL I.; ERYAZICI A.; ŞENSÖZ S. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (*Zea mays* L.). *Biomass and Bioenergy*, v.36, p.43–49. 2012.
- DEMIRBAŞ A. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products. *Energy Conversion and Management*, v.42, p.1229–1238. 2001.
- DEMİRBA Ş. A.; AKDENİZ F.; ERDOĞAN Y.; PAMUK V. Kinetics for fast pyrolysis of hazel nut shell. *Fuel Science and Technology International*, v.14, p.405–415. 1996.
- SILVA, C. M. S.; CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; FIGUEIRÓ, C.G.; FIALHO, L.F.; MAGALHÃES, M.A.; CARVALHO, A.G.; CÂNDIDO, W.L. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.82, p.2426–2432. 2018.
- SILVA, V. B.; DAHER, R.F.; MENEZES, B.R.S.; OLIVEIRA, M.L.F.; ARAÚJO, M.S.B.; NOVO, A.A.C. Different stability methods for cultivar recommendation in elephant-grass for energy purposes in Brazil. *Cerne*, v.23, p.507–515. 2017.
- DAIOGLOU, V.; WICKE, B.; FAAIJ, A.P.C.; VUUREN, D.P.V. Competing uses of biomass for energy and chemicals: Implications for long-term global CO₂ mitigation potential. *Global Change Biomass and Bioenergy*, v.7, p.1321–1334. 2015.

- DAL-BÓ, V.; LIRA, T.; ARRIECHE, L.; BACELOS, M. Process synthesis for coffee husks to energy using hierarchical approaches. *Renewable Energy*, v.142, p.195–206. 2019.
- DAVÒ, F.; ALESSANDRINI, S.; SPERATI, S.; MONACHE, L.D.; AIROLDI, D.; VESPUCCI, M.T. Post-processing techniques and principal component analysis for regional wind power and solar irradiance forecasting. *Solar Energy*, v.134, p.327–338. 2016.
- DEBIAGI, P. E. A. GENTILE, G.; CUOCI, A.; FRASSOLDATI, A.; RANZI, E.; FARAVELLI, T. Yield, composition and active surface area of char from biomass pyrolysis. *Chemical Engineering Transactions*, v.65, p.97–102. 2018.
- DEBIAGI, P.; GENTILE, G.; CUOCI, A.; FRASSOLDATI, A.; RANZI, E.; FARAVELLI, T. A predictive model of biochar formation and characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.134, p.326–335. 2018.
- DE CONTO, D.; SILVESTRE, W.P.; BALDASSO, C.; GODINHO, M. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. *Bioresource Technology*, v.218, p.153–160. 2016.
- DEMIRAL, I.; ERYAZICI, A.; ŞENSÖZ, S. Bio-oil production from pyrolysis of corncob (*Zea mays* L.). *Biomass and Bioenergy*, v.36, p.43–49. 2012.
- DEMIRAL, I.; SENSÖZ, S. Fixed-Bed Pyrolysis of Hazelnut (*Corylus Avellana* L .) Bagasse: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v.28, p.1149–1158. 2006.
- DERMIBAŞ, A.; ARIN, G. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, v.24, p.471–482. 2002.
- DEMIRBAŞ, A. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products. *Energy Conversion and Management*, v.42, p.1229–1238. 2001.
- DEMIRBAŞ, A.; AKDENİZ, F.; ERDOGAN, Y.; PAMUK, V. Kinetics for Fast Pyrolysis of Hazel nut shell. *Fuel Science and Technology International*, v.14, p.405–415. 1996.
- DEMIRBAŞ, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, v.41, p.633–646. 2000.

DEMIRBAŞ, A. Potential applications of renewable energy sources , biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.31,p.171–192. 2005.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, v.129, p.695–716, 2017.

DJOUSSE KANOOU, B. M.; ALLAIRE, S. E.; MUNSON, A. D. Quality of Biochars Made from Eucalyptus Tree Bark and Corn cob Using a Pilot-Scale Retort Kiln. *Waste and Biomass Valorization*,v.9, p.899–909. 2017.

DODIC, S. N. ; VASILJEVIC, T.Z. ; MARIC, R.M. ; KOSANIVÍĆ, A.J.R. ; DOVIC, J.M. ; POPOV, S.D. Possibilities of application of waste wood biomass as an energy source in Vojvodina. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p.2355–2360. 2012.

DOMENE, X.; ENDERS, A.; HANLEY, K.; LEHMANN, J. Ecotoxicological characterization of biochars: Role of feedstock and pyrolysis temperature. *Science of the Total Environment*, v.512–513, p.552–561. 2015.

DOMINGUES, R. R. ; TRUGILHO, P.F.; SILVA,C.A.; MELO, I.C.N.A.; MELO, L.C.A.; MAGRIOTIS, Z.M.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *PLOS one*, v.12, p.1–19, 2017.

DOMÍNGUEZ, A. ; MENÉNDEZ, J.A.; FERNÁNDEZ, Y.; PIS, J.J.; NABAIS, J.M. V.; CARROTT, P.J.M.; CARROTT, M.M.L.R. Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.79, p.128–135, 2007.

DOUMER, M.E.; ARÍZAGA, G.C.C.; SILVA, D.A.; YAMAMOTO, C.I.; NOVOTNY, E.H.; SANTOS, J.M.; SANTOS, L.O.; WISNIEWSKI, A.; ANDRADE, J.B.; MANGRICH, A.S. Slow pyrolysis of different Brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.113, p.434–443. 2015.

DUKU, M. H.; GU, S.; HAGAN, E. B. Biochar production potential in Ghana - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, p.3539–3551. 2011.

DUTTA, B.; RAGHAVAN, V. A life cycle assessment of environmental and economic balance of biochar systems in Quebec. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, v.5, p.1–11. 2014.

DOMINGUES, R.R., TRUGILHO, P.F., SILVA, C.A., DE MELO, I.C.N.A., MELO, L.C.A., MAGRIOTIS, Z.M., SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A. Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. *Plos One*, v.12, p.1–19. 2017.

ESSANDOH, M., KUNWAR, B., PITTMAN, C. U., MOHAN, D., MLSNA, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chemical Engineering Journal*, v.265, p. 219–227. 2015

ELKHALIFA, S.; AL-ANSARI, T.; MACKEY, H.R.; MCKAY, G. Food waste to biochars through pyrolysis: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 144, 310–320. 2019.

ENDERS, A.; HANLEY, K.; WHITMAN, T.; JOSEPH, S.; LEHMANN, J. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, v.114, p.644–653. 2012.

EOM, I-Y.; KIM, J-Y.; LEE, S-M.; CHO, T-S.; YEO, H.; CHOI, J-W. Comparison of pyrolytic products produced from inorganic-rich and demineralized rice straw (*Oryza sativa* L .) by fluidized bed pyrolyzer for future biorefinery approach. *Bioresource Technology*, v.128, p.664–672. 2013.

EUROPEAN BIOCHAR FOUNDATION. Comparison of European Biochar Certificate version 4.8 and International Biochar Initiative Standards version 2.0, 2014. Disponivel em: <https://www.european-biochar.org/biochar/media/doc/IBI-EBC.pdf>. Acesso em 28 de julho de 2021.

FAGBOHUNGBE, M. O. ; HERBERT, B.M.J. ; HURST, L. ; IBETO, C.N. ; LI, H. ; USMANI, S.Q. ; SEMPLE, K.T. The challenges of anaerobic digestion and the role of biochar in optimizing anaerobic digestion. *Waste Management*, v.61, p.236–249. 2017.

FAN, Y., XIONG, Y., ZHANG, Y., JIANG, Z., TANG, H., WU, L., LI, M., XIAO, X., HU, C., ZOU, X. Method to characterize color of biochar and its prediction with biochar yield as model property. *Biochar*, v.3, p.687-699. 2021.

FERNANDEZ-AKARREGI, A. R.; MAKIBAR, J.; LOPEZ, G.; AMUTIO, M.; OLAZAR, M. Design and operation of a conical spouted bed reactor pilot plant (25 kg/h) for biomass fast pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, v.112, p.48–56. 2013.

FERREIRA, S. D.; MANERA, C.; SILVESTRE, W.P.; PAULETTI, G.F.; ALTAFINI, C.R.; GODINHO, M. Use of Biochar Produced from Elephant Grass by Pyrolysis in a Screw Reactor as a Soil Amendment. *Waste and Biomass Valorization*, v.10, p.3089–3100. 2019.

FERNANDES, U.; COSTA, M. Potential of biomass residues for energy production and utilization in a region of Portugal. *Biomass and Bioenergy*, v.34, p. 661–666. 2010.

FIELD, J. L.; KESKE, C.M.H.; BIRCH, G.L.; DEFOORT, M.W.; COTRUFO, M.F. Distributed biochar and bioenergy coproduction: A regionally specific case study of environmental benefits and economic impacts. *Global Change Biology Bioenergy*, v. 5, p. 177–191. 2013.

FIGUEIRÓ, C. G. ; VITAL, B.R. ; CARNEIRO, A.C.O. ; SILVA, C.M.S. ; MAGALHÃES, M.A. ; FIALHO, L.F. Energy valorization of woody biomass by torrefaction treatment: A Brazilian experimental study. *Maderas.Ciencia y Tecnología*, v. 21,p.297–304. 2019.

FIELD, J. L.; KESKE, C.M.H.; BIRCH, G.L.; DEFOORT, M.W.; COTRUFO, M.F. Distributed biochar and bioenergy coproduction: A regionally specific case study of environmental benefits and economic impacts. *Global Change Biology Bioenergy*, v. 5, p. 177–191, 2013.

FIGUEIREDO, M. K-K.; CALDAS, K.N.C.; NASCIMENTO, B.P.; SCHROEDER, P.; ROMEIRO, G.A. Use of biochar obtained from coffee grounds as adsorbent of dyes and solid biofuel. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 21, p. 92–103, 2017.

FIELD, J. L., KESKE, C. M. H., BIRCH, G. L., DEFOORT, M. W., COTRUFO, M. F. Distributed biochar and bioenergy coproduction: A regionally specific case study of environmental benefits and economic impacts. *Global Change Biology Bioenergy*, v.5, p.177–191. 2013.

FIGUEREDO, N. A.; COSTA, L.M.; MELO, L.C.A.; SIEBENEICHLERD, E.A. Characterization of biochars from different sources and evaluation of release of nutrients and contaminants. *Revista Ciência Agronômica*, v. 48, p. 395–403, 2017.

- FISCHER, B. M. C., MANZONI, S., MORILLAS, L., GARCIA, M., JOHNSON, M. S., LYON, S. W. Improving agricultural water use efficiency with biochar – A synthesis of biochar effects on water storage and fluxes across scales. *Science of the Total Environment*, v.657, p. 853–862. 2019.
- FLORES, J. A. ; KONRAD, O. ; FLORES, C.R. ; SCHRODER, N.T. Inventory data on Brazilian Amazon's non-wood native biomass sources for bioenergy production. *Data in Brief*, v. 20, p.1935–1941. 2018.
- FONSECA, F. G.; FUNKE, A.; NIEBEL, A.; DIAS, A.P.S.;DAHMEN, N. Moisture content as a design and operational parameter for fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.139, p.73–86. 2019.
- FU P.; YI W.; BAI X.; LI Z.; HU S.; XIANG J. Effect of temperature on gas composition and char structural features of pyrolyzed agricultural residues. *Bioresource Technology*, v.102, p. 8211–8219. 2011.
- FUNKE, A.;DEMUS,T.; WILLMS,T.; SCHENKE, L.; ECHTERHOF, T.; NIEBEL, A.; PFEIFER, H.; DAHMEN, N. Application of fast pyrolysis char in an electric arc furnace. *Fuel Processing Technology*, v. 174, p. 61–68, 2018.
- GAN, Y. Y.; ONG, H.C.; SHOW, P.L.; LING, T.C.; CHEN, W-H.; YU, K.L.; ABDULLAH, R. Torrefaction of microalgal biochar as potential coal fuel and application as bio-adsorbent. *Energy Conversion and Management*, v.165, p.152–162. 2018.
- GANGULY, A.; MARTIN, I.M.; BROWN, R.C.; WRIGHT, M.M. Application of Hydroprocessing, Fermentation, and Anaerobic Digestion in a Carbon-Negative Pyrolysis Refinery. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 44, p.16413–16421, 2020.
- GALGANI, P.; VOET, E. VAN DER; KOREVAAR, G. Composting, anaerobic digestion and biochar production in Ghana. Environmental-economic assessment in the context of voluntary carbon markets. *Waste Management*, v.34, p.2454–2465. 2014.
- GALLEZOT, P. Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society Reviews*, v.41, p.1538–1558. 2012.

GARCIA-NUNEZ, J. A.; PELAEZ-SAMANIEGO, M.R.; GARCIA-PEREZ, M.E.; FONTS, I.; ABREGO, J.; WESTERHOF, R.J.M.; GARCIA-PEREZ, M. Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. *Energy & Fuels*, v.31, p.5751–5775. 2017.

GARCIA, D. P.; CARASCHI, J.C.; VENTORIM, G.; VIEIRA, F.H.A.; PROTÁSIO, T.P. Assessment of plant biomass for pellet production using multivariate statistics (PCA and HCA). *Renewable Energy*, v.139, p.796–805. 2019.

GARLAPALLI, R. K.; WIRTH, B.; REZA, M. T. Pyrolysis of hydrochar from digestate: Effect of hydrothermal carbonization and pyrolysis temperatures on pyrochar formation. *Bioresource Technology*, v.220, p.168–174. 2016.

GHANI, W. A. W. A. K. ; MOHD, A. ; SILVA, G. ; BACHMANN, R.T. ; TAUFIQ-YAP, Y.H. ; RASHID, U. ; AL-MUHTASEB, A.H. Biochar production from waste rubber-wood-sawdust and its potential use in C sequestration: Chemical and physical characterization. *Industrial Crops and Products*, v.44, p.18–24. 2013.

GAUNT, J. L.; LEHMANN, J. Energy Balance and Emissions Associated with Biochar Sequestration and Pyrolysis Bioenergy Production. *Environmental Science and Technology*, v.42, p. 4152–4158, 2008.

GHYSELS, S.; LÉON, A.E.E.; PALA, M.; SCHODER, K.A.; ACKER, J.V.; RONSSE, F. Fast pyrolysis of mannan-rich ivory nut (*Phytelephas aequatorialis*) to valuable biorefinery products. *Chemical Engineering Journal*, v.373, p.446–457. 2019.

GISI, S. D.; PETTA, L.; WENDLAND, C. History and technology of Terra Preta sanitation. *Sustainability*, v.6, p.1328–1345. 2014.

GIUDICIANNI, P.; CARDONE, G.; RAGUCCI, R. Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.100, p.213–222. 2013.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Organic Geochemistry*, v.31, p.669–678. 2000.

GLASER, B. Prehistorically modified soils of central Amazonia: A model for sustainable agriculture in the twenty-first century. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, v.362, p.187–196. 2007.

GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, v.88, p.37–41. 2001.

GODLEWSKA, P.; SCHMIDT, H.P.; OK, Y.S.; OLESZCZUK, P. Biochar for composting improvement and contaminants reduction. A review. *Bioresource Technology*, v.246, p.193–202. 2017.

GONZÁLEZ-GARCÍA, S.; DIAS, A.C.; CLERMIDY, S.; BENOIST, A.; MAUREL, V.B.; GASOL, C.M.; GABARRELL, X.; ARROIJA, L. Comparative environmental and energy profiles of potential bioenergy production chains in Southern Europe. *Journal of Cleaner Production*, v.76, p.42–54. 2014.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.129, p.134–149. 2018.

GUERRERO, M.; RUIZ, M.P.; ALZUETA, M.U.; BILBAO, R.; MILLERA, A. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: Studies of char characterization and oxidative reactivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.74, p.307–314. 2005.

GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.129, p.134–149. 2018.

GUGGENBERGER, G.; RODIONOV, A.; SHIBISTOVA, O.; GRABE, M.; KASANSKY, O.A.; FUCHS, H.; MIKHEYEVA, N.; ZRAZHEVSKAYA, G.; FLESSA, H. Storage and mobility of black carbon in permafrost soils of the forest tundra ecotone in Northern Siberia. *Global Change Biology*, v.14, p.1367–1381. 2008.

GUIMARÃES, J. L.; FROLLINI, E.; SILVA, C.G.; WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Industrial Crops and Products*, v.30, p.407–415. 2009.

GUIZANI, C.; JEGUIRIM, M.; VALIN, S.; LIMOUSY, L.; SALVADOR, S. Biomass chars: The Effects of Pyrolysis Conditions on Their Morphology, Structure, Chemical Properties and Reactivity. *Energies*, v.10, p.1–18. 2017.

GUIZANI, C.; JEGUIRIM, M.; VALIN, S.; PEYROT, M.; SALVADOR, S. The Heat Treatment Severity Index: A new metric correlated to the properties of biochars obtained from entrained flow pyrolysis of biomass. *Fuel*, v.244, p.61–68. 2019.

GUO, F.; WANG, X.; YANG, X. Potential pyrolysis pathway assessment for microalgae-based aviation fuel based on energy conversion efficiency and life cycle. *Energy Conversion and Management*, v.132, p.272–280. 2017.

GURWICK, N. P. ; GURWICK, N.P. ; MOORE, L.A. ; KELLY, C. ; ELIAS, P. A Systematic Review of Biochar Research, with a Focus on Its Stability in situ and Its Promise as a Climate Mitigation Strategy. *PLoS ONE*, v.8, p.1–9. 2013.

GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; MUKOME, F.N.D.; MACHADO, S.; NYAMASOKA, B. Biochar production and applications in sub-Saharan Africa: Opportunities, constraints, risks and uncertainties. *Journal of Environmental Management*, v.150, p.250–261, 2015.

HAGEMANN, N.; SPOKAS, K.; SCHMIDT, H.-P.; KÄGI, R.; BÖHLER, M.A.; BUCHELI, T.D. Activated carbon, biochar and charcoal: Linkages and synergies across pyrogenic carbon's ABCs. *Water (Switzerland)*, v.10, p.1–19. 2018.

HALDER, P. K.; PAUL, N.; BEG, M. R. A. Assessment of biomass energy resources and related technologies practice in Bangladesh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.39, p.444–460. 2014.

HAMMOND, J.; SHACKLEY, S.; SOHI, S.; BROWNSORT, P. Prospective life cycle carbon abatement for pyrolysis biochar systems in the UK. *Energy Policy*, v.39, p.2646–2655. 2011.

HAMMES, K.; SMERNIK, R.J.; SKJEMSTAD, J.O.; HERZOG, A.; VOGT, U.F.; SCHMIDT, M.W.I. Synthesis and characterisation of laboratory-charred grass straw (*Oryza sativa*) and chestnut wood (*Castanea sativa*) as reference materials for black carbon quantification. *Organic Geochemistry*, v.37, p.1629–1633. 2006.

HAN, L.; RO, K.S.; WANG, Y.; SUN, K.; SUN, H.; LIBRA, J.A.; XING, B. Oxidation resistance of biochars as a function of feedstock and pyrolysis condition. *Science of the Total Environment*, v.616–617, p.335–344. 2018.

HAN, Y.; BOATENG, A.A.; QI, P.X.; LIMA, I.M.; CHANG, J. Heavy metal and phenol adsorptive properties of biochars from pyrolyzed switchgrass and woody biomass in correlation with surface properties. *Journal of Environmental Management*, v.118, p.196–204. 2013.

HAN, L.; RO, K.S.; WANG, Y.; SUN, K.; SUN, H.; LIBRA, J.A. Oxidation resistance of biochars as a function of feedstock and pyrolysis condition. *Science of the Total Environment*, v.616–617, p.335–344. 2018.

HAN, X.; LIANG, C.-F. F.; LI, T.-Q. Q.; WANG, K.; HUANG, H.-G. G.; YANG, X.-E. E. Simultaneous removal of cadmium and sulfamethoxazole from aqueous solution by rice straw biochar. *Journal of Zhejiang University SCIENCE B*, v.14, p.640–649. 2013.

HAN, L., RO, K.S., WANG, Y., SUN, K., SUN, H., LIBRA, J.A., XING, B. Oxidation resistance of biochars as a function of feedstock and pyrolysis condition. *Science of Total Environment*, v.616–617, p.335–344. 2018.

HÄRDLE, W. K.; SIMAR, L. *Applied Multivariate Statistical Analysis. Technometrics*. v. 47, 517 p. 2015.

HASZELDINE, R.S.; FLUDE, S.; JOHNSON, G.; SCOTT, V. Negative emissions technologies and carbon capture and storage to achieve the Paris Agreement commitments. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v.376, p. 20160447, 2018.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN S.; KUCUKBAYRAK, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, v.91,p.759– 764. 2010.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, v.91, p.759–764. 2010.

HE, P.; LIU, Y.; SHAO, L.; ZHANG, H.; LÜ, F. Particle size dependence of the physicochemical properties of biochar. *Chemosphere*, v.212, p.385–392. 2018.

HE, X.; LIU, Z.; NIU, W.; YANG, L.; ZHOU, T.; QIN, D.; NIU, Z.; YUAN, Q. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of gas and biochar obtained from pyrolysis of crop residues. *Energy*, v.143, p.746–756. 2018.

HEO, H. S.; PARK, H.J.; PARK, Y-K.; RYU, C.; SUH, D.J.; SUH, Y-W.; YIM, J-H.; KIM, S-S. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresource Technology*, v.101, p.S91–S96. 2010.

HERNANDEZ-MENA, L. E.; PÉCORA, A. A. B.; BERALDO, A. L. Slow pyrolysis of bamboo biomass: Analysis of biochar properties. *Chemical Engineering Transactions*, v.37, p.115–120. 2014.

HERNANDEZ-SORIANO, M.C., KERRÉ, B., KOPITKE, P.M., HOREMANS, B., SMOLDERS, E. Biochar affects carbon composition and stability in soil in soil: A combined spectroscopy-microscopy study. *Scient. Reports*. V.6, p.25127. 2016.

HU, Q., JUNG, J., CHEN, D., LEONG, K., SONG, S., LI, F., MOHAN, B.C., YAO, Z., PRABHAKAR, A.K., LIN, X.H., LIM, E.Y., ZHANG, L., SOURADEEP, G., OK, Y.S., KUA, H.W., LI, S.F.Y., TAN, H.T.W., DAI, Y., TONG, Y.W., PENG, Y., JOSEPH, S., WANG, C-H. Biochar industry to circular economy. *Science of Total Environment*, v.757, p.143820. 2021.

HUGGINS, T. M., HAEGER, A., BIFFINGER, J. C., REN, Z. J. Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery. *Water Research*, v.94, p.225–232. 2016.

HUI, D. Effects of Biochar Application on Soil Properties, Plant Biomass Production, and Soil Greenhouse Gas Emissions: A Mini-Review. *Agricultural Sciences*, v.12, p.213–236. 2021

HO, D. P.; NGO, H. H.; GUO, W. A mini review on renewable sources for biofuel. *Bioresource Technology*, v.169, p.742–749. 2014.

HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P. A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.21, p.165–189. 2013.

HU, Q.; YANG, H.; YAO, D.; ZHU, D.; WANG, X.; SHAO, J.; CHEN, H. The densification of bio-char: Effect of pyrolysis temperature on the qualities of pellets. *Bioresource Technology*, v.200, p.521–527. 2016.

HUYNH, C. V.; KONG, S.-C. Performance characteristics of a pilot-scale biomass gasifier using oxygen-enriched air and steam. *Fuel*, v.103, p.987–996. 2013.

- IBARROLA, R.; SHACKLEY, S.; HAMMOND, J. Pyrolysis biochar systems for recovering biodegradable materials: A life cycle carbon assessment. *Waste Management*, v.32, p.859–868. 2012.
- IMRAN, A.; BRAMER, E. A.; SESHAN, K.; BREM, G. An overview of catalysts in biomass pyrolysis for production of biofuels. *Biofuel Research Journal*, v.5, p.872–885. 2018.
- INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. *Chemosphere*, v.134, p.232–240. 2014.
- IRIBARREN, D.; PETERS, J. F.; DUFOUR, J. Life cycle assessment of transportation fuels from biomass pyrolysis. *Fuel*, v.97, p.812–821. 2012.
- ISAHAK, W.N.R.W.; HISHAM, M.W.M.; YARNO, M.A.; HIN, T.Y. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p.5910-5923. 2012.
- ISLAM, M.R.; ISLAM, M.R.; BEG, M.R.A. Renewable energy resources and technologies practice in Bangladesh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.12, p. 299–343, 2008.
- JAFRI, N.; WONG, W. Y.; DOSHI, V.; YOON, L. W.; CHEAH, K. H. A review on production and characterization of biochars for application in direct carbon fuel cells. *Process Safety and Environmental Protection*, v.118, p.152–166. 2018.
- JAHIRUL, M. I.; RASUL, M.G.; CHOWDHURY, A.A.; ASHWATH, N. Biofuels production through biomass pyrolysis - A technological review. *Energies*, v.5, p.4952–5001. 2012.
- JALALIFAR, S. ; ABBASSI, R. ; GARANIYA, V.G. ; HAWBOLDT, K. ; GHIJI, M. Parametric analysis of pyrolysis process on the product yields in a bubbling fluidized bed reactor. *Fuel*, v.234, p.616–625. 2018.
- JEFFERY, S.; VERHEIJEN, F.G.A.; VELD, M.V.; BASTOS, A.C. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.144, p.175–187. 2011.

JEFFERY, S.; BEZEMER, T.M. CORNELISSEN, G.; KUYPER, T.W.; LEHMANN, J.; MOMMER, L.; SOHI, S.P.; VOORDE, T.F.I.V. The way forward in biochar research: Targeting trade-offs between the potential wins. *Global Change Biology Bioenergy*, v.7, p.1–13. 2015.

JEGAJEEVAGAN, K.; MABILDE, L.; GEBREMIKAEL, M.T.; AMELOOT, N.; NEVE, S.D.; LEINWEBER, P.; SLEUTEL, S. Artisanal and controlled pyrolysis-based biochars differ in biochemical composition, thermal recalcitrance, and biodegradability in soil. *Biomass and Bioenergy*, v.84, p.1–11, 2016.

JEONG, C. Y.; DODLA, S. K.; WANG, J. J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. *Chemosphere*, v.142, p.4–13, 2016.

JEONG, C. Y.; DODLA, S. K.; WANG, J. J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. *Chemosphere*, v.142, p.4–13. 2016.

JI, C. ; CHENG, K. ; NAYAK, D. ; PAN, G. Environmental and economic assessment of crop residue competitive utilization for biochar, briquette fuel and combined heat and power generation. *Journal of Cleaner Production*, v.192, p.916–923. 2018.

JIANG, D.; ZHUANG, D.; FU, J.; HUANG, Y.; WEN, K. Bioenergy potential from crop residues in China: Availability and distribution. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p.1377–1382. 2012.

JOLLIFFE, IT. Principal Component Analysis. Segunda edição. Springer, Nova York, 2002.

JUNFENG, L.; RUNGING, H.; YANGIN, S.; JINGLI, S.; BHATTACHARYA, S.C.; SALAM, P.A. Assessment of sustainable energy potential of non-plantation biomass resources in China. *Biomass and Bioenergy*, v.29, p.167–177. 2005.

JUNG, C.; JUNG, C.; BOATENG, L.K.; FLORA, J.R.V.; OH, J.; BRASWELL, M.C.; SON, A.; YOON, Y. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal*, v.264, p.1–9. 2015.

JUNG, S.-H.; KIM, S.-J.; KIM, J.-S. Characteristics of products from fast pyrolysis of fractions of waste square timber and ordinary plywood using a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, v.114, p.670–676. 2012.

JUNG, S. H.; KANG, B. S.; KIM, J. S. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.82, p.240–247, 2008.

JUNG, C.; BOATENG, L.K.; FLORA, J.R.V.; OH, J.; BRASWELL, M.C.; SON, A. Competitive adsorption of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs on activated biochars: Experimental and molecular modeling study. *Chemical Engineering Journal*, v.264, p.1–9. 2015.

JUNG, S-H.; KANG, B-S.; KIM, J-S. Production of bio-oil from rice straw and bamboo sawdust under various reaction conditions in a fast pyrolysis plant equipped with a fluidized bed and a char separation system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.82, p.240–247. 2008.

JUNG, C., PARK, J., LIM, K. H., PARK, S., HEO, J., HER, N., OH, J., YUN, S., YOON, Y. Adsorption of selected endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals on activated biochars. *Journal of Hazardous Materials*, v.263, p.702–710. 2013.

JÚNIOR, A.F.D.; JÚNIOR, D.S.C.; ANDRADE, A.M.; OLIVEIRA, E.; LANA, A.Q.; BRITO, J.O. Quality of *Eucalyptus* Wood Grown in Rio de Janeiro State for Bioenergy. *Floresta e Ambiente*, v.23, p.435-442. 2016.

JANUS, A.; PELFRÊNE, A.; HEYMANS, S.; DEBOFFE, C.; DOUAY, F.; WATERLOT, C. Elaboration, characteristics and advantages of biochars for the management of contaminated soils with a specific overview on *Miscanthus* biochars. *Journal of Environmental Management*, v.162, p.275–289. 2015.

JESUS, M.; NAPOLI, A.; TRUGILHO, P.F.; ABREU JÚNIOR, A.A.; MARTINEZ, C.L.M.; FREITAS, T.P. Energy and mass balance in the pyrolysis process of *Eucalyptus* wood. *Cerne*, v.24, p.288-294. 2018.

KABIR, M. J.; CHOWDHURY, A. A.; RASUL, M. G. Pyrolysis of Municipal Green Waste: A Modelling, Simulation and Experimental Analysis. *Energies*, v.8, p.7522–7541. 2015.

KAMMANN, C.; IPPOLITO, J.; HAGEMANN, N.; BORCHARD, N.; CAYUELA, M.L.; ESTAVILLO, J.M.; FUERTES-MENDIZABAL, T.; JEFFERY, S.; KERN, J.; NOVAK, J.; RASSE, D.; SAARNIO, S.; SCHMIDT, H.-P.; SPOKAS, K.; WRAGE-MÖNNING, N. Biochar as a tool to reduce the agricultural greenhouse-gas burden – knowns, unknowns and future research needs. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, v.25, p.114–139. 2017.

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

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 1126–1140. 2016.

KANOUE, B.M.D; ALLAIRE, S.E.; MUNSON, A.D. Quality of Biochars Made from Eucalyptus Tree Bark and Corncob Using a Pilot-Scale Retort Kiln. *Waste and Biomass Valorization*, v.9, p.899–909. 2018.

KAPOOR, L.; BOSE, D.; MEKALA, A. Biomass pyrolysis in a twin-screw reactor to produce green fuels. *Biofuels*, v.11, p.101–107. 2017.

KARAJ, S. ;KARAJ, S.H. ; REHL,T. ; LEIS, H. ; MÜLLER, J. Analysis of biomass residues potential for electrical energy generation in Albania. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.14, p. 493–499. 2010.

KAPOOR, L.; BOSE, D.; MEKALA, A. Biomass pyrolysis in a twin-screw reactor to produce green fuels. *Biofuels*, v. 11, p.101–107, 2017.

KEILUWEIT, M.; NICO, P.S.; JOHNSON, M.G.; KLEBER, M. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar), *Environmental Science and Technology*, v.44, p. 1247-1253. 2010.

KEMAUSUOR, F. ; KAMP, A. ; THOMSEN, S.T. ; BENSAH, E.C. ; ØSTERGÅRD^B H. Assessment of biomass residue availability and bioenergy yields in Ghana. *Resources, Conservation and Recycling*, v.86, p.28–37. 2014.

- KHANNA, R.; IKRAM-UL-HAQ, M.; RAJARAO, R.; CAYUMIL, R.; RAWAL, A.; SABAJWALLA, V.; MUKHERJEE, P.S. Novel multidimensional carbons from structural transformations of waste lignin: A low temperature pyrolysis investigation. *Fuel Processing Technology*, v.166, p.312–321. 2017.
- KHOO, H. H. ; KOH, C.Y. ; SHAIK, M.S. ; SHARRATT, P.N. Bioenergy co-products derived from microalgae biomass via thermochemical conversion – Life cycle energy balances and CO₂ emissions. *Bioresource Technology*, v.143, p.298–307. 2013.
- KHUENKAEAO, N.; TIPPAYAWONG, N. Production and characterization of bio-oil and biochar from ablative pyrolysis of lignocellulosic biomass residues. *Chemical Engineering Communications*, v.207, p.153–160. 2020.
- KIM, K.H.; KIM, J.-Y.; CHO, T.-S.; CHOI, J.W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology*, v.118, p.158–162. 2012.
- KLAVINA, K.; KLAVINS, J.; VEIDENBERGS, I.; BLUMBERGA, D. Charcoal Production in a Continuous Operation Retort. Experimental Data Processing. *Energy Procedia*, v.95, p.208–215. 2016.
- KLASSON, K.T. Biochar characterization and a method for estimating biochar quality from proximate analysis results. *Biomass and Bioenergy*, v. 96, p.50-58. 2017.
- KOŁODYŃSKA, D.; WNETRZAK, R.; LEAHY, J.J.; HAYES, M.H.B.; KWAPIŃSKI, W.; HUBICKI, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 197, p.295–305. 2012.
- KONG, S-H.; LOH, S-K.; BACHMANN, R.T.; RAHIM, S.A.; SALIMON, J. Biochar from oil palm biomass: A review of its potential and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.39, p.729 – 739, 2014.
- KUPPUSAMY, S.; THAVAMANI, P.; MEGHARAJ, M.; VENKATESWARLU, K.; NAIDU, R. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions. *Environment International*, v.87, p.1–12. 2016.
- KURNIA, J. C.; JANGAM, S. V.; AKHTAR, S.; SASMITO, A. P.; MUJUMDAR, A. S. Advances in biofuel production from oil palm and palm oil processing wastes: A review. *Biofuel Research Journal*, v.9, p.332–346. 2016.

- KUMAR, G.; PANDA, A. K.; SINGH, RK. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v.38, p.162–167. 2010.
- KIM, H. K.; EOM, I. Y.; LEE, S.M.; CHOI, D.; YEO, H.; CHOI, I-G.; CHOI, J.W. Investigation of physicochemical properties of biooils produced from yellow poplar wood (*Liriodendron tulipifera*) at various temperatures and residence times. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.92, p.2–9. 2011.
- KNICKER, H.; HILSCHER, A.; DE LA ROSA, J.M.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A.; GONZÁLEZ-VILA, F.J. Modification of biomarkers in pyrogenic organic matter during the initial phase of charcoal biodegradation in soils. *Geoderma*, v.197–198, p.43–50. 2013.
- KLAVINA, K.; KLAVINS, J.; VEIDENBERGS, I.; BLUMBERGA, D. Charcoal Production in a Continuous Operation Retort. Experimental Data Processing. *Energy Procedia*, v.95, p.208–215, 2016.
- KLOSS, S.; ZEHETNER, F.; DELLANTONIO, A.; HAMID, R.; OTTNER, F.; LIEDTKE, V.; SCHWANNINGER, M.; GERZABEK, M.H.; SOJA, G. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of environmental quality*, v.41, p.990–1000, 2012.
- KOK, M. V.; ÖZGÜR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Processing Technology*, v.106, p.739–743, 2013.
- KUMAR, A.; KUMAR, N.; BAREDAR, P.; SHUKLA, A. A review on biomass energy resources, potential, conversion and policy in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, p. 530–539. 2015.
- KUMAR, G.; DHARMARAJA, J.; ARVINDNARAYAN, S.; SHOBAN, S.; BAKONYI, P.; SARATALE, G.D.; NEMESTÓTHY, N.; BÉLAFI-BAKÓ, K.; YOON, J-J.; KIM, S-H. A comprehensive review on thermochemical, biological, biochemical and hybrid conversion methods of bio-derived lignocellulosic molecules into renewable fuels. *Fuel*, v.251, p. 352–367. 2019.
- KUMAR, G.; PANDA, A. K.; SINGH, R. Optimization of process for the production of bio-oil from eucalyptus wood. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 38, p.162–167. 2010.

KUPPUSAMY, S.; THAVAMANI, P.; MEGHARAJ, M.; VENKATESWARLU, K.; NAIDU, R. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions. *Environment International*, v. 87, p.1–12. 2016.

KUPRYIANCHYK, D.; HALE, S.; ZIMMERMAN, A.R.; HARVEY, O.; RUTHERFORD, D.; ABIVEN, S.; KNICKER, H.; SCHMIDT, H-P.; RUMPEL, C.; CORNELISSEN, G. Sorption of hydrophobic organic compounds to a diverse suite of carbonaceous materials with emphasis on biochar. *Chemosphere*, v.144, p. 879–887. 2016.

KUNG, C. C.; MCCARL, B. A.; CAO, X. Economics of pyrolysis-based energy production and biochar utilization: A case study in Taiwan. *Energy Policy*, v.60, p.317–323. 2013.

LAHORI, A. H. ; GUO, Z. ; ZHANG, Z. ; LI, R. ; MAHAR, A. ; AWASTHI, M.K. ; SHEN, F. ; ALISIAL, T. ; KUMBHAR, F. ; WANG, P. ; JIANG, S. Use of Biochar as an Amendment for Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils: Prospects and Challenges. *Pedosphere*, v. 27, p. 991–1014, 2017.

LAIRD, D. A.; BROWN, R.C.; AMONETTE, J.E.; LEHMANN, J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 3, p. 547–562, 2009.

LANZETTA, M.; BLASI, C. DI. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 44, p.181–192, 1998.

LA ROSA, J. M. DE et al. Relating physical and chemical properties of four different biochars and their application rate to biomass production of *Lolium perenne* on a Calcic Cambisol during a pot experiment of 79 days. *Science of the Total Environment*, v.499, p.175–184, 2014.

LARSSON, M.;GORLING, M.; GRONKVIST, S.; ALVFORS, P. Bio-methane upgrading of pyrolysis gas from charcoal production. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 3, p.66–73. 2013.

LATAWIEC, A. E.; KRÓLCZYK, J.B.; KUBÓN, M.; SZWEDZIAK, K.; DROSIK, A.; POLAŃCZYK, E.; GROTKIEWICZ, K.; STRASSBURG, B.B.N. Willingness to Adopt Biochar in Agriculture: The producer's Perspective. *Sustainability*, v. 9, p.655. 2017.

LAZZARI, E.; SCHENA, T.; MARCELO, M. C. A.; PRIMAZ, C. T.; SILVA, A. N.; FERRÃO, M. F.; BJERK, T.; CARAMÃO, E. B. Classification of biomass through their pyrolytic bio-oil composition using FTIR and PCA analysis. *Industrial Crops & Products*, v.111, p. 856–864. 2018.

LEE, Y.; EUM, P-R-B.; RYU, C.; PARK, Y-K.; JUNG, J-H.; HYUN, S. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1. *Bioresource Technology*, v.130, p. 345–350. 2013.

LEE, Y.; PARK, J. ; RYU, C. ; GANG, K.S. ; YANG, W. ; PARK, Y-K. ; JUNG, J. ; HYUN, S. Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. *Bioresource Technology*, v. 148, p.196–201. 2013.

LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, v. 2014, p. 2-21. 2014.

LEE, S. Y.;SANKARAN, R.; CHEW, K.W.;TAN, C.H.; KRISHNAMOORTHY, R.;CHU, D-T.; SHOW, P-L.. *Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies*. *BMC Energy*, v. 1, p.1–22. 2019.

LEHMANN, J.; GAUNT, J.; RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*.11, 403–427 (2006).

LENG, L.; HUANG, H. An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. *Bioresource Technology*, v. 270, p. 627–642. 2018.

LENG, L.; HUANG, H.; LI, H.; LI, J.; ZHOU, W. Biochar stability in soil assessment methods: A review. *Science of Total Environment*. v..647, p.210–222. 2019.

LIAO, N.; LI, Q.; ZHANG, W.; ZHOU, G.; MA, L.; MIN, W.; YE, J.; HOU, Z. Effects of biochar on soil microbial community composition and activity in drip-irrigated desert soil. *European Journal of Soil Biology*, v. 72, p. 27–34, 2016.

LIAW, S.; PEREZ, V. H.; ZHOU, S.; RODRIGUEZ-JUSTO, O.; GARCIA-PEREZ, M. Py-GC/ MS studies and principal component analysis to evaluate the impact of feedstock and temperature on the distribution of products during fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.109, p.140–151. 2014.

- LIMA, I. M.; BOATENG, A. A.; KLASSON, K. T. Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.85, p.1515–1521. 2010.
- LIMA, L. F.; MONTEIRO, V.R.C.; BARQUILHA, C.E.R.; BRAGA, M.C.B. Produção de biocarvão a partir de lodo de esgoto e de cascas de laranja. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 24, p.1–15. 2020.
- LI, R.; ZENG, K.; SORIA, J.; MAZZA, G.; GAUTHIER, D.; RODRIGUEZ, R.; FLAMANT, G. Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues. *Renewable Energy*, v. 89, p. 27–35, 2016.
- LI, S; HARRIS, S.; ANANDHI, A.; CHEN, G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature : A review and data syntheses. *Journal of Cleaner Production*, v. 215, p. 890–902. 2019.
- LI, W.; DANG, Q.; BROWN, R.C.; LAIRD, D.; WRIGHT, M.M. The impacts of biomass properties on pyrolysis yields, economic and environmental performance of the pyrolysis-bioenergy-biochar platform to carbon negative energy. *Bioresource Technology*, v.241, p. 959-968, 2017.
- LI, W.; AMIN, F.R.; FU, Y.; ZHANG, H.; HE, Y.; HUANG, Y.; LIU, G.; CHEN, C. Effects of Temperature, Heating Rate, Residence Time, Reaction Atmosphere, and Pressure on Biochar Properties. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v.13, p.1–10. 2019.
- LI, W.; DUMORTIER, J.; DOKOOHAKI, H.; MIGUEZ, F.E.; BROWN, R.C.; LAIRD, D.; WRIGHT, M.M. Regional techno-economic and life-cycle analysis of the pyrolysis-bioenergy-biochar platform for carbon-negative energy. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v.13, p. 1428–1438. 2019.
- LI, W.; DANG, Q.; BROWN, R. C.; LAIRD, D.; WRIGHT, M. M. The impacts of biomass properties on pyrolysis yields, economic and environmental performance of the pyrolysis-bioenergy-biochar platform to carbon negative energy. *Bioresource Technology*, v.241, p. 959–968. 2017.
- LI, Y.; XING, B.; DING, Y.; HAN, X.; WANG, S. A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v.312, p.123614. 2020.

- LIAN, F.; SUN, B.; SONG, Z.; ZHU, L.; QI, X.; XING, B. Physicochemical properties of herb-residue biochar and its sorption to ionizable antibiotic sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Journal*, v.248, p.128–134. 2014.
- LI, C.; ASTON, J.E.; LACEY, J.A.; THOMPSON, V.S.; THOMPSON, D. Impact of feedstock quality and variation on biochemical and thermochemical conversion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 65, p. 525–536, 2016.
- LI, R.; ZENG, K.; SORIA, J.; MAZZA, G.; GAUTHIER, D.; RODRIGUEZ, R.; FLAMANT, G. Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues. *Renewable Energy*, v. 89, p. 27–35, 2016.
- LI, S. ; HARRIS, S. ; ANANDHI, A. ; CHEN, G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature : A review and data syntheses. *Journal of Cleaner Production*, v. 215, p. 890–902, 2019.
- LI, W.; AMIN, F.R.; FU, Y.; ZHANG, H.; HE, Y.; HUANG, Y.; LIU, G.; CHEN, C. Effects of Temperature, Heating Rate, Residence Time, Reaction Atmosphere, and Pressure on Biochar Properties. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v. 13, p. 1–10. 2019.
- LI, Y.; XING, B.; DING, Y.; HAN, X.; WANG, S. A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 312, p.123614. 2020.
- LIMA, I.M., BOATENG, A.A., KLASSON, K.T. Physicochemical and adsorptive properties of fast-pyrolysis bio-chars and their steam activated counterparts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.85, p.1515–1521. 2010.
- LI, S.; HARRIS, S.; ANANDHI, A.; CHEN, G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature : A review and data syntheses. *Journal of Cleaner Production*, v.215, p.890–902. 2019.
- LI, W.; DANG, Q.; BROWN, R.C.; LAIRD, D.; WRIGHT, M.M. The impacts of biomass properties on pyrolysis yields, economic and environmental performance of the pyrolysis-bioenergy-biochar platform to carbon negative energy. *Bioresource Technology*, v.241, p. 959-968. 2017.

- LIU, G., PAN, X., MA, X., XIN, S., XIN, Y. Effects of feedstock and inherent mineral components on oxidation resistance of biochars. *Science of Total Environment*, v.726, p. 138672. 2020.
- LI, W., DUMORTIER, J., DOKOOHAKI, H., MIGUEZ, F.E., BROWN, R.C., LAIRD, D., WRIGHT, M.M.: Regional techno-economic and life-cycle analysis of the pyrolysis-bioenergy-biochar platform for carbon-negative energy. *Biofuels, Bioproducts and Biorefineries*, v.13, p.1428–1438. 2019.
- LIAN, F.; XING, B. *Black Carbon (Biochar) in Water/Soil Environments: Molecular Structure, Sorption, Stability, and Potential Risk*. *Environmental Science and Technology*, v.51, p. 13517–13532, 2017.
- LIAO, N.; LI, Q.; ZHANG, W.; ZHOU, G.; MA, L.; MIN, W.; YE, J.; HOU, Z. Effects of biochar on soil microbial community composition and activity in drip-irrigated desert soil. *European Journal of Soil Biology*, v. 72, p. 27–34, 2016.
- LIU, Z.; HAN, G. Production of solid fuel biochar from waste biomass by low temperature pyrolysis. *Fuel*, v. 158, p.159–165. 2015.
- LI, S., HARRIS, S., ANANDHI, A., CHEN, G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *Journal of Cleaner Production*, v.215, p.890–902. 2019.
- LI, S.; HARRIS, S.; ANANDHI, A.; CHEN, G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *Journal of Cleaner Production*, v. 215, p.890–902. 2019.
- LIPKOVICH, I.; SMITH, E. P. Biplot and Singular Value Decomposition Macros for Excel. *Journal of Statistical Software*, v.7, p. 1-15. 2002.
- LI, T.; HAN, X.; LIANG, C.; SHOHAG, M. J. I.; YANG, X. Sorption of sulfamethoxazole by the biochars derived from rice straw and alligator flag. *Environmental Technology*, v.3330, p.1–29. 2014.
- LIU, W.-J.; JIANG, H.; YU, H.-Q. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. *Chemical Reviews*, v.115, p.12251–12285. 2015.

LOBÃO, M.S.; CASTRO, V.R.; RANGEL, A.; SARTO, C.; TOMAZELLO, F.M.; SILVA JÚNIOR, F.G. Agrupamento de espécies florestais por análises univariadas e multivariadas das características anatômica, física e química das suas madeiras. *Scientia Forestalis*, v.39, p. 469–477. 2011.

LOHRI C.R.; RAJABU H.M.; SWEENEY D.J.; ZURBRÜGG C. Char fuel production in developing countries - A review of urban biowaste carbonization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 59, p.1514–1530. 2016

LOPEZ, G.; ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; HOOSHDARAN, B.; CORTAZAR, M.; HAGHSHENASFARD, M.; HOSSEINI, S. H.; OLAZAR, M. Kinetic modeling and experimental validation of biomass fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, v.373, p.677–686. 2019.

L'ORANGE, C.; DEFOORT, M.; WILLSON, B. Influence of testing parameters on biomass stove performance and development of an improved testing protocol. *Energy for Sustainable Development*, v. 16, p. 3–12, 2012.

LOHRI, C.R. ; RAJABU, H.M. ; SWEENEY, D.J. ; ZURBRUGG, C. Char fuel production in developing countries - A review of urban biowaste carbonization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 59, p.1514–1530. 2016.

LOPEZ, G.; OLAZAR, M.; AMUTIO, M.; AGUADO, R.; BILBAO, J. Influence of Tire Formulation on the Products of Continuous Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor. *Energy&Fuels*, v. 23, p.5423–5431, 2009.

LOPEZ, G.; ALVAREZ, J.; AMUTIO, M.; HOOSHDARAN, B.; CORTAZAR, M.; HAGHSHENASFARD, M.; HOSSEINI, S.H.; OLAZAR, M. Kinetic modeling and experimental validation of biomass fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering*, v. 373, p.677–686. 2019.

LOURINHO, G.; BRITO, P. Assessment of biomass energy potential in a region of Portugal (AltoAlentejo). *Energy*, v. 81, p. 189–201. 2015.

LOPEZ G.; ALVAREZ J.; AMUTIO M.; HOOSHDARAN B.; CORTAZAR M.; HAGHSHENASFARD M. Kinetic modeling and experimental validation of biomass fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, v. 373, p. 677–686. 2019.

LUA, A. C.; YANG, T.; GUO, J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal Analytical Applied Pyrolysis*, v.72, p. 279–287. 2004.

LUO L.; XU C.; CHEN Z.; ZHANG S. Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. *Bioresource Technology*, v.192, p. 83–89. 2015

LU, H. R.; HANANDEH, A. EL. Life cycle perspective of bio-oil and biochar production from hardwood biomass; what is the optimum mix and what to do with it? *Journal of Cleaner Production*, v.212, p.173–189. 2019.

LUO, L.; XU, C.; CHEN, Z.; ZHANG, S. Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. *Bioresource Technology*, v.192, p.83–89. 2015.

LV D.; XU M.; LIU X.; ZHAN Z.; LI Z.; YAO H. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification. *Fuel Processing Technology*, v.91, p.903–909. 2010.

MADEJ, J.; HILBER, I.; BUCHELI, T.D.; OLESZCZUK, P. Biochars with low polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations achievable by pyrolysis under high carrier gas flows irrespective of oxygen content or feedstock. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.122, p.365–369. 2016.

MAHMOOD, A. S. N.; BRAMMER, J. G.; HORNUNG, A.; STEELE, A.; POULSTON, S. The intermediate pyrolysis and catalytic steam reforming of Brewers spent grain. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.103, p.328–342. 2013

MAIA, C. M. B. F.; MADARI, B. E.; NOVOTNY, E. H. Advances in Biochar Research in Brazil BT - Dynamic Soil, Dynamic Plant. *Dynamic Soil, Dynamic Plant*, v.4, p.53–58. 2011

MAKIBAR, J.; FERNANDEZ-AKARREGI, A. R.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; OLAZAR, M. Performance of a conical spouted bed pilot plant for bio-oil production by poplar flash pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, v.137, p.283–289. 2015.

MALIUTINA, K.; TAHMASEBI, A.; YU, J.; SALTYKOV, S. Comparative study on flash pyrolysis characteristics of microalgal and lignocellulosic biomass in entrained-flow reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 151, p. 426–438, 2017.

MALUCELLI, L. C.; CARNEIRO, J. ; VASCONCELOS, E.C.; MAGALHAES, W.L.E.; MURAKAMI, F.S.; FILHO, M.A.S.C. Energetic potential of pyrolyzed biomass from different sources: a comparative study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 141, p. 1149–1155, 2020.

MANDAL, S.; HAYDARY, J.; BHATTACHARYA, T.K.; TANNA, H.R.; HUSAR, J.; HAZ, A. Valorization of Pine Needles by Thermal Conversion to Solid, Liquid and Gaseous Fuels in a Screw Reactor. *Waste and Biomass Valorization*, v. 10, p. 3587–3599. 2019.

MANYÀ, J.J.; RUIZ, J.; ARAUZO, J. Some peculiarities of conventional pyrolysis of several agricultural residues in a packed bed reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 9061–9070, 2007.

MANYÀ, J.J.; LAGUARTA, S.; ORTIGOSA, M.A.; MANZO, J.A. Biochar from slow pyrolysis of two-phase olive mill waste: Effect of pressure and peak temperature on its Potential Stability. *Energy & Fuels*, v. 28, p. 3271–3280, 2014.

MANYÀ, J.J.; AZUARA, M.; MANZO, J.A. Biochar production through slow pyrolysis of different biomass materials: Seeking the best operating conditions. *Biomass and Bioenergy*, v. 117, p.115–123. 2018.

MAŠEK, O.; BUDARIN, V.; GRONNOW, M.; CROMBIE, K.; BROWNSORT, P.; PATRICK, E.F.; HURST, P. Microwave and slow pyrolysis biochar - Comparison of physical and functional properties. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 100, p. 41–48. 2013.

MAŠEK, O.; BROWNSORT, P.; CROSS, A.; SOHI, S. Influence of production conditions on the yield and environmental stability in soil of biochar. *Fuel*, v.103, p.151–155. 2013.

MASIELLO, C. A. New directions in black carbon organic geochemistry. *Marine Chemistry*, v. 92, p. 201–213. 2004.

MATSAKAS, L.; GAO, Q.; JANSSON, S.; ROYA, U.; CHRISTAKOPOULOS, P. Green conversion of municipal solid wastes into fuels and chemicals. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 26, p. 69–83. 2017.

MATRAPAZI, V. K.; ZABANIOTOU, A. Experimental and feasibility study of spent coffee grounds upscaling via pyrolysis towards proposing an eco-social innovation circular economy solution. *Science of the Total Environment*, v. 718, p. 137316. 2020.

MCKAY, G. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: Review. *Chemical Engineering Journal*, v. 86, p.343–368. 2002.

MCHENRY, M. P. Agricultural bio-char production , renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v.129, p.1–7. 2009.

MEDIC, D.; DARR, M.; SHAH, A.; POTTER, B.; ZIMMERMAN, J. Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. *Fuel*, v. 91, p. 147–154. 2012.

MERLAIN, B.; KANOUE, B.M.D.; ALLAIRE, S.E.; MUNSON, A.D. Quality of Biochars Made from Eucalyptus Tree Bark and Corncob Using a Pilot-Scale Retort Kiln. *Waste and Biomass Valorization*, v. 9, p. 899–909. 2018.

MESSINEO, A.; VOLPE, R.; MARVUGLIA, A. Ligno-cellulosic biomass exploitation for power generation: A case study in sicily. *Energy*, v. 45, p. 613–625. 2012.

MÉSZÁROS E.; JAKAB E.; VÁRHEGYI G.; SZEPESVÁRY P.; MAROSVÖLGYI B. Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.72, p. 317–328. 2004

MIMMO T.; PANZACCHI P.; BARATIERI M.; DAVIES C.A.; TONON G. Effect of pyrolysis temperature on miscanthus (*Miscanthus x giganteus*) biochar physical, chemical and functional properties. *Biomass and Bioenergy*, v.62, p.149–157. 2014.

MIRABELLA, N.; CASTELLANI, V.; SALA, S. Current options for the valorization of food manufacturing waste: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 65, p. 28–41. 2014.

MIRANDA, R. C. DE; BAILIS, R.; VILELA, A. D. O. Cogenerating electricity from charcoaling: A promising new advanced technology. *Energy for Sustainable Development*, v. 17, p. 171–176. 2013.

MISHRA R.K.; MOHANTY K. Characterization of non-edible lignocellulosic biomass in terms of their candidacy towards alternative renewable fuels. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v.8, p.799–812. 2018.

MIKULA, K.; SOJA, G.; SEGURA, C.; BERG, A.; PFEIFER, C. Carbon Sequestration in Support of the “4 per 1000” Initiative Using Compost and Stable Biochar from Hazelnut Shells and Sunflower Husks. *Processes*, v. 8, p. 764, 2020.

MINX, J. C.; LAMB, W. F.; CALLAGHAN, M. W.; BORNMANN, L.; FUSS, S. Fast growing research on negative emissions. *Environmental Research Letters*, v. 12, p. 2–10. 2017

MOHAMED, A.R. ; HAMZAH, Z. ; ZULKALI, M. ; ZAKARIA, Z. The Effects of Holding Time and The Sweeping Nitrogen Gas Flowrates On The Pyrolysis Of EFB Using A Fixed-Bed Reactor. *Procedia Engineering*, v. 53, p. 185–191. 2013.

MOHAN, D.; JR, C.U.P.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 848–889. 2006.

MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y. S.; PITTMAN, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. *Bioresource Technology*, v.160, p.191–202. 2014.

MOHANTY P.; NANDA S.; PANT K.K.; NAIK S.; KOZINSKI J.A.; DALAI A.K. Evaluation of the physiochemical development of biochars obtained from pyrolysis of wheat straw, timothy grass and pinewood: Effects of heating rate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.104, p.485–493. 2013.

MONLAU, F.; FRANCAVILLA, M.; SAMBUSITI, C.; ANTONIOU, N.; SOLHY, A.; LIBUTTI, A.; ZABANIOTOU, A.; BARAKAT, A.; MONTELEONE, M. Toward a functional integration of anaerobic digestion and pyrolysis for a sustainable resource management. Comparison between solid-digestate and its derived pyrochar as soil amendment. *Applied Energy*, v. 169, p. 652–662, 2016.

MONTOYA, J. I. ; VALDES, C. ; CHEJNE, F. ; GOMEZ, C.A. ; BLANCO, A. ; MARRUGO, G. ; OSORIO, L. ; CASTILHO, E. ; ARISTOBULO, J. ; ACERO, J. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 112, p. 379–387. 2015.

MOOD, S. H.; GOLFESHAN, A.H.; TABATABAEI, M.; JOUZANI, G.S.; NAJAFI, G.H.; GHOLAMI, M.; ARDJMAND, M. Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 77–93, 2013.

MORALES V.L.; PÉREZ-RECHE F.J.; HAPCA S.M.; HANLEY K.L.; LEHMANN J.; ZHANG W. Reverse engineering of biochar. *Bioresource Technology*, v.183, p.163–174. 2015.

MORIN, M.; PÉCATE, S.; HÉMATI, M.; KARA, Y. Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor : Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 122, p. 511–523, 2016.

MORALI, U.; ŞENSÖZ, S. Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char. *Fuel*, v. 150, p. 672–678. 2015.

MORTARI, D. A.; AVILA, I.; SANTOS, A.M.; CRNKOVIC, P.M. Study of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Bagasse, Coal and Their Blends. *Thermal Engineering*, v. 9, p. 81–88. 2010.

MOTASEMI, F.; AFZAL, M. T. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 28, p. 317–330, 2013.

MOUSA, E.; WANG, C.; RIESBECK, J.; LARSSON, M. Biomass applications in iron and steel industry: An overview of challenges and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.65, p. 1247–1266. 2016.

MUHAMMAD, C.; ONWUNDILI, J. A.; WILLIAMS, P. T. Catalytic pyrolysis of waste plastic from electrical and electronic equipment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 113, p. 332–339, 2015.

MUKOME, F. N. D.; ZHANG, X.; SILVA, L.C.R.; SIX, J.; PARIKH, S.J. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, p. 2196–2204. 2013.

MULLEN, C. A.; BOATENG, A.A.; GOLDBERG, N.M.; LIMA, I.M.; LAIRD, D.A.; HICKS, K.B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, v.34, p. 67–74. 2010.

NAM, H.; CAPAREDA, S.C.; ASHWATH, N.; KONGKASAWAN, J. Experimental investigation of pyrolysis of rice straw using bench-scale auger, batch and fluidized bed reactors. *Energy*, v. 93, p. 2384–2394. 2015.

NAM, H.; CAPAREDA, S.C.; ASHWATH, N.; KONGKASAWAN, J. Experimental investigation of pyrolysis of rice straw using bench-scale auger, batch and fluidized bed reactors. *Energy*, v. 93, p. 2384–2394. 2015.

NANDA, S.; DALAI, A.K.; BERRUTI, F.; KOZINSKI, J.A. Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials. *Waste Biomass Valorization*, v.7, p.201–235. 2016.

NANDA, S.; MOHANTY, P.; PANT, K.K.; NAIK, S.; KOZINSKI, J.A.; DALAI, A.K. Characterization of North American Lignocellulosic Biomass and Biochars in Terms of their Candidacy for Alternate Renewable Fuels. *Bioenergy Research*, v. 6, p. 663–677. 2013.

NANDA, S.; NANDA, S.; MOHAMMED, J.; REDDY, S.N.; KOZINSKI, J.A. DALAI, A.K. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 4, p. 157–191. 2014.

NASIR UDDIN, M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Potential hydrogen and non-condensable gases production from biomass pyrolysis: Insights into the process variables. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 204–224, 2013.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, v.37, p. 611–630, 2011.

NEWALKAR, G. et al. Effect of temperature, pressure, and residence time on pyrolysis of pine in an entrained flow reactor. *Energy and Fuels*, v. 28, p. 5144–5157, 2014.

NIELSEN, L.; BANDOSZ, T. J. Analysis of the competitive adsorption of pharmaceuticals on waste derived materials. *Chemical Engineering Journal*, v.287, p.139–147. 2016.

NOR, N. M.; LAU; CHUNG, L.; LEE; TEONG, K.; MOHAMED, A.R. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control — a review. *Biochemical Pharmacology*, v.1, p. 658–666, 2013.

- NIZAMUDDIN, S. et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 73, p. 1289–1299, 2017.
- NOVAK, J. M.; BUSSCHER, W. J.; LAIRD, D. L.; AHMEDNA, M.; WATTS, D. W.; NIANDOU, M. A. S. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. *Soil Science*, v.174, p.105–112. 2009.
- NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Wood pellets as a sustainable energy alternative in Portugal. *Renewable Energy*, v. 85, p. 1011–1016, 2016.
- OH, S. Y.; SEO, Y. D. Sorption of halogenated phenols and pharmaceuticals to biochar: affecting factors and mechanisms. *Environmental Science and Pollution Research*, v.23, p.951–961. 2016.
- OKOLIE, J.A., NANDA, S., DALAI, A.K., KOZINSKI, J.A. Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. *Waste Biomass Valorization*, v.12, p.2145–2169. 2021.
- OLIVEIRA, F. R.; OLIVEIRA, F.R.; PATEL, A.K.; JAISI, D.P.; ADHIKARI, S.; LU, H.; KHANAL, S.K. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresource Technology*, v.246, p.1–13. 2017.
- OMER, A. M. Biomass energy potential and future prospect in Sudan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 9, p. 1–27. 2005.
- ONAY, O.; KOÇKAR, O. M. Fixed-bed pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus* L.). *Biomass and Bioenergy*, v. 26, p. 289–299, 2004.
- ORTIZ, L.R.; TORRES, E.; ZALAZAR, D.; ZHANG, H.; RODRIGUEZ, R.; MAZZA, G. Influence of pyrolysis temperature and bio-waste composition on biochar characteristics. *Renewable Energy*, v. **155**, p.837–847. 2020.
- OTTE, P. P.; VIK, J. Biochar systems: Developing a socio-technical system framework for biochar production in Norway. *Technology in Society*, v.51, p.34–45. 2017.
- ÖZBAY, N.; PUTUN, A.E.; UZUN, B.B.; PUTUN, E. Biocrude from biomass: Pyrolysis of cottonseed cake. *Renewable Energy*, v. 24, p. 615–625, 2001.

PAENPONG, C.; PATTIYA, A. Effect of pyrolysis and moving-bed granular filter temperatures on the yield and properties of bio-oil from fast pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v.119, p. 40–51. 2016.

PAHLA, G.; MAMYURA, T.A.; NTULI, F.; MUZENDA, E. Energy Densification of animal waste lignocellulose biomass and raw biomass. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 24, p. 168–175, 2017.

PALAMANIT, A.; KHONGPHAKDI, P.; TIRAWANICHAKUL, Y.; PHUSUNTI, N. Investigation of yields and qualities of pyrolysis products obtained from oil palm biomass using an agitated bed pyrolysis reactor. *Biofuel Research Journal*, v. 24, p.1065–1079. 2019.

PALUMBO, A. W.; BARTEL, C.J.; SORLI, J.C.; WEIMER, A.W. Characterization of products derived from the high temperature flash pyrolysis of microalgae and rice hulls. *Chemical Engineering Science*, v. 196, p. 527–537, 2019.

PANDEY D., DAVEREY A., ARUNACHALAM K. Biochar: Production, properties and emerging role as a support for enzyme immobilization. *Journal of Cleaner Production*, v.255, p.120267. 2020.

PANDEY, S. D.; MENDONÇA, F.G.; RODRIGUES, M.N.; FARIA, B.P.Z.; CAMPOS, J.L.F.; NORONHA, I.F.P.C.; VIEIRA, S.S.; SANTOS, N.A.V.; FERNANDES, L.A.; SAMPAIO, R.A.; COLEN, F.; MAGRIOTIS, Z.M.; JORIO, A. Structural and elemental analysis of biochars in the search of a synthetic path to mimetize anthropic Amazon soils. *Journal of Environmental Management*, v. 279, p.111–685. 2021.

PANDEY, S. D.; MENDONÇA, F.G.; RODRIGUES, M.N.; FARIA, B.P.Z.; CAMPOS, J.L.E.; NORONHA, I.F.P.C.; VIEIRA, S.S.; SANTOS, N.A.V.; FERNANDES, L.A.; PANG, C. H.; LESTER, E.; WU, T. Influence of lignocellulose and plant cell walls on biomass char morphology and combustion reactivity. *Biomass and Bioenergy*, v. 119, p. 480–491, 2018.

PANG, C. H.; LESTER, E.; WU, T. Influence of lignocellulose and plant cell walls on biomass char morphology and combustion reactivity. *Biomass and Bioenergy*, v. 119, p. 480–491, 2018.

- PANTALEO, A.; GENNARO, B. DE; SHAH, N. Assessment of optimal size of anaerobic co-digestion plants: An application to cattle farms in the province of Bari (Italy). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 20, p. 57–70, 2013.
- PANWAR, N. L.; PAWAR, A.; SALVI, B. L. Comprehensive review on production and utilization of biochar. *SN Applied Sciences*, v. 1, p. 1–19, 2019.
- PARK, J.; LEE, Y.; RYU, C.; PARK, Y. K. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology*, v.155, p.63–70. 2014.
- PARIYAR, P.; KUMARI, K.; JAIN, M.K.; JADHAO, P.S. Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application. *Science of Total Environment*, v.713, p.136433. 2020.
- PARSHETTI, G. K.; HOEKMAN, S. K.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresource Technology*, v.135, p.683–689. 2013.
- PATEL, M.; ZHANG, X.; KUMAR, A. Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p.1486–1499, 2016.
- PATWARDHAN, P. R., DALLUGE, D. L., SHANKS, B. H., BROWN, R. C. Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis. *Bioresource Technology*, v.102, p.5265–5269. 2011.
- PATTIYA, A. Thermochemical Characterization of Agricultural Wastes from Thai Cassava Plantations. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, v. 33, p. 691–701, 2011.
- PÉCORA, A. A. B.; AVILA, I.; LIRA, C.; CRUZ, G.; CRNKOVIC, P.M. Prediction of the combustion process in fluidized bed based on physical-chemical properties of biomass particles and their hydrodynamic behaviors. *Fuel Processing Technology*, v. 124, p. 188–197, 2014.

PENG, X.; YE, L.L.; WANG, C.H.; ZHOU, H.; SUN, B. Temperature- and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil & Tillage Research*, v. 112, p. 159–166, 2011.

PENG, F.; SONG, H.; JUN, X.; LUSHI, S.; SHENG, S.; SENMENG, A. Study on the gas evolution and char structural change during pyrolysis of cotton stalk. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.97, p.130–136. 2012.

PEREIRA E.G., MARTINS M.A., PECENKA R., CARNEIRO A.C.O. Pyrolysis gases burners: Sustainability for integrated production of charcoal, heat and electricity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.75, p.592–600. 2017.

PERKINS, G.; BHASKAR, T.; KONAROVA, M. Process development status of fast pyrolysis technologies for the manufacture of renewable transport fuels from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.90, p. 292–315. 2018.

PERLINGEIRO, CARLOS AUGUSTO G. Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos. ISBN 978-85-212-0368-1. SÃO PAULO: Blucher, 2005.

PIGHINELLI, A. L. M. T.; SCHAFFER, M. A.; BOATENG, A. A. Utilization of eucalyptus for electricity production in Brazil via fast pyrolysis: A techno-economic analysis. *Renewable Energy*, v. 119, p. 590–597, 2018.

PILON, G.; LAVOIE, J.-M. Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) at Low Temperatures within N₂ and CO₂ Environments: Product yield study. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 1, p. 198–204, 2013.

POOT, A.; QUIK, J.T.K.; VELD, H.; KOELMANS, A.A. Quantification methods of Black Carbon: Comparison of Rock-Eval analysis with traditional methods. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, p. 613–622, 2009.

POPP, J.; LAKNER, Z.; RAKOS, M.H.; FARI, M. The effect of bioenergy expansion: Food, energy, and environment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 32, p. 559–578, 2014.

POURHASHEM, G.; YU, S.; MEDLOCK, K.B.; MASIELLO, C.A. Policy support for biochar: Review and recommendations. *Global Change Biology Bioenergy*, v. 11, p. 364–380, 2018.

- PRADHAN, P.; MAHAJANI, S. M.; ARORA, A. Production and utilization of fuel pellets from biomass: A review. *Fuel Processing Technology*, v. 181, p. 215–232, 2018.
- PRESTON, C. M.; SCHMIDT, M. W. I. *Black (pyrogenic) carbon: a synthesis of current knowledge and uncertainties with special consideration of boreal regions. Biogeosciences*, v. 3, p.397–420, 2006.
- PRÖLL, T.; ZEROBIN, F. Biomass-based negative emission technology options with combined heat and power generation. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, v.24, p.1307–1324. 2019.
- PÜTÜN A.E.; ÖZCAN A.; GERÇEL H.F.; PÜTÜN E. Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: Product yields and compositions. *Fuel*, v.80, p.1371–1378. 2001.
- PÜTÜN, A.E.; APAYDM, E.; PÜTÜN, E. Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis. *Energy*, v.29, p. 2171–2180. 2004.
- PÜTÜN, A. E.; OZBAY, N.; ONAL E.P.; PUTUN, E. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1207–1219, 2005.
- PUY, N.; MURILLO, R.; NAVARRO, M.V.; LÓPEZ, J.M.; RIERADEVALL, J.; FOWLER, G.; ARANGUREN, I.; GARCÍA, T.; BARTROLÍ, J.; MASTRAL, A.M. Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste Management*, v. 31, p. 1339–1349, 2011.
- QAMBRANI, N. A.; RAHMAN, M. M.; WON, S.; SHIM, S.; RA, C. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.79, p. 255–273. 2017.
- QURESHI, K.M.; LUP, A.N. K.; KHAN, S.; ABNISA, F.; DAUD, W.M.A.W. A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of biomass to bio-oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.131, p. 52–75. 2018.
- QIAN, K., KUMAR, A., ZHANG, H., BELLMER, D., HUHNKE, R. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.42, p.1055–1064. 2015.
- QI, Z.; JIE, C.; TIEJUN, W.; YING, X. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, v. 48, p. 87–92. 2007.

- QIN, L.; SHAO, Y.; HOU, Z.; JIANG, E. Effect of temperature on the physicochemical characteristics of pine nut shell pyrolysis products in a screw reactor. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, v. 42, p. 2831–2843, 2020.
- RACEK, J., SEVCIK, J., CHORAZY, T., KUCERIK, J., HLAVINEK, P. Biochar – Recovery Material from Pyrolysis of Sewage Sludge: A Review. *Waste Biomass Valorization*, v.11, p. 3677–3709. 2020.
- RAJAPAKSHA, A. U.; VITHANAGE, M.; ZHANG, M.; AHMAD, M.; MOHAN, D.; CHANG, S.X.; OK, Y.S. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars. *Bioresource Technology*, v. 166, p. 303–308, 2014.
- RAGO, Y. P.; SURROOP, D.; MOHEE, R. Assessing the potential of biofuel (biochar) production from food wastes through thermal treatment. *Bioresource Technology*, v.248, p.258–264. 2018.
- RAGO, Y. P.; SURROOP, D.; MOHEE, R. Torrefaction of textile waste for production of energy-dense biochar using mass loss as a synthetic indicator. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 811–822. 2018.
- RALF, S.G.; KOFOED, N.H.; MARKUS, H.; ANNA, T. Characterization and reactivity of charcoal from high temperature pyrolysis (800 – 1600 ° C). *Fuel*, v. 235, p. 1544–1554. 2019.
- RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. *Industrial Crops and Products*, v.128, p.405–423. 2019.
- RAJAPAKSHA, A. U.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C. W.; ZHANG, M.; VITHANAGE, M.; MANDAL, S.; GAO, B.; BOLAN, N. S.; OK, Y. S. Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification. *Chemosphere*, v.148, p.276–291. 2016,
- RATHNAYAKE, D.; MAZIARKA, P.; GHYSELS, S.; MAŠEK, O.; SOHI, S.; RONSSE, F. How to trace back an unknown production temperature of biochar from chemical characterization methods in a feedstock independent way. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.151, p.104926. 2020.
- R Development Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, 2018.

RECARI, J.; BERRUECO, C.; ABELLO, S.; MONTANE, D.; FARRIOL, X. Effect of temperature and pressure on characteristics and reactivity of biomass-derived chars. *Bioresource Technology*, v. 170, p. 204–210. 2014.

REDKO, T.; VOLFORD, A.; MAREK, E.J.; SCOTT, S.A.; HAYHURST, A.N. Measurement of the times for pyrolysis and the thermal diffusivity of a pyrolysing particle of wood and also of the resulting char. *Combustion and Flame*, v. 212, p. 510–518. 2020.

REHRAH D.; BANSODE R.R.; HASSAN O.; AHMEDNA M. Short-term greenhouse emission lowering effect of biochars from solid organic municipal wastes. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v.15, p.1093–1102. 2018.

RESENDE, M. F.; BRASIL, T.F.; MADARI, B.E.; NETTO, A.D.P.; NOVOTNY, E.H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar amended soils: Long-term experiments in Brazilian tropical areas. *Chemosphere*, v. 200, p. 641–648, 2018.

RITTIL, T. F.; ARTS, B.; KUYPER, T. W. Biochar: An emerging policy arrangement in Brazil? *Environmental Science and Policy*, v. 51, p. 45–55, 2015.

RONSSSE, F.; HECKE, S.V.; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *Global Change Biology Bioenergy*, v. 5, p. 104–115. 2013.

ROSA, J.M.; VERHEIJEN, F.G.A.; KNICKER, H. Natural and anthropogenic pyrogenic carbon in Mediterranean ecosystems: the need for interdisciplinary learning and collaboration. *Journal of Soils and Sediments*, v.15, p.745–747. 2015.

ROY, P.; DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, p. 59–69. 2017.

ROSAS, J. G.; GÓMEZ, N.; CARA, J.; UBALDE, J.; SORT, X.; SÁNCHEZ, M. E. Assessment of sustainable biochar production for carbon abatement from vineyard residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.113, p.239–247. 2015

ROBERTS, J. J. ; CASSULA, A.M. ; PRADO, P.O. ; DIAS, R.S. ; PARRELLA BALESTIERI, J.A. Assessment of dry residual biomass potential for use as alternative energy source in the party of General Pueyrredón, Argentina. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 41, p. 568–583, 2015.

ROFIQUL ISLAM, M.; RABIUL ISLAM, M.; RAFIQUL ALAM BEG, M. Renewable energy resources and technologies practice in Bangladesh. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.12, p. 299–343, 2008.

RONSE, F.;HECKE, S.V.;DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. *Global Change Biology Bioenergy*, v. 5, p. 104–115. 2013.

ROUSSET, P.; FIGUEIREDO, C.; SOUZA, M.D.; QUIRINO, W. Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 1890–1897, 2011

ROY, C.; CHAALA, A. Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 32, p. 1–27, 2001.

SAIDUR R., ABDELAZIZ E.A., DEMIRBAS A., HOSSAIN M.S., MEKHILEF S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.15, p. 2262–2289. 2011.

SAID, N.; EL-SHATOORY, S.A.; DIAZ, F.; ZAMORANO, M. Quantitative appraisal of biomass resources and their energy potential in Egypt. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 24, p. 84–91, 2013.

SALEM, N. A.; YAKOOT, S. M.. Non-steroidal anti-inflammatory drug, ibuprofen adsorption using rice straw based biochar. *International Journal of Pharmacology*, v.12, p.729–736. 2016.

SALETNIK, B.; ZAGULA, G.; BACAR, M.; TARAPATSKYY, M.; BOBULA, G.; PUCHALSKI, C. Biochar as a Multifunctional Component of the Environment- A Review. *Applied Sciences*, v. 9, p.1–20, 2019.

SAMPAIO, R.A.; COLEN, F.; MAGRIOTIS, Z.M.; JORIO, A. Structural and elemental analysis of biochars in the search of a synthetic path to mimetize anthropic Amazon soils. *Journal of Environmental Management*, v. 279, p. 111685. 2021.

SÁNCHEZ, F.; SAN MIGUEL, G. Improved fuel properties of whole table olive stones via pyrolytic processing. *Biomass and Bioenergy*, v. 92, p. 1–11, 2016.

SANGINÉS, P.; DOMINGUEZ, M.P.; SANCHEZ, F.; MIGUEL, G.S. Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v.7, p. 043103. 2015.

SANGINÉS, P.; DOMÍNGUEZ, M.P.; SÁNCHEZ, F.; MIGUEL, G.S. Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, v. 7, p. 043103, 2015.

SANNA, A. Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe. *Bioenergy Research*, v.7, p.36–47. 2014.

SANTANA, K. V. R.; APOLÔNIO, F. C. S. O.; WISNIEWSKI, A. Valorization of cattle manure by thermoconversion process in a rotary kiln reactor to produce environmentally friendly products. *BioEnergy Research*, v. 13, p. 605–617, 2020.

SANTOS I.S., MARTINS M.A., PEREIRA E.G., CARNEIRO A.C.O. Physical and thermal properties of eucalyptus wood charcoal. *Cerne*, v.26, p. 109-117. 2020.

SASHIDHAR, P. et al. Biochar for delivery of agri-inputs: Current status and future perspectives. *Science of the Total Environment*, [s.l.], v. 703, p. 134892, 2020.

SATO, M. K.; LIMA, H.V.; COSTA, A.N.; RODRIGUES, S.; PEDROSO, A.J.S.; MAIA, C.M.B.F. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. *Waste Management*, v. 96, p. 158–167. 2019.

SATO, M.K.; LIMA, H.V.; COSTA, A.N.; RODRIGUES, S.; MOONEY, S.J.; CLARKE, M.; PEDROSO, A.J.S.; MAIA, C.M.B.F. Biochar as a sustainable alternative to açai waste disposal in Amazon, Brazil. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 139, p. 36–46. 2020.

SAXENA, R. C.; ADHIKARI, D. K.; GOYAL, H. B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 167–178. 2009.

SCHAFFER, S.; PRÖLL, T.; AL AFIF, R.; PFEIFER, C. A mass- and energy balance-based process modelling study for the pyrolysis of cotton stalks with char utilization for sustainable soil enhancement and carbon storage. *Biomass and Bioenergy*, v.120, p.281–290. 2019.

SHAFIE, S. M.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; AHMAD-YAZID, A. A review on electricity generation based on biomass residue in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.16, p.5879–5889. 2012.

SHARMA, R.; SHETH, P.N. Thermo-chemical conversion of jatropha deoiled cake: pyrolysis vs. gasification. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, v.6, p.376–380. 2015.

SCHAFFER, S.; PRÖLL, T.; AFIF, R.A.; PFEIFER, C. A mass- and energy balance-based process modelling study for the pyrolysis of cotton stalks with char utilization for sustainable soil enhancement and carbon storage. *Biomass and Bioenergy*, v.120, p. 281–290, 2019.

SRINIVASAN, P.; SARMAH, A.K.; SMERNIK, R.; DAS, O.; FARID, M.; GAO, W. A feasibility study of agricultural and sewage biomass as biochar, bioenergy and biocomposite feedstock: Production, characterization and potential applications. *Science of Total Environment*, v.512–513, p.495–505. 2015.

SCHIMMELPFENNIG, S.; GLASER, B. One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars. *Journal of Environment Quality*, v. 41, p. 1001–1013. 2012.

SHAABAN, A.; SE, S-M.; DIMIN, M.F.; JUOI, J.M.; HUSIN, M.H.M.; MITAN, N.M.M. Influence of heating temperature and holding time on biochars derived from rubber wood sawdust via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 107, p. 31–39. 2014.

SHAABAN, A.; SE, S-M.; MITAN, N.M.M.; DIMIN, M.F. Characterization of biochar derived from rubber wood sawdust through slow pyrolysis on surface porosities and functional groups. *Procedia Engineering*, v. 68, p. 365–371. 2013.

SHABANGU, S.; WOOF, D.; FISHER, E.M.; ANGENENT, L.T.; LEHMANN, J. Techno-economic assessment of biomass slow pyrolysis into different biochar and methanol concepts. *Fuel*, v. 117, p. 742–748. 2014.

SHACKLEY, S.; CARTER, S.; KNOWLES, T.; MIDDELINK, E.; HAEFELE, S.; SOHI, S.; CROSS, A.; HASZELDINE, S. Sustainable gasification-biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part I: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues. *Energ Policy*, v.42, p.49–58. 2012.

- SHAFIE, S. M. ; MAHLIA, T.M.I. ; MASJUKI, H.H. ; YAZID, A.A. A review on electricity generation based on biomass residue in Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 5879–5889, 2012.
- SHEN, J.; WANG, X.-S.; GARCIA-PEREZ, M.; MOURANT, D.; RHODES, M. J.; LI, C.-Z. Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass. *Fuel*, v.88, p.1810–1817. 2009.
- SHIE, J. L.; TSOU, F.-J.; LONG, K.; CHANG, C-Y. Bioenergy and products from thermal pyrolysis of rice straw using plasma torch. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 761–768, 2010.
- SHI, X.; RONSSE, F.; NACHENIUS, R.; PIETERS, J.G. 3D Eulerian-Eulerian modeling of a screw reactor for biomass thermochemical conversion. Part 2: Slow pyrolysis for char production. *Renewable Energy*, v. 143, p.1477–1487. 2019.
- SHIMABUKU, K. K.; KEARNS, J. P.; MARTINEZ, J. E.; MAHONEY, R. B.; MORENO-VASQUEZ, L.; SUMMERS, R. S. Biochar sorbents for sulfamethoxazole removal from surface water, stormwater, and wastewater effluent. *Water Research*, v.96, p.236–245. 2016.
- SILVA-MARTÍNEZ, R. D.; SANCHES-PEREIRA, A.; ORTIZ, W.; GALINDO, M. F. G.; COELHO, S. T. The state-of-the-art of organic waste to energy in Latin America and the Caribbean: Challenges and opportunities. *Renewable Energy*, v.156, p.509–525. 2020.
- SINGH, R.; BABU, J. N.; KUMAR, R.; SRIVASTAVA, P.; SINGH, P.; RAGHUBANSHI, A. S. Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: An ecological perspective. *Ecological Engineering*, v.77, p.324–347. 2015.
- SINGH B.P.; COWIE A.L.; SMERNIK R.J. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. *Environmental Science & Technology*, v.46, p.11770–11778. 2012
- SILVA, C. M. S.; CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; FIGUEIRÓ, C.G.; FIALHO, L.F.; MAGALHÃES, M.A.; CARVALHO, A.G.; CÂNDIDO, W.L. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 2426–2432. 2018.

SILVA, L. S.; REIS, I. M. S.; SOUSA, M. A.; PIMENTEL, M. L.; REBELLATO, L.; SILVA, S. S.; SILVA, U. S. C. Disponibilidade de fósforo em sítios de terra preta arqueológica em Oriximiná, Brasil. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.12, p.23-30, 2021.

SILVA, R. V. S.; GONÇALVES, A.D.; VINHAL, J.O.; CASSELLA, R.J.; SANTOS, R.C.; SASSO, M.A.D.; PEIXOTO, B.S.; BORBA-SANTOS, L.P.; ROZENTAL, S.; AZEVEDO, D.A.; ROMEIRO, G.A. Bioproducts from the pyrolysis of castor seed cake: Basic dye adsorption capacity of biochar and antifungal activity of the aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p. 104825. 2021.

SILVESTRE, W.P.; GALAFASSI, P.L.; FERREIRA, S.D.; GODINHO, M.; PAULETTI, G.F.; BALDASSO, C. Fodder radish seed cake biochar for soil amendment. *Environmental Science and Pollution Research*, v.25, p. 25143–25154. 2018.

SINGH, B. P.; COWIE, A. L.; SMERNIK, R. J. Biochar Carbon Stability in a Clayey Soil As a Function of Feedstock and Pyrolysis Temperature. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 11770–11778, 2012.

SINGH, J.; GU, S. Biomass conversion to energy in India- A critique. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 1367–1378. 2010.

SINGH, R.;BABU, J.N.; KUMAR, R.; SRIVASTAVA, P.; SINGH, P.; RAGHUBANSHI, A.S. Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: An ecological perspective. *Ecological Engineering*, v. 77, p. 324–347. 2015.

SMITH, P. Soil carbon sequestration and biochar as negative emission technologies. *Global Change Biology*, v.22, p.1315–1324. 2016.

SONG, X.-Y.; PAN, G-X.; BAI, Y-W.; LIANG, F.; XING, J-J.; GAO, J.; SHI, F-N. Preparation and electrochemical properties of biochar from pyrolysis of pomelo peel via different methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, v. 27, p. 453–458. 2019.

SOUSA, M. A.; REIS, I. M. S.; ALMADA, A. P.; ROSSI, C. Q.; PEREIRA, M. G.; PINTO, L. A. S. R.; SILVA, C. F.; SANTOS, O. A. Q. Frações da matéria orgânica em agregados em áreas de terra preta arqueológica, Pará, Brasil. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.11, p.16-23, 2020.

SPARREVIK, M.; CORNELISSEN, G.; SPARREVIK, M.; ADAM, C.; MARTINSEN, V.; CORNELISSEN, G.; CORNELISSEN, G. Emissions of gases and particles from charcoal/biochar production in rural areas using medium-sized traditional and improved “retort” kilns. *Biomass and Bioenergy*, v.72, p.65–73. 2015.

SPOKAS, K. A. Review of the stability of biochar in soils: Predictability of O:C molar ratios. *Carbon Management*, v. 1, p. 289–303, 2010.

STANIMIROVA, I.; DASZYKOWSKI, M.; WALCZAK, B. Dealing with missing values and outliers in principal component analysis. *Talanta*, v. 72, p. 172–178. 2007.

STELT, M. J. C. V.; GERHAUSER, H.; KIEL, J.H.A.; PTASINSKI, K.J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*, v.35, p. 3748–3762. 2011.

ŠTEFANKO, A.U.; LESZCZYNSKA D. Impact of Biomass Source and Pyrolysis Parameters on Physicochemical Properties of Biochar Manufactured for Innovative Applications. *Frontiers in Energy Research*, v.8, p.1-13. 2020.

STRANDBERG, A.; HOLMGREN, P.; BROSTRÖM, M. Predicting fuel properties of biomass using thermogravimetry and multivariate data analysis. *Fuel Processing Technology*, v.156, p.107–112. 2017.

SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 4316–4342, 2012.

SULIMAN, W.; HARSH, J.B.; ABU-LAIL, N.I.; FORTUNA, A.M.; DALLMEYER, I.; GARCIA-PEREZ, M. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy*, v.84, p.37–48. 2016.

SUN J.; HE F.; PAN Y.; ZHANG Z. Effects of pyrolysis temperature and residence time on physicochemical properties of different biochar types. *Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Soil & Plant Science*, v.67, p.12–22. 2017.

- SUN K.; RO K.; GUO M.; NOVAK J.; MASHAYEKHI H.; XING B. Sorption of bisphenol A, 17- alfa-ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresource Technology*, v.102, p. 5757–5763. 2011.
- SUN, Y.; GAO, B.; YAO, Y.; FANG, J.; ZHANG, M.; ZHOU, Y.; CHEN, H.; YANG, L. Effects of feedstock type , production method , and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*, v.240, p.574–578. 2014.
- SUT, D.; CHULIA, R.S.; BORDOLOI, N.; NARZARI, R.; KATAKI, R. Complete utilization of non-edible oil seeds of *Cascabela thevetia* through a cascade of approaches for biofuel and by-products. *Bioresource Technology*, v. 213, p. 111–120. 2016.
- SYED-HASSAN, S. S. A. ; WANG, Y. ; HU, S. ; SU, S. ; XIANG, J. Thermochemical processing of sewage sludge to energy and fuel: Fundamentals, challenges and considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 80, p. 888–913, 2017.
- TAG, A.T.; DUMAN, G.; UCAR, S.; YANIK, J. Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.120, p.200–206. 2016.
- TANG, J.; ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 116, p. 653–659, 2013.
- TANGER, P.; FIELD, J.L.; JAHN, C.E.; DEFOORT, M.W.; LEACH, J.E. Biomass for thermochemical conversion: targets and challenges. *Frontiers in Plant Science*, v. 4, p. 1–20, 2013.
- TAN, R. R. Data challenges in optimizing biochar-based carbon sequestration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 104, p. 174–177. 2019.
- TAN, Z.; YUAN, S. The Effect of Preparing Temperature and Atmosphere on Biochar's Quality for Soil Improving. *Waste and Biomass Valorization*, v. 10, p. 1395–1405. 2019.
- TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, v.125, p.70–85. 2015.

TEIGISEROVA, D. A.; HAMELIN, L.; THOMSEN, M. Towards transparent valorization of food surplus, waste and loss: Clarifying definitions, food waste hierarchy, and role in the circular economy. *Science of the Total Environment*, v. 706, p. 136033. 2020.

THOMPSON, K. A.; SHIMABUKU, K. K.; KEARNS, J. P.; KNAPPE, D. R. U.; SUMMERS, R. S.; COOK, S. M. Environmental Comparison of Biochar and Activated Carbon for Tertiary Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology*, v.50, p. 11253–11262. 2016.

TRIPATHI, N.; HILLS, C. D.; SINGH, R. S.; ATKINSON, C. J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource. *Npj Climate and Atmospheric Science*, v.2, p.1-10. 2019.

TRIPATHI M.; SAHU J.N.; GANESAN P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.55, p.467–481. 2016.

TITILADUNAYO I.F.; MCDONALD A.G.; FAPETU O.P. Effect of temperature on biochar product yield from selected lignocellulosic biomass in a pyrolysis process. *Waste and Biomass Valorization*, v.3, p.311–318. 2012.

TINWALA, F.; MOHANTY, P.; PARMAR, S.; PATEL, A.; PANT, K.K. Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: Product yields and its characterization. *Bioresource Technology*, v. 188, p. 258–264, 2015.

TORQUATO, L. D. M.; CRNKOVIC, P.M.; RIBEIRO, C.A.; CRESPI, M.S. New approach for proximate analysis by thermogravimetry using CO₂ atmosphere: Validation and application to different biomasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 128, p.1-14. 2017.

TORRES-ROJAS, D. et al. Biomass availability, energy consumption and biochar production in rural households of Western Kenya. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, p. 3537–3546. 2011.

TRNINIĆ, M.; JOVOVIĆ, A.; STOJILJKOVIĆ, D. A steady state model of agricultural waste pyrolysis: A mini review. *Waste Management and Research*, v. 34, p. 851–865. 2016.

TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, [s.l.], v. 76, p. 230–237, 2006.

TSAI, W.T.; LEE, M.K.; CHANG, Y.M. Fast pyrolysis of rice husk: product yields and compositions. *Bioresource Technology*, v.98, p.22–28. 2007.

TSAI, W. T.; LIU, S. C.; HSIEH, C. H. Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 93, p. 63–67. 2012.

TUMULURU, J. S.; SOKHANSANI, S.; HESS, J.R.; WRIGHT, C.T.; BOARDMAN, R.D. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology*, v. 7, p. 384–401. 2011.

UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L.H.; KLASSON, K.T.; FORTIER, C.A.; LIMA, I.M. Influence of pyrolysis temperature on biochar property and function as a heavy metal sorbent in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, p. 2501–2510. 2011.

UDDIN M.N.; DAUD W.M.A.W.; ABBAS H.F. Potential hydrogen and non-condensable gases production from biomass pyrolysis: Insights into the process variables. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.27, p.204–224. 2013.

ULLAH, K.; SHARMA, V.K.; DHINGRA, S.; BRACCIO, G.; AHMAD, M.; SOFIA, S. Assessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries : A critical review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 51, p. 682–698. 2015.

USLU, A.; FAAIJ, A. P. C.; BERGMAN, P. C. A. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation. *Energy*, v. 33, p. 1206–1223, 2008.

USMAN, A.R.A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGE, M.; OK, Y.S.; AHMAD, M.A.; MUNIR, E.J.; ABDULAZEEM, S.S.; AL-WABEL, M.I. Biochar production from date palm waste: Charring temperature induced changes in composition and surface chemistry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.115, p.392–400. 2015.

UZUN, B.B.; APAYDIN-VAROL, E.; ATES, F.; OZBAY, N.; PUTUN, A.E. Synthetic fuel production from tea waste: Characterisation of bio-oil and bio-char. *Fuel*, v. 89, p. 176–184, 2010.

VARDON, D.R., SHARMA, B.K., BLAZINA, G. V., RAJAGOPALAN, K., STRATHMANN, T.J.: Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. *Bioresourse Technology*, v.109, p.178–187. 2012.

VALIN, S.; RAVEL, S.; VINCENT, P.P.; THIERY, S.; MILLER, H. Fluidized bed air gasification of solid recovered fuel and woody biomass: Influence of experimental conditions on product gas and pollutant release. *Fuel*, v.242, p. 664–672, 2019.

VAMVUKA, D.; SFAKIOTAKIS, S. Effects of heating rate and water leaching of perennial energy crops on pyrolysis characteristics and kinetics. *Renewable Energy*, v.36, p.2433–2439. 2011.

VARMA, A. K.; MONDAL, P. Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops & Products*, v. 95, p. 704–717. 2017.

VASSILEV S.V.; BAXTER D.; ANDERSEN L.K.; VASSILEVA C.G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, v.89, p.913–933. 2010.

VASSILEV, S. V. ; BAXTER, D. ; ANDERSEN, L.K. ; VASSILEVA, C.G. ; MORGAN, T.J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, v. 94, p.1–33. 2012.

VEIGA, T.R.L.A. ; LIMA, J.T.; DESSIMONI, A.A.L.; PEGO, M.F.F.; SOARES, J.R.; TRUGILHO, P.F. Different plant biomass characterizations for biochar production. *Cerne*, v. 23, p. 529–536. 2017.

VELDEN, M. V.; BAEYENS, J.; BREMS, A.; JANSSENS, B.; DEWIL, R. Fundamentals , kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy*, v. 35, p. 232–242. 2010.

VIEIRA, L. C.; CANDIANI, G. Potencial energético de resíduos sólidos urbanos na Região do Grande ABC Paulista. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v.12, p.328-342. 2021.

VIEIRA, F. R.; LUNA, C.M.R.; ARCE, G.L.A.F.; ÁVILA, I. Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk. *Biomass and Bioenergy*, v. 132, p. 105412. 2020.

VIRMOND, E.; SENA, R.F.D.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C.A.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. *Waste Management*, v. 32, p. 1952–1961. 2012.

VIRMOND, E.; ROCHA, J.D.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H.J. Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: A review, citing brazil as a case study. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 30, p. 197–229. 2013.

VILELA, A. O.; LORA, E.S.; QUINTERO, Q.R.; VICINTIN, R.A.; SILVA E SOUZA, T.P. A new technology for the combined production of charcoal and electricity through cogeneration. *Biomass and Bioenergy*, v. 69, p. 222–240. 2014.

VIRMOND, E.; SENA, R.F.D.; ALBRECHT, W.; ALTHOFF, C.A.; MOREIRA, R.F.P.M.; JOSÉ, H.J. Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. *Waste Management*, v. 32, p. 1952–1961. 2012.

VOLPE, M.; PANNO, D.; VOLPE, R.; MESSINEO, A. Upgrade of citrus waste as a biofuel via slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 115, p. 66–76. 2015.

XIAO, R.; AWASTHI, M.K.; LI, R.; PARK, J.; PENSKY, S.M.; WANG, Q.; WANG, J.J.; ZHANG, Z. Recent developments in biochar utilization as an additive in organic solid waste composting: A review. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 203–213. 2017.

XIAO X., CHEN B. A direct observation of the fine aromatic clusters and molecular structures of biochars. *Environmental Science & Technology*, v. 51, p.5473–5482. 2017.

XIE, M., CHEN, W., XU, Z., ZHENG, S., ZHU, D. Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions. *Environmental Pollution*, v.186, p.187–194. 2014.

XIE, T.; REDDY, K.R.; WANG, C.; YARGICOGLU, E.; SPOKAS, K.Characteristics and applications of biochar for environmental remediation: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 45, p. 939–969. 2015.

- XIN, Y.; WANG, D.; QIAN, X.; YUAN, Q.; CAO, H. Influence of moisture content on cattle manure char properties and its potential for hydrogen rich gas production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 130, p. 249–255. 2018.
- XIU, S.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 4406–4414. 2012.
- XU, D.; CAO, J.; LI, Y.; HOWARD, A.; YU, K. Effect of pyrolysis temperature on characteristics of biochars derived from different feedstocks: A case study on ammonium adsorption capacity. *Waste Management*, v. 87, p. 652–660. 2019.
- XU, R.; FERRANTE, L.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, p. 263–272. 2011.
- XU, R.; FERRANTE, L.; HALL, K.; BRIENS, C.; BERRUTI, F. Thermal self-sustainability of biochar production by pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, p. 55–66, 2011.
- YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P.S.; VARJANI, S.J.; SARAVANAN, A. Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. *Bioresource Technology*, v. 292, p.122030. 2019.
- YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; VARJANI, S.; SARAVANAN, A. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, v.28, p. 1-15. 2020.
- YADAV K.; TYAGI M.; KUMARI S.; JAGADEVAN S. Influence of process parameters on optimization of biochar fuel characteristics derived from rice husk: a promising alternative solid fuel. *BioEnergy Research*, v.12, p.1052–1065. 2019.
- YAKOUT, S. M. Physicochemical Characteristics of Biochar Produced from Rice Straw at Different Pyrolysis Temperature for Soil Amendment and Removal of Organics. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, v. 87, p. 207–214. 2017
- YANG, H.;YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; LIANG, D.T.; ZHENG, C. Mechanism of Palm Oil Waste Pyrolysis in a Packed Bed. *Energy and Fuels*, v. 20, p. 1321–1328. 2006.

- YANG, Q.; HAN, F.; CHEN, Y.; YANG, H.; CHEN, H. Greenhouse gas emissions of a biomass-based pyrolysis plant in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 1580–1590. 2016.
- YAN, W.; SHUTING, Z.; YUFENG, Z.; HUI, X.; NA, D.; GUANYI, C. Experimental studies on low-temperature pyrolysis of municipal household garbage - Temperature influence on pyrolysis product distribution. *Renewable Energy*, v. 30, p. 1133–1142, 2005.
- YAN, W.; ACHARJEE, T.C.; CORONELLA, C.I.; VASQUEZ, V.R. Thermal Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 28, p. 435–440. 2009.
- YANG, Q.; HAN, F.; CHEN, Y.; YANG, H.; CHEN, H. Greenhouse gas emissions of a biomass-based pyrolysis plant in China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.53, p.1580–1590. 2016.
- YANG, Z.; ZHANG, B.; CHEN, X.; BAI, Z.; ZHANG, H. Studies on pyrolysis of wheat straw residues from ethanol production by solid-state fermentation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 81, p. 243–246. 2008.
- YAO, Y.; GAO, B.; CHEN, H.; JIANG, L.; INYANG, M.; ZIMMERMAN, A. R.; CAO, X.; YANG, L.; XUE, Y.; LI, H. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. *Journal of Hazardous Materials*, v.209–210, p.408–413. 2012.
- YIN, C. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production. *Bioresource Technology*, v.120, p. 273–284. 2012.
- YIN, R.; LIU, R.; MEI, Y.; FEI, W.; SUN, X. Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. *Fuel*, v. 112, p. 96–104. 2013.
- YODER, J.; GALINATO, S.; GRANATSTEIN, D.; GARCIA-PÉREZ, M. Economic tradeoff between biochar and bio-oil production via pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*, v.35, p.1851–1862. 2011.
- YOU, S.; OK, Y.S.; CHEN, S.S.; TSANG, D.C.W.; KWON, E.E.; LEE, J.; WANG, C-H. A critical review on sustainable biochar system through gasification: Energy and environmental applications. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 242–253. 2017.

- YU, J.; PATERSON, N.; BLAMEY, J.; MILLAN, M. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, v. 191, p. 140–149. 2017.
- YU, K. L. ; LAU, B.F. ; SHOW, P.L. ; ONG, H.C. ; LING, T.C. ; CHEN, W-H. ; NG, E.P. ; CHANG, J-S. Recent developments on algal biochar production and characterization. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 2–11. 2017.
- YUAN, J. H.; XU, R. K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 3488–3497. 2011.
- YUAN, P.; WANG, J.; PAN, Y.; SHEN, B.; WU, C. Review of biochar for the management of contaminated soil: Preparation, application and prospect. *Science of the Total Environment*, v.659, p.473–490. 2019.
- YUAN, X.; HE, T.; CAO, H.; YUAN, Q. Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods. *Renewable Energy*, v. 107, p. 489–496. 2017.
- YUE, D.; YOU, F.; SNYDER, S. W. Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. *Computers and Chemical Engineering*, v. 66, p. 36–56. 2014.
- ZHANG H., CHEN C., GRAY E.M., BOYD S.E. Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy. *Biomass and Bioenergy*, v.105, p.136–146. 2017.
- ZHENG, H.; WANG, Z.; ZHAO, J.; HERBERT, S.; XING, B. Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures. *Environmental Pollution*, v.181, p.60–67. 2013
- ZHANG J.; LIU J.; LIU R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresource Technology*, v.176: p.288–291. 2015.
- ZHANG, LE.; LU,R.; YIN, R.; MEI, Y.Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 24, p. 66–72. 2013.

ZHANG, L.; LIU, R.; YIN, R.; MEI, Y. Upgrading of bio-oil from biomass fast pyrolysis in China: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 24, p. 66–72. 2013.

ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, v. 51, p. 969–982. 2010.

ZHAO L.; CAO X.; MASEK O.; ZIMMERMAN A. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials*, v.256–257, p.1–9. 2013.

ZHAO, P.; SHEN, Y.; GE, S.; CHEN, Z.; YOSHIKAWA, K. Clean solid biofuel production from high moisture content waste biomass employing hydrothermal treatment. *Applied Energy*, v.131, p.345–367. 2014.

ZHANG, Q.; CHANG, J.; TIEJUN, W.; YING, X.. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, v. 48, p. 87–92, 2007.

ZHANG, S.; XIONG, Y. Washing pretreatment with light bio-oil and its effect on pyrolysis products of bio-oil and biochar. *RSC Advances*, v.6, p.5270–5277. 2016.

ZHANG X.; ZHANG P.; YUAN X.; LI Y.; HAN L. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. *Bioresource Technology*, v.296, p.122318. 2020.

ZHANG, X. Essential scientific mapping of the value chain of thermochemically converted second-generation bio-fuels. *Green Chemistry*, v.18, p.5086–5117. 2016.

ZHANG, X.; ZHANG, P.; YUAN, X.; LI, Y.; HAN, L. Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. *Bioresource Technology*, v. 296, p. 122318. 2020.

ZHANG, Y.; CHEN, P.; LIU, S.; PENG, P.; MIN, M.; CHENG, Y.; ANDERSON, E.; ZHOU, N.; FAN, L.; LIU, C.; CHEN, G.; LIU, Y.; LEI, H.; LI, B.; RUAN, R. Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review. *Bioresource Technology*, v.230, p. 143–151. 2017.

ZHANG, Z.; ZHU, Z.; SHEN, B.; LIU, L. Insights into Biochar and Hydrochar Production and Applications: A Review. *Energy*, v.171, p. 581–598. 2019.

- ZHANG, Z.X.; WU, I.; MENG, J.; CHEN, W.F. Research on carbonised process characteristics of biomass. *Materials Research Innovations*, v.18, p. S5-79-S5-81. 2014.
- ZHAO S.-X.; TA N.; WANG X.-D. Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material. *Energies*, v.10, p.1-15. 2017.
- ZHAO, X.; LIU, W.; DENG, Y.; ZHU, J. Y. Low-temperature microbial and direct conversion of lignocellulosic biomass to electricity: Advances and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 71, p.268–282. 2017.
- ZIELIŃSKA, A.; OLESZCZUK, P.; CHARMAS, B.; SKUBISZEWSKA-ZIĘBA, J.; PASIECZNA-PATKOWSKA, S. Effect of Sewage Sludge Properties on the Biochar Characteristic. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 112, p. 201–213. 2015.
- ZIMMERMANN, M.; BIRD, M.I.; WURSTER, C.; SAIZ, G.; GOODRICK, I.; BARTA, J.; CAPEK, P.; SANTRUCKOVA, H.; SMERNIK, R. Rapid degradation of pyrogenic carbon. *Global Change Biology*, v.18, p.3306–3316. 2012.
- ZUBENKO, V.; EPIK, A.; ANTONENKO, V. Development and optimization of fast ablative pyrolysis technology in Ukraine. *Energetika*, v. 64, p. 1–10. 2018.
- WAHEED Q.M.K.; NAHIL M.A.; WILLIAMS P.T. Pyrolysis of waste biomass: investigation of fast pyrolysis and slow pyrolysis process conditions on product yield and gas composition. *Journal of the Energy Institute*, v.86, p.233–241. 2013.
- WANG, B.; GAO, B.; FANG, J. Recent advances in engineered biochar productions and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v.47, p.2158–2207. 2017.
- WANG, D.; JIANG, P.; ZHANG, H.; YUAN, W. Biochar production and Applications in agro and forestry systems: A review. *Science of the Total Environment*, v.723, p.137775. 2020.
- WANG, M.;ZHU, Y.; CHENG, L.; ANDERSON, B.; ZHAO, X.; WANG, D.; DING, A. Review on utilization of biochar for metal-contaminated soil and sediment remediation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 63, p. 156–173. 2018.

WANG, K.; PENG, N.; LU, G.; DANG, Z. Effects of Pyrolysis Temperature and Holding Time on Physicochemical Properties of Swine-Manure-Derived Biochar. *Waste and Biomass Valorization*, v. 11, p. 613–624. 2018.

WANG, J.; WANG, S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, v. 227, p. 1002–1022. 2019.

WANG, J.; XIONG, Z.; KUZYAKOV, Y. Biochar stability in soil: meta-analysis of decomposition and priming effects. *Global Change Biology Bioenergy*, v. 8, p. 512–523. 2016.

WANG, J., YAN, Q., ZHAO, J., WANG, Z., HUANG, J., GAO, S., SONG, S., FANG, Y. Fast co-pyrolysis of coal and biomass in a fluidized-bed reactor. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.118, p.1663–1673. 2014.

WANG, J.; XIONG, Z.; KUZYAKOV, Y. Biochar stability in soil in soil: Meta-analysis of decomposition and priming effects. *Global Change Biology and Bioenergy*, v.8, p.512–523, 2016.

WANG, J.; SHI, L.; ZHAI, L.; ZHANG, H.; WANG, S.; ZOU, J.; SHEN, Z.; LIAN, C.; CHEN, Y. Analysis of the long-term effectiveness of biochar immobilization remediation on heavy metal contaminated soil and the potential environmental factors weakening the remediation effect: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.207, p.111261. 2021.

WANG, S.; ZHANG, H.; HUANG, H.; XIAO, R.; LI, R.; ZHANG, Z. Influence of temperature and residence time on characteristics of biochars derived from agricultural residues: A comprehensive evaluation. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 139, p. 218–229. 2020.

WANG, Y.; HU, Y.; ZHAO, X.; WANG, S.; XING, G. Comparisons of Biochar Properties from Wood Material and Crop Residues at Different Temperatures and Residence Times. *Energy and Fuels*, v. 27, p. 5890–5899, 2013.

WANNAPEERA, J.; WORASUWANNARAK, N.; PIPATMANOMAI, S. Product yields and characteristics of rice husk , rice straw and corncob during fast pyrolysis in a drop-tube/fixed-bed reactor. *Songklanakarin Journal Science and Technology*, v. 30, p. 393–404. 2008.

WAQAS, M.; ABURIAZAIZA, A.S.; MIANDAD, R.; REHAN, M.; BARAKAT, M.A.;

- NIZAMI, A.S. Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. *Journal of Cleaner Production*, v.188, p.477–488. 2018.
- WATZINGER, A.; FEICHTMAIR, S.; KITZLER, B.; ZEHETNER, F.; KLOSS, S.; WIMMER, B.; ZECHMEISTER-BOLTENSTERN, S.; SOJA, G. Soil microbial communities responded to biochar application in temperate soils and slowly metabolized ^{13}C -labelled biochar as revealed by ^{13}C PLFA analyses: Results from a short-term incubation and pot experiment. *European Journal of Soil Science*, v.65, p.40–51. 2014.
- WEBER, K.; HEUER, S.; QUICKER, P.; LI, T.; LØVÅS, T.; SCHERER, V. An Alternative Approach for the Estimation of Biochar Yields. *Energy & Fuels*, v.32, p.9506–9512. 2018.
- WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. *Fuel*, v. 217, p. 240–261. 2018.
- WELFLE, A. Balancing growing global bioenergy resource demands - Brazil's biomass potential and the availability of resource for trade. *Biomass and Bioenergy*, v. 105, p. 83–95. 2017.
- WEI, L.; XU, S.; ZHANG, L.; ZHANG, H.; LIU, C.; ZHU, H.; LIU, S. Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 87, p. 863–871. 2006.
- WILK, M.; MAGDZIARZ, A.; GAJEK, M.; ZAJEMSKA, M.; JAYARAMAN, K.; GOKALP, I. Combustion and kinetic parameters estimation of torrefied pine, acacia and *Miscanthus giganteus* using experimental and modelling techniques. *Bioresource Technology*, v. 243, p. 304–314. 2017.
- WIEDNER, K.; RUMPEL, C.; STEINER, C.; POZZI, A. Chemical evaluation of chars produced by thermochemical conversion (gasification, pyrolysis and hydrothermal carbonization) of agro-industrial biomass on a commercial scale. *Biomass and Bioenergy*, v. 59, p. 264–278. 2013.
- WINDEATT, J. H.; ROSS, A.B.; WILLIAMS, P.T.; FORSTER, P.M.; NAHIL, M.A.; SINGH, S. Characteristics of biochars from crop residues: Potential for carbon sequestration and soil amendment. *Journal of Environmental Management*, v. 146, p. 189–197. 2014.

WILLIAMSON, O.E. The New Institutional Economics: Taking Stock, Looking Ahead. *Journal of Economic Literature*, v.38, p.595-613. 2000.

WOOLF, D.; AMONETTE, J.E.; STREET-PERROTT, F.A.; LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communication*, v.56, p.1–9. 2010.

WU, M., PAN, B., ZHANG, D., XIAO, D., LI, H., WANG, C., NING, P. The sorption of organic contaminants on biochars derived from sediments with high organic carbon content. *Chemosphere*, v.90, p.782–788. 2013.

WU, S-R.; CHANG, C-C.; CHANG, Y-H.; WAN, H-P. Comparison of oil-tea shell and Douglas-fir sawdust for the production of bio-oils and chars in a fluidized-bed fast pyrolysis system. *Fuel*, v. 175, p. 57–63. 2016.

WU, Z.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on Ultrahigh-Resolution Broadband Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance. *Analytical Chemistry*, v. 76, p. 2511–2516, 2004.

WU, W.; YANG, M.; FENG, Q.; MCGROUTHER, K.; WANG, H.; LU, H.; CHEN, Y. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy*, v. 47, p. 268–276. 2012.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Definições do termo Biochar por distintos autores

Autor	Definição
(GLASER et al., 2001)	<i>"When biochar (BC) is produced by thermal decomposition of biomass under limited or absent oxygen and used as a soil amendment to increase fertility or sequester atmospheric CO₂, it is referred to as biochar"</i>
(KEILUWEIT et al., 2010)	<i>"Biochar is a poorly defined substance as it varies by degrees of charring. This concept is commonly referred to as the 'combustion continuum' and assumes that, with increasing charring temperature, plant biomass undergoes chemical transformations from partly combustion"</i>
(PENG et al., 2011a)	<i>"Biochar is the product of incomplete combustion of biomass in the absence of oxygen."</i>
(SHACKLEY et al., 2012)	<i>"Carbonaceous solid product through the thermo-chemical conversion of organic materials in an oxygen depleted atmosphere"</i>
(GHANI et al., 2013)	<i>"Solid product of biomass pyrolysis, is a carbon rich (65–90%), fine-grained and porous substance with oxygen functional groups and aromatic surfaces"</i>
(SUN, Y. et al., 2014)	<i>"Biochar is a pyrogenic black carbon derived from the thermal conversion of biomass feedstocks, including agricultural and forest residuals, in an inert atmosphere."</i>
(AHMAD et al., 2014)	<i>"Biochar is a scientific term that is defined as a carbon-rich material when waste biomass is pyrolyzed in the absence of air"</i>
(XIE et al., 2015)	<i>"A stabilized, recalcitrant organic carbon compound, created when biomass is heated to temperatures usually between 300 and 1000°C, under low (preferably zero) oxygen concentrations."</i>
(FAGBOHUNG BE et al., 2017)	<i>"Carbonaceous material which is formed from the combustion of plant materials, in low-zero oxygen conditions and results in a material, which has the capacity to sorb chemicals onto its surfaces"</i>
(GODLEWSKA et al., 2017)	<i>"Biochar is defined as 'a carbon (C)-rich solid material from the thermo-chemical conversion of biomass (e.g. wood, manure, and leaves, etc.) at temperatures below 900 °C, in an oxygen-limited environment'"</i>
(AMINI et al., 2019)	<i>"Bio-char, or the residual solid, is generally high in carbon content and is the solid product of pyrolysis process."</i>
(TAN, 2019)	<i>"Biochar is the carbonized solid co-product of the thermochemical treatment (e.g., pyrolysis or gasification) of biomass which is used for soil enrichment (in contrast to carbonized biomass used as fuel, which is known as charcoal)."</i>

ANEXOS

ANEXO A – Comparação entre requisitos de certificação dos dois principais organismos internacionais (*European Biochar Certificate (EBC) Version 4.8 e International Biochar Standards (IBI) Version 2.0*)

Comparison of *European Biochar Certificate* Version 4. 8 and *IBI Biochar Standards* Version 2.0

- European Biochar Certificate first publication March 2012 <http://www.european-biochar.org/en/home>
- IBI Biochar Standards first publication May 2012 <http://www.biochar-international.org/characterizationstandard>

Parameter	<i>European Biochar Certificate</i> V4.8	EBC Test Method	<i>IBI Biochar Standards</i> V2.0	IBI Test Method
	Status (Parameter)		Status (Parameter)	
	Criteria (Units)		Criteria (Units)	
C content	Required (Total C) Biochar ≥ 50% Bio Carbon Minerals (BCM) < 50% (% of total mass, dry basis)	Total C, H, N analysis by dry combustion IR-detection (DIN 51732, ISO 29541). Inorganic C analysis by determination of carbonate-C content with HCl, as outlined in DIN 51726, ISO 925. Organic C calculated as Total C – Inorganic C.	Required (Organic C) 10% Minimum Class 1: ≥60% Class 2: ≥30% and <60% Class 3: ≥10% and <30% (% of total mass, dry basis)	Total C and H analysis by dry combustion-IR detection. Inorganic C analysis by determination of CO ₂ -C content with 1N HCl, as outlined in ASTM D4373 'Standard Test Method for Rapid Determination of Carbonate Content of Soils'. Organic C calculated as Total C – Inorganic C.
Molar H/C_{org} ratio	Required 0.7 maximum (molar ratio)	see above for H and C _{org} determination	Required 0.7 maximum (molar ratio)	see above for H and C _{org} determination
Total Ash	Required	DIN 51719, ISO 1171 or EN 14775 – ashing at 550°C, heating at 5 K/min to 106°C under nitrogen atmosphere then at 5 K/min to 550 °C under oxygen, hold for 1h	Required	ASTM D1762-84 'Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal'. Ash at 750 °C for 6 hours.
	Declaration		Declaration (% of total mass, dry basis)	
Molar O/C ratio	Required	O calculated from ash content, C, H, N, S (DIN 51733, ISO 17247)	Not required	N/A
	0.4 maximum (molar ratio)		N/A	
Macro-nutrients (NPK)	Required (Total N)	Dry combustion-IR detection following the same procedure for total C and H (DIN 51732)	Required (Total N)	Dry combustion-IR detection following the same procedure for total C and H
	Declaration (% of total mass, dry basis)		Declaration (% of total mass, dry basis)	
	Required (Total P, K, Mg, Ca)	Digestion with Lithium metaborate on ash 550 °C according to DIN 51729-11 and determination with ICP-OES according to DIN EN ISO 11885 or ICP-MS according to DIN EN ISO 17294	Optional (Total P and K)	Modified dry ashing followed by ICP (Enders and Lehmann 2012). 500 °C ashing followed by HNO ₃ and H ₂ O ₂ digestion and determination by ICP-OES analysis
	Declaration (% of total mass, dry basis)		Declaration (% of total mass, dry basis)	

Parameter	European Biochar Certificate V4.8	EBC Test Method	IBI Biochar Standards V2.0	IBI Test Method
	Status (Parameter)		Status (Parameter)	
	Criteria (Units)		Criteria (Units)	
	N/A	N/A	Optional (Mineral N (ammonium and nitrate))	2M KCl extraction, followed by spectrophotometry (Rayment and Higginson 1992)
			Declaration (mg kg ⁻¹)	
			Optional (Available P)	2% formic acid followed by spectrophotometry as described by Wang et al (2012)
			Declaration (mg kg ⁻¹)	
Electrical conductivity	Required	Method of the BGK (Federal quality community compost), volume 1, method III. C2 in analogy to DIN ISO 11265 Adding 1:10 H ₂ O to the sample, shaking for 1h, followed by filtration of the solution.	Required	US Composting Council TMECC Section 04.10, modified dilution of 1:20 biochar:deionized H ₂ O (w:v) and equilibration 90 minutes on the shaker, according to Rajkovich et al (2011)
	Declaration (µS cm ⁻¹)		Declaration (dS m ⁻¹)	
Liming equivalence	Not required		Required (if pH > 7)	AOAC 955.01 potentiometric titration on “as received” (i.e., wet) samples. Use dry weight to calculate % CaCO ₃ and report “per dry sample weight”.
			Declaration (% CaCO ₃)	
pH	Required	DIN ISO 10390 with 1:5 biochar to 0.01 M CaCl ₂ -solution, 60 min shaking, measuring directly in the suspension	Required	US Composting Council TMECC Section 04.11, modified dilution of 1:20 biochar: deionized H ₂ O (w:v) and equilibration 90 minutes on the shaker, according to Rajkovich et al (2011).
	Declaration (pH) If > 10, the delivery slip must feature appropriate handling information		Declaration (pH)	
Bulk density	Required	Bulk density: DIN 51705	Not required	N/A
	Declaration		N/A	
Particle size distribution	Not required	N/A	Required	Progressive dry sieving with 50mm, 25mm, 16mm, 8mm, 4mm, 2mm, 1mm, and 0.5mm sieves.
	N/A		Declaration (% in each size class)	
Water content	Required (Water content)	DIN 51718 method A Two step: raw moisture at (40 ± 2)°C until constant mass; hygroscopic moisture in TGA crucible and nitrogen atmosphere at (106 ± 2) ° C to constant mass.	Required (Moisture content)	ASTM D1762-84 ‘Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal’ (specify measurement date with respect to time from production). Moisture content at 105 °C for 2 hours.
	Declaration (% of total mass, dry basis)		Declaration (% of total mass, dry basis)	

Parameter	European Biochar Certificate V4.8	EBC Test Method	IBI Biochar Standards V2.0	IBI Test Method
	Status (Parameter)		Status (Parameter)	
	Criteria (Units)		Criteria (Units)	
Surface area	Required (Specific surface area)	milled < 50µm, 2h outgassing at 150°C, vacuum, N ₂ adsorption, multi-point BET method	Optional (Total surface area and external surface area)	ASTM D6556 'Standard Test Method for Carbon Black – Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption'
	Declaration (preferably higher than 150 m ² g ⁻¹)		Declaration (m ² g ⁻¹)	
Water holding capacity	Optional	Water holding capacity determining by soaking and drying the sample (E DIN ISO 14238). WHC calculated as mass percentage of saturated and dry mass.	Not required	N/A
			N/A	
Volatile matter	Required (Volatile Organic Compounds (VOCs))	Thermal-Gravimetric-Analysis (TGA) using Leco TGA 701 – total mass loss at 950°C	Optional (Volatile matter)	ASTM D1762-84 'Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal'. VM content at 950 °C for 10 minutes.
	Declaration (% of total mass, dry basis)		Declaration (% of total mass, dry basis)	
Heavy metals, metalloids and other elements	Required Metals: Pb, Cd, Cu, Ni, Hg, Zn, Cr	All metals: microwave acid digestion with HF/HNO ₃ and determination of the metals with ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2) Hg: DIN EN 1483 Water quality - Determination of mercury - Method using atomic absorption spectrometry (H-AAS)	Required Metals: Pb, Cd, Cu, Ni, Hg, Zn, Cr, Co, Mo Metalloids: B, As, Se, Others: Cl, Na	All elements except Hg and Cl: i. Microwave-assisted HNO ₃ digestion, or ii. HNO ₃ digestion, followed by determination with iii. ICP-AES, or iv. Flame AAS (according to US Composting Council TMECC Sections 04.05 and 04.06) Hg: US EPA 7471 Mercury in Solid or Semi-Solid Waste (Manual Cold Vapor Technique) Cl: water soluble elements followed by ion chromatography or ion-selective electrode (per manufacturers instructions)
	Basic grade: Pb < 150 mg kg ⁻¹ Cd < 1,5 mg kg ⁻¹ Cu < 100 mg kg ⁻¹ Ni < 50 mg kg ⁻¹ Hg < mg kg ⁻¹ Zn < 400 mg kg ⁻¹ Cr < 90 mg kg ⁻¹ Premium grade: Pb < 120 mg kg ⁻¹ Cd < 1 mg kg ⁻¹ Cu < 100 mg kg ⁻¹ Ni < 30 mg kg ⁻¹ Hg < 1 mg kg ⁻¹ Zn < 400 mg kg ⁻¹		Maximum Allowed Thresholds: As 12 – 100 mg kg ⁻¹ Cd 1.4 – 39 mg kg ⁻¹ Cr 64 – 1200 mg kg ⁻¹ Co 40 – 150 mg kg ⁻¹ Cu 63 – 1500 mg kg ⁻¹ Pb 70 – 500 mg kg ⁻¹ Hg 1 – 17 mg kg ⁻¹ Mo 5 – 20 mg kg ⁻¹ Ni 47 – 600 mg kg ⁻¹ Se 2 – 36 mg kg ⁻¹ Zn 200 – 7000 mg kg ⁻¹ Bo Declaration Cl Declaration Na Declaration	

Parameter	European Biochar Certificate V4.8	EBC Test Method	IBI Biochar Standards V2.0	IBI Test Method
	Status (Parameter)		Status (Parameter)	
	Criteria (Units)		Criteria (Units)	
	Cr < 80 mg kg⁻¹ Note1: Basic Grade following Germany's Federal Soil Protection Act (BBodSchV). Premium Grade following Switzerland's Chemical Risk Reduction Act (ChemRRV) on recycling fertilizers. Note2: biochars with Ni contamination < 100g mg kg⁻¹ are permitted for composting purposes only if the valid threshold are complied with in the finished compost.		Note: range of Maximum Allowed Thresholds reflects different soil tolerance levels for these elements in compost, biosolids, or soils established by regulatory bodies in the US, Canada, EU and Australia. See Appendix 3 of the IBI Biochar Standards for further information.	
PAHs	Required Basic grade: < 12mg kg⁻¹ Premium grade < 4mg kg⁻¹ total (sum of 16 US EPA PAHs) Note: Basic grade based on a value which, taking the latest research into account, only implies a minimum risk for soils and users. Premium grade corresponds to the PAH threshold defined in the Swiss Chemical Risk Reduction Act (ChemRRV)	DIN EN 15527 Soxhlet-extraction with toluene and determination with GC-MS or DIN ISO 13877 Soxhlet-extraction with toluene and determination with HPLC or DIN CEN/TS 16181 Soxhlet-extraction with toluene und determination with GC-MS	Required 6 – 300 mg kg⁻¹ total (sum of 16 US EPA PAHs) AND 3 mg kg⁻¹ B(a)P-TEQ B(a)P Toxic Equivalency (TEQ) basis Note: range of Maximum Allowed Thresholds reflects different soil tolerance levels for PAHs in compost, biosolids, or soils established by regulatory bodies in the US, Canada, EU and/or Australia. See Appendix 3 of the IBI Biochar Standards for further information.	US EPA 8270 Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) using Soxhlet extraction (US EPA 3540) and 100% toluene as the extracting solvent
PCBs	Required	AIR DF 100, HRMS	Required	US EPA 8082 Polychlorinated Biphenyls

Parameter	European Biochar Certificate V4.8	EBC Test Method	IBI Biochar Standards V2.0	IBI Test Method
	Status (Parameter)		Status (Parameter)	
	Criteria (Units)		Criteria (Units)	
	< 0.2mg kg⁻¹ Note: Threshold based on soil protection regulations applicable in Germany and Switzerland (BBodschV, VBBo, ChemRRV) Analysis only once for each producing unit. Depending on feedstock (see positive list) more regular analysis might be required.	or Soxhlet-extraction with toluene and determination with HRGC-HRMS based on US EPA 8290 (2007-02)	0.2 – 0.5 mg kg⁻¹ Note: range of Maximum Allowed Thresholds reflects different soil tolerance levels for PCBs in compost, biosolids, or soils established by regulatory bodies in the US, Canada, EU and/or Australia. See Appendix 3 of the IBI Biochar Standards for further information.	(PCBs) Analysis by GC or US EPA 8275 Semivolatile Organic Compounds (PAHs and PCBs) in Soils/Sludges and Solid Wastes Using Thermal Extraction/Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TE/GC/MS)
PCDD/Fs	Required	AIR DF 100, HRMS or Soxhlet-extraction with toluene and determination with HRGC-HRMS based on US EPA 8290 (2007-02)	Required	US EPA 8290 Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)
	<20 ng kg⁻¹ I-TEQ Note: Threshold based on soil protection regulations applicable in Germany and Switzerland (BBodschV, VBBo, ChemRRV) Analysis only once for each producing unit. Depending on feedstock (see positive list) more regular analysis might be required.		<17 ng kg⁻¹ WHO-TEQ Note: range of Maximum Allowed Thresholds reflects different soil tolerance levels for PCDD/Fs in compost, biosolids, or soils established by regulatory bodies in the US, Canada, EU and/or Australia. See Appendix 3 of the IBI Biochar Standards for further information.	
Germination inhibition	Not required	N/A	Required	OECD methodology (1984) using three test species, as described by Van Zwieten et al (2010)
	N/A		Pass/Fail	