



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

2021

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 lembrar 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 lígnocelulósicas (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 lígnocelulósicas (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 O₂), sendo o Brasil o país com a maior produção de biocarvão no mundo, proveniente de florestas manejáveis e destinado à produção de ferro guza 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 O₂), 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 lignocelulósica 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

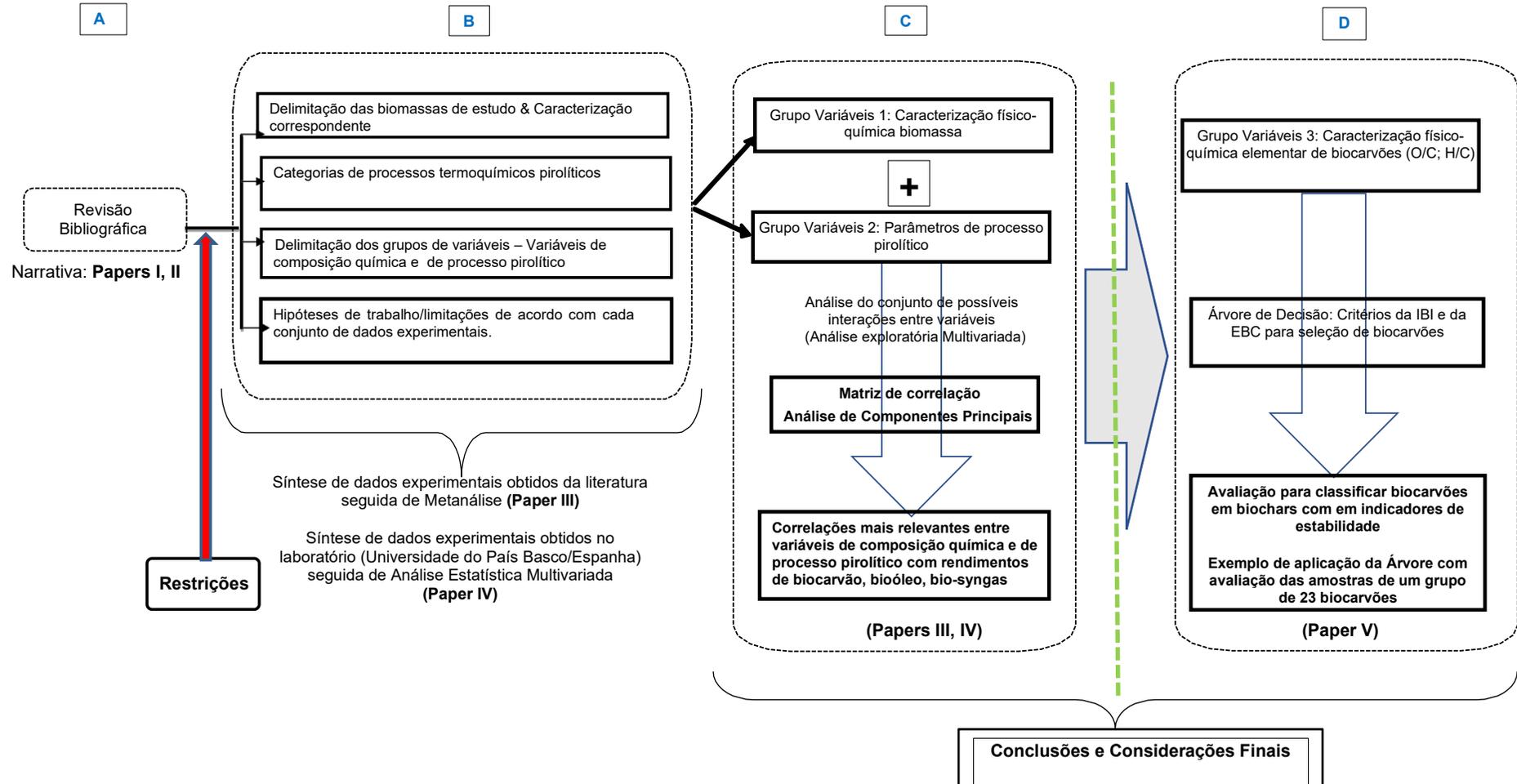
Propor uma estratégia para avaliar a contribuição relativa de variáveis de composição química de distintas biomassas lignocelulósicas e de variáveis de processo pirolítico sobre o rendimento do biocarvão (e demais produtos) gerado por pirólise, por meio de abordagem multivariada exploratória, disponibilizando, 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 lignocelulósicas	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).

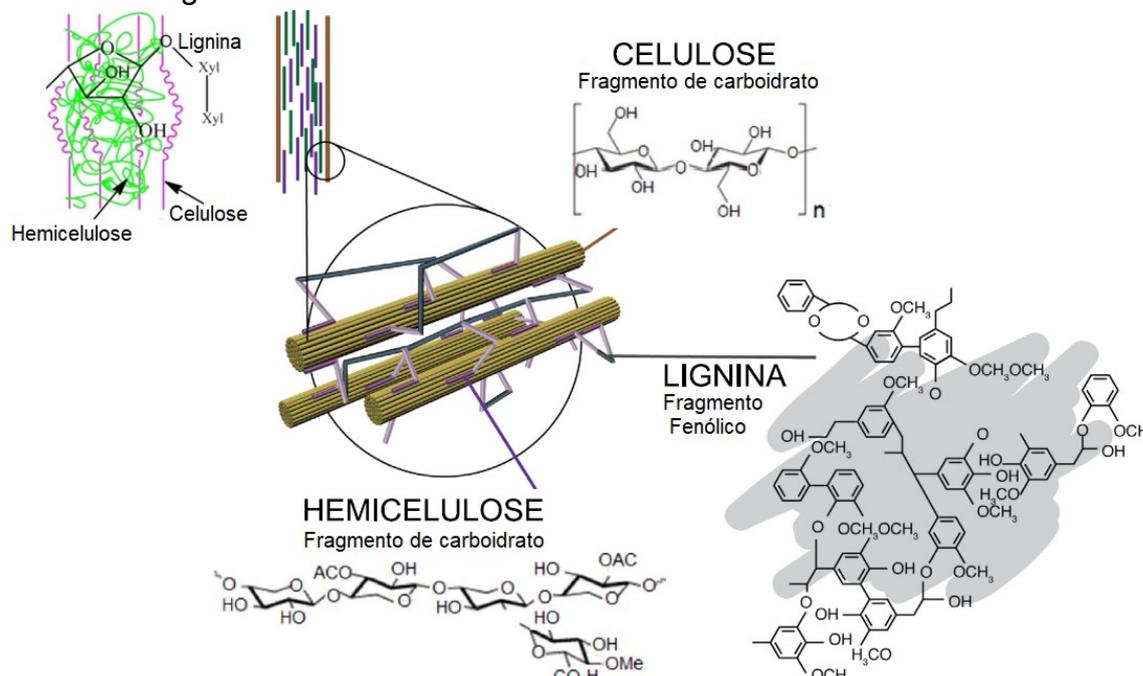
1.1.3.2. Hemicelulose

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 á 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

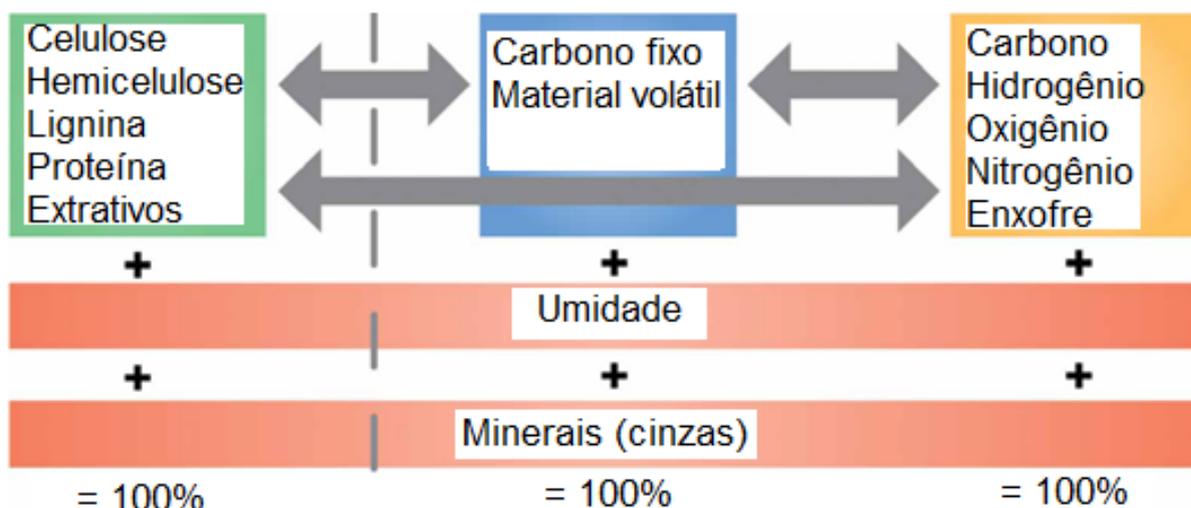
globais desses elementos estão diretamente relacionadas aos componentes bioquímicos da parede celular (TANGER et al., 2013). A razão entre as respectivas quantidades desses elementos citados fornece melhor comparação entre distintas biomassas no que diz respeito à aplicação para fins energéticos (DHYANI & 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 lignocelulósica 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 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, compare-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).

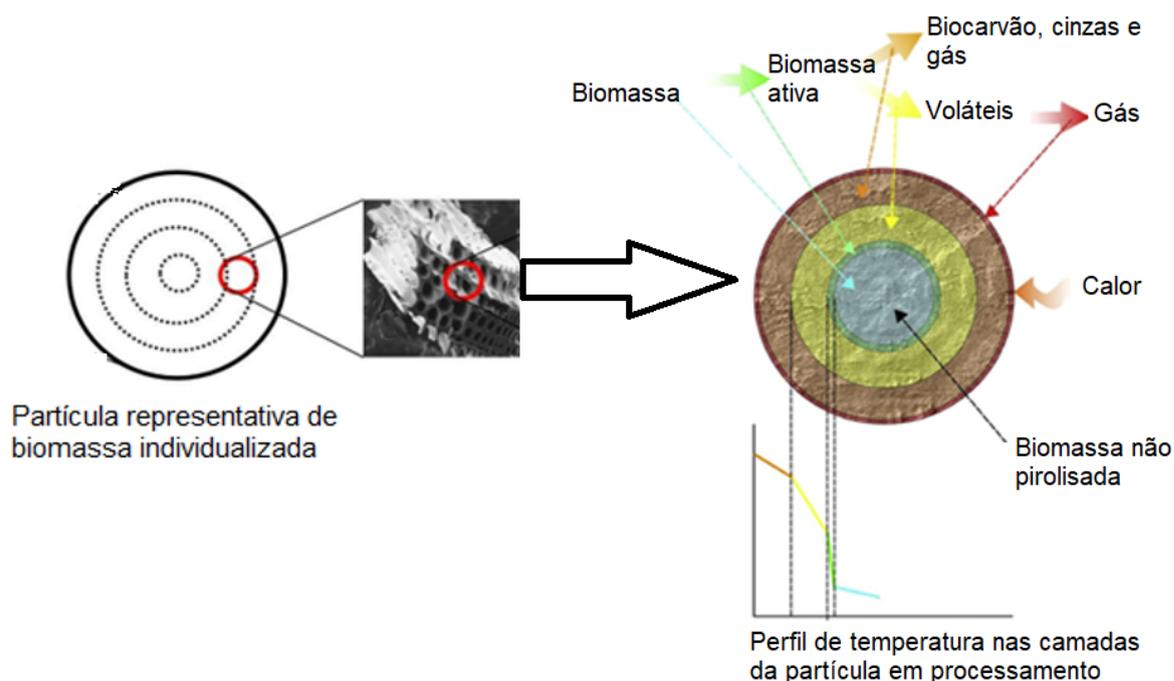
1.4. Fundamentos do Processamento Termoquímico para conversão de biomassa lignocelulósica e Classificação dos processos

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.

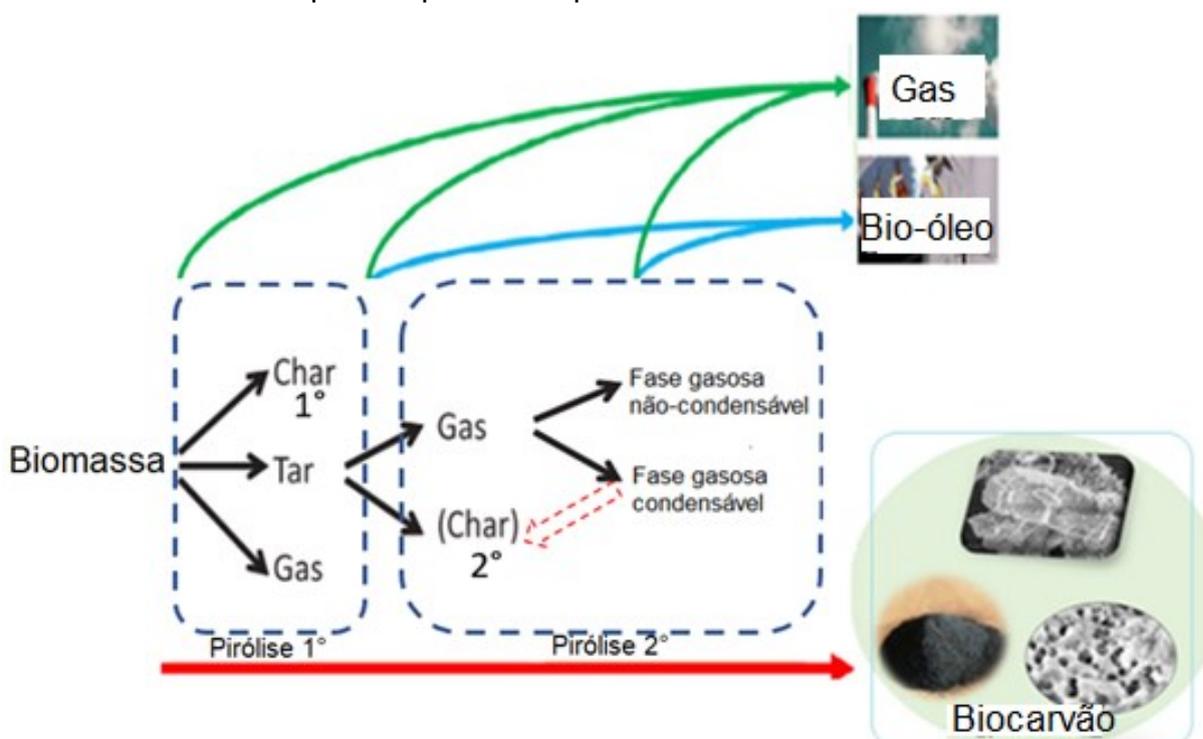
Nos instantes iniciais, a partir do início do fornecimento do aquecimento para a unidade de pirólise, dá-se início a fase de secagem da biomassa (até $T \leq 200^{\circ}\text{C}$) (LI et al., 2020) com evaporação de água retida na biomassa feedstock (L'ORANGE et al., 2012) e simultaneamente, tem-se a 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 grafitica.

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).

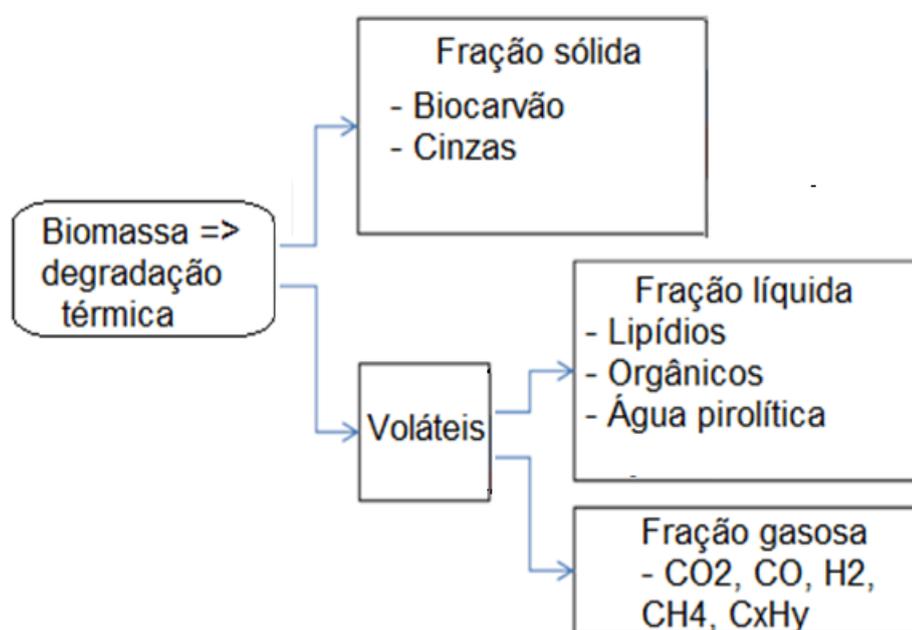
Os produtos do processo de pirólise são constituídos de três frações em base mássica distintas conforme a seguir:

- Fase gasosa: Composta predominantemente pelos gases não condensáveis (CO, CO₂ e CH₄)(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 cellulose e hemicellulose 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 ($HR < 1^{\circ}C/s$) (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% bioóleo, 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).

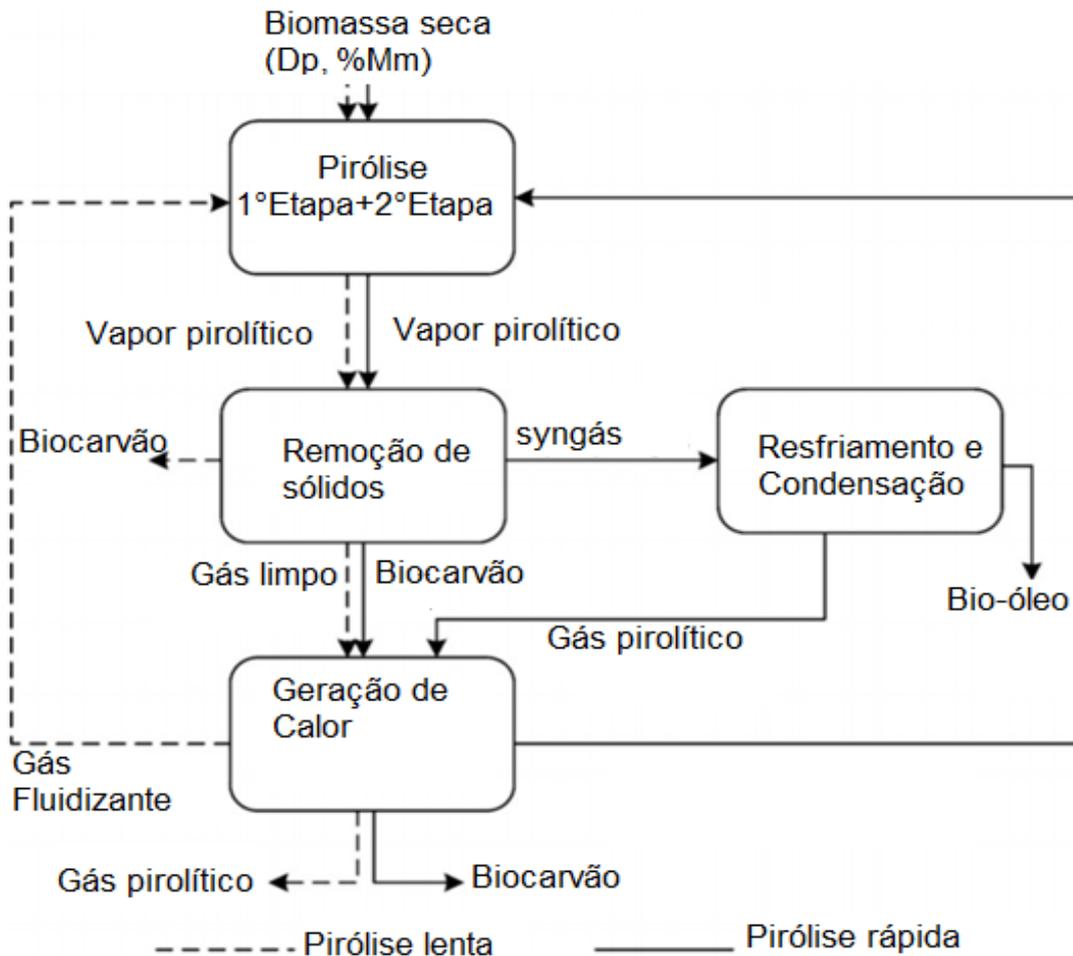
Para análise comparativa entre esses três tipos de técnicas, valem ressaltar as principais vantagens e desvantagens de cada técnica conforme Quadro 3.

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	<ul style="list-style-type: none"> • 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); 	<ul style="list-style-type: none"> • 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	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo tempo de processo; • Tecnologia emergente; • Sistema de fluxo contínuo (KUPPUSAMY et al., 2016); • Maximizar produção de bio-óleo (KUPPUSAMY et al., 2016); 	<ul style="list-style-type: none"> • 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	<ul style="list-style-type: none"> • Não há especificação quanto ao feedstock (KUPPUSAMY et al., 2016); • Presença de equipamento de recuperação de calor (KUPPUSAMY et al., 2016); 	<ul style="list-style-type: none"> • 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 reactor (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).

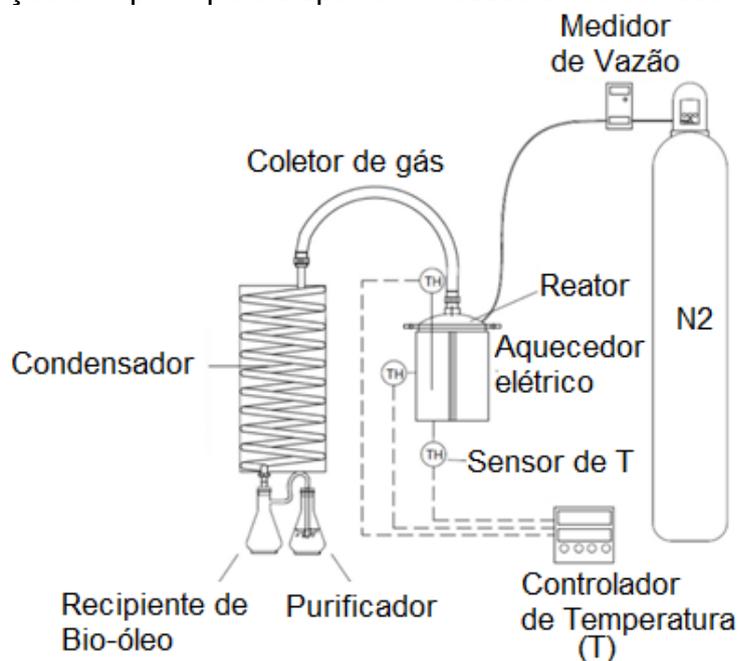
Tipo de reator	Tipo de pirólise	Autor
Forno mufla	Lenta	JEONG et al., 2016 ; LIAO et al., 2016; ;PANG et al., 2018; PENG et al., 2011; SONG et al., 2019.
Forno rotativo	Lenta	BABLER et al., 2017; CONTO et al., 2016; MIKULA et al., 2020; SANTANA et al., 2020 ; SANGINÉS et al., 2015; SILVESTRE et al., 2018; VILELA et al., 2014.
Forno de retorta	Carbonização do tipo retorta	ADAM, 2009 ; KANOOU 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; MANYÀ 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 “carvão”: “*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.



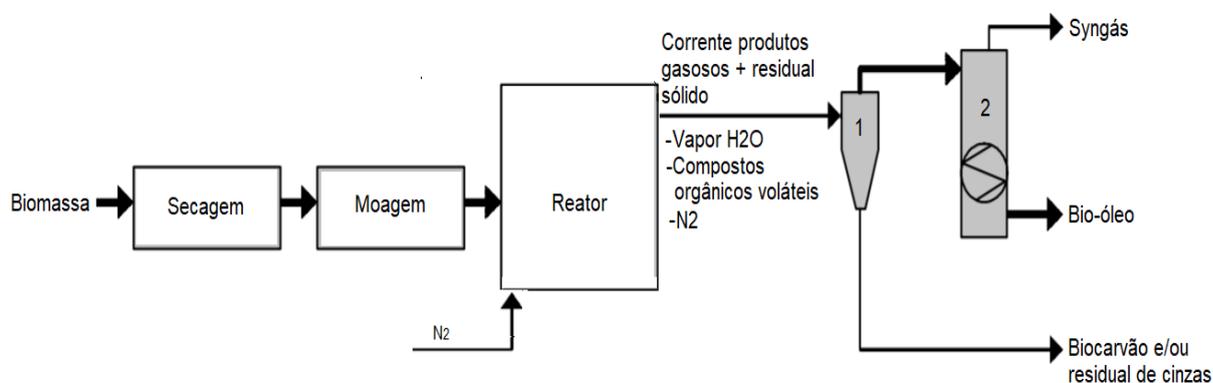
Fonte: Adaptado de (VIEIRA et al., 2020).

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 N₂, controlador de temperatura, aquecedor de ar (do fluxo N₂), 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 ($m_{\text{biomassa (bs)}}$) 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 biomassa (bs)) e AY(%) (= fase aquosa/ m 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	<ul style="list-style-type: none"> - 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)	<ul style="list-style-type: none"> - 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 $p\text{-value} < 0.001$; - 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	<ul style="list-style-type: none"> - 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	<ul style="list-style-type: none"> - 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	<ul style="list-style-type: none"> - 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)

	<ul style="list-style-type: none"> - Avaliação da influência da Temperatura e do tipo de biomassa no rendimento (CY%/m/m), 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 p-value < 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	<ul style="list-style-type: none"> - 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	<ul style="list-style-type: none"> - Dados de entrada no modelo: teores em % m/m 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	<ul style="list-style-type: none"> - 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)
	<ul style="list-style-type: none"> - 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)
	<ul style="list-style-type: none"> - 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)
	<ul style="list-style-type: none"> - 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)
	<ul style="list-style-type: none"> - 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, esterres 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)
<i>Flash</i>	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 N₂ ou CO₂) (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

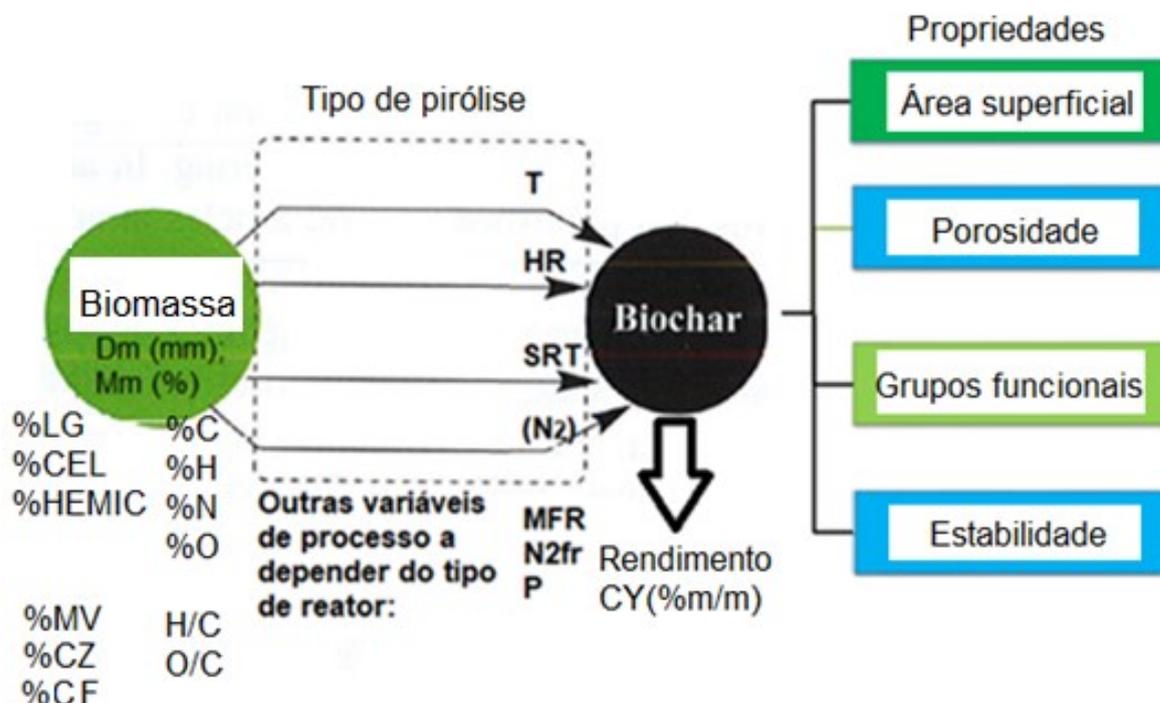
As variáveis de processo mais relevantes para produção/caracterização de biochars são: temperatura (T), tempo de residência da fase vapor (SRT) além do tipo de atmosfera reacional relacionada (N_2 e/ou CO_2 para se proporcionar carbonização controlada) (WINDEATT et al., 2014). Diferentes ajustes das 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: D_m (mm): diâmetro de partícula; M_m (%): 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; N_2 : atmosfera reacional de nitrogênio; MFR: taxa mássica de entrada da biomassa; N_2fr : 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 biocárvoes (propriedades de estrutura e reatividade do biocárvão, 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 biocárvoes

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

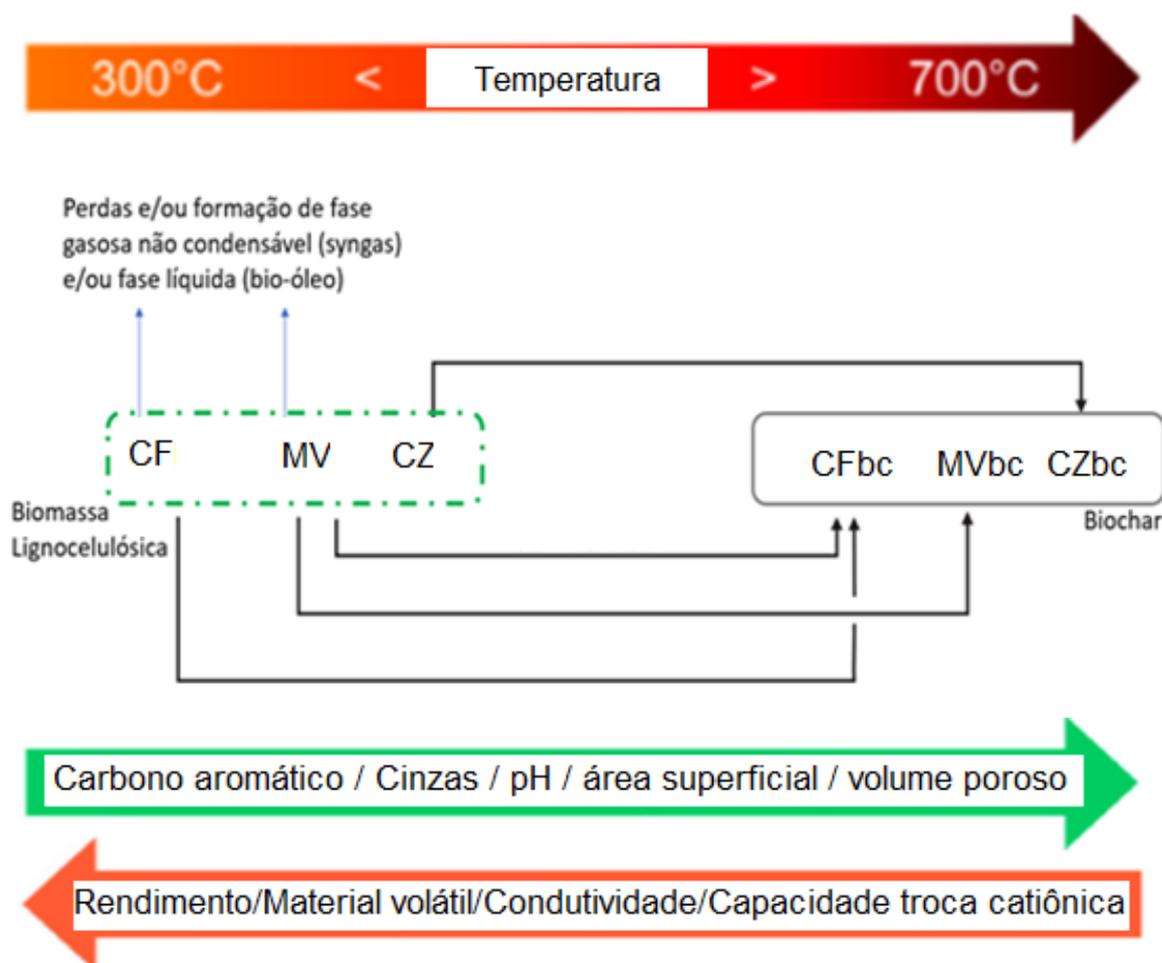
Grande número de propriedades do biochar, tais como rendimento, pH, capacidade de troca catiônica (CEC), área superficial específica (S_{BET}), conteúdo de cinzas (% CZ), conteúdo de material volátil (% MV) e composição elementar (%C, H, O, N) têm demonstrado elevada correlação com temperatura (p-values < 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 °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°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°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°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 éteres; - 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 conseqüente formação de estruturas de compostos aromáticos do carbono condensadas (CAO et al., 2014; ENDERS et al., 2012) com conseqüente 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.

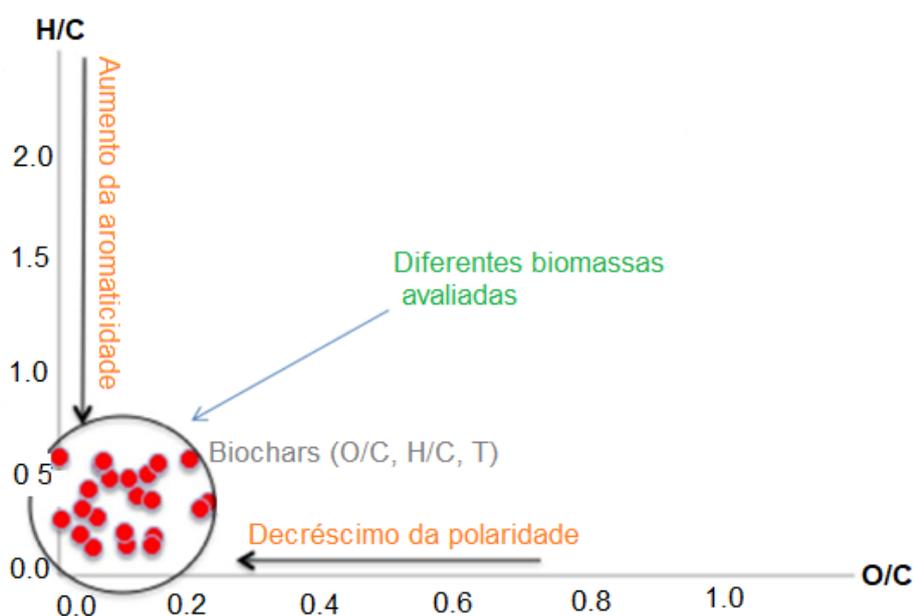
1.10.1. Diagrama de Van Krevelen

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 conseqüente formação de material carbonáceo poroso com respectivo conteúdo de carbono fixo (% FC) progressivamente muito maior (CROMBIE et al., 2013). Como conseqüência, 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 agrônômicas 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 adequa 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 $T \geq 500$ °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 (400–700 °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 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 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 Tâmara ("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...)

<p>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.</p>	<p>BHOWMICK et al., 2018</p>
<p>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;</p>	<p>LU & HANANDEH, 2019</p>
<p>Aplicação de biochar em sequestro de carbono deve ser investigada em condições experimentais similares para obter resultados consistentes</p>	<p>WANG & WANG, 2019</p>
<p>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</p>	<p>WANG & WANG, 2019</p>
<p>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.</p>	<p>SILVA-MARTÍNEZ et al., 2020</p>

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.; 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.

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. ; HAMPICHAVANT, 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. ; COLLER, 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 ¹³C 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 ¹³C 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 Corncob 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. ; KOSANIVÍC, 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.; PÉCORRA, 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.

KANOOU, 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. ; BENSAN, 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.; MANSO, 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.; MANSO, 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.; KANOOU, 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.; SZEPEŠVÁRY 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, v.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.

RITTL, T. F.; ARTS, B.; KUYPER, T. W. Biochar: An emerging policy arrangement in Brazil? *Environmental Science and Policy*, v. 51, p. 45–55, 2015.

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.

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.

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.

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-SHATOURY, 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 V4.8</i>	EBC Test Method	<i>IBI Biochar Standards V2.0</i>	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	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’.
	Declaration		Declaration (% of total mass, dry basis)	Ash at 750 °C for 6 hours.
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)) Declaration (mg kg ⁻¹) Optional (Available P) Declaration (mg kg ⁻¹)	2M KCl extraction, followed by spectrophotometry (Rayment and Higginson 1992) 2% formic acid followed by spectrophotometry as described by Wang et al (2012)
Electrical conductivity	Required Declaration (µS cm ⁻¹)	Method of the BGK (Federal quality community compost), volume 1, method III. C2 in analogy to DIN ISO 11265 Adding 1:10 H2O to the sample, shaking for 1h, followed by filtration of the solution.	Required Declaration (dS m ⁻¹)	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)
Liming equivalence	Not required		Required (if pH > 7) Declaration (% CaCO ₃)	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”.
pH	Required Declaration (pH) If > 10, the delivery slip must feature appropriate handling information	DIN ISO 10390 with 1:5 biochar to 0.01 M CaCl ₂ -solution, 60 min shaking, measuring directly in the suspension	Required Declaration (pH)	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).
Bulk density	Required Declaration	Bulk density: DIN 51705	Not required N/A	N/A
Particle size distribution	Not required N/A	N/A	Required Declaration (% in each size class)	Progressive dry sieving with 50mm, 25mm, 16mm, 8mm, 4mm, 2mm, 1mm, and 0.5mm sieves.
Water content	Required (Water content) Declaration (% of total mass, dry basis)	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) Declaration (% of total mass, dry basis)	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.

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	<p>All metals: microwave acid digestion with HF/HNO₃ and determination of the metals with ICP-MS (DIN EN ISO 17294-2)</p> <p>Hg: DIN EN 1483 Water quality - Determination of mercury - Method using atomic absorption spectrometry (H-AAS)</p>	Required Metals: Pb, Cd, Cu, Ni, Hg, Zn, Cr, Co, Mo Metalloids: B, As, Se, Others: Cl, Na	<p>All elements except Hg and Cl:</p> <ul style="list-style-type: none"> i. Microwave-assisted HNO₃ digestion, or ii. HNO₃ digestion, followed by determination with iii. ICP-AES, or iv. Flame AAS <p>(according to US Composting Council TMECC Sections 04.05 and 04.06)</p> <p>Hg: US EPA 7471 Mercury in Solid or Semi-Solid Waste (Manual Cold Vapor Technique)</p> <p>Cl: water soluble elements followed by ion chromatography or ion-selective electrode (per manufacturers instructions)</p>
	<p>Basic grade:</p> <ul style="list-style-type: none"> 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 <p>Premium grade:</p> <ul style="list-style-type: none"> 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 		<p>Maximum Allowed Thresholds:</p> <ul style="list-style-type: none"> 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)	
	<p>Cr < 80 mg kg⁻¹</p> <p>Note1: Basic Grade following Germany's Federal Soil Protection Act (BBodSchV). Premium Grade following Switzerland's Chemical Risk Reduction Act (ChemRRV) on recycling fertilizers.</p> <p>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.</p>		<p>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.</p>	
PAHs	<p>Required</p> <p>Basic grade: < 12mg kg⁻¹ Premium grade < 4mg kg⁻¹ total (sum of 16 US EPA PAHs)</p> <p>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)</p>	<p>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</p>	<p>Required</p> <p>6 – 300 mg kg⁻¹ total (sum of 16 US EPA PAHs)</p> <p>AND</p> <p>3 mg kg⁻¹ B(a)P-TEQ B(a)P Toxic Equivalency (TEQ) basis</p> <p>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.</p>	<p>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</p>
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)	
	<p>< 0.2mg kg⁻¹</p> <p>Note: Threshold based on soil protection regulations applicable in Germany and Switzerland (BBodschV, VBBo, ChemRRV)</p> <p>Analysis only once for each producing unit. Depending on feedstock (see positive list) more regular analysis might be required.</p>	<p>or</p> <p>Soxhlet-extraction with toluene and determination with HRGC-HRMS based on US EPA 8290 (2007-02)</p>	<p>0.2 – 0.5 mg kg⁻¹</p> <p>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.</p>	<p>(PCBs) Analysis by GC or</p> <p>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)</p>
PCDD/Fs	<p>Required</p> <p><20 ng kg⁻¹ I-TEQ</p> <p>Note: Threshold based on soil protection regulations applicable in Germany and Switzerland (BBodschV, VBBo, ChemRRV)</p> <p>Analysis only once for each producing unit. Depending on feedstock (see positive list) more regular analysis might be required.</p>	<p>AIR DF 100, HRMS</p> <p>or</p> <p>Soxhlet-extraction with toluene and determination with HRGC-HRMS based on US EPA 8290 (2007-02)</p>	<p>Required</p> <p><17 ng kg⁻¹ WHO-TEQ</p> <p>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.</p>	<p>US EPA 8290 Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS)</p>
Germination inhibition	<p>Not required</p> <p>N/A</p>	<p>N/A</p>	<p>Required</p> <p>Pass/Fail</p>	<p>OECD methodology (1984) using three test species, as described by Van Zwieten et al (2010)</p>