

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ENERGIA

PEDRO HENRIQUE MARANHÃO DA SILVA PEREIRA

**ESTUDOS AVANÇADOS EM TRATAMENTO TÉRMICO DA
BIOMASSA RESIDUAL PARA SEU APROVEITAMENTO EFETIVO**

ITAJUBÁ-MG

2023

PEDRO HENRIQUE MARANHÃO DA SILVA PEREIRA

**ESTUDOS AVANÇADOS EM TRATAMENTO TÉRMICO DA
BIOMASSA RESIDUAL PARA SEU APROVEITAMENTO EFETIVO**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia de Energia.

Área de Concentração: Sistemas Energéticos
Orientador: Prof. Dr. Diego Mauricio Yepes Maya
Co orientadora: Prof. PhD. Ana Filipa Ferreira

ITAJUBÁ-MG

2023

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder saúde e sabedoria para seguir em frente e procurar concluir meus objetivos. Obrigado por ser a força e meu guia em todos os momentos. A ti, senhor, toda honra e toda a glória.

Aos meus pais, Garcia e Margarida, pelo apoio e incentivo em todos momentos da minha vida. Por concederem tudo que foi preciso para concluir meus objetivos e por me orientar da melhor maneira possível em todos os caminhos da vida.

A minha noiva Patrícia pelo apoio constante e sempre estar do meu lado me dando força em todos os momentos.

Aos meus avós, vocês são inspiração pela determinação e força de trabalho e por mostrar que podemos realizar nossos sonhos.

Aos meus amigos e irmão, que sempre foram inspirações pelo companheirismo e amizade, não importa o momento.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Diego Mauricio Yepes Maya e Prof.^a Dra. Ana Filipa Ferreira pelos ensinamentos, dedicação e incentivo para realizar o trabalho.

Aos meus colegas discentes, que compartilharam conhecimento e ajudaram com suas experiências principalmente ao Diego Carneiro de Oliveira.

Pelo Instituto de Engenharia Mecânica da UNIFEI, representado pelos professores e técnicos, pela oportunidade que me concedeu na realização deste trabalho e ao NEST.

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo investigar o tratamento termoquímico da carbonização do bagaço de azeitona para melhorar sua valorização e uso. Para isso, foram realizados procedimentos experimentais em diferentes temperaturas, 300, 400, 500, 600 e 700 °C, e taxas de aquecimento, 10 e 20 °C/min, com tempo de residência de 1 hora. O *biochar* resultante foi caracterizado através de análise físico-química, incluindo análise elementar, análise termogravimétrica, avaliação da cinética química através da temperatura e taxa de aquecimento, bem como a sua morfologia e composição química por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X dispersiva de energia. Além disso, foram avaliadas diferentes aplicações para o biochar utilizando o método de análise hierárquica. Os resultados indicaram que o tratamento a 400°C apresentou a maior prioridade para aplicação como biofertilizante (26% de vetor de prioridade), enquanto as taxas de aquecimento de 20°C/min e os tratamentos a 400 e 500°C apresentaram a maior prioridade para aplicação como biocombustível (entre 44 e 46% de vetor de prioridade). Para a aplicação como biocatalisador, os tratamentos a 300 e 400°C apresentaram os maiores valores de porcentagem do vetor de prioridade (27 e 26%, respectivamente). Esses resultados contribuem para ampliar as possibilidades de uso do bagaço de azeitona como recurso sustentável em diversas áreas.

PALAVRAS-CHAVE: BAGAÇO DE AZEITONA, *BIOCHAR*, CARBONIZAÇÃO, BIOFERTILIZANTE, BIOCATALISADOR, BIOCOMBUSTÍVEL.

ABSTRACT

The present study aimed to investigate the thermochemical treatment of olive pomace carbonization to improve its value and use. For this purpose, experimental procedures were carried out at different temperatures, 300, 400, 500, 600 and 700°C, and heating rates, 10 and 20°C/min, with a residence time of 1 hour. The resulting biochar was characterized through physical-chemical analysis, including elemental analysis, thermogravimetric analysis, evaluation of chemical kinetics through temperature and heating rate, as well as its morphology and chemical composition by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. In addition, different applications for biochar were evaluated using the hierarchical analysis method. The results indicated that the 400°C treatment showed the highest priority for application as a biofertilizer (26% priority vector), while heating rates of 20°C/min and treatments at 400 and 500°C showed the highest priority for application as a biofuel (between 44 and 46% priority vector). For application as a biocatalyst, treatments at 300 and 400°C showed the highest percentage values of the priority vector (27 and 26%, respectively). These results contribute to expanding the possibilities of using olive pomace as a sustainable resource in various areas.

KEY-WORDS: OLIVE POMACE, *BIOCHAR*, CARBONIZATION, BIOFERTILIZER.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura do trabalho	15
Figura 2.1 - Bioenergia e sua aplicação	17
Figura 2.2 - Rota da biomassa	19
Figura 2.3 - Estrutura da biomassa	20
Figura 2.4 - Base de análise	23
Figura 2.5 - Diagrama de Van Krevelen	24
Figura 2.6 - TGA e DTG, perda de massa e perda de massa derivada	27
Figura 2.7 - Finalidade do estudo cinético no processo de carbonização	29
Figura 2.8 - Classificação do processo hidrotérmico de biomassa pelo diagrama (pressão-temperatura).....	35
Figura 2.9 - Possíveis efeitos do <i>biochar</i> no solo.....	38
Figura 2.10 - Estruturas do AHP.....	40
Figura 3.1 - Fluxograma com as etapas realizadas	43
Figura 3.2 - Local de coleta da matéria prima	44
Figura 3.3 - Sistema de extração de azeite.....	45
Figura 3.4 - Pré tratamento do bagaço de azeitona (a) bagaço azeitona (b) bagaço pré tratado.....	46
Figura 3.5 - Amostras carbonizadas.....	48
Figura 3.6 - AHP para biofertilizante	51
Figura 3.7 - AHP para biocombustível	52
Figura 3.8 - AHP para biocatalisador	52
Figura 4.1 - Teor de Carbono no <i>biochar</i>	57
Figura 4.2 - Diagrama de Van Krevelen	58
Figura 4.3 - Poder Calorífico do <i>biochar</i>	60
Figura 4.4 - TGA da amostra (A) 10 °C/min e (B) 20 °C/min	61
Figura 4.5 - Ajuste linear da decomposição da amostra 10 °C/min (a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C (e) 700°C (f) <i>in natura</i>	62
Figura 4.6 - Ajuste linear da decomposição da amostra 20 °C/min (a) 300°C (b) 400°C (c) 500°C (d) 600°C (e) 700°C (f) <i>in natura</i>	63
Figura 4.7 - Análise MEV do material	65
Figura 4.8 - Análise dos elementos químicos do <i>biochar</i>	66
Figura 4.9 - Melhor vetor prioridade para características vantajosas do <i>biochar</i> para aplicação como biofertilizante.....	69
Figura 4.10 - Melhor vetor prioridade para características vantajosas do <i>biochar</i> para aplicação como biocombustível.....	71

Figura 4.11 - Melhor vetor prioridade para características vantajosas do *biochar* para aplicação como biocatalisador..... 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Dinâmica da biomassa	18
Tabela 2.2 - Diferentes tipos de tratamentos térmicos.....	32
Tabela 2.3 - Diferentes tipos de reatores	37
Tabela 3.1 - Amostras carbonizadas.....	48
Tabela 3.2 - Carbonização por meio da balança termogravimétrica.....	49
Tabela 3.3 - Critérios de Decisão para aplicação do <i>biochar</i>	51
Tabela 3.4 - Minimização dos critérios	53
Tabela 4.1 - Caracterização da Biomassa <i>in natura</i> base seca	54
Tabela 4.2 - Teor de umidade e cinzas do <i>biochar</i>	56
Tabela 4.3 - Análise Elementar e Razão atômica.....	57
Tabela 4.4 - Poder Calorífico Superior	59
Tabela 4.5 - Taxa de aquecimento.....	63
Tabela 4.6 - Análise dos Elementos EDS.....	67
Tabela 4.7 - Vetor prioridade para biofertilizante.....	68
Tabela 4.8 - Vetor prioridade para biocombustível.....	70
Tabela 4.9 - Vetor prioridade para biocatalisador.....	72

LISTA DE SÍMBOLOS

AHP - Processo analítico hierárquico (termo em inglês *Analytic Hierarchy Process*)

BAZ-C300 - Carbonização do bagaço de azeitona a temperatura de 300 °C

BAZ-C400 - Carbonização do bagaço de azeitona a temperatura de 400 °C

BAZ-C500 - Carbonização do bagaço de azeitona a temperatura de 500 °C

BAZ-C600 - Carbonização do bagaço de azeitona a temperatura de 600 °C

BAZ-C700 - Carbonização do bagaço de azeitona a temperatura de 700 °C

C - Carbono

CH₄ - Metano

CO - Monóxido de carbono

CO₂ - dióxido de carbono

DTG - Termogravimetria derivada (termo em inglês *Derivative thermogravimetry*)

EDS ou EDX - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

H/C - Relação hidrogênio e carbono

HTC - Carbonização hidrotérmica (termo em inglês *Hydro Thermal Carbonization*)

HTL - Liquefação hidrotérmica

K - Potássio

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

Mg - magnésio

N - Nitrogênio

O - Oxigênio

O/C - Relação oxigênio e carbono

P - Fósforo

PCS - Poder calorífico

S - Enxofre

TGA - Análise Termogravimétrica (termo em inglês *Thermogravimetric Analysis*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	MOTIVAÇÃO	13
1.2	OBJETIVOS	14
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	14
2	ESTADO DA ARTE	16
2.1	BIOMASSA.....	16
2.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA	20
2.2.1	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	21
2.2.2	ANÁLISE IMEDIATA.....	22
2.2.3	ANÁLISE ELEMENTAR.....	23
2.2.4	PODER CALORÍFICO	25
2.2.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	25
2.2.6	ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)	26
2.2.7	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	27
2.3	CINÉTICA DA CARBONIZAÇÃO DA BIOMASSA	28
2.4	PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA.....	31
2.4.1	PROCESSOS COM UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA SECA	32
2.4.2	PROCESSO COM BIOMASSA ÚMIDA	34
2.5	CARBONIZAÇÃO.....	35
2.5.1	TECNOLOGIAS DE CARBONIZAÇÃO.....	36
2.5.2	POSSÍVEL APLICAÇÃO DO MATERIAL CARBONIZADO E SUAS PROPRIEDADES	38
2.6	MÉTODO DE ANÁLISE HIERÁRQUICA.....	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	OBTENÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA.....	44
3.2	ANÁLISE IMEDIATA	46
3.3	ANÁLISE ELEMENTAR	47
3.4	PODER CALORÍFICO SUPERIOR.....	47
3.5	TRATAMENTO (CARBONIZAÇÃO)	47
3.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	49
3.7	ANÁLISE CINÉTICA: ENERGIA DE ATIVAÇÃO	49
3.8	MEV/EDS.....	50

3.9	ANÁLISE DOS RESULTADOS COM OS CRITÉRIOS DE APLICAÇÃO	50
4	RESULTADOS.....	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA <i>IN NATURA</i>	54
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO <i>BIOCHAR</i>	55
4.3	PODER CALORÍFICO SUPERIOR.....	59
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E PARÂMETROS CINÉTICOS (TGA).....	60
4.5	ANÁLISE MEV/EDS.....	64
4.6	CONDIÇÕES OPERACIONAIS IDEAIS PARA DIFERENTES APLICAÇÕES	68
5	CONCLUSÕES.....	74
	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

A gestão de resíduos é uma questão importante para as indústrias de extração de azeite, uma vez que os subprodutos gerados contêm compostos fenólicos e ácidos graxos, que são poluentes e de difícil decomposição. Cerca de 800 kg de resíduos são gerados a partir de 1.000 kg de azeitonas, sendo que apenas 20% desse material é aproveitado (MEDEIROS et al., 2016). Por esse motivo, há uma necessidade crescente de pesquisas para encontrar alternativas de reaproveitamento, reciclagem e/ou eliminação dos resíduos, visando minimizar o impacto ambiental (BRITO, 2016).

A produção mundial de azeite de oliva tem experimentado um crescimento significativo nos últimos 60 anos, chegando a cerca de 3.098.500 toneladas na safra 2022/23 (Olive Oil - International Olive Council, 2022). No Brasil, a olivicultura está em ascensão, ocupando atualmente cerca de 10 mil hectares e prevendo alcançar 20 mil hectares até 2025 (KIST, 2019). Especificamente no Rio Grande do Sul, a produção de azeite tem crescido de forma expressiva, registrando um aumento de 773% nos últimos 5 anos e sendo responsável por cerca de 70% da produção nacional. De 58 mil litros em 2018, a produção chegou a 448,5 mil em 2022 (Olivicultura cresce, aponta dados do Cadastro Olivícola do RS, 2022).

A carbonização do subproduto gerado na produção de azeite, como o bagaço de azeitona, produz *biochar*, um material de carbono estável com múltiplas aplicações, como adubo orgânico, filtragem de água, melhoria do solo e captura de carbono (OLIVEIRA et al., 2017). Além disso, a carbonização pode reduzir significativamente a carga poluente dos resíduos, tornando-os menos prejudiciais ao meio ambiente. A transformação do bagaço de azeitona em *biochar* pode ser uma solução eficaz para melhorar a gestão ambiental dos resíduos da produção de azeite (OLIVEIRA et al., 2017)(MANOLIKAKI et al., 2016).

A valorização destes resíduos através deste método ajuda na redução de poluição ambiental, tanto pela diminuição da emissão de gases com efeito estufa quando comparado a fontes de energia fóssil, como também pela prevenção da poluição do solo resultante do descarte inadequado (BRITO, 2016).

Dentro do contexto apresentado, este trabalho busca solucionar o problema de descarte inadequado de resíduos gerados na extração de azeite, visando torná-lo mais eficiente, rentável e sustentável. Para isso, o objetivo é desenvolver métodos de carbonização atrativos para o aproveitamento desses resíduos.

1.1 MOTIVAÇÃO

Durante o processamento da azeitona, para a extração do óleo, grande parte dos subprodutos são obtidos na forma de resíduos sólidos e líquidos, que devem ser tratados ou reaproveitados para evitar danos ambientais causados pelo uso indevido (GUILHERME, 2012).

Esses subprodutos podem ser aproveitados como fertilizantes, ração animal, geração de energia e muito mais (MEDEIROS et al., 2016).

Uma forma de aproveitamento do bagaço da azeitona é sua conversão em *biochar*, que é usado como condicionador de solo e retentor de água, é uma solução eficiente para esse problema (GUILHERME, 2012).

O processo de carbonização do bagaço de azeitona em ausência de oxigênio gera *biochar*, que é um produto rico em carbono resistente à degradação. A carbonização do bagaço de azeitona permite mitigar os impactos ambientais e agregar valor ao resíduo (PIRES, 2017).

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é analisar o impacto das variáveis temperatura e taxa de aquecimento na carbonização do bagaço de azeitona, a fim de avaliar a alteração de suas propriedades, visando determinar sua viabilidade como fonte de bioproduto de alto valor energético, incluindo aplicações como biocombustíveis, biofertilizante ou biocatalisadores.

Os objetivos específicos são:

Revisar a literatura atual sobre conversão termoquímica da biomassa;

Avaliar a cinética química do processo de carbonização a partir da taxa de aquecimento, tempo de residência, energia de ativação e temperatura;

Analisar as propriedades físicas e químicas do *biochar* produzido a partir do bagaço de azeitona;

Estudar diferentes possibilidades de uso e aplicação para o *biochar*, levando em consideração as demandas específicas de diferentes processos industriais, correção de solos degradados ou produção de bioproduto;

Identificar o conjunto de condições ideais para a produção de um bioproduto com alto valor energético;

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho encontra-se estruturado em 5 capítulos. No primeiro capítulo é abordado o problema tema do estudo, a motivação e os objetivos. O capítulo 2, apresenta o estado da arte, mapeamento das tecnologias utilizadas no desenvolvimento do trabalho. No capítulo 3 é apresentada a metodologia usada para a realização do estudo. Durante o capítulo 4 são discutidos e analisados os resultados. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do estudo, recomendações para trabalhos futuros e por fim as referências. A Figura 1.1 ilustra em forma de esquema a estrutura do trabalho.

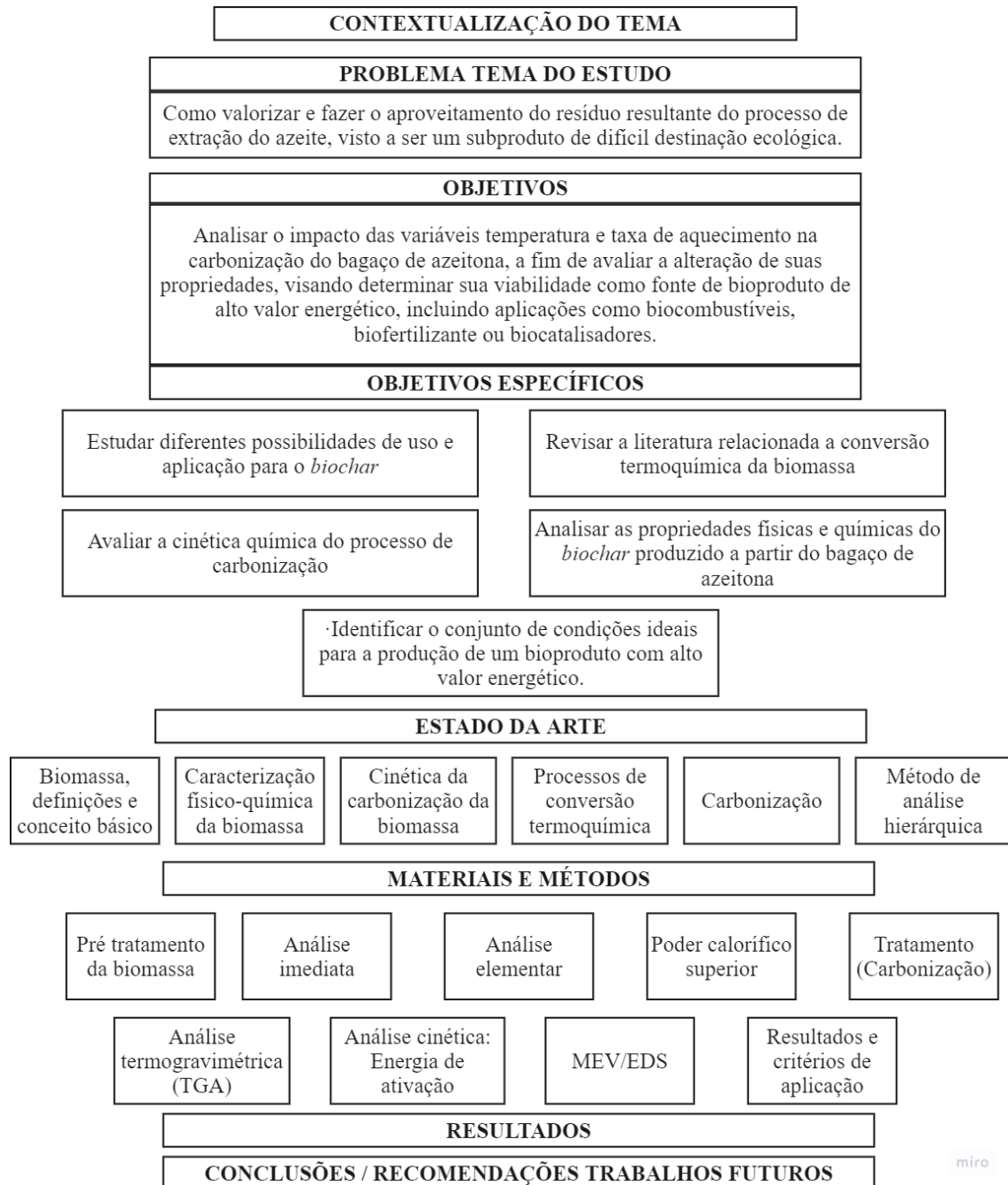


FIGURA 1.1 - ESTRUTURA DO TRABALHO

2 ESTADO DA ARTE

A revisão do estado da arte foi dividida em seções consideradas fundamentais para este trabalho. Na primeira seção, são descritos aspectos da estrutura da biomassa e seus conceitos básicos. Na segunda seção, as propriedades termoquímicas, a análise físico-química e a caracterização do *biochar* são abordados para identificar o potencial da biomassa. Na terceira seção, é descrita a cinética química da biomassa, com seus modelos e sua análise termogravimétrica, indicando a sua importância para modelar um equipamento ou condições de processo. Na quarta seção, são revisados os processos de conversão termoquímica detectando as diversas tecnologias e técnicas disponíveis para obtenção de um bioproduto com alto valor agregado. Na quinta seção, são abordados os parâmetros de processo, tecnologias da carbonização e aplicação do *biochar*. Finalmente, na sexta seção, é apresentado um método multicritério para apoiar uma melhor solução de processo para uma possível aplicação do *biochar*.

2.1 BIOMASSA

Biomassa é denominada como o grupo de matéria orgânica formada por via biológica. Do ponto de vista energético, biomassa é todo o recurso proveniente de matéria orgânica de origem animal ou vegetal que pode ser utilizado para a produção de energia (YU et al., 2015). A energia gerada a partir da biomassa é uma forma indireta de energia solar através da fotossíntese, fixando o carbono presente na atmosfera em sua estrutura celular (PEREIRA, 2019).

A produção de energia a partir da biomassa pode ajudar a reduzir a dependência de combustíveis fósseis e a energia gerada em hidrelétricas, diversificando a matriz energética global sem perder seu caráter renovável. A utilização desses resíduos pode contribuir para a descentralização da produção reduzindo os investimentos em linhas de transmissão e perdas de energia na menor distância (PIRES, 2017b).

A bioenergia envolve o uso de uma variedade de materiais biológicos para fins energéticos que podem ser convertidos em diferentes formas de energia por meio de variados processos. Existem processos como os termoquímicos e sistemas de bioenergia tecnicamente comprovados e bem estabelecidos disponíveis ao nível comercial. Dados os potenciais impactos

ambientais, sociais e econômicos do uso de biomassa como energia, a produção sustentável e o uso de bioenergia são uma questão chave (HENNER; REN21, 2017). Na Figura 2.1, têm-se as participações estimadas de bioenergia no consumo total de energia final, geral e por setor de uso final são apresentadas.

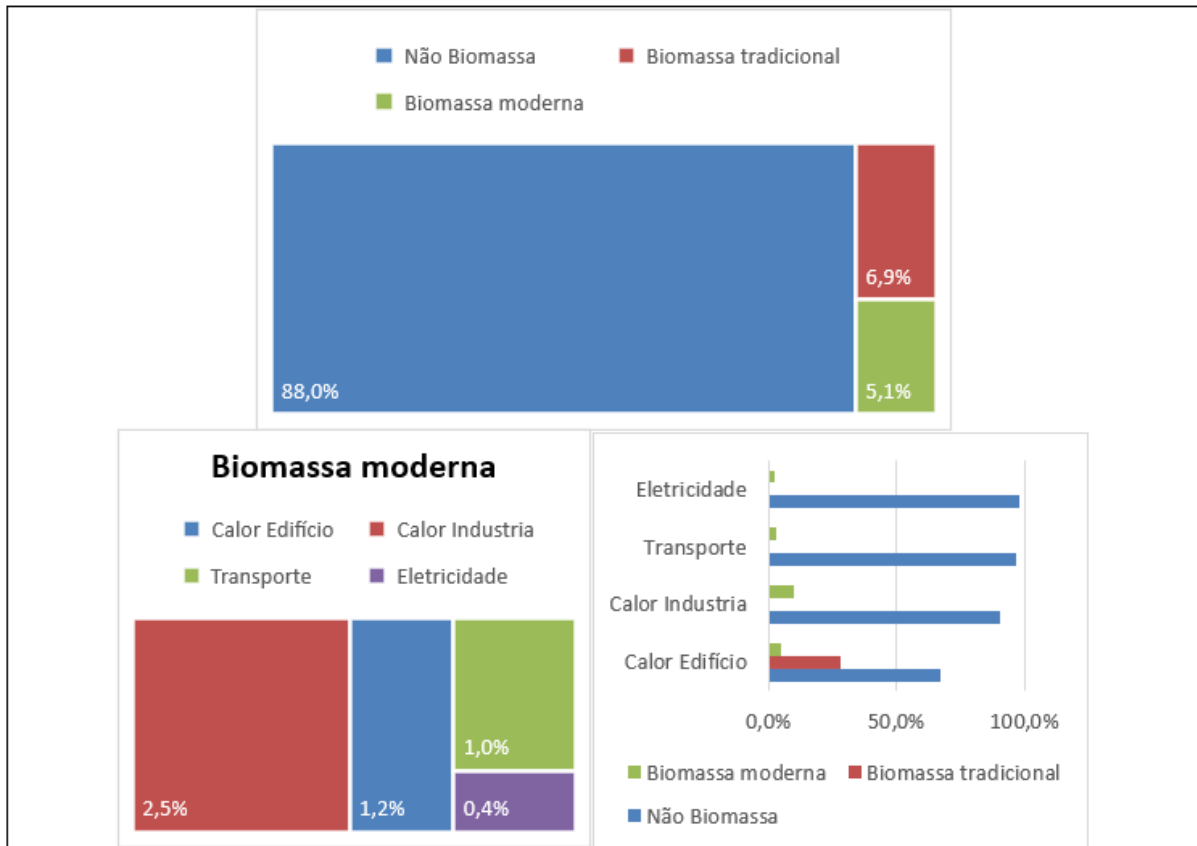


Figura 2.1 - Bioenergia e sua aplicação

Fonte: Adaptado de (HENNER; REN21, 2017).

O Brasil é, reconhecidamente, beneficiado pelas suas características edafoclimáticas, o que permite diversificar suas fontes de biomassa para que prosperem de forma abrangente e aumente sua competitividade no mercado. Diante dessa oferta positiva, a geração de energia a partir da biomassa é vista como uma das alternativas mais promissoras para o futuro energético sustentável (EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2018).

A biomassa pode ser classificada segundo a sua origem, entre as quais existem as fontes primárias, secundárias e terciárias. Fontes primárias de biomassa são aquelas que produzem diretamente, como florestas e plantações. É considerada como secundária toda a biomassa que

procede de algum tipo de processamento (fábricas ou animais). Fontes terciárias incluem biomassas produzidas no pós-consumo (resíduos sólidos urbanos, madeira demolição etc.) (MARAFON et al., 2016). A Tabela 2.1 apresenta a dinâmica da biomassa, nela pode-se identificar sua fonte, rotas tecnológicas e seu uso final.

TABELA 2.1 - DINÂMICA DA BIOMASSA

Fontes de biomassa	Rotas Tecnológicas	Bioenergéticos	Uso Final
Produção agrícola e resíduos florestais	Densificação Esterificação	Pellets de madeira Briquetes Biodiesel	Calor Eletricidade Transporte
Cultura de energéticas: biomassa vegetal, madeira, óleos vegetais	Combustão Gaseificação Pirólise Fermentação/Destilação	Carvão vegetal Gás combustível Bio-óleo Bio-etanol	Calor Eletricidade Transporte
Resíduos de processamento de biomassa	Digestão Hidrólise	Biogás Bio-etanol Solventes	Calor Eletricidade Transporte
Resíduos urbanos	Digestão Combustão Gaseificação	Biogás Combustível residual	Calor Eletricidade

Fonte: Adaptado de (MARAFON et al., 2016).

A biomassa pode ser dividida em dois grupos principais: biomassa tradicional, constituída, principalmente, de lenha e resíduos naturais; e biomassa moderna, produzida a partir de processos tecnológicos avançados e eficientes, como biocombustíveis líquidos, briquetes, pellets (CORTEZ; LORA; GÓMES, 2008). A principal fonte de biomassa para a produção de energia são os resíduos, principalmente os de origem vegetal. Várias formas de energia podem ser obtidas por meio da biomassa. As suas principais utilizações são como insumo energético, a produção de biocombustíveis sólidos para a produção de energia térmica, biocombustíveis líquidos e produção de eletricidade (MARAFON et al., 2016). A biomassa pode ser obtida a partir de diversas fontes e transformada em energia por distintos processos, conforme demonstrado na Figura 2.2.

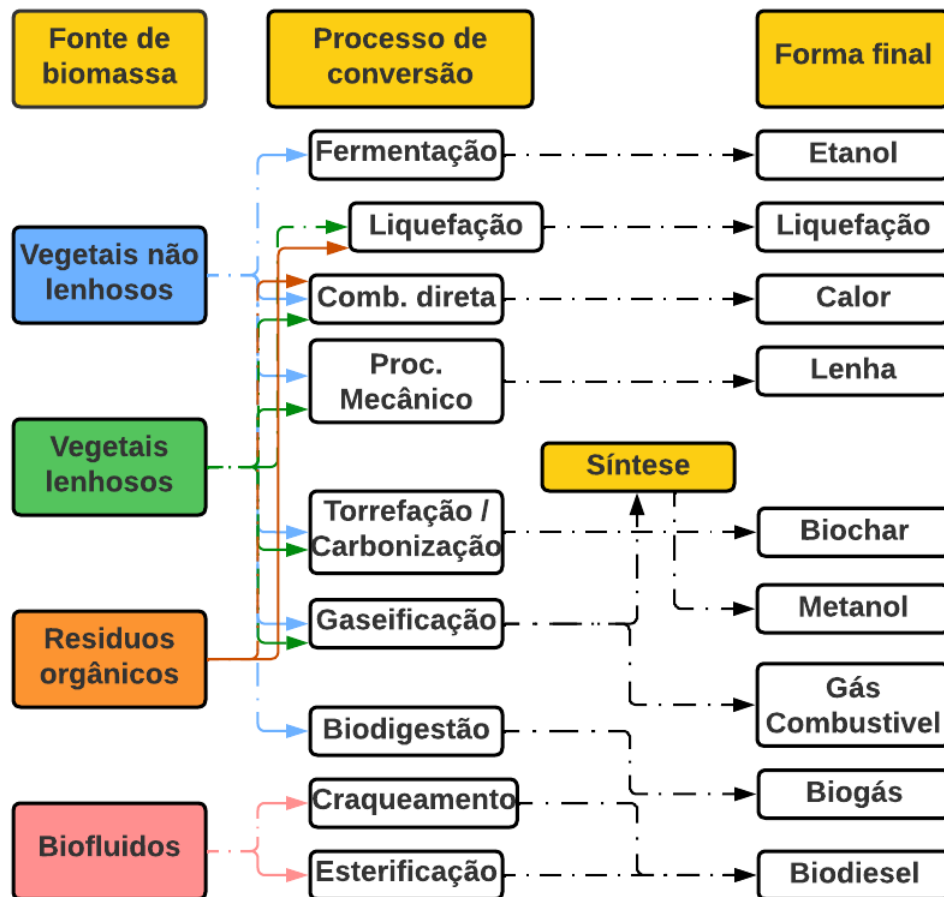


FIGURA 2.2 - ROTA DA BIOMASSA

Fonte: Adaptado de (MARAFON et al., 2016)

A biomassa vegetal é composta por várias classes que possuem potencial para serem exploradas de maneira industrial. Em resumo, as quatro classes de biomassa vegetal apresentadas são: lignocelulósica, algal, resíduária e energeticamente cultivada. Dentre elas, destaca-se a seguinte, biomassa lignocelulósica: É considerada um recurso natural renovável que pode ser utilizado para produção de energia. É possível processá-la para fornecer bioenergia mais sofisticada e adequada para uso final (RIBEIRO, 2017).

Um melhor entendimento da estrutura da biomassa e seus componentes são essenciais para determinar os parâmetros do processo para a recuperação máxima de energia da biomassa. Os principais componentes da biomassa são celulose, hemiceluloses e lignina, além de

pequenas quantidades de cinzas, extratos, proteínas e amido (OLIVEIRA, 2019). A Figura 2.3, mostra a estrutura geral da biomassa lignocelulósica.

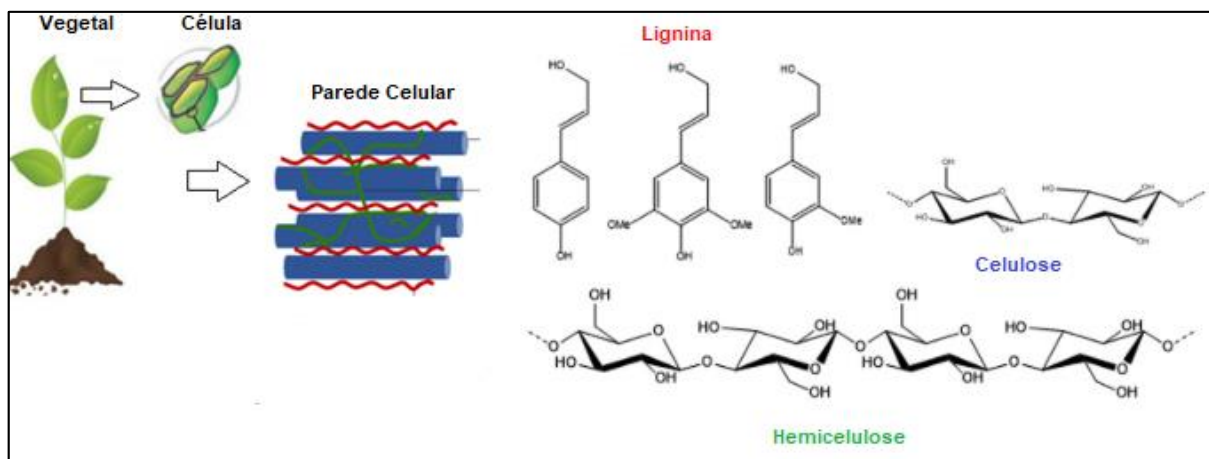


Figura 2.3 - Estrutura da biomassa

Fonte: Adaptado de (KHAN et al., 2019)

A proporção dos componentes na biomassa varia de acordo com o tipo de biomassa, tecido, idade da planta e condições de cultivo. Em geral, a biomassa contém entre 40% e 50% de celulose, 20% a 30% de hemicelulose e 10% a 25% de lignina em relação ao peso seco total (SANTOS et al., 2016).

A celulose é um polissacarídeo linear de glicose e a hemicelulose é composta por vários açúcares simples, enquanto a lignina é uma substância polifenólica com estrutura tridimensional e altamente ramificada (SANTOS et al., 2016).

A transformação dos componentes da biomassa pode gerar uma gama de produtos com baixo desperdício e emissões, melhorando a eficiência e sustentabilidade das cadeias agroindustriais e maximizando benefícios econômicos e minimizando impactos ambientais negativos (ACHARJEE; CORONELLA, 2010).

2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA BIOMASSA

O potencial de qualquer combustível depende de suas propriedades físico-químicas, como: composição elementar, densidade, teor de cinzas, umidade e poder calorífico. Por ser composto por materiais heterogêneos e possuir composição química muito diversa, a análise

físico-química e a determinação da composição desempenham um papel importante na determinação das propriedades da biomassa, para o seu rendimento na transformação em energia (MARAFFON et al., 2016).

Diferentes tratamentos termoquímicos possuem diferentes condições de operação e parâmetros do processo, levando à formação de um produto com diferentes propriedades físicas e químicas. É extremamente importante caracterizar o *biochar*, pois sua caracterização terá um papel crucial na determinação de sua importância tanto no uso na indústria e no meio ambiente (KAMBO; DUTTA, 2015).

O *biochar* é um conceito recente que vem em conjunto com novas definições a partir de tratamentos termoquímicos que eventualmente poder ser utilizados como combustível renovável, para melhoria dos solos degradados e para sequestro de carbono. As definições de *biochar* incluem carvão e carvão vegetal, com exceção de produtos de combustíveis fósseis, sendo estes produzidos pela combustão parcial de materiais orgânicos carbonosos, como árvores e plantas (KAMBO; DUTTA, 2015).

2.2.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas da biomassa incluem o tamanho de partícula e área superficial, porosidade, capacidade de moagem, densidade, fluidez, sorção de umidade, condutividade térmica e calor específico (CAI et al., 2017a).

A forma e o tamanho das partículas da matéria-prima de biomassa afetam a área de superfície para transferência de calor e massa e o comportamento do fluxo das partículas de biomassa. Como resultado, as matérias-primas de diferentes formas e tamanhos podem ter diferentes eficiências de conversão e requisitos de entrada de energia (VIDAL *et al.*, 2011). O tamanho da partícula é muito importante para o processo de seleção da tecnologia de conversão termoquímica (CAI et al., 2017a).

O pré-tratamento da biomassa envolve a redução do tamanho das partículas, o que está relacionado a outra propriedade física: a capacidade de moagem. A capacidade de moagem do material é uma medida de sua resistência à moagem. Os componentes lignocelulósicos da biomassa, especialmente a celulose e a lignina, são muito fibrosas e difíceis de moer (CAPAREDA, 2022).

A biomassa pode ser caracterizada por duas densidades: densidade de partícula e densidade aparente (WANG, 2014). Para um grupo de partículas de biomassa, a densidade de

partícula é a massa de todas as partículas dividida pelo volume ocupado pelas partículas, exceto para o volume do espaço dos poros (LAM *et al.*, 2014). A densidade aparente é a razão entre a massa das partículas de biomassa e o volume total de partículas de biomassa, incluindo o volume do espaço poroso entre e dentro das partículas de biomassa (BHAGWANRAO; SINGARAVELU, 2014).

A fluidez como propriedade de fluxo principal é uma medida de quão bem a biomassa flui de um ponto a outro. Normalmente, vários parâmetros caracterizam a fluidez da biomassa como o ângulo de repouso, coeficiente de coesão, índice de compressibilidade e índice de fluxo (LUMAY *et al.*, 2012).

O estudo da sorção de umidade da biomassa é importante para colheita, manuseio, transporte e armazenamento de biomassa (MIAO *et al.*, 2014). Portanto, operações adequadas de secagem e armazenamento são necessárias para preservar a qualidade das matérias-primas de biomassa. A umidade é indesejada, pois consome parte do calor gerado no processo. Sendo assim, conhecer as características de higroscopicidade/hidrofobicidade de determinada biomassa, auxilia na tomada de decisões sobre seu manuseio e utilização (OLIVEIRA, 2019).

As propriedades térmicas da biomassa influenciam fortemente suas características de conversão termoquímica, em que duas propriedades são consideradas importantes, condutividade térmica e calor específico (CAI *et al.*, 2017a). Quando a biomassa é aquecida em processos de conversão termoquímica, partículas de biomassa estão sujeitas à condução de calor ao longo e através de sua fibra, o que, por sua vez, influencia seu comportamento de conversão termoquímica (YU *et al.*, 2015). Calor específico, que é uma indicação da capacidade de calor de um material, é outra propriedade térmica importante da biomassa frequentemente necessária para cálculos termodinâmicos onde depende do teor de umidade da biomassa e da temperatura (DUPONT *et al.*, 2016).

2.2.2 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata pode fornecer a quantidade de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo da amostra de biomassa (CAI *et al.*, 2017a). Os sólidos têm três graus de perda de massa durante o aquecimento e sob diferentes condições: secagem, volatilidade e combustão do resíduo de carbono, e a importância relativa de cada grau pode ser estimada por análise imediata (TATIANE *et al.*, 2018).

Existem quatro tipos de bases de análise comumente usadas para expressar os resultados da análise de biomassa, ou seja, como base recebido, base úmida, base seca e base livre de umidade e cinza (CAI et al., 2017b). A Figura 2.4 apresenta as bases de análises e componentes calculados em cada uma delas.

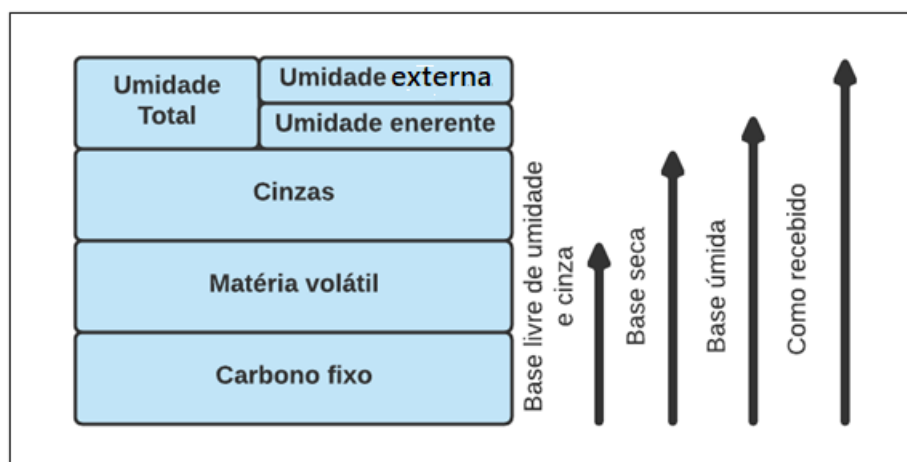


FIGURA 2.4 - BASE DE ANÁLISE

Fonte: Adaptado de CAI *et al.* (2017)

Para quantificação do teor de umidade, teor de cinzas, teor volátil e carbono fixo segue-se o método padrão para biocombustíveis sólidos: UNE-EN ISO (18134-1/18134-2/18134-3/18122/18134):2015. Nestas normas, procedimentos laboratoriais são executados como a secagem da amostra em uma estufa na temperatura de 105 °C até atingir o peso constante, rampa de aquecimento para promover maior porcentagem de queima da matéria orgânica, e submeter o material a temperatura elevada (900°C) em um período pequeno de tempo (7 minutos) para estimar com mais precisão o teor de matéria volátil (PRIMAZ, 2018).

Outra maneira de estabelecer os valores de análise imediata de uma biomassa é por meio do auxílio de uma balança termogravimétrica. Através da degradação térmica de uma amostra, sob condições de aquecimento e atmosfera controladas, os valores são estimados tendo como base o registro de perda de massa em função do tempo.

2.2.3 ANÁLISE ELEMENTAR

A Análise Elementar é uma técnica utilizada para determinar as porcentagens de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) de uma amostra,

permitindo assim observar os impactos do processo de carbonização na composição molecular do produto. Em termos energéticos, os elementos mais utilizados nos cálculos da forma empírica da molécula de combustível são o carbono, hidrogênio e oxigênio (OLIVEIRA, 2019).

Os resultados da análise elementar são geralmente expressos com base na biomassa seca ou sem cinzas. Análise elementar é geralmente realizada usando analisadores elementares através da combustão de uma amostra de biomassa pesada em uma atmosfera controlada e subsequente análise de seus produtos gasosos (CAI et al., 2017b).

Análise elementar por combustão a seco: método recomendado para determinação de C pirogênico devido à sua alta estabilidade; o enxofre é especialmente importante para a matéria-prima onde se espera que este elemento seja alto, como por exemplo nos resíduos da fábrica de papel. O oxigênio é estimado pela diferença. Com essa análise, além do N e C total, também é possível calcular as relações H/C e O/C, que indicam estabilidade do *biochar* (NOVOTNY et al., 2015).

Em geral, os resultados da composição elementar podem ser ilustrados por diagramas ou gráficos alternativos de Van Krevelen, que traçam um gráfico cruzado das razões atômicas de hidrogênio: carbono como uma função das razões atômicas de oxigênio: relações atômicas de carbono de materiais orgânicos (CAI et al., 2017b). A seguir na Figura 2.5 é apresentada a ilustração do diagrama de Van Krevelen.

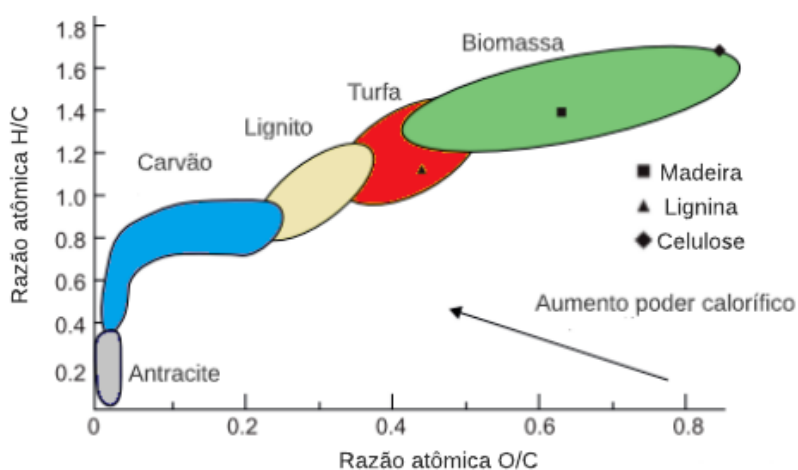


FIGURA 2.5 - DIAGRAMA DE VAN KREVELEN

Fonte: Adaptado de (BASU, 2013).

O diagrama de Van Krevelen permite entender a perda seletiva de elementos durante as reações de desidratação e carbonização comparando a razão atômica hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C) (MARIN-BATISTA et al., 2020).

2.2.4 PODER CALORÍFICO

O conteúdo de energia da biomassa é a quantidade de energia armazenada em uma determinada quantidade de amostra de biomassa e, geralmente, é medida como calor de combustão, que é a energia total liberada como calor quando sofre combustão completa com oxigênio sob condições padrão (ERIK DAHLQUIST, 2013).

O valor do poder calorífico é usado como uma medida do conteúdo de energia. Frequentemente, são usados dois tipos de valores de aquecimento, ou seja, maior valor calorífico e menor valor calorífico. Poder Calorífico Superior (PCS) é definido como a quantidade total de calor disponível na biomassa, incluindo o calor latente da evaporação da água no combustível e nos produtos de reação. Poder Calorífico Inferior (PCI) não inclui o calor latente da evaporação da água (BELTRÓN-VINCES et al., 2021).

O método padrão para determinar PCS em biomassa consiste no uso de uma bomba calorimétrica de oxigênio de acordo com ASTM D5865-13. Este método consiste em queimar uma pequena quantidade de biomassa na presença de oxigênio dentro de um recipiente fechado, além disso, permite determinar o poder calorífico, como foi descrito no início do parágrafo (OHLIGER; FÖRSTER; KNEER, 2013).

2.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise MEV tem sido especialmente utilizada para avaliar a morfologia das partículas de *biochar* após diferentes tratamentos térmicos. As imagens MEV são muito úteis para obter detalhes precisos sobre a estrutura dos poros de *biochars* (GEORGES, 2011). A técnica MEV é frequentemente usada em estudos de caracterização do *biochar* e são excelentes na detecção de macro poros.

O microscópio eletrônico de varredura é um tipo de microscópio capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Cada material exibe uma morfologia de superfície específica onde se destaca, principalmente, a análise de porosidade de toda superfície (PRIMAZ, 2018).

O princípio de operação do microscópio eletrônico de varredura é que os feixes de elétrons são emitidos por um filamento capilar de tungstênio aplicando uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa mudança de voltagem permite que a aceleração do elétron mude e faz com que o filamento aqueça. O eletrodo positivo atrai fortemente os elétrons gerados, resultando em uma aceleração nessa direção (COSTA, 2016).

A correção da trajetória dos raios é realizada através da concentração de lentes que alinham os raios à abertura da lente, que ajusta o foco dos feixes de elétrons antes que os elétrons atinjam a amostra analisada. Quando o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, ocorre uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte o sinal em imagem de elétrons retro espalhados e a amostra emite elétrons produzindo uma imagem de elétrons secundário (GEORGES, 2011).

2.2.6 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)

EDS (do inglês *Energy Dispersive X-Ray Detector*, EDX ou EDS) é uma técnica que envolve bombardear a amostra alvo com elétrons de alta energia em um microscópio eletrônico e detectar os raios X característicos produzidos. Esses raios X emitidos estão intimamente relacionados à estrutura atômica de cada elemento presente na amostra (PRIMAZ, 2018).

Uma tendência da indústria moderna é o aproveitamento integral de seus resíduos gerados e o conhecimento da fração inorgânica presente nas amostras de biomassa é imprescindível para propor uma finalidade para estes resíduos (PROTÁSIO et al., 2012).

O uso conjunto de EDS e MEV é de grande importância no estudo da caracterização microscópica de materiais. Enquanto o MEV fornece imagens claras, o EDS permite a identificação imediata. Além da identificação, o equipamento também permite mapear a distribuição dos elementos químicos, gerando mapas de composição dos elementos desejados (COSTA, 2016).

Quantitativamente, a quantidade de raios-X emitidos pelos elementos tem relação direta com a concentração desses elementos. Desta forma, as medições de raios-X são convertidas em um espectro de raios-X final, usado para avaliar as concentrações dos vários produtos químicos presentes em uma amostra (PRIMAZ, 2018).

2.2.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Análise termogravimétrica é uma técnica termo analítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da temperatura e a termogravimétrica derivada representa a taxa de variação de peso pela temperatura (FERREIRA et al., 2015).

Os instrumentos de análise termogravimétrica podem medir vários parâmetros, como perda de umidade, descarboxilação, pirólise, perda de solvente, perda de plastificante, oxidação e decomposição de biomassa ou outras substâncias. A operação deste dispositivo é baseada em uma mudança na massa da amostra em função da temperatura ou tempo (BASU, 2013).

Os resultados de TGA (do inglês *thermogravimetric analysis*) são mostrados na forma de um gráfico cuja abscissa é referente à temperatura (T) e a ordenada, massa (M). Como visto na Figura 2.7

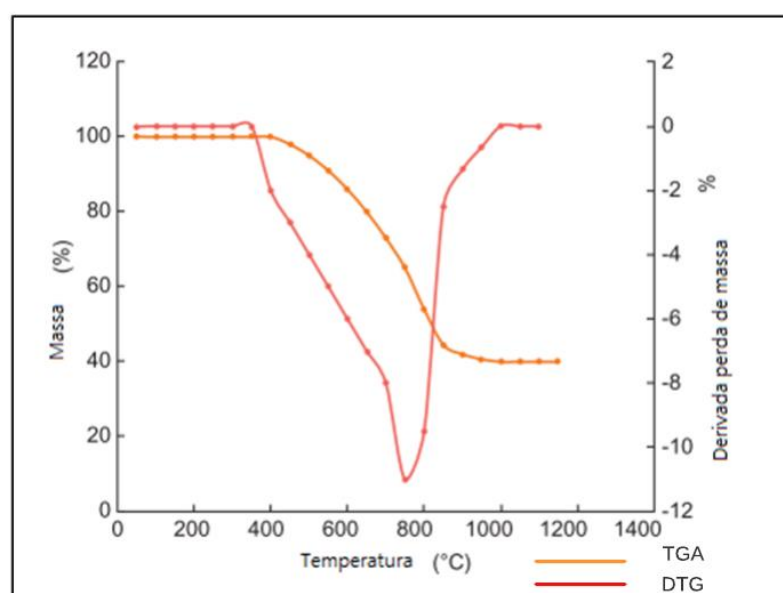


FIGURA 2.6 - TGA E DTG, PERDA DE MASSA E PERDA DE MASSA DERIVADA

Fonte: Adaptado de (BASU, 2013).

Outro ponto considerado no gráfico, é a sobreposição da curva de DTG (do inglês *derivative thermogravimetry*), que representa a derivada da primeira curva, ou seja, dM/dT por

T, sendo considerada a temperatura mínima para perda de massa e máximo para agregação de massa desse gráfico (YANG et al., 2007).

Um instrumento TGA típico consiste em uma balança de precisão, cadinhos feitos de material inerte, forno, termopares e um sistema de purga de gases. A amostra em questão é inserida em um cadinho e levada ao forno em um suporte ligado à balança. A temperatura é programada para variar no tempo segundo critérios pré-definidos, enquanto a balança fornece os dados da massa da amostra em função do tempo (GAI et al., 2013). O sistema de controle atmosférico é de grande importância, pois os gases presentes no momento da análise podem ou não reagir com a amostra, tendo efeitos diretos nas variações de massa. A configuração do equipamento pode variar de um fabricante para outro, mas os princípios básicos são os mesmos (TAKAHASHI; MIURA; MIZUNO, 2011).

2.3 CINÉTICA DA CARBONIZAÇÃO DA BIOMASSA

A compreensão das propriedades e da cinética da combustão da biomassa é fundamental para modelar e controlar processos termoquímicos em escala industrial. O conhecimento da cinética do processo é crucial para o projeto de equipamentos industriais, pois permite a otimização e o controle da produção. De acordo com (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al. 2014), o estudo da cinética é essencial para garantir a eficiência e a eficácia do processo. A Figura 2.6 ilustra a importância do estudo cinético no processo de carbonização.

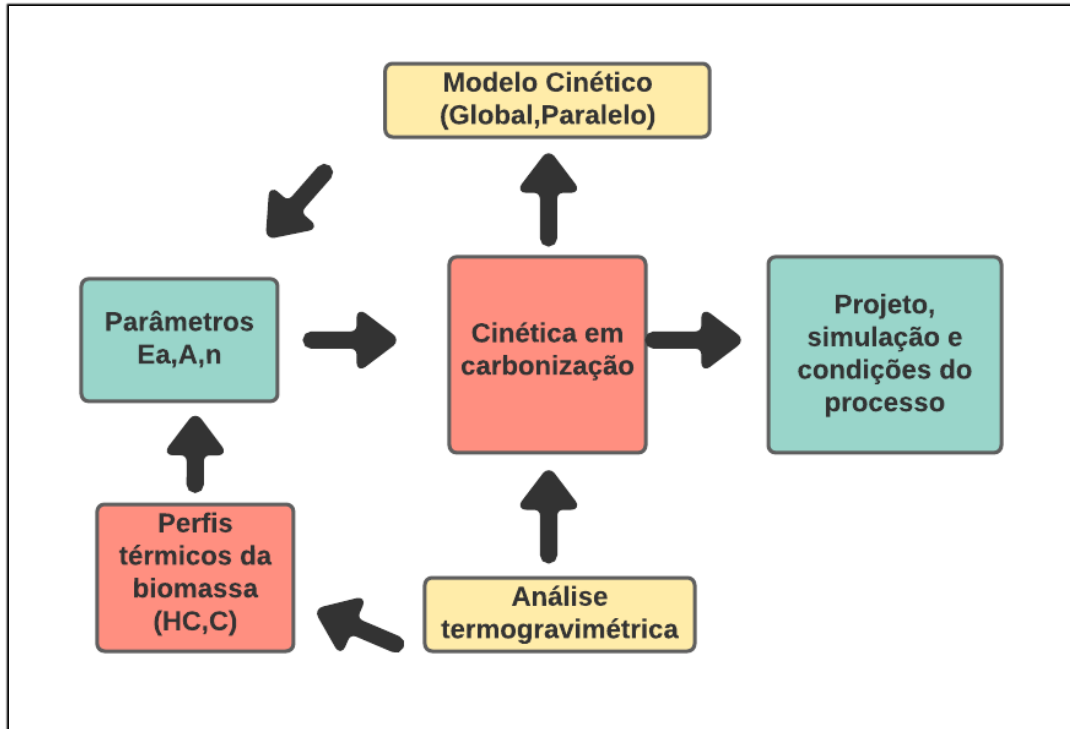


FIGURA 2.7 - FINALIDADE DO ESTUDO CINÉTICO NO PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO

Fonte: Adaptado de (NAVARRO, 2015).

A análise cinética da decomposição térmica da biomassa normalmente é baseada na equação da velocidade de decomposição de sólidos (HOROWITZ; METZGER, 1963). Assim, pode ser representada pela Equação 2.1, em que $(d\alpha/dt)$ é a taxa de conversão em função do tempo e k é a constante da velocidade de reação (VÁRHEGYI et al., 2009).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (2.1)$$

Deve-se considerar que o principal objetivo da modelagem da cinética é obter os parâmetros cinéticos energia de ativação (Ea), fator pré-exponencial (A) ou fator de frequência e o mecanismo de reação, $f(\alpha)$, que pode incluir outros parâmetros, como reação de ordem (n). A constante da taxa de reação é dada pela Equação 2.2, deduzida experimentalmente por Arrhenius, em que R é a constante universal do gás e T é a temperatura absoluta.

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (2.2)$$

A $f(\alpha)$ é uma função de conversão que representa o padrão de reação dependente da reação e o grau de conversão, α , é definido na Equação 2.3 (RIEGEL et al., 2008).

$$\alpha = \frac{m_0 - mt}{m_0 - mf} \quad (2.3)$$

Onde m_0 é a massa inicial do processo, mt a massa selecionada a qualquer momento, mf a massa no final do processo.

Além disso, devido à complexidade desenvolvida pelas reações do processo, as formas da função $f(\alpha)$ podem ser múltiplas, acopladas a uma cinética de ordem n , e é definida pela Equação 2.4. Este mecanismo considera a quantidade ou fração dos reagentes restantes a serem elevados a uma ordem de reação diferente de 1, que pode ser um número inteiro ou um número fracionário sendo a ordem de reação (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2.4)$$

Combinando a Equação 2.1 e a Equação 2.2, obtém-se a Equação 2.5, que representa a taxa de reação em função dos parâmetros cinéticos, Ea , A e $f(\alpha)$, que são usados para caracterizar as reações de pirólise da biomassa.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (2.5)$$

Adiciona-se o termo $\beta = dT/dt$, que representa a taxa de aquecimento, obtém-se a Equação (2.6).

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-Ea}{RT}\right)} \cdot f(\alpha) \quad (2.6)$$

Entre os parâmetros cinéticos a serem obtidos a energia de ativação (Ea) pode ser definida por alguns métodos cinéticos.

As técnicas desenvolvidas para avaliar parâmetros cinéticos por análise termogravimétrica não isotérmica podem ser divididas em métodos de ajuste e métodos livres.

Os métodos de ajuste são obtidos a partir de dados termogravimétricos não isotérmicos que operam a partir de uma única taxa de aquecimento. Os métodos livres não precisam assumir

um mecanismo de reação e os parâmetros cinéticos são obtidos com base na conversão ou na temperatura, com base no uso de várias taxas de aquecimento. Neste tipo, encontram-se métodos isoconversionais que assumem um grau de conversão constante e, portanto, a taxa de reação depende apenas da temperatura. Assim, para a estimativa da energia de ativação, E_a , em função da conversão, α , é independente do modelo de reação, $f(\alpha)$ (NAVARRO, 2015).

Os métodos isoconversionais são divididos em dois grupos principais: os métodos integrais e os diferenciais. Um exemplo de um método diferencial é o método isoconversional de Friedman. Esse método permite obter os valores de $(-E_a / RT)$ para qualquer valor de α , através do ajuste da relação $\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)$ vs $1/T$ (ROCHA, 2018). A Equação (2.7) representa essa técnica.

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln (Af(\alpha)) - \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.7)$$

2.4 PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

Nos últimos anos a conversão termoquímica da biomassa foi um dos campos mais estudados e desenvolvidos em todo o mundo e inclui diferentes processos como combustão, pirólise, torrefação e tratamentos hidrotérmicos (carbonização, gaseificação, liquefação) (ARAG; PAWLAK-KRUCZEK; BREM, 2021).

Atualmente, diversas técnicas estão disponíveis para a produção de *biochar*, entretanto, dependendo do tipo de matéria-prima (úmida ou seca) e das propriedades desejadas do *biochar* para suas diferentes aplicações, a escolha de pré-tratamento é muito limitada. De acordo com a definição, em todos os pré-tratamentos térmicos, o *biochar* é geralmente produzido pelo aquecimento de biomassa na ausência ou fornecimento limitado de oxigênio. Os pré-tratamentos térmicos são classificados com base em suas condições operacionais, tais como: parâmetros do processo (principalmente tempo de reação e temperatura), requisitos de pré e pós-processamento como moagem, dimensionamento, secagem, resfriamento, condensação (KAMBO; DUTTA, 2015).

A Tabela 2.2 apresenta os diferentes tratamentos térmicos para conversão termoquímica de biomassa em produtos sólidos, líquidos ou gasosos.

TABELA 2.2 - DIFERENTES TIPOS DE TRATAMENTOS TÉRMICOS

Tipo de tratamento térmico para conversão de biomassa				
Processo	Observações	Condições do processo		Produto
		T (°C)	Pressão	
Carbonização	Taxas de aquecimento lentas (1-30 °C/min) por um longo período para produzir carvão sólido. Limitada ou livre de oxigênio	500	1 atm	carvão
Pirólise rápida	Aquecimento rápido e volatilização rápida de combustíveis orgânicos por processos termoquímicos na presença de pouco ou nenhum oxigênio. Favorece a produção de líquidos	650-1000	1 atm	bio-óleo
Torrefação	Realizado com baixas taxas de aquecimento e na ausência ou com conteúdo limitado de oxigênio.	250-300	1 atm	carvão
Liquefação Hidrotérmica	Na presença de água. Produz principalmente bio-crude	280-370	10-40 bar	bio-crude
Carbonização Hidrotérmica	Na presença de água. Produz principalmente hidrocarvão	200-250	100-250 bar	carvão
Gaseificação Hidrotérmica	Na presença de água. Produz principalmente gás de síntese	>370	250 bar	gás síntese

Fonte: Adaptado de (ARAG; PAWLAK-KRUCZEK; BREM, 2021).

2.4.1 PROCESSOS COM UTILIZAÇÃO DE BIOMASSA SECA

Nos processos de conversão termoquímica tem-se a combustão, a gaseificação, a torrefação, a pirólise rápida e a pirólise lenta, esta última denominada também como carbonização.

A combustão é a transformação da energia química dos combustíveis em calor, quando ocorre a queima da biomassa em uma atmosfera de oxigênio, a principal reação do processo é a combustão e os produtos contêm CO₂, vapor de água e cinzas. A combustão atinge altas temperaturas na faixa de 800 a 950 °C, normalmente, a reação ocorre com o fornecimento de ar em excesso, sendo superior àquele que é necessário para um processo sob condições

estequiométricas, de modo a garantir uma combustão completa. Um processo de combustão incompleto ou ineficiente pode resultar em um material rico em carvão e alto teor de cinza (NOVOTNY et al., 2015).

A gaseificação da biomassa é uma alternativa interessante para a conversão de carbono em energia. O gás inflamável produzido no processo pode ser usado como substituto para o gás natural e o gás de síntese derivados do carvão. Esse gás pode ser utilizado como combustível para aquecimento, matéria-prima para a produção de metanol ou como base para a síntese Fischer-Tropsch, além de ser uma fonte potencial de eletricidade eficiente, tanto em motores quanto em células a combustível (DUDYŃSKI et al., 2015).

A torrefação de biomassa é considerada um pré-tratamento da biomassa, também conhecido como um processo de pirólise leve, que é realizado em uma atmosfera quase inerte dentro de uma faixa estreita de temperatura de 200–300 °C. O rendimento em termo de conversão de massa, rendimento de energia, densidade de energia e grau de torrefação são alguns dos principais atributos desse processo (BASU, 2018). A biomassa bruta é caracterizada por seu alto teor de umidade, baixo poder calorífico, alto volume e baixa densidade energética. Após o processo de torrefação, as propriedades da biomassa são consideravelmente melhoradas, e algumas dessas melhorias incluem alto poder calorífico, menor relação O/C e H/C, menor absorção de umidade, melhor moagem e propriedades uniformes do tamanho de partícula (MORALES, 2017).

Por fim, a pirólise pode ser categorizada como lenta ou rápida de acordo com sua taxa de aquecimento. É importante ajustar a taxa de aquecimento de forma adequada para minimizar as reações secundárias (como a formação de subprodutos indesejáveis) que possam reduzir a produção de líquido pirolítico (REIS, 2014).

Enquanto a pirólise lenta é realizada com temperatura média de 400 °C a 700 °C, baixas taxas de aquecimento e tempo de residência variando de horas até dias, a pirólise rápida ocorre com temperatura média de 500 °C, altas taxas de aquecimento e tempos de residências na ordem de segundos. As temperaturas médias descritas são utilizadas, pois os componentes característicos da biomassa lignocelulósica são degradados termicamente, geralmente, na faixa de temperatura entre 300 °C e 500 °C (ROY; DIAS, 2017).

O processo de carbonização consiste no tratamento térmico, também conhecido como pirólise lenta, do material precursor normalmente em ausência ou presença controlada de oxigênio, geralmente a uma temperatura de 300 e 600 °C. É um processo de preparação do material, no qual são removidos os compostos químicos voláteis (H, N e O) e os gases leves

(CO₂, H₂, CO e CH₄) em detrimento do aquecimento e decomposição das moléculas, formando assim, uma massa de carbono fixa de estrutura porosa primária (HEYLMANN, 2015).

As reações que ocorrem durante o processo de pirólise lenta estão relacionadas à temperatura a que a biomassa é submetida. Quanto maior a temperatura final de carbonização, maior será o teor de carbono fixo (VEIGA, 2016).

2.4.2 PROCESSO COM BIOMASSA ÚMIDA

Os processos úmidos caracterizam-se pela presença de água quente comprimida em condição subcrítica ou supercrítica, baixas temperaturas em relação aos processos convencionais, diminuição da demanda energética nas etapas de tratamento do material como a secagem e pré-secagem.

A carbonização hidrotérmica (definição em inglês *Hydrothermal Carbonization* - HTC) é um método de conversão termoquímica, onde ocorre a conversão de matérias-primas (biomassa) em carvão por hidrólise, desidratação, descarboxilação, polimerização e aromatização sob as condições de temperatura 180-300 °C e pressão autógena. Geralmente, depois da carbonização hidrotérmica, o carvão gerado demonstra um aumento no seu poder calorífico, densidade energética e hidrofobicidade (QI et al., 2021). O processo de carbonização hidrotérmica ocorre em água quente fornecida a pressão de 10 a 40 bar não tendo nenhuma limitação no teor de umidade da biomassa. Assim como na carbonização, o objetivo é maximizar o produto sólido (carvão, *biochar* ou hidrocarvão), porém orgânicos solúveis em água e gases não condensáveis (principalmente CO₂) também são formados (ARAG et al., 2021). A principal vantagem do processo de carbonização hidrotérmica é a sua temperatura de reação que está bem abaixo em relação a sua transformação típica.

Liquefação hidrotérmica (HTL) é um processo que transforma a biomassa em produtos liquefeitos a temperaturas médias (280 a 370 °C) e pressão elevada variando entre (10 a 25 MPa), de modo a que mantenham a água em estado condensado. Este processo origina quatro frações de produtos: óleo, gás, resíduo sólido e uma fase aquosa (BAIRRES, 2016).

A gaseificação hidrotérmica é caracterizada por usar elevadas pressões como acima de 22,1 MPa e a temperaturas superiores a 374 °C. Onde se utiliza a água no estado supercrítico, o produto formado desse processo em sua maioria é um gás de síntese (BAIRRES, 2016).

Na Figura 2.8, são apresentadas as classificações dos processos hidrotérmicos da biomassa de acordo com sua temperatura e pressão.

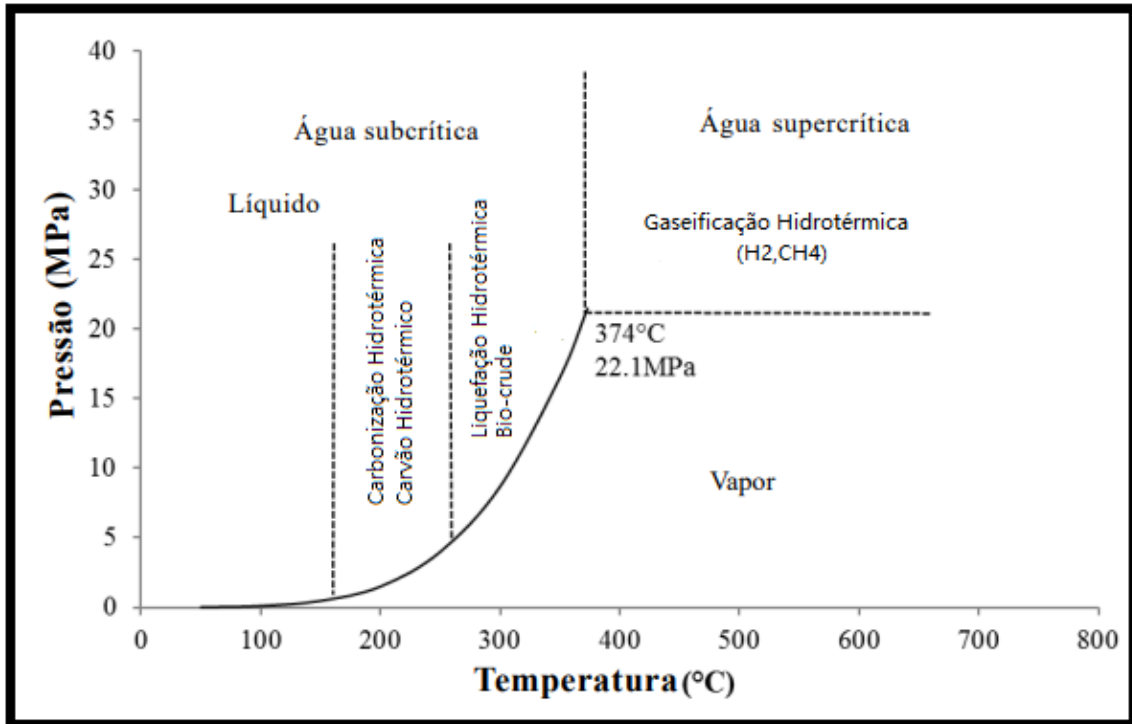


FIGURA 2.8 - CLASSIFICAÇÃO DO PROCESSO HIDROTÉRMICO DE BIOMASSA PELO DIAGRAMA (PRESSÃO-TEMPERATURA)

Fonte: Adaptado de (KAMBO; DUTTA, 2015).

Assim, pode-se mencionar que os processos hidrotérmicos da biomassa são classificados com base na temperatura e pressão aos quais a biomassa é submetida. Há três classificações principais: líquido, água subcrítica e água supercrítica.

2.5 CARBONIZAÇÃO

Os parâmetros importantes a serem considerados durante a carbonização são a taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de residência, a atmosfera da pirólise, fluxo de gás, pressão utilizada e o tipo de reator. Outros parâmetros a ter em consideração são o rendimento de *biochar*, conteúdo de carbono, relação H/C e O/ C, porcentagem de minerais, poder calorífico e energia de ativação.

A temperatura da carbonização afeta as propriedades do *biochar*, a quantidade de matéria volátil do resíduo para o *biochar* diminui com o aumento de temperatura. Em contraste, o teor em cinzas aumenta, sendo que o carbono fixo se mantém similar. A baixas temperaturas origina-se *biochar* mais ácido, aumentando o pH deste com o aumento da temperatura. Os

micronutrientes também variam com a temperatura devido à sua volatilidade. Taxas altas de aquecimento causam baixos períodos de residência dos vapores da pirólise no reator o que ajuda na maximização da fração óleo. No caso do *biochar* é então mais vantajoso a escolha da pirólise lenta (NÓBREGA, 2011).

Portanto, diferentes técnicas de pirólise causam diferenças na quantidade e qualidade dos produtos obtidos. Dependendo do tipo de produto que se quer rentabilizar é possível ajustar as condições do processo para o produto desejado. Para maximizar a produção de *biochar* (parte sólida) será então mais vantajoso a escolha da pirólise lenta. Quanto à temperatura máxima e taxa de aquecimento escolhidas como ideais, dependerá não só do tipo de biomassa usada, mas também do tipo de *biochar* pretendido.

2.5.1 TECNOLOGIAS DE CARBONIZAÇÃO

Os reatores de carbonização podem ser classificados em sistema descontínuo (por batelada) ou contínuo, contudo os mais empregados nos processos de carbonização são os de leito fluidizados e leito fixo. No leito fluidizado, a biomassa é submetida a altas temperaturas em ambiente inerte, as partículas são fluidizadas e os produtos coletados sob resfriamento. Um sistema de pirólise de leito fixo consiste em um reator com um sistema de aquecimento controlado, longo tempo de residência do material sólido.

A carbonização pode ser feita em fornos convencionais, por condução ou convecção, ou em fornos de micro-ondas que utilizam ondas eletromagnéticas para transferência do calor. Atualmente a tecnologia do processo em micro-ondas gera menores perdas de energia, e conseqüentemente, tem maior economia de energia quando comparado aos fornos convencionais (HEYLMANN, 2015) A Tabela 2.3 mostra os diferentes tratamentos térmicos para conversão de biomassa pela rota de pirólise/carbonização.

TABELA 2.3 - DIFERENTES TIPOS DE REATORES

Tipo de reator	Vantagem	Limitações	Características
Aquecimento convectivo	Maior ocorrência de reações exotérmicas, elevando a temperatura do núcleo da biomassa.	Possível ocorrência de variações de temperaturas ao longo do reator.	Os gases inertes aquecidos passam através de um leito fixo; reatores do tipo vertical ou horizontal; transferência de calor de forma indireta, ocasionando um maior gasto energético.
Leito fluidizado	Elevada taxa de transferência de calor.	Dificuldade na separação de material do leito; arraste de partículas finas.	Elevado coeficiente de transferência de calor e uniformidade da temperatura no leito; alta qualidade da biomassa torrefeita
Micro-ondas	Menor tempo de aquecimento e uniformidade da temperatura; <i>Design</i> compacto.	Sistema conceitual, com avaliações apenas qualitativas.	Aquecimento através da vibração e atrito das moléculas entre 300 MHz e 300 GHz; reator do tipo aquecimento volumétrico

Fonte: Adaptado de (CARNEIRO JUNIOR, 2015).

Diferentes diâmetros e geometrias dos reatores, diferentes temperaturas e tempos de residência utilizados tem influência na porcentagem e propriedades do produto obtido. Assim como a qualidade do produto depende das propriedades físicas da biomassa utilizada, tais como: composição elementar, imediata, umidade, tamanho e área superficial das partículas, morfologia, densidade e orientação das fibras.

Estudos experimentais em tratamentos térmicos da biomassa como torrefação e carbonização, fazem-no, muitas das vezes, utilizando balanças termogravimétricas (MORALES, 2017). Este equipamento é amplamente utilizado devido ao seu fácil controle sobre parâmetros operacionais tais como temperatura, tempo de residência, e taxa de aquecimento.

Cao et al. (2013) estudou a carbonização de diferentes resíduos de biomassa (palha de milho, talo de algodão e madeira de choupo) a diferentes temperaturas (300-800 °C). Os autores concluíram que com um aumento da temperatura de carbonização, o carbono fixo dos carbonos obtidos aumenta linearmente, a matéria volátil diminui linearmente, e as relações H/C e O/C também diminuem linearmente (CAO et al., 2013).

2.5.2 POSSÍVEL APLICAÇÃO DO MATERIAL CARBONIZADO E SUAS PROPRIEDADES

Como mencionado anteriormente, o *biochar* pode ser produzido através da carbonização e contém diversos benefícios potenciais como: reduzir a perda de nutrientes do solo, contribuir para a produtividade do solo, melhorar a retenção de água reduzindo o escoamento e perda de nutrientes, remediação do solo, reversão da desertificação em conjunto com reflorestamento, gerar compensações de carbono, concedendo crédito as empresas assim aumentando sua lucratividade (BASU, 2013). O produto gerado pelo processo de carbonização, o *biochar*, é um produto rico em carbono e é, fundamentalmente, microporoso. Dentre suas aplicações, se destaca o aumento de produtividade do solo, como controlador da umidade do solo e remoção de poluentes e melhora na retenção de água (PIRES, 2017b). Demonstração dos possíveis efeitos do *biochar* no solo conforme Figura 2.9.

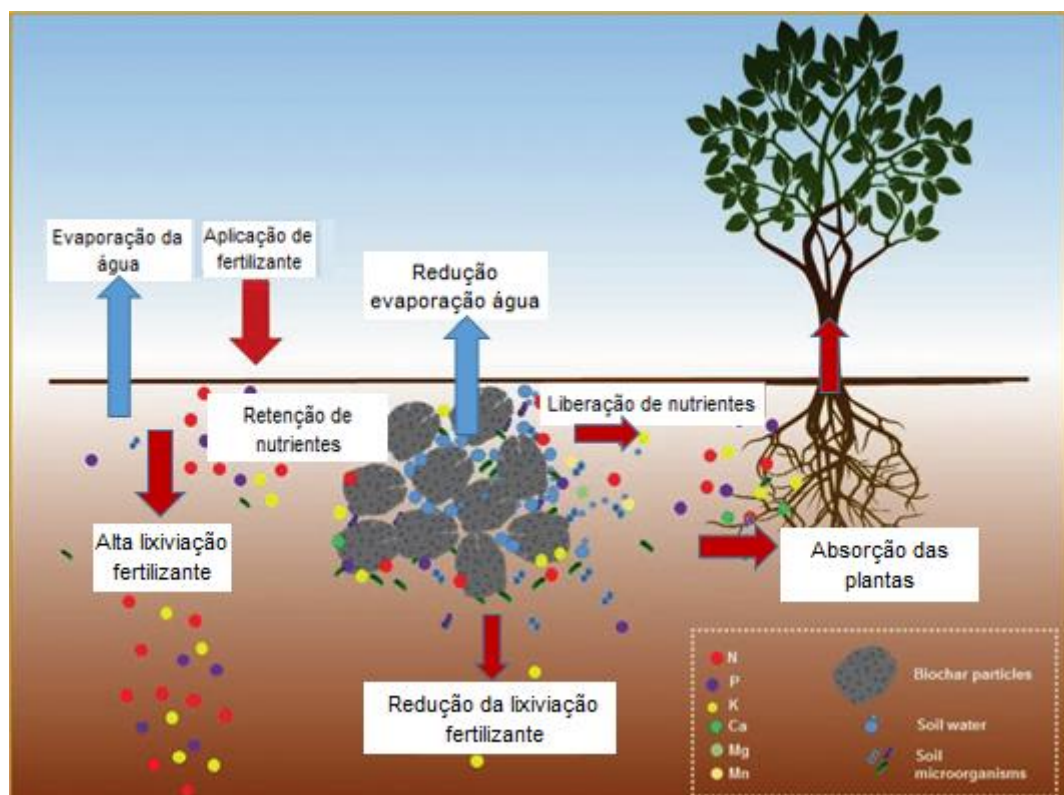


FIGURA 2.9 - POSSÍVEIS EFEITOS DO *BIOCHAR* NO SOLO

Fonte: Adaptado de (NAEEM; ANSARI; GILL, 2017).

As principais vantagens do uso de *biochar* sobre as propriedades do solo são: aumento do suprimento de nutrientes para as plantas, aumento e controle do pH, diminuição da acidez e toxicidade do alumínio e outros metais pesados, minimizando odores e emissões de gases de efeito estufa, sequestro de carbono, aumenta a capacidade de troca catiônica, aeração e retenção de água no solo (WOICIECHOWSKI et al., 2018).

Nas regiões semiáridas, a retenção de água e nutrientes são os principais benefícios trazidos pelo uso do *biochar* no solo e estão diretamente relacionados à sua porosidade. Quanto maior o número de poros maior a capacidade de reter água e nutrientes no solo (PEREIRA, 2019).

O *biochar* pode ser ativado e o uso do carvão ativado se tem como uma das aplicações a adsorção em sistemas de tratamento de água, efluentes e emissões atmosféricas. No tratamento de efluentes, o método de adsorção é geralmente uma técnica de polimento, ou seja, é utilizado no final de uma sequência de tratamento. Essa tecnologia pode ser usada para moléculas orgânicas ou inorgânicas, como fenóis, pesticidas e complexos orgânicos sintéticos (HEYLMANN, 2015).

Estudos indicam que o *biochar* pode ser utilizado como fertilizante, melhorando o rendimento das colheitas (maior produção) e as propriedades do solo, ajudando na absorção de nutrientes (CULTIVATION, 2016). Portanto, o teor de nutrientes é de grande importância. As características vantajosas do *biochar* como fertilizante incluem: maior teor de carbono, menor relação molar H/C, menor relação molar O/C, maior porcentagem de nitrogênio (N), fósforo (P), magnésio (Mg) e potássio (K).

Além disso, o *biochar* pode ser utilizado como biocombustível alternativo, embora ainda existam problemas relacionados ao rendimento para aplicações industriais (ABDULLAH; WU, 2009). As características vantajosas do *biochar* como biocombustível incluem: maior teor de carbono, maior PCS (Poder calorífico superior) e energia de ativação na fase de desvolatilização.

Por fim, o *biochar* também pode ser utilizado como biocatalisador, apoiando processos catalíticos em diversas aplicações. As propriedades físicas e químicas do *biochar* podem ser modificadas por meio de tratamento ácido/base ou carbonização, aumentando sua porosidade (LEE; KIM; KWON, 2017). As características vantajosas do *biochar* como biocatalisador incluem: maior teor de carbono, maior teor de nitrogênio (N), fósforo (P), magnésio (Mg), potássio (K) e enxofre (S).

Portanto, as aplicações do *biochar* variam de acordo com suas propriedades e características, que se alteram dependendo do processo e método de carbonização.

2.6 MÉTODO DE ANÁLISE HIERÁRQUICA

A tomada de decisão é um processo crucial na escolha entre alternativas, baseado em critérios múltiplos. É neste contexto que surge o método de análise hierárquica (AHP), que busca decompor e sintetizar as relações entre critérios para priorizar seus indicadores e obter uma resposta mais precisa sobre o desempenho (SILVA, 2007). As diretrizes para a aplicação do AHP são apresentadas por Chan et al., (2004).

O primeiro passo é definir claramente o objetivo do problema e as suposições refletidas na definição. Identificar as partes envolvidas e entender como elas contribuem para o problema e para o AHP é fundamental. É importante seguir os passos descritos por Chan et al. (2004). Um exemplo de aplicação do AHP está representado na Figura 2.10 a seguir.

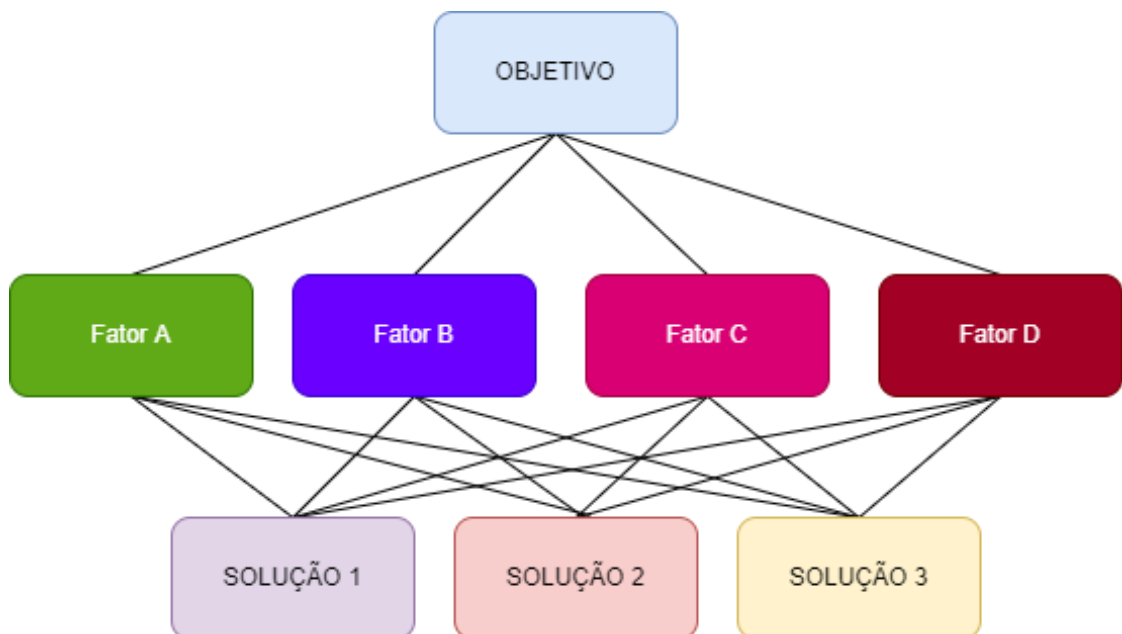


FIGURA 2.10 - ESTRUTURAS DO AHP

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

Segundo passo, decompor a estrutura hierárquica do AHP, iniciando do objetivo principal até sua base. A estrutura consiste em objetivos, critérios de avaliação e classificação das alternativas (soluções para os critérios) (KARDI TEKNOMO, 2010).

De acordo com Saaty et al. (2008), é recomendável utilizar o AHP por *rating* para trabalhar com avaliações absolutas. O AHP por *rating* é uma técnica de análise multicritério que permite a tomada de decisão baseada em critérios previamente definidos e ponderados. Segundo Saaty et al. (2008), essa metodologia é recomendável para avaliações absolutas, nas quais se busca comparar alternativas com base em sua intensidade em relação a cada critério ou subcritério. Essa técnica funciona por meio da construção de uma hierarquia de critérios e subcritérios, onde cada elemento é comparado em pares e avaliado segundo uma escala de valores predefinida, como 1 a 9, por exemplo. Esses valores representam a importância relativa de cada elemento em relação ao outro e são utilizados para calcular as prioridades de cada alternativa em cada nível da hierarquia.

O método AHP por *rating* é uma opção interessante para resolver problemas complexos e multidimensionais em que há múltiplos critérios envolvidos. Para elaborar as classificações, é necessário definir as categorias dos critérios, como por exemplo, "excelente", "muito bom", "bom", "normal" e "incompleto" para critérios de desempenho de graduação. Outra opção é definir as categorias com base em intervalos de notas ou dominância de valor (XAVIER; SALDANHA, 2009).

Em resumo, as principais conclusões deste capítulo destacam que tecnologias e processos termoquímicos são uma forma de potencializar a biomassa, melhorando suas características físico-químicas. Por exemplo, o *biochar* é um produto valioso produzido a partir da biomassa residual, mas para que a carbonização seja eficaz é preciso encontrar as variáveis ideais no processo cinético que afetam as propriedades do *biochar*.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O objetivo deste estudo é explorar as possibilidades de transformação do bagaço de azeitona em *biochar*, um material com crescente interesse na área de meio ambiente e agronegócio. O trabalho é composto por quatro etapas distintas, que visam a obtenção e caracterização completa do *biochar*.

Inicialmente, foi realizada a carbonização do bagaço de azeitona para obtenção do *biochar* (Etapa 1). Em seguida, o material obtido passou por análise em balança termogravimétrica, incluindo sua análise cinética (Etapa 2). A caracterização do bagaço de azeitona e do *biochar* gerado foi feita (Etapa 3), analisando-se suas propriedades físico-químicas, morfologia e composição química. Para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos, foram realizadas análises com triplicata e o teste de Tukey para verificar a significância estatística dos resultados.

Para determinar as possíveis aplicações do *biochar* produzido, incluindo como biofertilizante, biocombustível e biocatalisador, foram comparados os resultados com os critérios de aplicação descritos na literatura, por meio do processo de hierarquia analítica com sistema de *rating* (Etapa 4). Abaixo segue o fluxograma (Figura 3.1) que apresenta a sequência de atividades desenvolvidas para o alcance dos objetivos propostos nesta dissertação.



FIGURA 3.1 - FLUXOGRAMA COM AS ETAPAS REALIZADAS

No fluxograma apresentado na Figura 3.1 são demonstradas as etapas desenvolvidas no estudo, primeiramente o pré-tratamento da amostra, bagaço de azeitona, contendo os principais passos do pré tratamento a sua secagem, moagem e sua separação granulométrica, após essa fase foi feita toda a caracterização do material *in natura*, para posterior comparação com o *biochar* gerado pelo tratamento da carbonização em uma mufla. A carbonização foi realizada em diferentes temperaturas (300, 400, 500, 600 e 700 °C) com tempo de residência fixo de 1 hora, em uma atmosfera com carência de oxigênio. Os diferentes *biochars* foram caracterizados através de análise físico-química, adicionalmente foi feita análise cinética com o auxílio da balança termogravimétrica em duas taxas de aquecimentos 10 e 20 °C/min , o processo de caracterização foi realizado de acordo com as orientações das normas do Comitê Europeu de Normalização (CEN/TC 335) e ISO 17225-2 "*Bioproducts – Biochars*", para

garantir a confiabilidade dos resultados obtidos, foram realizadas análises com triplicata e o teste de Tukey para verificar a significância estatística dos resultados, seguido por análise dos critérios de decisões junto aos resultados para determinar o tratamento que resulta nas melhores propriedades para possível utilização do *biochar* como um biofertilizante, biocombustível ou biocatalisador.

3.1 OBTENÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

A matéria prima utilizada no estudo, bagaço de azeitona, foi obtida no campo experimental EPAMIG SUL (Olivicultura e Fruticultura de Clima Temperado) situado em Maria da Fé/MG a 1 285 metros de altitude, com as seguintes coordenadas geográficas, Latitude: 22° 31' 46" Sul, Longitude: 45° 37' 5" Oeste conforme mostra a Figura 3.2.



FIGURA 3.2 - LOCAL DE COLETA DA MATÉRIA PRIMA

Fonte: Google Earth website. <http://earth.google.com/>, 2022.

O sistema de extração empregado está diretamente ligado ao subproduto obtido, no caso da EPAMIG, o bagaço de duas fases, subproduto resultante da extração do azeite por centrifugação de duas fases, sendo composto pela água resultante do esmagamento dos frutos, partes sólidas da azeitona e resíduos graxos. O sistema de extração é demonstrado na Figura 3.3.



FIGURA 3.3 - SISTEMA DE EXTRAÇÃO DE AZEITE

Depois de coletadas, as amostras de bagaço de azeitona foram armazenadas em um recipiente refrigerado (geladeira) por meia hora, e em seguida secas à temperatura ambiente até o excesso de umidade ser removido. A secagem foi então realizada em uma mufla de acordo com os métodos descritos na norma CEN/TS 14780:2005 para a preparação de amostras. A diferença da amostra antes e depois do pré tratamento é demonstrada na Figura 3.4.

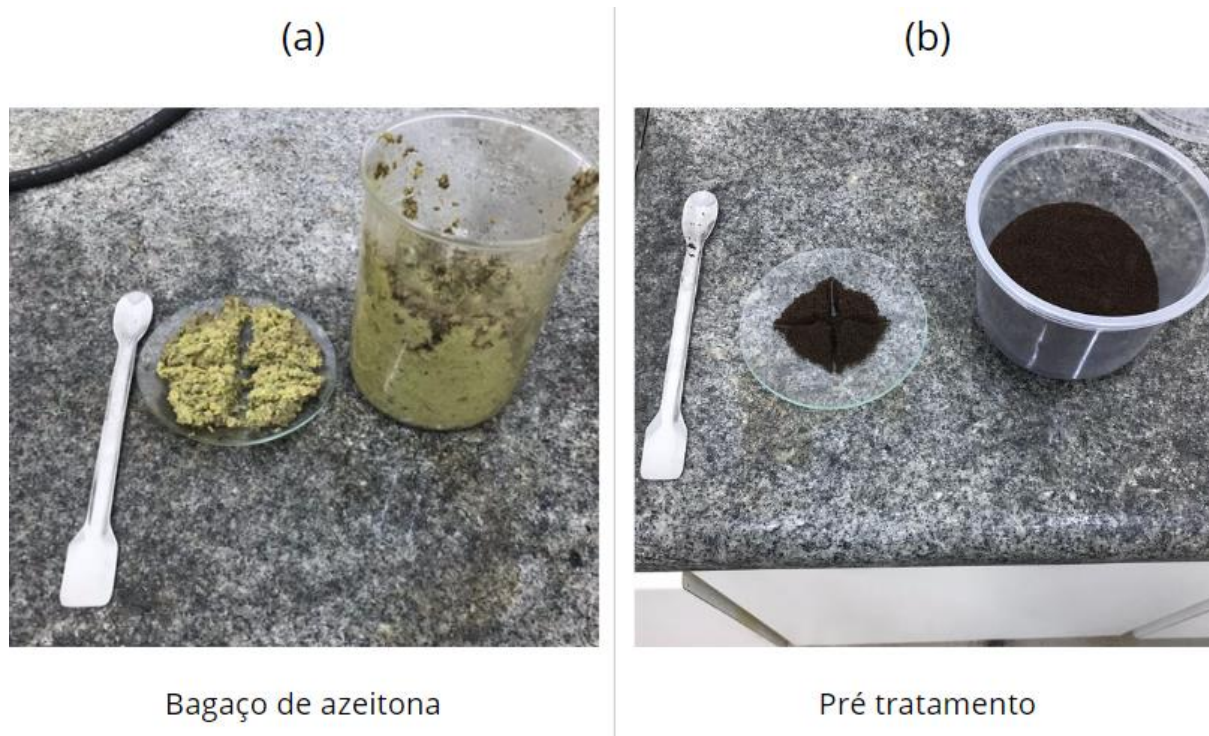


FIGURA 3.4 - PRÉ TRATAMENTO DO BAGAÇO DE AZEITONA (A) BAGAÇO AZEITONA (B) BAGAÇO PRÉ TRATADO

Antes de serem analisadas, as amostras de bagaço de azeitona foram moídas em um moinho de esferas por 1 hora. Em seguida, uma classificação granulométrica foi realizada usando peneiras com diferentes diâmetros de abertura, isso se deve ao fato de que as partículas de tamanho uniforme tendem a carbonizar de maneira mais equilibrada, resultando em uma amostra homogênea. Após o processo de separação granulométrica de 1 hora, foram atingidas uma granulometria de aproximadamente 350 μm .

3.2 ANÁLISE IMEDIATA

Determinou-se a análise imediata com os teores de voláteis, umidade, cinzas e carbono fixo com base na norma ASTM D7582-15, assim como foi realizado em (CAI et al., 2017a). Realizando o ensaio em triplicata. Para análise imediata do bagaço de azeitona foi utilizado balança termogravimétrica, que pode fornecer um registro contínuo da perda de peso da amostra durante o período de aquecimento, fazendo a determinação de umidade, matéria volátil e cinzas por amostra.

3.3 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biocombustíveis na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) utilizando um Analisador elementar - *Perkin Elmer 2400 series II* e a norma utilizada para a análise elementar foi a ISO 17225-2 "*Bioproducts - Biochars - Part 2: Methods of analysis*". A amostra *in natura* e do *biochar* foi caracterizada para verificar a mudança da composição orgânica do material, principalmente a relação molar H/C e O/C, com o objetivo de avaliar a utilização do *biochar* como biocombustível (ABDULLAH; WU, 2009). Para uma melhor visualização dessa mudança, foi utilizado o diagrama de Van Krevelen.

3.4 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

O poder calorífico superior (PCS) das amostras foi determinado com o cálculo experimentalmente em triplicata através de uma bomba calorimétrica modelo IKA C2000 disponível no Laboratório de Caracterização de Biocombustíveis na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

Para a determinação do poder calorífico, utilizou-se da norma BS EN 14918:2009. Onde foi colocado 5 mg de amostra disposta em um cadinho de aço inox alocado em um vaso pressurizado. Para a combustão completa do material o equipamento injeta uma fração de oxigênio puro entre 30 e 35bar (3000 e 3500 kPa) no vaso pressurizado.

Foi caracterizado a amostra *in natura* e do *biochar* com intuito de estudar o aumento do poder calorífico após o tratamento de carbonização, para a possível utilização do *biochar* como um biocombustível (ABDULLAH; WU, 2009).

3.5 TRATAMENTO (CARBONIZAÇÃO)

A produção dos *biochars* baseou-se na metodologia aplicada nas pesquisas de Pires et al. (2017). O bagaço de azeitona após o pré-tratamento foi inserido em cadinhos de porcelana, preenchendo os cadinhos até o volume completo (aproximadamente 5 g de material) e para reduzir a quantidade de oxigênio durante o processo de carbonização os cadinhos foram tampados durante o processo de carbonização. Os cadinhos e as tampas de porcelana foram previamente calcinados a 450 °C por 30 minutos no forno mufla modelo *Barnstead Thermolyne*

1300, localizado no Laboratório de Caracterização de Biocombustíveis na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá-MG. Amostras carbonizadas em diferentes temperaturas são demonstradas na Figura 3.5 abaixo.



FIGURA 3.5 - AMOSTRAS CARBONIZADAS

Os cadinhos tampados foram inseridos na mufla permanecendo em seu interior durante 1 hora. Ao final da carbonização, foram obtidos os *biochars* de bagaço de azeitona. O estudo consistiu em 5 tratamentos (BAZ-C300, BAZ-C400, BAZ-C500, BAZ-C600, BAZ-C700) de acordo com a temperatura empregada no processo. Foram realizadas 3 repetições por tratamento, totalizando 15 amostras. A seguir a Tabela 3.1 com a nomenclatura e temperatura das amostras

TABELA 3.1 - AMOSTRAS CARBONIZADAS

Tratamento de carbonização	
Amostra	Temperatura (°C)
BAZ-C300	300
BAZ-C400	400
BAZ-C500	500
BAZ-C600	600
BAZ-C700	700

3.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma balança termogravimétrica, equipamento LECO TGA701, no Laboratório de Caracterização de Biocombustíveis na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá-MG. Com a finalidade de avaliar a influência das variáveis do processo nas mudanças da composição físico-química dos produtos, foram utilizadas duas taxas de aquecimento. A norma utilizada para a análise termogravimétrica do *biochar* foi a ISO 17225-3 "*Bioproducts - Biochars - Part 3: Physical and chemical analysis*". A Carbonização por meio da balança termogravimétrica é apresentada na Tabela 3.2.

TABELA 3.2 - CARBONIZAÇÃO POR MEIO DA BALANÇA TERMOGRAVIMÉTRICA

Análise TGA	Temperatura (°C)	Taxa Aquecimento (°C / min)	Vazão de N ₂ (ml/min)
Amostra (BAZ-300)	900	10	20
Amostra (BAZ-400)	900	10	20
Amostra (BAZ-500)	900	10	20
Amostra (BAZ-600)	900	10	20
Amostra (BAZ-700)	900	10	20
Amostra (BAZ-300)	900	20	20
Amostra (BAZ-400)	900	20	20
Amostra (BAZ-500)	900	20	20
Amostra (BAZ-600)	900	20	20
Amostra (BAZ-700)	900	20	20

Considerou-se duas taxas de aquecimento, 10 e 20°C/min e a quantidade de biomassa usada no experimento foi fixada em 1g. Além disso os experimentos foram realizados em uma atmosfera “inerte” de nitrogênio.

3.7 ANÁLISE CINÉTICA: ENERGIA DE ATIVAÇÃO

O método Coast-Redfern foi utilizado para calcular a cinética de reação (ROCHA, 2018). De acordo com o método Coast-Redfern, a relação matemática para a reação de primeira ordem é expressa como a Equação 3.5.

$$\log \left[\frac{-\log(1-a)}{T^2} \right] = \log \frac{A.R}{\beta.E_a} \cdot \left[\frac{1-2RT}{E_a} \right] - \frac{E_a}{2.303.RT} \quad (3.5)$$

Onde T é a temperatura (K), β é o símbolo da taxa de aquecimento linear, A corresponde ao fator de frequência, E_a é a energia de ativação (kJ), R é a constante do gás e a denota a fração de amostra decomposta no tempo t dado por $a = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f}$, w_0 é o peso inicial da amostra (antes do início da reação de decomposição), w_t representa o peso da amostra a qualquer temperatura e w_f o peso da amostra após a conclusão da reação. Finalmente a energia de ativação é estimada por ajuste linear do $\ln[\ln(1-x)]$ por $\frac{1000}{T}$ (PASWAN et al., 2021).

3.8 MEV/EDS

O estudo e caracterização da morfologia superficial do *biochar* do resíduo de bagaço de azeitona foi realizado, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que tem sido especialmente utilizada para avaliar a morfologia das partículas *biochar* após diferentes tratamentos térmicos. As imagens MEV são muito úteis para obter detalhes precisos sobre a estrutura dos poros do *biochar*.

Para o mapeamento elementar da superfície das amostras e uma leitura quantitativa dos elementos químicos presentes, foi utilizada a análise de espectrometria de dispersão de raios-X (EDS). As análises foram realizadas no centro de microscopia eletrônica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG), HITACHI, S-4800, utilizando uma voltagem de aceleração de 10 kV e magnificações no intervalo de 100 a 6000 vezes. Antes de proceder às análises, as amostras foram fixadas em fita de carbono e passaram por um processo de revestimento (metalização) com ouro e platina por 3 min para obtenção de maior condutividade elétrica na superfície das amostras.

3.9 ANÁLISE DOS RESULTADOS COM OS CRITÉRIOS DE APLICAÇÃO

Com o objetivo de identificar a melhor condição para produção de biofertilizante, biocatalisador e biocombustível, será implementado um método de decisão baseado na

avaliação das propriedades ideais do *biochar* para cada possível aplicação, de acordo com as recomendações dos autores e resultados obtidos na produção do *biochar*.

TABELA 3.3 - CRITÉRIOS DE DECISÃO PARA APLICAÇÃO DO *BIOCHAR*

Críticos de Decisão para aplicação do <i>biochar</i>		
Fertilizante	Biocombustível	Biocatalizador
Maior teor carbono	Maior teor carbono	Maior teor carbono
Menor razão molar H/O	Maior poder calorífico	Maior (%) N, P, Mg, K, S
Menor razão molar O/C	Menor energia de ativação	
Maior (%) N, P, Mg, K		

Fonte: Adaptado de (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021)

Para lidar com problemas tão complexos de tomada de decisão, o Processo de Hierarquia Analítica (AHP), o método de decisão multicritérios introduzidos por Thomas Saaty (2008), é um instrumento eficaz para apoiar o decisor a estabelecer prioridades e a tomar a melhor decisão (CHAN et al., 2004).

Essa abordagem metodológica possibilita uma avaliação das características do *biochar*, permitindo identificar a aplicação mais adequada entre possíveis usos, tais como biofertilizante, biocombustível ou biocatalizador. Inicialmente, o problema é estruturado e, em seguida, as prioridades são calculadas. As figuras 3.6, 3.7 e 3.8 demonstram a estruturação dos critérios de decisão para se encontrar as prioridades em cada uma dessas aplicações.

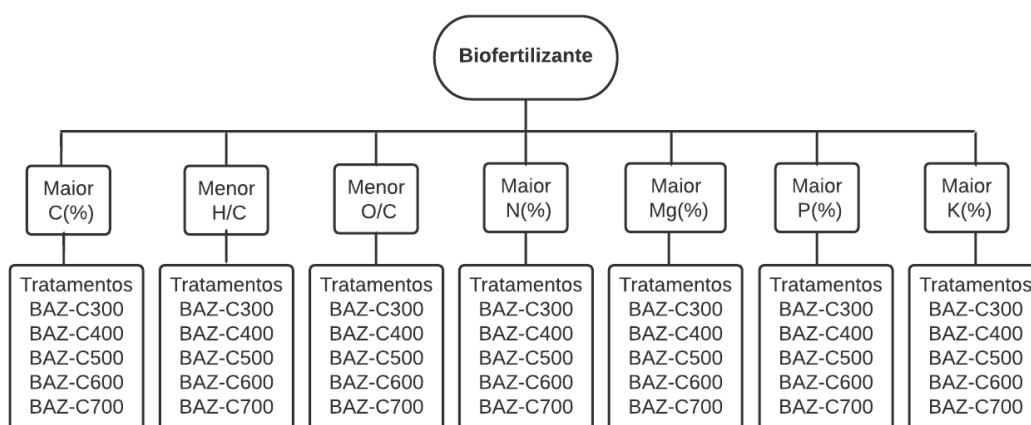


FIGURA 3.6 - AHP PARA BIOFERTILIZANTE

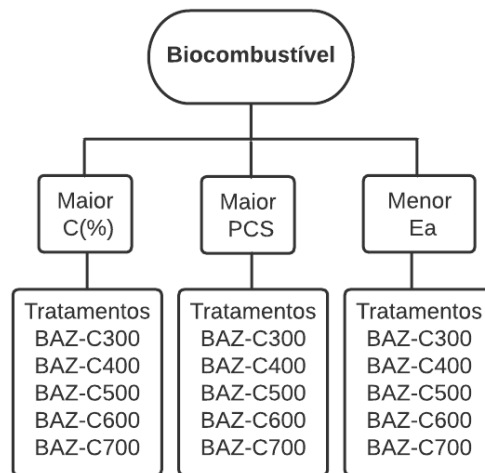


FIGURA 3.7 - AHP PARA BIOCOMBUSTÍVEL

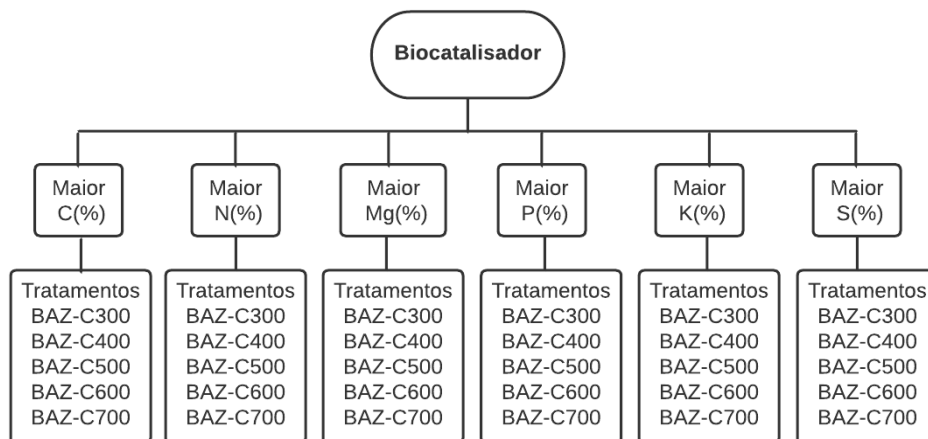


FIGURA 3.8 - AHP PARA BIOCATALISADOR

A priorização dos critérios para a aplicação do *biochar* é determinada através da avaliação da importância relativa de cada critério em relação ao objetivo principal. Segundo Ferreira et al. (2021), as características vantajosas para o uso como fertilizante, biocatalisador ou biocombustível são de igual importância.

Para determinar as prioridades, é utilizado um problema de minimização com uma matriz que aponta o mesmo nível de importância para as características vantajosas. Conforme a Tabela 3.4 abaixo.

TABELA 3.4 - MINIMIZAÇÃO DOS CRITÉRIOS

Critério	C (%)	Menor Razão H/C	Menor Razão O/C	N (%)	Mg (%)	P (%)	K (%)	Vetor prioridade
C (%)	1	1	1	1	1	1	1	1
Razão H/C	1	1	1	1	1	1	1	1
Razão O/C	1	1	1	1	1	1	1	1
N (%)	1	1	1	1	1	1	1	1
Mg (%)	1	1	1	1	1	1	1	1
P (%)	1	1	1	1	1	1	1	1
K (%)	1	1	1	1	1	1	1	1
Ca (%)	1	1	1	1	1	1	1	1

Para estabelecer a importância relativa das categorias, utilizamos o sistema de *rating* com base nos valores absolutos obtidos em cinco tratamentos distintos de carbonização. Esse processo foi realizado para identificar qual desses tratamentos resultou nas melhores propriedades do *biochar* para ser utilizado como biocombustível, biofertilizante ou biocatalisador. Para essa avaliação, consideramos as características do *biochar* obtido a partir do bagaço de azeitona, incluindo sua composição química, estrutura física e propriedades térmicas. A implementação desse sistema de *rating* permitiu avaliar todas as características vantajosas do *biochar*, considerando a alteração de sua propriedade para cada uma das possíveis aplicações.

Para garantir consistência na avaliação dos critérios, seguimos a propriedade matemática da transitividade. A partir dos vetores de prioridades obtidos, somamos os valores e determinamos qual tratamento apresentava a melhor escolha global, alinhada ao objetivo principal.

4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentadas as características físico-químicas do bagaço de azeitona *in natura* e do *biochar* produzido através do tratamento térmico, carbonização, a diferentes temperaturas. Quanto à caracterização do produto carbonizado, *biochar*, primeiramente é apresentada a sua análise imediata, análise elementar e poder calorífico superior. Os dados são discutidos e comparados com os dados da literatura.

Posteriormente, os dados obtidos na análise termogravimétrica e os parâmetros cinéticos são apresentados e discutidos. Adicionalmente, as imagens e a análise dos minerais obtidos no MEV/EDS, do produto são analisados. Por fim, são identificadas as condições mais significativas para alterar as propriedades do *biochar*, apontando suas possíveis aplicações, em comparação com estudos que avaliaram o efeito da temperatura e taxa de aquecimento nas propriedades do *biochar*. Dessa forma, busca-se otimizar a escolha do tratamento para a utilização do *biochar* como biofertilizante, biocatalisador ou biocombustível.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA *IN NATURA*

Em relação à matéria-prima utilizada nos ensaios, foram utilizadas biomassas derivadas da produção do azeite, conhecido como o bagaço da azeitona. Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados de todos os parâmetros analisados da biomassa *in natura*.

TABELA 4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA *IN NATURA* BASE SECA

Caracterização da Biomassa <i>in natura</i>	
Parâmetro	Bagaço Azeitona
Umidade (%)	7.70
Cinzas (%)	12.05
PCS (MJ/kg)	22.05
Carbono (%)	55.62
Hidrogênio (%)	7.80
Nitrogênio (%)	1.88
Oxigênio (%)	30.94
Enxofre (%)	3.71

Os valores de umidade, cinzas, poder calorífico superior (PCS) e teor de elementos químicos do bagaço de azeitona, obtidos através da análise realizada neste trabalho, mostraram-se diferentes dos valores encontrados por Petry (2021) em seu estudo anterior.

Em comparação com os resultados de Petry (2021), observou-se que o bagaço de azeitona analisado neste trabalho apresentou menor teor de umidade (7,70% em relação a 12,08%), porém um maior teor de cinzas (12,05% em relação a 20,02%). O PCS encontrado no presente estudo foi maior (22,05 MJ/kg) do que o relatado por Petry (16,95 MJ/kg), o que pode ser atribuído à diferença entre os conteúdos de carbono e hidrogênio, que são maiores no material analisado neste trabalho (55,62% e 7,80%, respectivamente) em relação ao material analisado por Petry (43,82% e 5,19%, respectivamente). O teor de nitrogênio também foi maior no material analisado neste trabalho (1,88% em relação a 2,68%), enquanto o conteúdo de enxofre foi maior no material analisado por Petry (3,71% em relação a 0,15%).

Essas diferenças podem ser explicadas pelas possíveis variações na composição do bagaço de azeitona, dependendo das condições de cultivo, coleta e armazenamento. Além disso, as metodologias analíticas empregadas nos dois estudos podem ter influenciado os resultados obtidos.

No entanto, apesar das diferenças encontradas, é importante ressaltar que tanto este trabalho quanto o estudo anterior de Petry demonstraram que o bagaço de azeitona pode ser uma fonte promissora de energia renovável, devido ao seu elevado teor de carbono e poder calorífico superior.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO *BIOCHAR*

No presente estudo, foram realizados 10 tratamentos de carbonização, utilizando a técnica de análise termogravimétrica, com o objetivo de avaliar as mudanças nas propriedades físico-químicas dos *biochars* produzidos. A análise imediata com os teores de voláteis, cinzas, carbono fixo presentes na matéria-prima utilizada nos ensaios e nos materiais carbonizados produzidos são apresentados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - TEOR DE UMIDADE E CINZAS DO *BIOCHAR*

Amostra	Voláteis (%)	Cinza (%)	Carbono fixo (%)
<i>In natura</i>	77.08	4.70	12.46
BAZ-C300	55.49	13.06	24.68
BAZ-C400	34.31	14.08	43.20
BAZ-C500	39.46	17.18	42.80
BAZ-C600	30.49	17.60	40.09
BAZ-C700	23.33	26.90	40.04

De acordo com os resultados apresentados na tabela, observa-se que aumentar a temperatura de carbonização (de 300°C para 700°C) diminuiu significativamente o percentual de voláteis presentes nas amostras. Isso pode ser explicado pelo fato de que as temperaturas mais elevadas podem causar uma maior decomposição térmica dos compostos orgânicos voláteis, resultando em uma redução no seu teor (RENDEIRO et al., 2008; VAN LOO & KOPPEJAN, 2008).

Além disso, o aumento da temperatura de carbonização também aumentou o teor de carbono fixo presente nas amostras, indicando que a carbonização em temperaturas mais altas pode favorecer a formação de grafite ou outras formas de carbono mais estáveis. Esse resultado corrobora com outros estudos que encontraram essa relação entre a temperatura de carbonização e o teor de carbono fixo em *biochar* (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021).

Quanto ao teor de cinzas, observou-se uma variação considerável entre as amostras e não necessariamente relacionada à temperatura de carbonização. A amostra BAZ-C400 apresentou um teor de cinza relativamente alto em comparação com as outras amostras carbonizadas em temperaturas semelhantes. O teor de cinzas está relacionado à presença de material inorgânico na amostra, devido a contaminações do resíduo depositado no solo (PIRES, 2017).

Dessa forma, comparando esses resultados com outros estudos que investigaram os efeitos da temperatura de carbonização no *biochar*, podemos inferir que a produção de *biochar* a partir do bagaço de azeitona é um processo complexo e que outros fatores além da temperatura podem influenciar nas características finais do produto.

Análise Elementar

A composição elementar (C, N, H, S-O) e as razões atômicas (O/C e H/C) dos carvões produzidos são demonstradas na Tabela 4.3. Em termos energéticos, os elementos mais expressivos utilizados no cálculo da fórmula empírica da molécula de combustível são o carbono, hidrogênio e oxigênio (RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M.F.M., 2008).

TABELA 4.3 - ANÁLISE ELEMENTAR E RAZÃO ATÔMICA

Análise Elementar (C, N, H, S-0) e Razão atômica (O/C e H/C)							
Código do Ensaio	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	O/C	H/C
<i>In natura</i>	55.67	7.84	1.94	3.68	30.88	0.55	0.14
BAZ-C300	63.93	5.29	2.27	2.41	26.10	0.41	0.08
BAZ-C400	67.99	3.91	2.45	2.39	23.26	0.34	0.06
BAZ-C500	67.42	1.80	2.10	1.30	27.39	0.41	0.03
BAZ-C600	62.00	2.29	2.23	1.41	32.07	0.52	0.04
BAZ-C700	62.29	1.67	1.82	1.22	33.00	0.53	0.03

A análise elementar realizada indica que houve uma mudança significativa na composição química das amostras de biomassa antes e depois da carbonização em diferentes temperaturas. Em geral, as amostras carbonizadas apresentaram teores mais elevados de carbono e menores teores de hidrogênio, nitrogênio e enxofre quando comparadas com a amostra *in natura* (RENDEIRO, G.; NOGUEIRA, M.F.M., 2008). A Figura 4.1 apresenta o percentual deste em cada amostra de *biochar* produzido.

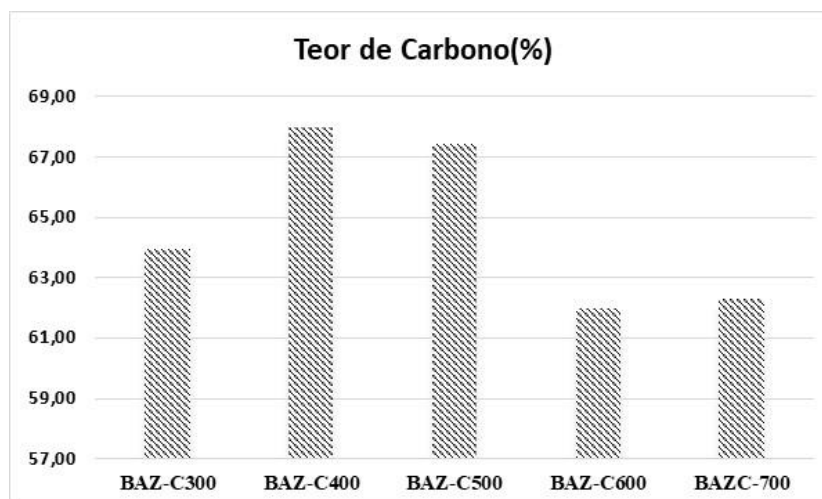


FIGURA 4.1 - TEOR DE CARBONO NO *BIOCHAR*

Observou-se um aumento no teor de carbono das amostras com o aumento da temperatura de carbonização, sendo que a amostra BAZ-C500 teve o menor teor de carbono dentre as amostras carbonizadas. Isso pode ser explicado pelo fato de que a carbonização a altas temperaturas favorece a formação de carbono fixo que é menos volátil (FERREIRA; RIBAU; COSTA, 2021).

A razão atômica H/C e O/C são úteis indicadores da qualidade do *biochar* produzido, pois a presença excessiva de hidrogênio e oxigênio pode limitar seu potencial como adsorvente ou condicionador de solo (ANTERO, et al., 2019).

Dada a importância do teor de carbono, relações H/C e O/C para a valorização do *biochars*, o diagrama de Van Krevelen foi então utilizado para melhor visualizar os dados obtidos nesta etapa.

De acordo com a literatura, as razões hidrogênio-carbono e oxigênio-carbono para biomassa natural variam entre 1,2 e 2,0 e 0,4 e 0,8, respectivamente (ALVES et al., 2021). Segue o diagrama na Figura 4.2 abaixo.

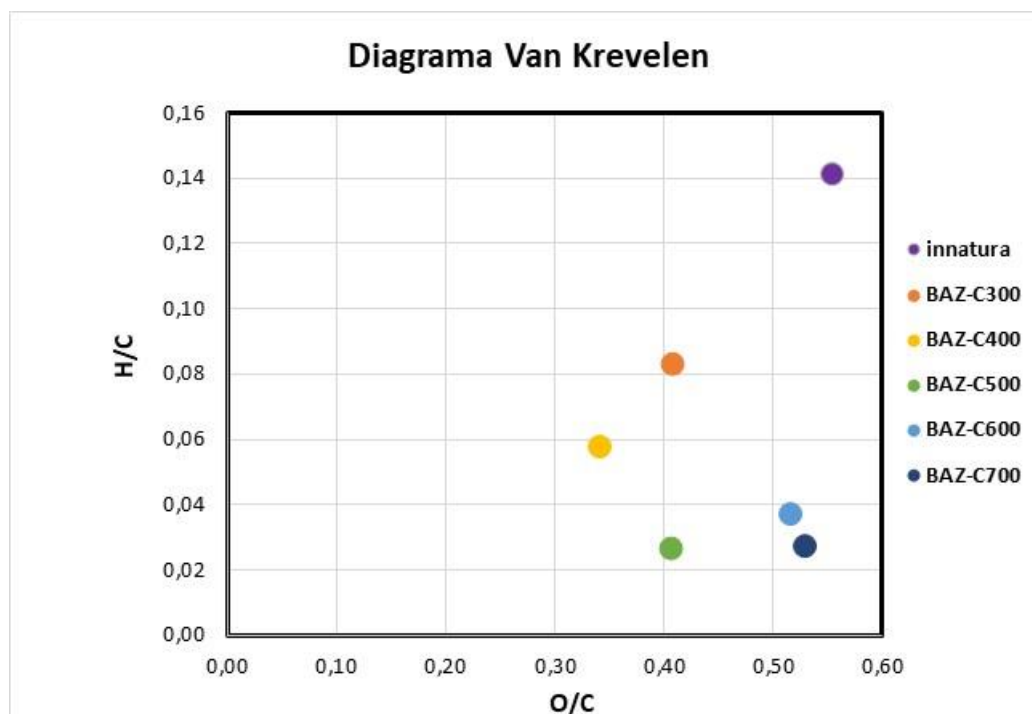


FIGURA 4.2 - DIAGRAMA DE VAN KREVELEN

Verifica-se que o teor de hidrogênio foi reduzido com a carbonização, mas sua variação não foi tão grande como para o carbono. Além disso, a razão H/C também tendeu a diminuir,

sugerindo que a carbonização causou uma maior remoção de átomos de hidrogênio em relação ao carbono presente nas amostras.

A razão atômica O/C também diminuiu com o aumento da temperatura de carbonização, indicando que as amostras carbonizadas apresentaram uma maior proporção de carbono em relação ao oxigênio. Esse resultado é esperado, já que a carbonização remove compostos ricos em oxigênio (como celulose e hemicelulose) durante o processo (ANTERO, et al., 2019).

Portanto, pode-se dizer que as amostras carbonizadas em temperaturas mais elevadas apresentaram uma maior concentração de carbono com relação aos outros elementos analisados, o que tende a aumentar a qualidade do *biochar* produzido.

4.3 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

A Tabela 4.4, apresenta o poder calorífico superior dos *biochars* produzidos por carbonização tradicional, a 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C e 700 °C.

TABELA 4.4 - PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Poder Calorífico Superior - PCS (MJ/kg)	
Código do Ensaio	PCS
BAZ-C300	22.62
BAZ-C400	22.71
BAZ-C500	22.25
BAZ-C600	22.45
BAZ-C700	21.44

Os resultados obtidos nesta análise indicam que o *biochar* de bagaço de azeitona possui um poder calorífico superior (PCS) na faixa de 22 MJ/kg. Esse valor é comparável com os achados de outros estudos, como o realizado por Petry (2021), em que o PCS do bagaço de azeitona carbonizado ficou próximo aos valores encontrados nesta análise.

Ao comparar com outras matérias primas utilizadas no processo de conversão termoquímica, pode-se observar que o PCS do *biochar* de bagaço de azeitona é mais elevado se comparado ao bagaço de cana, cujo valor foi encontrado por Sahoo e Ram (2016) e foi de 17,73 MJ/kg. Além disso, o PCS do *biochar* de bagaço de azeitona é maior do que o encontrado

para a casca do coco e a casca do arroz, que foram de 18,88 MJ/kg e 15,90 MJ/kg, respectivamente, em um estudo realizado por García et al. (2012).

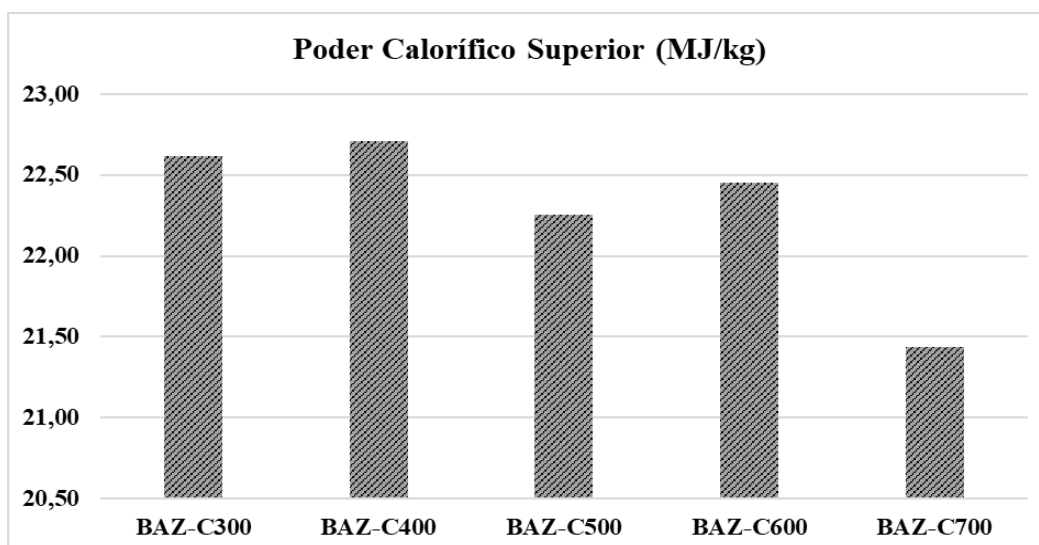


FIGURA 4.3 - PODER CALORÍFICO DO *BIOCHAR*

Foi possível verificar que os valores de PCS são bastantes similares, com o tratamento de BAZ-C400 obtendo o maior valor de PCS, esses resultados são importantes para se avaliar o potencial energético do *biochar* produzido a partir do bagaço de azeitona e sua viabilidade para aplicação em processos de combustão ou gasificação. Além disso, com um PCS elevado, o *biochar* de bagaço de azeitona pode ser considerado uma alternativa promissora para substituir combustíveis fósseis em aplicações que exigem alta densidade energética (ABDULLAH; WU, 2009).

4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA E PARÂMETROS CINÉTICOS (TGA)

O estudo dos resultados da análise termogravimétrica (TGA) e dos parâmetros cinéticos do *biochar* mostrou que é possível identificar os componentes da biomassa que são degradados durante a produção do *biochar*, tais como a celulose, hemicelulose, lignina e outros componentes orgânicos. A degradação é detectada como uma mudança na massa do material devido à perda de componentes voláteis durante o aquecimento. A Figura 4.4 apresenta as curvas de TGA da biomassa *in natura* e *biochar* produzido a diferentes temperaturas, utilizando duas taxas de aquecimento 10 e 20 °C/min.

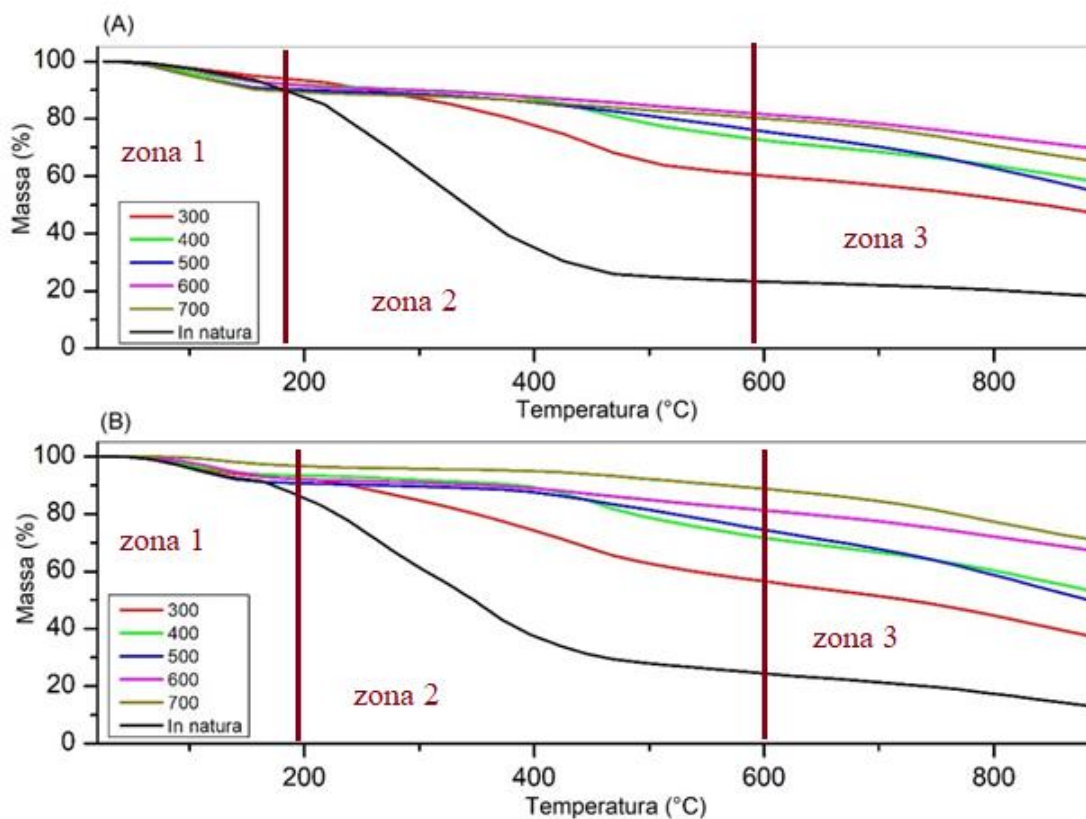


FIGURA 4.4 - TGA DA AMOSTRA (A) 10 °C/MIN E (B) 20 °C/MIN

A análise termogravimétrica (TGA) do *biochar* de bagaço de azeitona mostrou uma perda de massa em três fases distintas. A primeira fase (zona 1), entre 90°C e 180°C, correspondeu à evaporação da água e outros compostos voláteis presentes na biomassa. Já a segunda fase (zona 2), entre 180°C e 600°C, foi a etapa principal de decomposição das hemiceluloses, celuloses e ligninas presentes no material, resultando em uma perda significativa de massa e modificação das propriedades físicas e químicas do *biochar*. Por fim, a terceira fase (zona 3), entre 600°C e 900°C, representou uma etapa final de decomposição da lignina e outros componentes restantes.

Esses resultados são consistentes com achados de outros estudos que analisaram a TGA de *biochars* produzidos a partir de diferentes tipos de biomassa. Por exemplo, um estudo realizado por Lei et al. (2017) analisou a TGA de *biochar* produzido a partir de *Eucalyptus grandis* e observou um comportamento semelhante, com perda de massa em três fases distintas. Outro estudo, realizado por Hu et al. (2019), analisou a TGA de *biochar* produzido a partir de resíduos de calêndula e também observou uma perda de massa em três fases distintas, com uma etapa principal de decomposição entre 200°C e 500°C.

A análise termogravimétrica (TG) permite a obtenção de informações importantes sobre o comportamento térmico dos materiais em estudo. Para aplicar um modelo cinético à decomposição do material, é necessário definir um intervalo de temperatura a ser estudado (PAULISTA; FILHO, 2017).

No caso deste estudo, foi utilizado o modelo de Coats-Redfern para analisar as curvas TG obtidas. Esse modelo permite estimar a energia de ativação (E_a) da reação de decomposição do material em diferentes zonas de temperatura.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os gráficos $\ln[-\ln(1-x)]$ vs $1000/T$ para cada zona de decomposição do material, juntamente com as respectivas inclinações das retas resultantes do ajuste linear dos dados experimentais. A partir desses gráficos, é possível calcular a E_a das amostras em estudo.

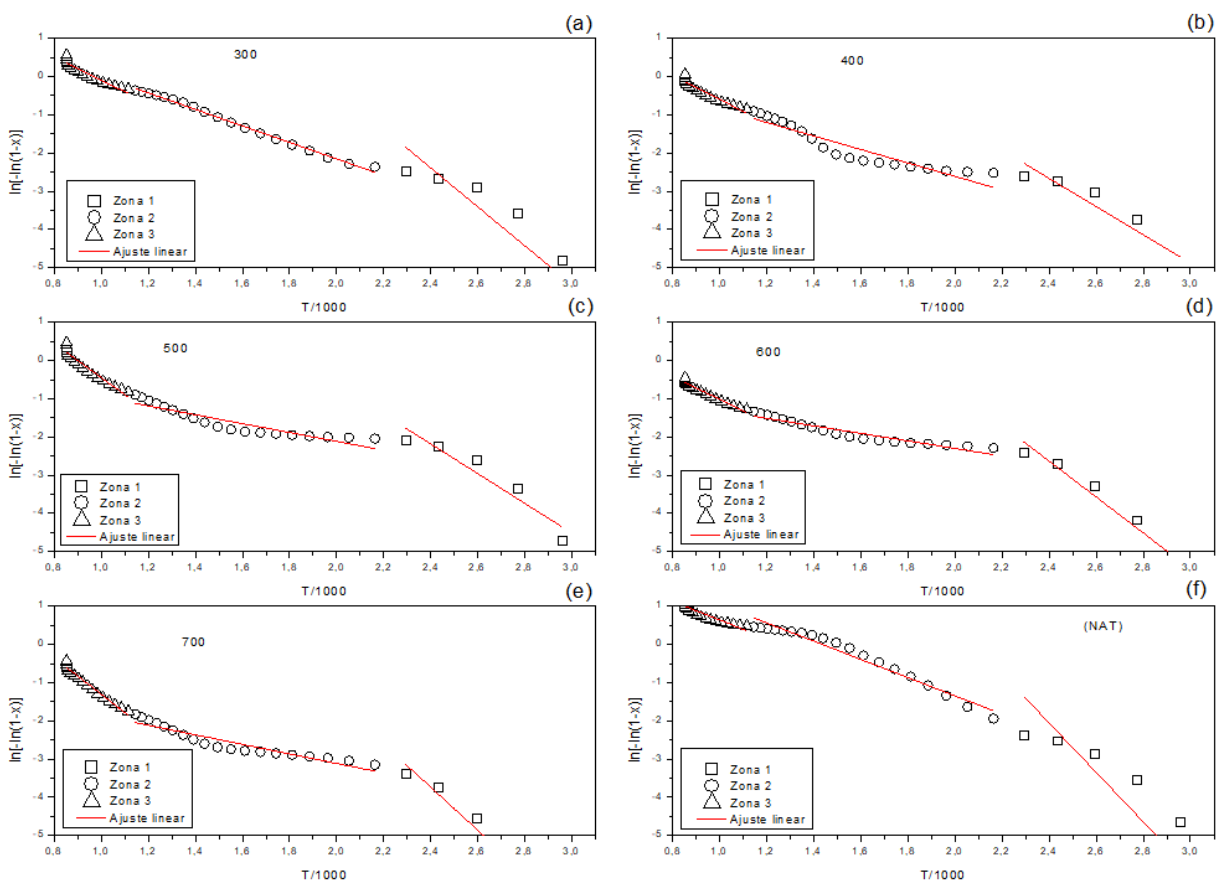


FIGURA 4.5 - AJUSTE LINEAR DA DECOMPOSIÇÃO DA AMOSTRA 10 °C/MIN (A) 300°C (B) 400°C (C) 500°C (D) 600°C (E) 700°C (F) *IN NATURA*

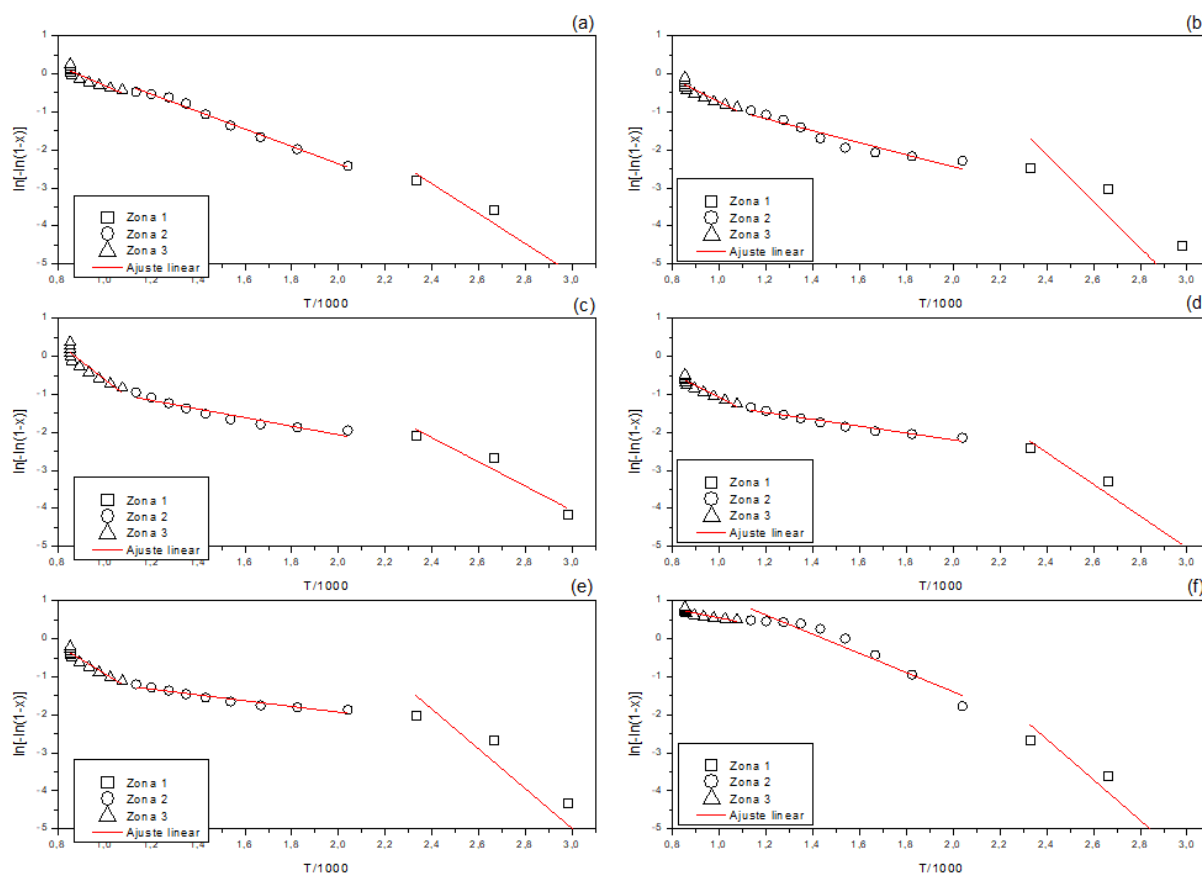


FIGURA 4.6 - AJUSTE LINEAR DA DECOMPOSIÇÃO DA AMOSTRA 20 °C/MIN (A) 300°C (B) 400°C (C) 500°C (D) 600°C (E) 700°C (F) *IN NATURA*

O comportamento de decomposição dos *biochars* é bastante diferente da biomassa *in natura*. Os valores de energia de ativação (E_a) (kJ mol^{-1}) de todas as amostras é demonstrada na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 - TAXA DE AQUECIMENTO

	Zona 1		Zona 2		Zona 3	
	10 (°C/min)	20 (°C/min)	10 (°C/min)	20 (°C/min)	10 (°C/min)	20 (°C/min)
	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
<i>in natura</i>	53.64	44.34	19.81	29.9	20.25	10.12
C300-BAZ	42.34	32.72	17.9	19.03	24.99	22.05
C400-BAZ	30.67	50.8	14.63	13.11	26.25	25.85
C500-BAZ	32.36	26.54	9.63	9.39	37.14	39.44
C600-BAZ	39.02	34.71	8.18	7.48	24.82	25.61
C700-BAZ	46.77	43.49	10.35	6.31	39.7	30.88

Os resultados obtidos mostraram que as reações de decomposição térmica da lignina e da matéria inorgânica apresentaram valores elevados de energia de ativação (E_a), correspondentes a 53.64 e 44.34 kJ/mol, respectivamente. Esses valores indicam que essas reações são mais lentas e apresentam maior resistência ao processo de conversão térmica, o que pode ter implicações importantes na utilização desses materiais como fonte de energia.

O *biochar* é um material que tem recebido crescente atenção como uma potencial fonte alternativa de combustível renovável. Entre as diversas características a serem avaliadas, destaca-se a energia de ativação na fase de desvolatilização, que é um importante indicador do potencial energético do material (ABDULLAH; WU, 2009). Nesse sentido, os resultados obtidos para a zona 2 do processo de decomposição térmica mostraram valores de E_a variando de 19,81 a 20,90 kJ/mol para biomassa bruta e de 6,31 a 19,03 kJ/mol para *biochars*, dependendo da temperatura e taxa de aquecimento utilizados.

Esses resultados são consistentes com estudos prévios que também relataram a influência da taxa de aquecimento nos valores de E_a para *biochars*. Em particular, Ferreira, Ribau e Costa (2021) observaram que os valores de energia de ativação diminuem à medida que a taxa de aquecimento aumenta, sugerindo que a escolha da taxa de aquecimento é um fator importante a ser considerado na produção e uso de *biochars* como fonte de energia.

Estudos anteriores, como o realizado por Abdullah e Wu (2009), mostraram que quanto menor for a energia de ativação na fase de desvolatilização, melhor será o desempenho do *biochar* como fonte de combustível. Isso ocorre porque valores mais baixos de energia de ativação indicam que é necessária menos energia para iniciar as reações de decomposição térmica do material, o que resulta em uma taxa de conversão mais eficiente da biomassa em produtos úteis, como gases e líquidos combustíveis.

Por essa razão, a avaliação da energia de ativação na fase de desvolatilização é um aspecto crucial a ser considerado no desenvolvimento e utilização de *biochars* como fonte de energia renovável.

4.5 ANÁLISE MEV/EDS

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas na Figura 4.7 são uma importante ferramenta para a análise da estrutura do *biochar* produzido a partir do bagaço de azeitona. Com um aumento de 100 vezes, é possível observar diferenças sutis na

estrutura dos diferentes *biochars*, que foram identificados como C300, C400, C500, C600 e C700 neste estudo.

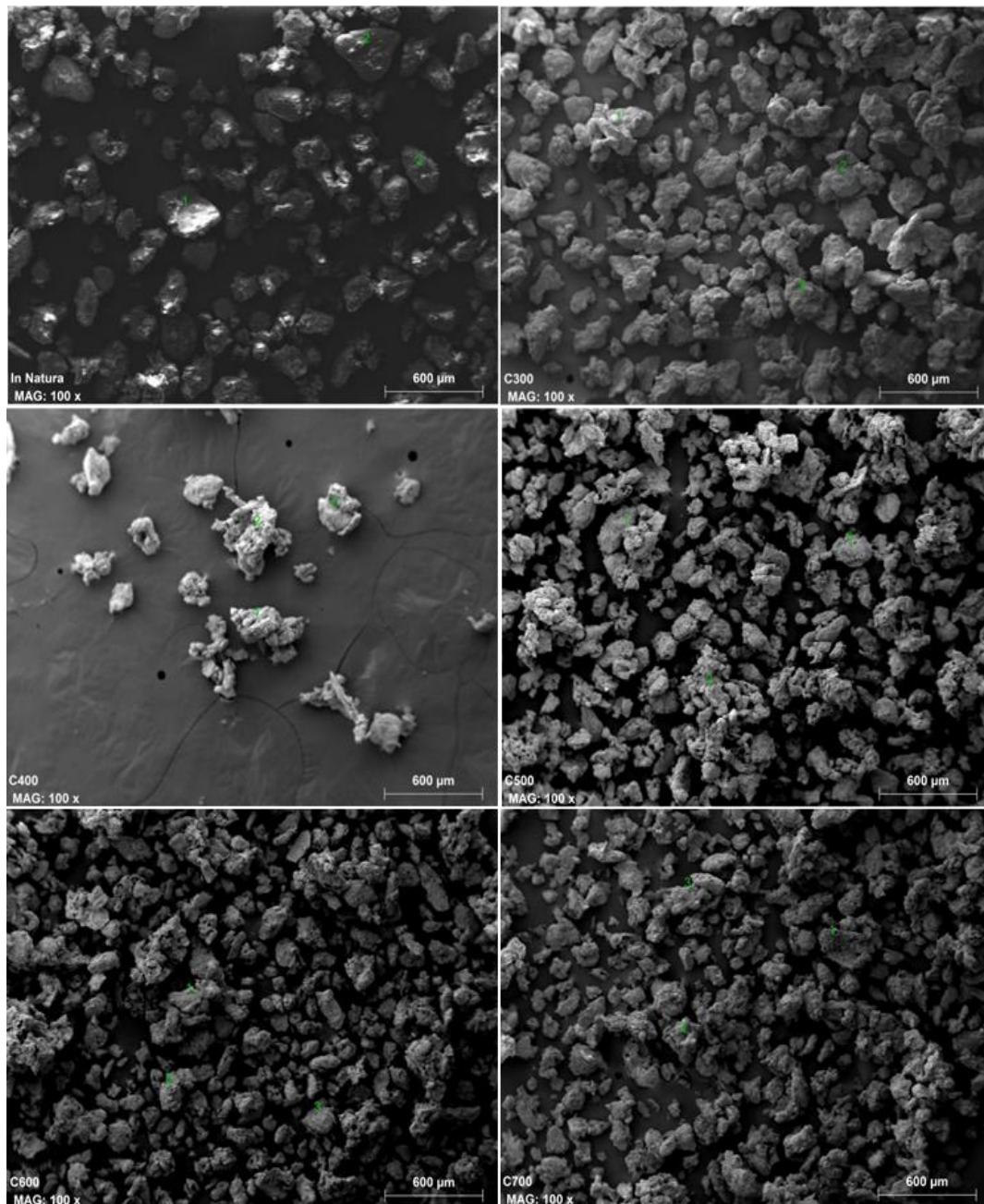


FIGURA 4.7 - ANÁLISE MEV DO MATERIAL

A análise realizada das imagens de MEV dos *biochars* produzidos a partir do bagaço de azeitona permitiu observar diferenças entre os mesmos. Embora a estrutura dos *biochars* geralmente se assemelhasse à biomassa *in natura*, o *biochar* produzido a 400 °C apresentou poucas cinzas, o que afetou a qualidade da imagem obtida. Isso pode ser atribuído ao fato de

que temperaturas mais baixas tendem a gerar menos cinzas durante a carbonização, enquanto temperaturas mais elevadas tendem a gerar mais cinzas.

Comparando com outros trabalhos similares, é possível verificar que a estrutura dos *biochars* é influenciada pelas condições de processamento utilizadas na sua produção. Um estudo realizado por Qian et al. (2018) analisou a estrutura de *biochars* produzidos a partir de diferentes biomassas e observou que a temperatura de carbonização foi um fator chave para determinar a estrutura final dos *biochars*. Outro estudo realizado por Ahmad et al. (2020) também verificou que a temperatura de carbonização afeta significativamente a superfície específica e a porosidade dos *biochars* produzidos a partir de resíduos de madeira.

Portanto, é importante realizar uma análise detalhada da estrutura dos *biochars* para identificar possíveis diferenças entre eles e entender como as condições de processamento afetam a sua estrutura final. As informações obtidas podem ser úteis para aprimorar o processo de produção de *biochar* e obter *biochars* com propriedades específicas que atendam às necessidades de diversas aplicações.

Nesse sentido, a medida que a temperatura de carbonização é aumentada, há uma perda de massa na forma de compostos voláteis, incluindo celulose, hemicelulose e lignina. Esses compostos se decompõem, formando outros compostos com alto teor de carbono e criando espaços porosos na superfície do *biochar*. Com isso, são formados poros de diferentes tamanhos, incluindo macro, meso e microporos (DOWNIE et al., 2009; PETTER et al., 2016).

A composição química do material foi analisada utilizando o Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), como demonstrado na Figura 4.8.

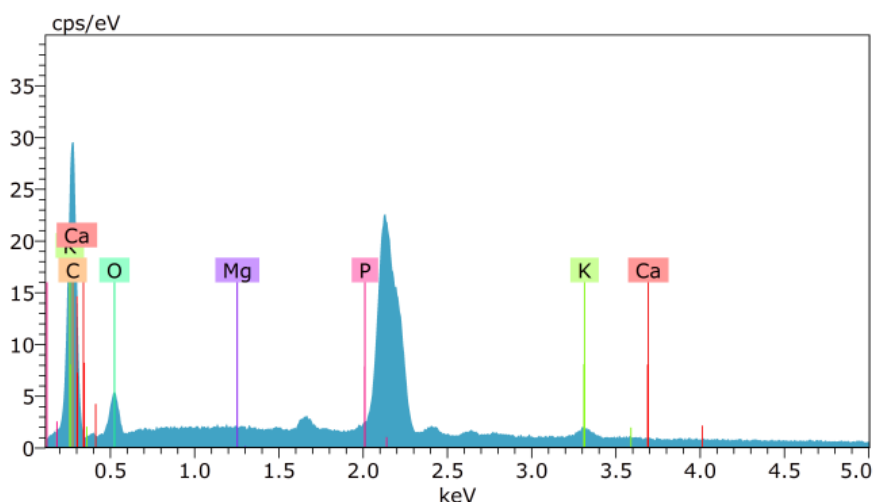


FIGURA 4.8 - ANÁLISE DOS ELEMENTOS QUÍMICOS DO *BIOCHAR*

Os resultados da análise EDS mostraram que os principais elementos químicos presentes na cinza dos materiais carbonizados são Ca, K, Mg e P. Estes elementos apresentam um papel importante na composição química dos materiais carbonizados e podem ser utilizados para avaliar a qualidade do *biochar* produzido (PETERS et al., 2015).

Os elementos químicos Ca, Mg, P e K são essenciais não apenas para o crescimento das plantas, mas também para sua nutrição e sobrevivência. O cálcio (Ca), por exemplo, é importante para manter a integridade das paredes celulares e regular a absorção de outros nutrientes pela planta (SCHREINER et al., 2011). Já o magnésio (Mg) é uma constituinte chave da clorofila, que é essencial para a fotossíntese e, portanto, para a produção de energia pelas plantas (TAIZ et al., 2014). O fósforo (P) é um elemento fundamental para a formação de ATP, uma molécula responsável pelo armazenamento e uso de energia nas células vivas (PLAXTON, 1996). Por fim, o potássio (K) atua na regulação do equilíbrio hídrico das plantas, além de estar envolvido nos processos de abertura e fechamento dos estômatos, que controlam a troca gasosa com o ambiente (TAIZ et al., 2014).

Os principais elementos químicos presentes na cinza dos materiais carbonizados foram Ca, K, Mg, P, como demonstrado e analisados na Tabela 4.6.

TABELA 4.6 - ANÁLISE DOS ELEMENTOS EDS

		Análise EDS				
		(%) peso				
	<i>in natura</i>	BAZ-C300	BAZ-C400	BAZ-C500	BAZ-C600	BAZ-C700
C	44.7	49.98	55.27	57.95	57.02	35.46
O	15.89	11.59	13.42	19.15	17.90	23.08
Mg	0.18	0.22	0.44	0.38	0.30	0.52
P	0.20	13.36	7.85	4.28	6.43	5.89
K	19.00	12.99	15.58	14.34	12.66	27.04
Ca	20.03	11.91	7.44	1.46	5.70	8.01

A tabela apresenta os resultados da análise EDS de *biochar* produzido a diferentes temperaturas utilizando como matéria-prima o bagaço de azeitona. A análise permitiu a identificação e quantificação dos elementos químicos presentes nos *biochars* produzidos, além de permitir comparações entre os diferentes tratamentos.

O aumento na temperatura também influenciou a concentração de outros elementos. Por exemplo, a concentração de potássio (K) aumentou gradualmente até a produção do *biochar*

em BAZ-C500, mas começou a diminuir em BAZ-C600 e BAZ-C700, enquanto que para o cálcio (Ca) houve uma diminuição significativa na concentração em BAZ-C500 em diante. Já o fósforo (P) apresentou seu valor máximo de concentração no *biochar* produzido a 300°C, sendo este valor 13,36%. Isto sugere que a temperatura influencia naqueles elementos, mas cada elemento pode ter uma resposta diferente à medida que a temperatura é elevada.

Esses resultados indicam que a temperatura do processo de carbonização tem influência direta na composição e concentração dos elementos químicos presentes no *biochar*. É importante destacar que, como o bagaço de azeitona é uma matéria-prima específica, os resultados podem variar se outros tipos de biomassa forem utilizados.

4.6 CONDIÇÕES OPERACIONAIS IDEAIS PARA DIFERENTES APLICAÇÕES

O objetivo é otimizar as propriedades do *biochar* para aplicações como biofertilizante, biocombustível e biocatalisador. Para alcançar esse resultado, foram identificadas as variáveis mais influentes no processo de carbonização do bagaço de azeitona e ajustadas de maneira a maximizar o resultado final. A análise hierárquica dessas variáveis é fundamental para alcançar essa otimização.

Na carbonização a temperatura e a taxa de aquecimento são os principais influentes na mudança físico-química do material para diferentes aplicações do produto. Os resultados da análise de hierarquia de acordo com os critérios de aplicação do *biochar* para biofertilizante, biocombustível e biocatalisador, são demonstrados nas Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9.

TABELA 4.7 - VETOR PRIORIDADE PARA BIOFERTILIZANTE

	Biofertilizante							TOTAL
	Vetor Prioridade							
	C (%)	H/C	O/C	N (%)	P (%)	Mg (%)	K (%)	
BAZ-C300	0.146	0.146	0.146	0.438	0.438	0.067	0.095	1.476
BAZ-C400	0.439	0.049	0.439	0.146	0.219	0.267	0.286	1.845
BAZ-C500	0.293	0.293	0.293	0.088	0.088	0.200	0.190	1.445
BAZ-C600	0.049	0.073	0.073	0.109	0.146	0.133	0.048	0.631
BAZ-C700	0.073	0.439	0.049	0.219	0.109	0.333	0.381	1.603

Após análise dos vetores prioridades, podemos concluir que a melhor temperatura de carbonização para se obter um *biochar* com propriedades desejáveis para utilização como biofertilizante é de 400°C. Isso pode ser explicado pela alta prioridade dada ao teor de C (43.9%) e à relação H/C (4.9%), indicando que uma temperatura de carbonização mais baixa é mais adequada para preservar os elementos orgânicos do *biochar*.

Além disso, a elevada prioridade dada ao teor de N (14.6%) e P (21.9%) sugere que a temperatura de carbonização deve ser suficientemente alta para remover as impurezas e resíduos do *biochar*, mas ainda manter sua estrutura porosa e nutrientes de origem orgânica.

Essa conclusão está em concordância com diversos estudos que avaliaram a influência da temperatura na formação do *biochar* e suas propriedades como biofertilizante. Segundo estudo realizado por Ahmad et al. (2014) comparou *biochars* produzidos em diferentes temperaturas a partir de resíduos agrícolas e concluiu que o *biochar* produzido a 400°C tinha maior capacidade de sorção de nutrientes e atividade biológica no solo em comparação com temperaturas mais elevadas ou mais baixas.

Outro estudo conduzido por Zhao et al. (2015), que investigou a influência da temperatura de carbonização na formação de *biochar* a partir de resíduos de madeira e concluiu que a temperatura ideal para obtenção de um *biochar* com propriedades desejáveis como biofertilizante foi de 375°C. Os autores observaram que temperaturas mais elevadas levaram a um aumento na concentração de carbono, mas também diminuíram a retenção de nutrientes e a atividade biológica no solo. A Figura 4.9. demonstra a porcentagem dos tratamentos mais relevantes para alterar as propriedades do *biochar* para o possível uso como biofertilizante.

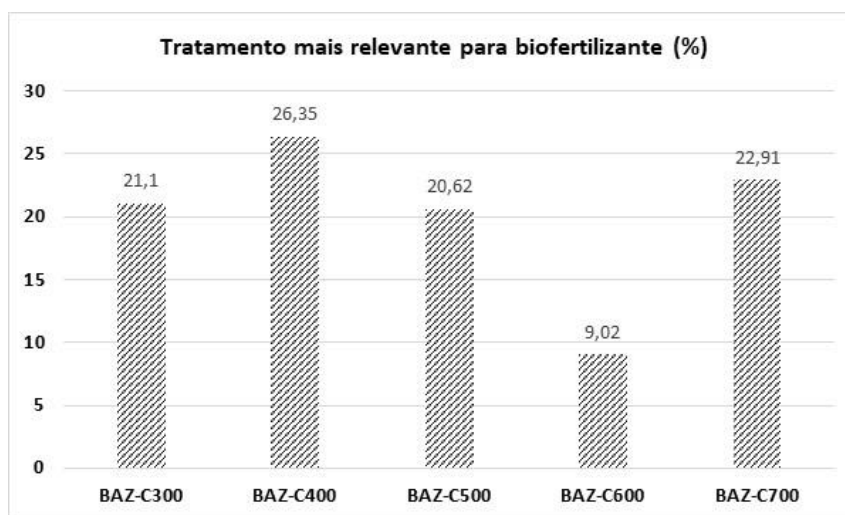


FIGURA 4.9 - MELHOR VETOR PRIORIDADE PARA CARACTERÍSTICAS VANTAJOSAS DO *BIOCHAR* PARA APLICAÇÃO COMO BIOFERTILIZANTE

Portanto, é possível concluir que a temperatura de carbonização ideal para se obter um *biochar* com propriedades desejáveis como biofertilizante pode variar dependendo da matéria-prima utilizada, mas a faixa de temperatura de 300°C-400°C parece ser a mais indicada em geral. A seguir na Tabela 4.8 é demonstrado os vetores de prioridades para o biocombustível.

TABELA 4.8 - VETOR PRIORIDADE PARA BIOCOMBUSTÍVEL

	C (%)	Biocombustível		
		Vetor Prioridade		
		PCS	Ea	TOTAL
BAZ-C300-10	0.095	0.100	0.038	0.233
BAZ-C400-10	0.190	0.167	0.043	0.400
BAZ-C500-10	0.143	0.133	0.068	0.344
BAZ-C600-10	0.048	0.067	0.113	0.228
BAZ-C700-10	0.024	0.033	0.057	0.114
BAZ-C300-20	0.095	0.100	0.038	0.233
BAZ-C400-20	0.190	0.167	0.049	0.406
BAZ-C500-20	0.143	0.133	0.085	0.361
BAZ-C600-20	0.024	0.067	0.170	0.261
BAZ-C700-20	0.048	0.033	0.300	0.381

Com base em uma análise dos vetores de prioridade, a faixa de temperatura de 400°C e taxa de aquecimento de 20°C/min é a mais indicada em geral para se alterar as propriedades do *biochar* para uma possível utilização como um biocombustível, isso se deve à alta prioridade dada aos teores de carbono, PCS e energia de ativação.

O estudo realizado por Chen et al. (2018) comparou *biochars* produzidos em diferentes temperaturas e taxas de aquecimento a partir de resíduos agroflorestais e concluiu que a temperatura ideal para obtenção de um *biochar* com propriedades desejáveis como biocombustível foi de 400°C e taxa de aquecimento de 20°C/min. Os autores observaram que

essa faixa de temperatura e taxa de aquecimento resultava em *biochars* com alto teor de carbono e PCS, baixo teor de cinzas e enxofre, além de alta eficiência de combustão. Outro estudo interessante foi conduzido por Fang et al. (2016), que avaliou a influência da taxa de aquecimento na formação do *biochar* a partir de resíduos agrícolas e concluiu que uma taxa de aquecimento mais rápida leva a um aumento significativo na produção de bio-óleo e gás em comparação com taxas de aquecimento mais baixas, resultando em um *biochar* com maior potencial como biocombustível. A Figura 4.10. demonstra a porcentagem dos tratamentos mais relevantes para alterar as propriedades do *biochar* para o possível uso como biocombustível.

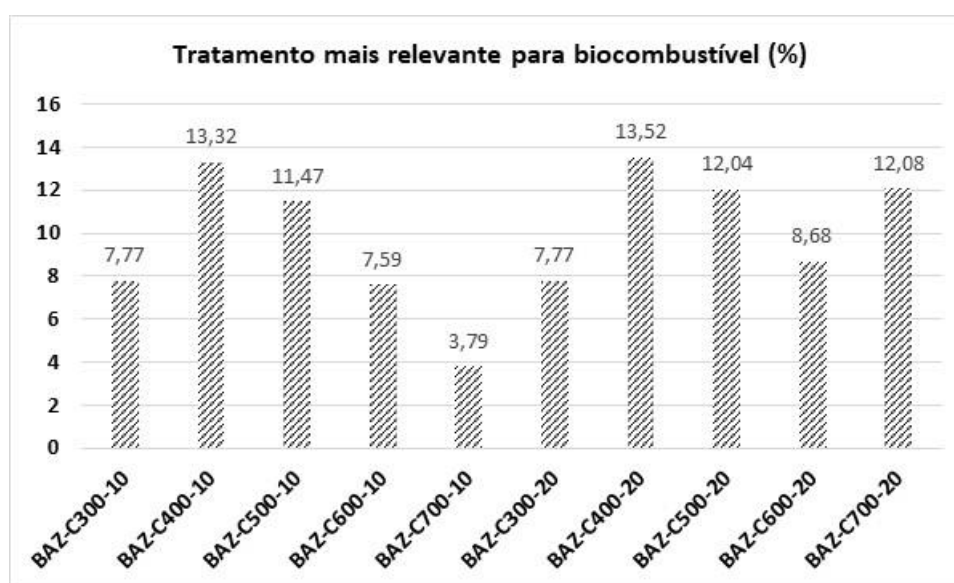


FIGURA 4.10 - MELHOR VETOR PRIORIDADE PARA CARACTERÍSTICAS VANTAJOSAS DO *BIOCHAR* PARA APLICAÇÃO COMO BIOCOMBUSTÍVEL

O tratamento na faixa de temperatura de 400°C e taxa de aquecimento de 20C/min se demonstrou a mais viável para alterar as propriedades do *biochar* do bagaço de azeitona para uma possível utilização como biocombustível, esse resultado pode variar dependendo da matéria-prima utilizada. A seguir na Tabela 4.9 é demonstrado os vetores de prioridades para o biocatalisador.

TABELA 4.9 - VETOR PRIORIDADE PARA BIOCATALISADOR

	Biocatalisador						TOTAL
	Vetor Prioridade						
	C (%)	N (%)	P (%)	Mg (%)	K (%)	S (%)	
BAZ-C300	0.146	0.438	0.438	0.067	0.095	0.438	1.622
BAZ-C400	0.439	0.146	0.219	0.267	0.286	0.219	1.576
BAZ-C500	0.293	0.088	0.088	0.200	0.190	0.109	0.968
BAZ-C600	0.049	0.109	0.146	0.133	0.048	0.146	0.631
BAZ-C700	0.073	0.219	0.109	0.333	0.381	0.088	1.203

Ao analisar os vetores de prioridade para determinar a melhor temperatura de carbonização para produzir um *biochar* com propriedades desejáveis para ser utilizado como biocatalisador a partir do bagaço de azeitona, podemos observar que o tratamento na faixa de 300 e 400°C possuem a maior pontuação total, com um valor de 1,622 e 1,576 respectivamente.

Essa conclusão está em consonância com diversos estudos que investigaram a influência da temperatura de carbonização na formação do *biochar* e suas propriedades como biocatalisador. Por exemplo, um estudo realizado por Kloss et al. (2012) avaliou a influência da temperatura de carbonização na formação do *biochar* e sua capacidade de adsorção de metais pesados. Os autores observaram que a temperatura de carbonização de 400°C resultou em um *biochar* com maior capacidade de adsorção de metais pesados em comparação com *biochars* produzidos em temperaturas mais baixas. Além disso, um estudo realizado por Ahmad et al. (2014) avaliou a influência da temperatura de carbonização na formação do *biochar* a partir do bagaço de cana-de-açúcar e sua capacidade de adsorção de corantes têxteis. Os autores observaram que a temperatura de carbonização de 400°C resultou em um *biochar* com maior capacidade de adsorção de corantes têxteis em comparação com *biochars* produzidos em temperaturas mais baixas.

No entanto, é importante ressaltar que a escolha da temperatura de carbonização ideal pode variar dependendo da matéria-prima utilizada e do objetivo específico do uso do *biochar*. Portanto, é fundamental realizar análises específicas para cada caso. A Figura 4.11. demonstra

a porcentagem dos tratamentos mais relevantes para alterar as propriedades do *biochar* para o possível uso como biocatalisador.

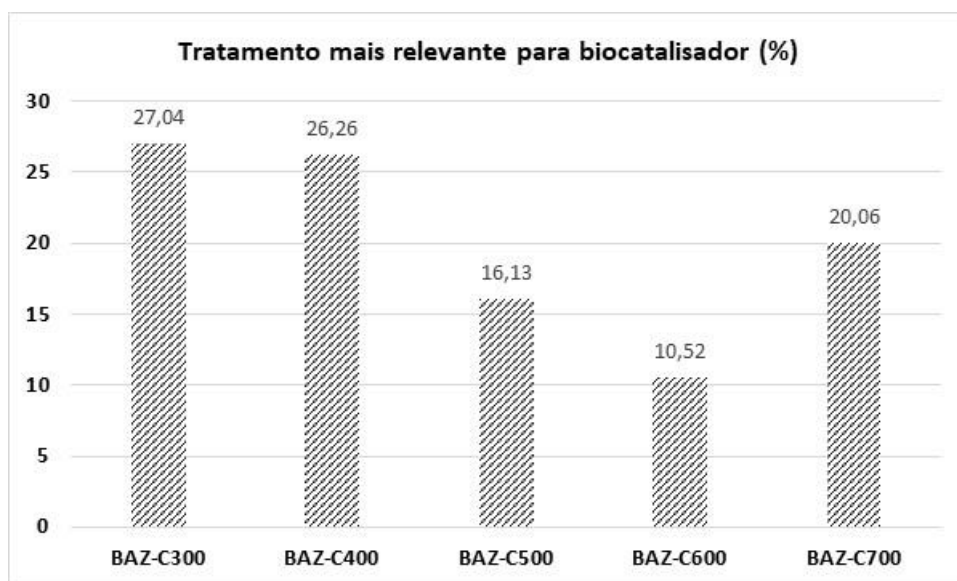


FIGURA 4.11 - MELHOR VETOR PRIORIDADE PARA CARACTERÍSTICAS VANTAJOSAS DO *BIOCHAR* PARA APLICAÇÃO COMO BIOCATALISADOR

O tratamento na faixa de temperatura de 300°C e 400°C se demonstraram mais viáveis para alterar as propriedades do *biochar* do bagaço de azeitona para uma possível utilização como biocatalisador com 27,04 (%) e 26,26 (%) de preferência.

De acordo com os estudos realizados por Ferreira et al. (2021), foi constatado que o tratamento do *biochar* produzido a partir de bagaço de uva a 300 °C é o mais indicado para alterar suas propriedades visando a possível aplicação como biocatalisador. Por outro lado, o *biochar* obtido a 600 °C apresentou as melhores propriedades para possível utilização como biocombustível. No entanto, a temperatura de 400 °C é a mais equilibrada em termos de alteração de propriedades para possíveis aplicações como biocombustível, biofertilizante e biocatalisador.

Portanto, é importante ressaltar que a escolha da temperatura de carbonização ideal pode variar dependendo da matéria-prima utilizada e do objetivo específico do uso do *biochar* sendo necessário realizar análises específicas para cada caso.

5 CONCLUSÕES

A revisão da literatura atual sobre conversão termoquímica da biomassa permitiu uma compreensão mais profunda sobre o processo de carbonização e sua importância na valorização do subproduto.

A avaliação da cinética química do processo de carbonização por meio da taxa de aquecimento, tempo de residência, energia de ativação e temperatura mostrou que a temperatura e taxa de aquecimento influenciam diretamente nas propriedades finais do *biochar*.

Durante a análise das propriedades físicas e químicas do *biochar* produzido a partir do bagaço de azeitona, verificou-se que os *biochars* produzidos a temperaturas mais altas apresentaram menores proporções de H/C e O/C e menores energias de ativação. Além disso, o teor de fósforo foi elevado no *biochar* comparado com a biomassa *in natura*.

O estudo sobre as diferentes possibilidades de uso e aplicação do *biochar* levou em consideração as demandas específicas de diferentes processos industriais, correção de solos degradados ou produção de bioproduto. O método de análise hierárquica foi utilizado para identificar o conjunto de condições ideais para a produção de um bioproduto com alto valor energético.

O resultado desta análise demonstrou que o *biochar* produzido a 400 °C apresentou as melhores propriedades para sua aplicação como biofertilizante, biocombustível e biocatalisador.

O presente trabalho contribuiu para o desenvolvimento de um método de produção de *biochar* a partir do bagaço de azeitona, com o objetivo de maximizar suas propriedades para diferentes aplicações industriais. Além disso, a análise hierárquica permitiu identificar o conjunto de condições ideais para a produção de um bioproduto com alto valor energético, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e sustentáveis.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho abriu caminho para uma série de questões e oportunidades interessantes para investigações futuras. Alguns dos aspectos que merecem destaque e que poderiam ser objeto de futuros estudos incluem:

Análise econômica sobre o aproveitamento do bagaço de azeitona: Uma análise econômica é fundamental para avaliar a viabilidade econômica do aproveitamento do bagaço

de azeitona. É importante considerar os custos de produção e os ganhos obtidos a partir das aplicações, como fertilizante, herbicida, pesticida, ração animal, óleo residual, entre outros. Além disso, é importante levar em consideração as características regionais, como disponibilidade de matéria-prima e infraestrutura de transporte, para avaliar o potencial de produção local

Desenvolvimento de um protótipo de um reator de carbonização: Uma recomendação importante é a criação de um protótipo de reator de carbonização para a produção do *biochar* a partir do bagaço de azeitona. Este protótipo deve ser desenvolvido com as melhores condições de temperatura e tempo de residência, com base nos resultados obtidos nos trabalhos anteriores. Além disso, é importante levar em consideração a escalabilidade do processo, para que o reator possa ser utilizado em larga escala.

Produção de um *biochar* a uma temperatura de 400 °C: A produção do *biochar* a partir do bagaço de azeitona a 400 °C, como sugerido pelos resultados obtidos nos trabalhos anteriores. É importante realizar experimentos para avaliar as propriedades do *biochar* produzido nestas condições, bem como suas aplicações em questão, como biocombustível, biofertilizante e biocatalisador. Além disso, é importante avaliar a eficiência econômica deste processo, para determinar sua viabilidade em larga escala.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, H. & WU, H. (2009). **Biochar as a fuel: 1. Properties and grindability of biochars produced from the pyrolysis of mallee wood under slow-heating conditions.** *Energy and Fuels*, 23(8), 4174-4181.

ACHARJEE, T. C. & CORONELLA, D. C. J. (2010). **Thermal pretreatment options for lignocellulosic biomass.** Master Thesis. Available from: <http://proquest.umi.com.ezproxy.lib.monash.edu.au/pqdweb?SrchMode=2&sid=1&firstIndex=0&RQT=511&TS=1307934525&clientId=16397>.

AGRICULTURA RS. (2023, fev. 3). **Olivicultura cresce, aponta dados do Cadastro Olivícola do RS.** Disponível em: <https://www.agricultura.rs.gov.br/olivicultura-cresce-aponta-dados-do-cadastro-olivicola-do-rs>.

AHMAD, M.; RAHMANIAN, N.; RABIEI BABEY (2014). **A. Effect of carbonization temperature on physico-chemical properties of sugarcane bagasse biochar and suitability as an adsorbent for dye removal from wastewater.** *Journal of Cleaner Production*, v. 78, p. 57-64, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.014>.

ALVES, O., et al. (2021). **Effects of dry and hydrothermal carbonisation on the properties of solid recovered fuels from construction and municipal solid wastes.** *Energy Conversion and Management*, 237.

ANTERO, A., SILVESTRE, M., ALMEIDA, C. M., & CHAGAS, A. C. (2019). **Biochar effects on nutrient availability, microbial community and enzyme activities in soil.** *Science of The Total Environment*, 654, 938-946.

ARAG, C. I., PAWLAK-KRUCZEK, H. & BREM, G. (2021). **Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review.** *Fuel*, 171.

ASTM D7582-15 (2015). **Standard Test Method for Determining the Properties of Biochars.** American Society for Testing and Materials.

BAIRES, H. A. C. M. de. (2016). **Projeto de um sistema para liquefação de biomassa.**

BASU, P. (2013). **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory.** Second Ed. London: Elsevier Inc.

BASU, P. (2018). Torrefaction. In: BASU, P. B. T. (Ed.). **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction**. 3rd ed. London: Academic Press, pp. 93-154.

BELTRÓN-VINCES, I. C., et al. (2021). **Estimation of the higher heating value of lignocellulosic materials**. *Orbital*, 13(1), 11-18.

BHAGWANRAO, S. V. & SINGARAVELU, M. (2014). **Bulk density of biomass and particle density of their briquettes**. *International Journal of Agricultural Engineering*, 7(1), 221-224. Available from: <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/20143236122>.

BRITO, R. F. (2016). **Valorização Integrada de Resíduos e Subprodutos da Extração do Azeite: Extração e Caracterização de Compostos Bioativos do Bagaço de Azeitona**.

BS EN 14918:2009 (2009). **Biochars - Characterisation of physical and chemical properties**. British Standards Institution

CAI, J., et al. (2017a). **Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 309-322.

CAI, J., et al. (2017b). **Review of Physicochemical Properties and Analytical Characterization of Lignocellulosic Biomass** (to be submitted to *Renewable and Sustainable Energy Reviews*). Available from: https://research.aston.ac.uk/portal/files/21837510/Lignocellulosic_biomass_physicochemical_properties_and_analytical_characterization.pdf.

CAO, J. et al. (2013). **Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor**. *Fuel Processing Technology*, vol. 106, pp. 41-47, Feb. 2013. Available at: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378382012002287>.

CAPAREDA, S. C (2022). **Introduction to Biomass Energy Conversions**. [s.l: s.n.] Google Books.

CARNEIRO JUNIOR, J. A. de M. (2015). **Experimental development of a batch reactor for biomass torrefaction**. 2015. Available at: <[https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/19393/1/Dissertação Final.compressed.pdf](https://repositorio.ufba.br/ri/bitstream/ri/19393/1/Dissertação%20Final.compressed.pdf)>.

CEN/TS 14780:2005 (2005). **Biochars - Characterisation of physical and chemical properties**. European Committee for Standardization.

CHAN, A. H. S.; KWOK, W. Y.; DUFFY, V. G. (2004). **Using AHP for determining priority in a safety management system**. *Industrial Management and Data Systems*, vol. 104, no. 5, pp. 430-445, 2004.

CHEN, T.; YUAN, M.; WANG, F. et al. (2018) **Effects of pyrolysis temperature and heating rate on characteristics and nutrient release property of biochar derived from agroforestry residues**. *Journal of Cleaner Production*, v. 186, p. 441-448, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.317>.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMES, E. (2008). **Biodigestion of Effluents. Biomass for energy**, pp. 734, 2008.

COSTA, F. R. T. da. (2016). **Scanning Electron Microscopy: potentialities and applications. Monograph presented to the Industrial Chemistry Course of the Federal University of Maranhão, for obtaining a Bachelor's degree in Industrial Chemistry**, pp. 14-15, 2016.

CULTIVATION, P. (2016). **Biochar characteristics and application in agriculture**. Nov. 2016, 2017.

DOWNIE, A., WHITMORE, A. P., CROSS, A., & MACDONALD, D. (2009). **Biochar and soil biota: effects on nutrient cycling and plant growth**. *Plant and Soil*, 321(1-2), 83-93.

DUDYŃSKI, M. et al. (2015). **Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation**. *Fuel Processing Technology*, vol. 131, pp. 203-212, 2015.

DUPONT, C. et al. (2016). **Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues**. *Fuel*, vol. 115, Aug., pp. 644-651, 2014. EDITION, F. Wavelength-Spectroscopy. 2016.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. (2018). **Papel da Biomassa na Expansão da Geração de Energia Elétrica**. Recuperado de <https://www.epe.gov.br>

DAHLQUIST, E. (2013). **Biomass as Energy Source Resources, System and applications**. [S.l.]: [S.n.].

FERREIRA, A. F., RIBAU, J. P., & COSTA, M. (2015). **Evaluation of thermochemical properties of raw and extracted microalgae**. *Energy*, 92, 365-372. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.04.078>

FERREIRA, A. F., & RIBAU, J. P. & COSTA, M. (2021). **A decision support method for biochars characterization from carbonization of grape pomace.** Biomass and Bioenergy, 145.

GAI, C., ET AL. (2013). **Thermogravimetric and kinetic analysis of thermal decomposition characteristics of low-lipid microalgae.** Bioresource Technology, 150, 139-148. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.137>

GEORGES, F. (2011). **Caracterização da palha de cana-de-açúcar do RS e seus produtos de pirólise.**

GUILHERME, V. DA R. S. (2012). **Biodegradação Anaeróbia do Bagaço de Azeitona.** Recuperado de <https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/2767/1/Dissertação.pdf>

HENNER, D., & REN21. (2017.). Ren21. [SI]: [100].

HEYLMANN, K. K. A. (2015). **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêsego no tratamento de efluente têxtil.** Universidade Federal de Pelotas.

HOROWITZ, H. H., & METZGER, G. (1963). **A new analysis of thermogravimetric traces.** Analytical Chemistry, 35(10), 1464-1468.

INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL. (s.d.). **Olive Oil.** Disponível em: <https://www.internationaloliveoil.org/olive-world/olive-oil/>.

ISO 17225-2 (2014). **Bioproducts - Biochars - Part 2: Methods of analysis.** International Organization for Standardization.

ISO 17225-3 (2014). **Bioproducts - Biochars - Part 3: Physical and chemical analysis.** International Organization for Standardization.

KAMBO, H. S., & DUTTA, A. (2015). **A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, 45, 359-378. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050>.

KARDI TEKNOMO. (2010). **Analytic hierarchy process tutorial.** 2010.

KHAN, T. A.; et al. (2019). **Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review.** Biomass and Bioenergy, v. 130, n. 8, p. 105384, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105384>.

KLOSS, Simon et al. **Influence of pyrolysis temperature on biochar functionality and soil nutrient availability**. *Geoderma*, v. 179-180, p. 213-220, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.020>.

KIST, B. B. (2019). **Anuário brasileiro das oliveiras 2019**. 2019. p. 56.

LAM, J. et al. (2014). **Biomassa na produção de biocombustíveis**. *Revista de Meio Ambiente*, v. 15, n. 2, p. 45-50.

LEE, J.; KIM, K. H.; KWON, E. E. (2017). **Biochar as a Catalyst**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, n. 8, p. 70–79, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.002>.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; et al. (2014). **Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry**. *Applied Energy*, v. 114, p. 227–237, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.055>.

LUMAY, G.; et al. (2012). **Measuring the flowing properties of powders and grains**. *Powder Technology*, v. 224, p. 19–27, 2012.

MANOLIKAKI, I. I.; MANGOLIS, A.; DIAMADOPOULOS, E. (2016). **The impact of biochars prepared from agricultural residues on phosphorus release and availability in two fertile soils**. *Journal of Environmental Management*, v. 181, p. 536–543, Oct. 2016.

MARAFON, A. C.; et al. (2016). **Uso da Biomassa para a Geração de Energia**. Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016. p. 30.

MARIN-BATISTA, J. D.; et al. (2020). **Energy valorization of cow manure by hydrothermal carbonization and anaerobic digestion**. *Renewable Energy*, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.07.003>.

MEDEIROS, R. M. L.; et al. (2016). **Destinação e Reaproveitamento de Subprodutos da Extração Olivícola**. *Scientia Agraria Paranaensis*, v. 15, n. 2, p. 100–108, 2016.

MIAO, Z.; et al. (2014). **Flow performance of ground biomass in a commercial auger**. *Powder Technology*, v. 267, p. 354–361, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.07.038>.

MORALES, D. A. G. (2017). **Studies of the Torrefaction of Sugarcane Bagasse and Poplar Wood**.

NAEEM, M., ANSARI, A. A., & GILL, S. S. (2017). **Essential Plant Nutrients: Uptake, Use Efficiency, and Management**.

NAVARRO, L. K. T. (2015). **Determinação da cinética de pirólise do ouriço da castanha de sapucaia (*Lecythis pisonis*) por termogravimetria.** p, 13, 164.

NÓBREGA, I. P. C. (2011). **Efeitos do *Biochar* nas propriedades físicas e químicas do solo: Sequestro de Carbono no solo.** Disponível em: https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/4104/1/3PDF_Tese_ISIS.pdf.

NOVOTNY, E. H., ET AL. (2015). ***Biochar*: Carbono pirogênico para uso agrícola - Uma revisão crítica.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, 39(2), 321-344.

OHLIGER, A., FÖRSTER, M., & KNEER, R. (2013). **Torrefaction of beechwood: A parametric study including heat of reaction and grindability.** Fuel, 104, 607-613. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.112>.

OLIVEIRA, D. C. DE. (2019). **Processo de torrefação de cachos de fruto vazios do dendê** (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Pará, Belém, PA, Brasil.

OLIVEIRA, F. R., ET AL. (2017). **Environmental application of *biochar*: Current status and perspectives.** Bioresource Technology, 246, 110-122.

PASWAN, S. K., ET AL. (2021). **Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, 151, 109928. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109928>.

PAULISTA, U. E., & FILHO, J. D. E. M. (2017). **Estudo termogravimétrico da combustão e oxicomustão de misturas carvão mineral-biomassa.**

PEREIRA, J. R. C. (2019). **Potencial do biocarvão para a produção de milho e melhoria da qualidade do solo.** p. 1–91.

PETERS, J. F., IRIBARREN, D., & DUFOUR, J. (2015). **Biomass pyrolysis for *biochar* or energy applications? A life cycle assessment.** Environmental Science and Technology, 49, 5195–5202.

PETTER, F., LAPENIS, A., & SCHLAMADINGER, B. (2016). ***Biochar* as a soil amendment – effects on soil properties and greenhouse gas emissions.** Soil Use and Management, 32(3), 431-439.

PETERS, L. E., SOHI, S. P., SMITH, P., & JOSEPH, S. (2015). **The potential of *biochar* to improve soil quality and carbon sequestration in tropical agroforestry systems.** Agronomy for Sustainable Development, 35(2), 619-630.

PETRY, B. (2021). **Tratamento hidrotérmico como forma de remediação e valorização de águas-ruças e bagaço de azeitona.** Disponível em: <https://emea.mitsubishielectric.com/ar/products-solutions/factory-automation/index.html>.

PIRES, I. C. D. S. A. (2017a). **Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar** (*Saccharum sp.*). 2017.

PIRES, I. C. D. S. A. (2017b). **Produção e caracterização de biochar de palha de cana-de-açúcar** (*Saccharum sp.*). p. 42.

PLAXTON, W. C. **The organization and regulation of plant glycolysis.** Annual Review of Plant Biology, v. 47, p. 185-214, 1996.

PRIMAZ, E. (2018). **Potencial de geração de energia a partir de biomassa.** *Revista de Tecnologia*, v. 11, n. 3, p. 120-125.

PROTÁCIO, T. DE P., ET AL. (2012). **Torrefação e carbonização de briquetes de resíduos do processamento dos grãos de café.** *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 16, n. 11, p. 1252–1258, 2012.

QI, R. et al. (2021). **Clean solid fuel produced from cotton textiles waste through hydrothermal carbonization with FeCl₃: Upgrading the fuel quality and combustion characteristics.** *Energy*, v. 214, p. 118926, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118926>.

REIS, C. M. R. C. (2014). **Simulação de um processo de pirólise rápida de biomassa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Politécnico de Porto, Porto, 2014. Disponível em: http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/5634/1/DM_CarlosReis_2014_MEQ.pdf.

RENDEIRO, M., GIDDINGS, M. J., TIMM, L. J. E., GRAHAM, C. J. H., & BAILLERES, H. J. (2008). **Biochar effect on the growth and nutrient uptake of ryegrass and lettuce.** *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(5), 561-567

RIBEIRO, R. (2017). **Biomassa e suas aplicações na geração de energia.** *Revista Energia*, v. 7, n. 3, p. 50-60.

RIEGEL, I. et al. (2008). **Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild.** harvested in Rio Grande do Sul, Brazil. *Revista Arvore*, v. 32, n. 3, p. 533-543, 2008.

ROCHA, V. M. K. DA. **Estudo da cinética de degradação de resina poliéster proveniente de fonte renovável**. (2018). Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

ROY, P.; DIAS, G. (2017). **Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, n. May 2016, p. 59-69, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>.

SANTOS, L.; SANTOS, D.; PEREIRA, D. (2016). **Agroindustriais production waste from**. In: international conference on chemical, materials and environmental engineering, 2., 2016, Paris. Proceedings... Paris: 2016. p. 311-319.

QI, R. et al. (2021). **Clean solid fuel produced from cotton textiles waste through hydrothermal carbonization with FeCl₃: Upgrading the fuel quality and combustion characteristics**. *Energy*, v. 214, p. 118926, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118926>.

QIAN, L.; CHEN, B.; ZHANG, R. et al. (2018) **Elucidating the roles of mineral constituents and pyrolysis temperature in controlling biochar properties for aqueous contaminant sorption**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 341, p. 424-433, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.012>.

REIS, C. M. R. C. (2014). **Simulação de um processo de pirólise rápida de biomassa**. p. 29, 2014. Disponível em: http://recipp.ipp.pt/bitstream/10400.22/5634/1/DM_CarlosReis_2014_MEQ.pdf.

RIEGEL, I. et al. (2008). **Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of acacia mearnsii de wild**. harvested in Rio Grande do Sul, Brazil. *Revista Arvore*, v. 32, n. 3, p. 533–543, 2008.

ROCHA, V. M. K. DA. (2018). **Estudo da cinética de degradação de resina poliéster proveniente de fonte renovável**. 2018. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2018.

ROY, P. & DIAS, G. (2016). **Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 77, n. May 2016, p. 59–69, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>

SAHOO, S., & RAM, K. (2016). **Biochar amendment impacts soil quality, plant growth, and nutrient uptake of maize (Zea mays L.) under field conditions**. *Journal of Environmental Management*, 183, 866-873

- SANTOS, L. et al. (2016). **Agroindustriais production waste** from. p. 311–319, 2016.
- SAATY, M. et al. (2008). **Caracterização da biomassa para produção de biocombustíveis**. Energy Science, v. 6, n. 1, p. 20-30.
- SCHREINER, R. P. et al. (2011) **Calcium fertilization increases biomass production and petiole calcium content in four leafy green vegetables**. HortScience, v. 46, n. 12, p. 1670-1673, 2011.
- SILVA (2007). **Aplicação do Método AHP para Avaliação de Projetos Industriais**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007, 128 p. Disponível em: http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/10385/10385_4.PDF.
- SUSTER (2020). **Myxoinflammatory fibroblastic sarcoma: an immunohistochemical and molecular genetic study of 73 cases**. Modern Pathology, 2020.
- TAIZ, L. et al. (2014). **Fisiologia vegetal**. Porto Alegre: Artmed, 2014.
- TAKAHASHI, K., MIURA, Y. & MIZUNO, T. (2011). **Antibiotics feeding accelerate functional maturation of intestinal immune-related cells of male broiler chicks after hatch**. Journal of Poultry Science, v. 48, n. 3, p. 187–193, 2011.
- TATIANE, C. et al. (2018) **Valorização de resíduos agroindustriais de café e algodão para produção de bio-óleo e biochar** Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação Em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018, 210 p.
- TUMULURU, J. S. et al. (2011). **A review on biomass classification and composition, co-firing issues and pretreatment methods**. In: American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting 2011, ASABE 2011, v. 3, p. 2053–2083, 2011.
- UNE-EN ISO (18134-1/18134-2/18134-3/18122/18134):2015 (2015). **Bioproducts - Biochars - Characterisation of physical and chemical properties**. Spanish Association for Standardization
- VAN LOO, I., & KOPPEJAN, J. (2008). **Biochar as a soil amendment: A review**. Agronomy for Sustainable Development, 28(1), 9-20
- VÁRHEGYI, G.; et al. (2009). **Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric-mass spectrometric experiments**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 86, n. 2, p. 310-322, 2009.

VEIGA, T. R. L. A. (2016). **Síntese e caracterização de biocarvões de biomassa de casca de café e de madeiras de eucalipto**. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, p. 255-259, 2016.

VIDAL, F. et al. (2011). **Estudo de viabilidade técnico-econômica da geração de energia elétrica a partir da biomassa**. *Energy Science*, v. 9, n. 4, p. 145-155.

WANG, D.; et al. (2020). **Biochar production and applications in agro and forestry systems: A review**. *Science of the Total Environment*, v. 723, p. 137775, 2020.

WANG, L. (2014). **Sustainable Bioenergy Production**. [s.l.: s.n.].

WEBER, K.; QUICKER, P. (2018). **Properties of biochar**. *Fuel*, v. 217, p. 240-261, 2018.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. (2011). **Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, n. 1, p. 1-33, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>.

WOICIECHOWSKI, T. et al. (2018). **Soil nutrients and moisture after incorporating biochar in an Eucalyptus benthamii forest**. *Ciencia Florestal*, v. 28, n. 4, p. 1455-1464, 2018.

XAVIER, R. S. & SALDANHA, R. R. (2009). **O problema de seleção de fornecedores: abordagem AHP com uso de ratios**. p. 2123-2134, 2009.

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

YU, X. et al. (2015). **A CFD study of biomass pyrolysis in a downer reactor equipped with a novel gas-solid separator-II thermochemical performance and products**. *Fuel Processing Technology*, v. 133, p. 51-63, 2015.

ZHAO, Y.; SHEN, F.; CHENG, Y. et al. (2015). **Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties**. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, v. 112, p. 284-290, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.011>.