



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Caracterização do *biochar* de Pirólise Rápida

Autor: Rômulo Basso Krebs

Orientadores: Jorge Otávio Trierweiler

Luciane Ferreira Trierweiler

Lucas Raymundo

Porto Alegre, dezembro de 14

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
1.1 Objetivo Geral	2
1.2 Objetivos Específicos	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Meio ambiente	3
2.2 Pirólise Rápida	6
2.3 <i>Biochar</i>	7
3 Materiais e Métodos	10
3.1 Preparação da Amostra	10
3.2 Planta Laboratorial	10
3.3 Análise Química	11
Grupos funcionais	11
Análise Imediata	11
3.4 Análise Físicas	13
Microscopia Eletrônica de Varredura	13
Área Superficial	13
4 Resultados	14
4.1 Composição Química	14
4.2 Morfologia	20
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	25
6 Referências	26
Apêndice A	29

Agradecimentos

A principal obra de uma longa jornada não foi construída por meio do esforço e sagacidade de uma pessoa. Embora a construção tenha sido realizada em cima de alguns meses, a influência de diversas pessoas marcantes que se atravessaram no meu caminho culminou nesta incrível obra, pois todo pai acha seu filho o mais completo e talentoso de todos.

Início os agradecimentos aos colegas do GIMSCOP, em especial aos orientadores Prof^o Jorge O. Trierweiler, Prof^a Luciane Trierweiler e Eng^o Lucas Raymundo, por todo acompanhamento, conselhos, correções e, principalmente, liberdade na condução e escolha do tema a ser desenvolvido. Aos colegas, Eng^o Juliano Sebben e Eng^o Bruno Éttori Bueno, pela parceria desde o início no grupo. À futura engenheira Gabriela Cassol, pela realização de diversas etapas importantíssimas para obtenção do *biochar*. E por último, ao David Guetta, cuja melodia embalou desde a primeira reação até a conclusão deste texto.

Aos colegas de curso Adir Silva Filho, André Luis Gusmão, Cláudia Dal Ri, Ernani Schnorenberger, Lívia Schaumlöffel, Tasso Evangelista Pinto, Pedro Niederhageböck Sidou, com os quais dividi muitas alegrias e frustrações desde os primórdios, emoções inerentes ao curso de Engenharia Química da UFRGS. Colegas que foram importantes até o fim do curso.

No Centro de Microscopia Eletrônica, aos meus colegas Eduardo Menezes, Mariana Pies Gionbelli e Thaniele Müller, que ajudaram enormemente para esse processo de finalização. Aos chefes Fátima Guma e Daniel Baptista. À Prof^a Naira Balzaretti, quem induziu significativas mudanças profissionais e que permitiram nortear os rumos dos meus trabalhos futuros, além de uma grande ajuda no desenvolvimento desta monografia.

À Prof^a Tania Haas Costa que, com muita atenção e disponibilidade, ajudou-me nas análises de TGA.

Por fim, com contribuição imensurável, à minha família: pai Emilson Licht Krebs, mãe Condia Renata Basso Krebs, irmão Guilherme Basso Krebs, irmã Bárbara Basso Krebs, e demais componentes. Obrigado pela resiliência, pelo orgulho das menores às maiores conquistas, pelo carinho e apoio, pelo empurrão, confiança e empatia. Por terem sido ótimos exemplos de pessoas a alcançar.

À excelentíssima esposa Priscila Viegas Kercher, a qual desempenhou diversos papéis, desde psicóloga particular à amiga inesperável. Teu apoio e dedicação foram os combustíveis que usei para dar continuidade a essa jornada. Muito dessa conquista eu compartilho contigo. Obrigado por ter sido uma importante fonte de inspiração.

Resumo

Nesse estudo verificou-se a influência da temperatura na composição química e morfologia do *biochar* obtidos do processo de pirólise rápida de serragem. A biomassa de serragem foi coletada na Marcenaria da UFRGS e foi triturada para obter partículas com granulometria na faixa 80-100 mesh. Nenhum outro pré-tratamento para biomassa foi realizado para contribuir no estudo da viabilidade da utilização de processos térmicos de pirólise rápida como alternativa para tratamento de resíduo sólido não separado seletivamente (classificado). As temperaturas escolhidas foram 420°, 520° e 620° C uma vez que ocorre nessa faixa o maior rendimento de produto líquido de pirólise rápida, o qual é o principal objetivo desse processo.

Através do comparativo com dados obtidos na literatura foi possível estimar algumas aplicações dos *biochar* gerados, embora sejam ainda necessários experimentos mais específicos para cada aplicação, bem como análises estatísticas para alguns valores encontrados.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Oscilação da quantidade de CO ₂ na atmosfera ao longo de tempo.	3
Fonte: NASA, 2013.	3
Figura 2.2: Comparativo entre a variação da composição de CO ₂ na atmosfera com a temperatura ao longo dos anos. Fonte: US EPA, 2014.	4
Figura 2.3: Fração de gases do efeito estufa emitidos à atmosfera em 2012 no mundo. Fonte: US EPA, 2014.	4
Figura 2.4: Aumento de resíduo sólido urbano registrado entre os anos 2011 e 2012. Fonte: Abrelpe, 2012.	5
Figura 2.5: Estrutura ideal do <i>biochar</i> desenvolvida em processos de alta temperatura. (a) aumento da proporção de carbono aromático, sendo o material amorfo; (b) aumento gradual de lamelas de carbonos aromáticos conjugados; (c) a estrutura torna-se grafite com lamelas ordenadas espacialmente.	8
Fonte: LEHMANN e JOSEPH, 2009.	8
Figura 3.1: Planta laboratorial do LACIP.	10
Figura 3.2: Interação atômica com feixe de elétrons com geração de fótons de raio-x para análise de EDS.	12
Fonte: WHALLON <i>et al</i> , 1989.	12
Figura 4.1: Resultados da análise imediata, seguindo a NBR 8112.	14
Figura 4.2: Variação da concentração dos principais elementos encontrados nas análises de EDS para as 3 amostras de <i>biochar</i>	16
Figura 4.3: Resultado da análise de <i>Mapping</i> para os elementos detectados no <i>biochar</i> a 620° C.	18
Figura 4.4: Espectro relativo de FT-NIR do <i>biochar</i> a diferentes temperaturas juntamente com a biomassa original. Região 1 – ligações O-H, 2—ligações C-H, 3 – ligações $C \equiv C$, 4 – ligações $C = C$ e 5 – ligações C-O.	19
Figura 4.5: Macroporos de biomassa.	20
Figura 4.6: Macroporos de biomassa.	21
Figura 4.7: Macroporos do <i>biochar</i> a 420° C.	22
Figura 4.8: Macroporos do <i>biochar</i> a 520° C.	23
Figura 4.9: Macroporos do <i>biochar</i> a 620° C.	23
Figura 4.10: Vesículas criadas na superfície do <i>biochar</i> a 620° C.	24
Figura A.1: Layout da Planta Laboratorial de Pirólise Rápida.	29
Figura A.2: Planta laboratorial do LACIP.	30

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Quantidade anual de resíduo sólido por tipo de material produzido no Brasil. Fonte: Abrelpe, 2012.	5
Tabela 4.1: Valores das frações correspondetes obtidos na análise imediata.....	15
Tabela 4.2: Concentração dos elementos para amostra de <i>biochar</i> a 620° C da análise de EDS.....	17
Tabela 4.3: Valores obtidos da análise de BET.....	21

Lista de Abreviaturas e Siglas

NBR Norma Brasileira aprovada pela ABNT

PET Polietileno Tereftalato

1 Introdução

A busca por um desenvolvimento sustentável tem sido o âmagos de diversas pesquisas científicas (YU *et al.*, 2013)(MERZOUK; MADANI; SEKKI, 2010)(YOON *et al.*, 2013)(GARG; SUTHAR; YADAV, 2012)(ADANEZ *et al.*, 2012)(ORTIZ *et al.*, 2011)(QIAN *et al.*, 2014). Motivados pelos resultados de anos de acelerado e desequilibrado desenvolvimento econômico, os cientistas promovem estudos que visam não apenas minimizar os impactos ambientais, mas também criar tecnologias que se aplicam ao fim da vida útil do produto (YOON *et al.*, 2013)(FLANDINET *et al.*, 2012). Por meio da incorporação ou tratamento de resíduos sólidos, novas soluções têm sido buscadas para os graves problemas gerados pelo alto nível de poluição gerado pelas indústrias e sociedade em geral.

Como forma de diminuir a emissão de gases responsáveis pelo aquecimento global e a dependência do petróleo como fonte energética, placas solares e parques eólicos tem sido alternativas para suprir a demanda energética que não para de crescer (PANWAR; KAUSHIK; KOTHARI, 2011). No entanto, grandes áreas de instalação são necessárias para uma pequena geração de energia(PANWAR; KAUSHIK; KOTHARI, 2011).

A utilização de biomassa como fonte energética tem se tornado uma opção muito atrativa devido à crescente eficiência dos processos térmicos, diminuição da degradação do meio ambiente e pela possibilidade de utilização de resíduos (PANWAR; KAUSHIK; KOTHARI, 2011). Dentre os processos térmicos usados, a pirólise, em especial, a pirólise rápida, tem recebido bastante interesse principalmente pelo alto rendimento de produtos líquidos, os quais possuem uma gama enorme de aplicações, inclusive energética (BRIDGWATER, 2011). O processo de pirólise rápida permite a geração de produtos líquidos (bio-óleo), sólidos (*biochar*) e gasosos, o que torna o processo robusto, pois é possível utilizá-los para geração de energia e garantir a operação da planta (BRIDGWATER, 2011).

Embora seja a menor fração gerada, estudos vem demonstrando a utilização do *biochar* como excelente aditivo para fertilização de solos (LEE *et al.*, 2010), tratamento de efluentes(CHEN *et al.*, 2014) e componentes eletrônicos (JIN *et al.*, 2013), além de servir como estoque de carbono, minimizando os graves problemas causados pelo aquecimento global (GALINATO; YODER; GRANATSTEIN, 2011).

O presente trabalho busca analisar as características química e físicas dos produtos sólidos obtidos a partir da pirólise rápida de serragem. O intuito é se determinar o potencial de utilização do *biochar* produzido a partir de um resíduo sólido não separado seletivamente(classificado), permitindo identificar as potencialidades da pirólise rápida como processo para tratamento de resíduo local. As conclusões poderão nortear o desenvolvimento do projeto de uma planta piloto capaz de tratar diversos tipos de resíduos gerando produtos de interesse comercial.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar as propriedades do *biochar* gerado através do processo de pirólise rápida.

1.2 Objetivos Específicos

Analisar a estrutura, a morfologia e a composição química do *biochar* gerado em processos de pirólise rápida variando a temperatura do reator de leito fluidizado.

Verificar qualidades pertinentes do *biochar* para aplicação tanto na siderurgia, agricultura e até mesmo na fabricação de componentes eletrônicos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Meio ambiente

As mudanças no clima fazem parte do histórico da Terra. Há mais de 4 bilhões de anos, a Terra vem passando por transformações climáticas e composicional a uma velocidade que transcende a percepção da vida terrestre.

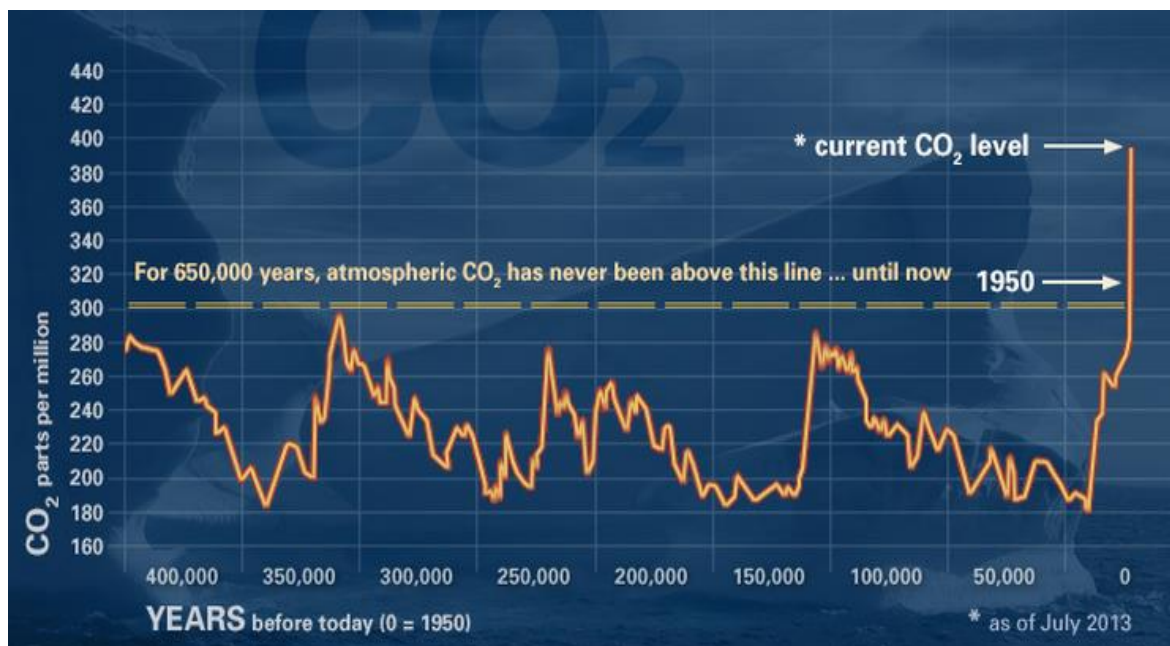


Figura 2.1: Oscilação da quantidade de CO₂ na atmosfera ao longo de tempo.

Fonte: NASA, 2013.

Mais recentemente, há pouco mais de 650 mil anos, o clima da Terra entrou em um período de estabilidade, no qual a temperatura oscilou de forma quase harmônica, apresentando fases de eras glaciais que banhavam a crosta terrestre de gelo (NASA, 2013).

Concomitantemente, os níveis de CO₂ também oscilaram de forma harmônica, sendo quase possível sobrepor os gráficos de temperatura e CO₂ ao longo dos anos. Isso pode indicar a forte relação que existe entre a temperatura média na Terra com a concentração de CO₂ na atmosfera (US EPA, 2014).

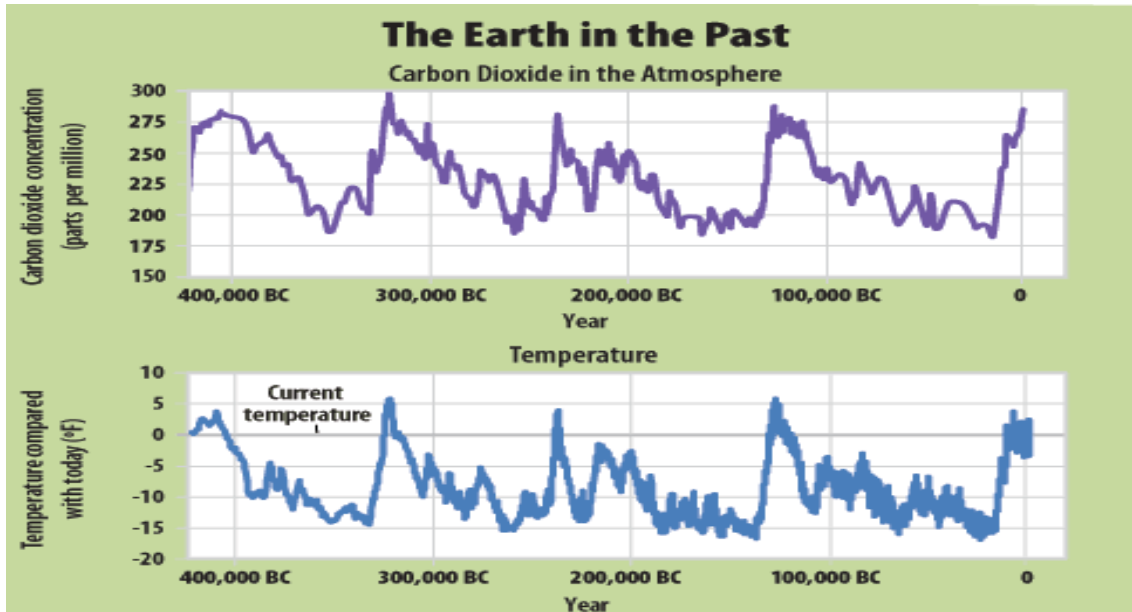


Figura 2.2: Comparativo entre a variação da composição de CO₂ na atmosfera com a temperatura ao longo dos anos. Fonte: US EPA, 2014.

Todavia, o CO₂ não é o único responsável pelo aumento relativo da temperatura na Terra. Outros gases emitidos à atmosfera, que compõem os Gases do Efeito Estufa, como NO₂, CH₄ e gases fluorados, formam um escudo que impede a passagem de radiação infravermelha para o espaço, radiação essa que provoca o aumento da energia cinética das moléculas que, por consequência, aumenta a temperatura do sistema.

Todos esses gases são produzidos, em sua maioria, por queima de combustíveis fósseis, pelas atividades agrícolas e por processos fermentativos que acontecem em lixões municipais (US EPA, 2014).

Com vistas a minimizar os impactos que tais mudanças climáticas estão ocasionando; aumento do degelo no ártico, aumento do pH dos oceanos, diminuição da biodiversidade em alguns ambientes aquáticos, muitas medidas estão sendo tomadas. Acordos entre os países (Protocolo de Kyoto), mudanças nas legislações, incentivo à utilização de fontes alternativas para energia, são algumas das medidas que estão sendo tomadas para frear as consequências que vem surgindo em decorrência do agravamento do aquecimento global.

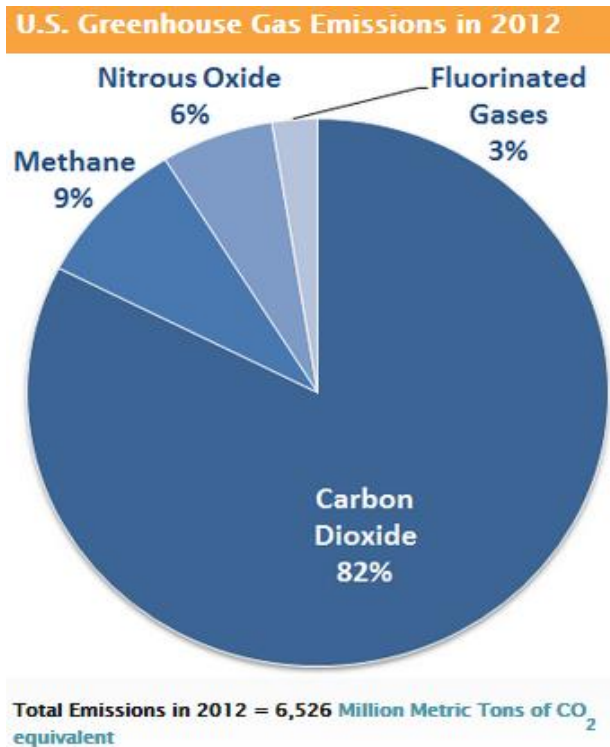


Figura 2.3: Fração de gases do efeito estufa emitidos à atmosfera em 2012 no mundo. Fonte: US EPA, 2014.

Recentemente entrou em vigor no Brasil a Lei 12.305-2010 Política de Resíduos Sólidos, a qual determina que o poder público elabore estratégias para tratar do lixo: institui o fim dos lixões e compartilha a responsabilidade entre poder público e fontes geradoras, sejam fabricantes como importadores e o próprio cidadão, para o correto descarte de produtos eletrônicos, pneus, lâmpadas fluorescentes, entre outros.

Segundos dados levantados entre 2011 e 2012 (Abrelpe, 2012), a geração de resíduos sólidos urbanos (RSU) cresceu cerca de 1,3%, enquanto que a população brasileira apenas 0,9% neste mesmo período (Abrelpe, 2012). Desse montante de resíduo gerado, cerca de 50% é de matéria orgânica, como mostra a figura 2.3.

Ainda segundo o estudo, de 2011 para 2012 houve um aumento da quantidade de RSU que não teve o fim devido, sendo enviados para lixões ou aterros controlados.

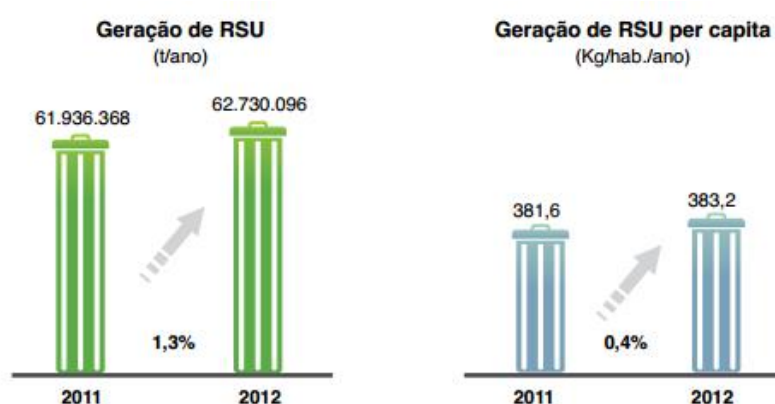


Figura 2.4: Aumento de resíduo sólido urbano registrado entre os anos 2011 e 2012.
Fonte: Abrelpe, 2012.

Tabela 2.1: Quantidade anual de resíduo sólido por tipo de material produzido no Brasil.

Material	Participação (%)	Quantidade (t/ano)
Metais	2,9	1.640.294
Papel, Papelão e TetraPak	13,1	7.409.603
Plástico	13,5	7.635.851
Vidro	2,4	1.357.484
Matéria Orgânica	51,4	29.072.794
Outros	16,7	9.445.830
TOTAL	100,0	56.561.856

Fonte: Abrelpe, 2012.

2.2 Pirólise Rápida

Segundo BRIDGWATER, A. V. *et al.* (1999), “a pirólise rápida é um processo que ocorre a altas temperaturas e na ausência de ar”. Dessa forma, não ocorre reações de oxidação, a matéria é degradada pela ação do calor e evaporação dos voláteis. Os vapores e gases gerados são separados dos sólidos; cinzas, *biochar* e leito, e rapidamente refrigerados para obtenção do bio-óleo.

Como matéria-prima, a pirólise rápida permite o uso de todo tipo de biomassa, até mesmo resíduos sintéticos, como garrafas PET, sacolas plásticas entre outros. Logo, esse processo abre portas para a incorporação da pirólise rápida na rota final da vida útil de diversos produtos. A pirólise rápida permite extrair e/ou transformar um rejeito em algum produto com maior valor agregado, que pode retornar à fonte geradora de resíduo como matéria-prima.

Antes da alimentação, a biomassa pode sofrer ou não um pré-processamento de secagem, importante para diminuir a quantidade de água no bio-óleo (BRIDGWATER, 2011). Essa etapa é fundamental para a qualidade do bio-óleo, pois a presença de água no bio-óleo diminui capacidade de estocagem, aumenta a imiscibilidade com outros combustíveis e diminui a densidade energética do líquido (VITASARI; MEINDERSMA; DE HAAN, 2011). Em seguida a biomassa sofre uma seleção granulométrica, com vistas a aumentar o rendimento do processo, uma vez que partículas com menor diâmetro possuem melhor transferência de calor devido a maior superfície de contato, aumentando a volatilização e contribuindo para o rendimento do processo (BRIDGWATER, 2011).

Para entrar no reator, diversos mecanismos são projetados, desde roscas (sistema Auger) até a utilização dos gases gerados no processo como gases de arraste. A configuração vai desempenhar papel fundamental no custo do aparato e rendimento energético da planta.

No reator, a biomassa é rapidamente aquecida quando em contato com o leito. Esse pode ser composto por partículas sólidas catalíticas ou não. A utilização de catalisadores permite um melhor rendimento de bio-óleo além de permitir uma melhor seleção dos produtos gerados visando compostos mais específicos, como combustíveis (BRIDGWATER, 2011).

A reação ocorre rapidamente, quando o tempo de residência não deve ser superior a 10 segundos. Esse tempo é importante para impedir que reações secundárias ocorram com os voláteis, que são os compostos de maior interesse.

Os gases e vapores são arrastados, junto com *biochar* e leito, para um ciclone, que realiza a separação dos sólidos. Ciclones extras são colocados para melhorar a separação, já que pode-se gerar cinzas na reação, que se não forem eficientemente coletadas, serão arrastadas para o sistema de refrigeração e armazenadas junto ao bio-óleo.

Os gases e vapores seguem para o sistema de refrigeração, onde os voláteis são rapidamente condensados e coletados como bio-óleo.

Os gases seguem e tem destinos diferentes conforme a configuração da planta; podem atuar como gases de arraste ou secagem da biomassa. Além disso, por conterem gases inflamáveis, podem ser fontes de calor para o reator de pirólise.

Assim, sistemas bem projetados permitem um máximo rendimento da matéria, seja na obtenção de bio-óleo, seja na reutilização dos gases do processo, o que diminui ainda mais a emissão de gases poluentes na atmosfera.

2.3 Biochar

Como definição, o *biochar* é um produto rico em carbono, gerado a partir da queima da biomassa em um ambiente parcial ou totalmente ausente de oxigênio (LEHMANN; JOSEPH, 2009). O que o distingue do carvão vegetal, cujo principal utilidade é o de fornecer energia, é a sua aplicação, basicamente no aumento da fertilidade do solo e estoque de carbono. Sua potencialidade como estoque de carbono no solo aumenta o interesse nesse co-produto da pirólise como forma de diminuir o volume de gases responsáveis pelo efeito estufa (MAŠEK *et al.*, 2013).

Diversos estudos têm mostrado que o *biochar* oferece características que o tornam muito atrativo como insumo para agricultura, como maior retenção de água nos solos, adsorção de minerais (LAIRD *et al.*, 2010; PEAKE; REID; TANG, 2014), maior porosidade do solo o que facilita o crescimento das raízes. Essas vantagens aumentam ainda mais o interesse no *biochar*, uma vez que pode diminuir a dependência da agricultura da oscilação dos preços do petróleo.

Um exemplo da capacidade do *biochar* como implemento da qualidade do solo são as Terras Preta de Índio (CAMPOS *et al.*, 2011). São terras altamente férteis, com elevado teor de minerais, como zinco, cálcio e fósforo e elevada quantidade de matéria orgânica estável. Estudos indicam que tais locais serviram de depósito de resíduos de origem vegetal e animal, assim como restos de fogueiras e cinzas.

Entretanto, mais recentemente, o *biochar* vem apresentando qualidades em outras aplicações como adsorvente de metais pesados, substrato de enzimas para modificação da atividade biológica dos solos (BAILEY *et al.*, 2011), remoção de fármacos no tratamento de água de irrigação (YAO *et al.*, 2012) e outros compostos orgânicos e prejudiciais à saúde humana.

Migrando para a indústria eletrônica, além de estruturas como grafeno e nanotubos de carbono, os *biochar* estão obtendo promissores resultados para confecção de supercapacitores (JIANG *et al.*, 2013) o que contribui significativamente para a viabilidade econômica dos processos de pirólise.

Todas essas novas tendências de utilização do *biochar* ocorrem devido a algumas particularidades na sua estrutura e composição da matéria.

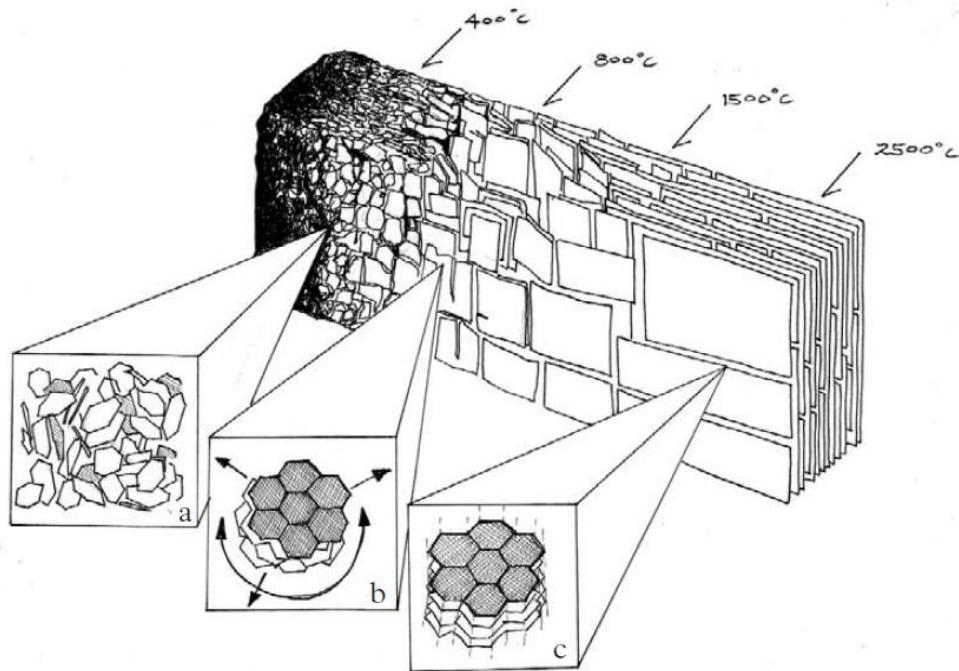


Figura 2.5: Estrutura ideal do *biochar* desenvolvida em processos de alta temperatura. (a) aumento da proporção de carbono aromático, sendo o material amorfo; (b) aumento gradual de lamelas de carbonos aromáticos conjugados; (c) a estrutura torna-se grafite com lamelas ordenadas espacialmente.

Fonte: LEHMANN e JOSEPH, 2009.

As características físicas do *biochar* dependem não só da biomassa original como também do processo de transformação da matéria, tanto da biomassa como do *biochar*. A temperatura é um dos parâmetros que mais alteram a estrutura e composição química do *biochar* (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

De um modo geral o *biochar* é composto por camadas de anéis aromáticos semelhantes à estrutura do grafite, responsável pela constituição do esqueleto do material. Contém ainda uma certa quantidade de material não-volatizado (compostos aromáticos-alifáticos) e minerais (cinzas) (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

O efeito da temperatura é crucial na transformação do *biochar*. O aumento da energia provoca uma reorganização e aparelhamento nas lamelas de anéis aromáticos, o que favorece para aplicações em dispositivos eletrônicos. LIU *et al* (2013) estimaram, através da técnica de difração de raio-x, a concentração de grafeno presente em *biochar* obtido a partir de processos de pirólise de resíduos de madeira. Verificaram até a presença de 40% de lamelas de grafeno na composição do *biochar*, sendo que 100% foi obtido a temperaturas de 2700° C.

Além das estruturas aromáticas que contribuem para características eletrônicas, os grupos funcionais existentes na superfície do *biochar* contribuem para o caráter adsorvivo do material, tanto pela carga superficial quando pela possibilidade de ligações π

(LEHMANN; JOSEPH, 2009). Dessa maneira, a adsorção permite ao *biochar* a aplicação de nutrientes essenciais ao crescimento das plantas, e também no tratamento de água, uma vez que estudos mostram sua capacidade de reter metais pesados (CHEN *et al.*, 2014) e compostos orgânicos como hormônios (LEHMANN; JOSEPH, 2009) .

Lincado com todas essas aplicações estão a significativa área superficial (GUPTA *et al.*, 2014) e elevada porosidade que se obtém com o *biochar*. Tão importante quanto a composição química presente na superfície, a área superficial intensifica ainda mais as propriedades adsorptivas, que melhoram a retenção de água, aeração e atividade microbológica no solo (LEHMANN; JOSEPH, 2009).

Além disso, o aumento da área específica do *biochar* está correlacionada ao aumento da capacitância específica (JIANG *et al.*, 2013).

Por estas razões, o *biochar* vem atraindo interesse não apenas pela causa ambiental mas também como substituto de matéria-prima cuja economia está diretamente ligada a flutuação do preço do petróleo e como precursor de dispositivos eletrônicos com alta performance.

3 Materiais e Métodos

3.1 Preparação da Amostra

A serragem utilizada em todos os experimentos foi obtida da Marcenaria da UFRGS, considerada como resíduo sólido, não havendo separação quanto ao tipo de madeira presente nem tamanho.

Para permitir melhor eficiência no processo, as amostras foram moídas em um triturador do tipo forrageiro. O montante triturado foi selecionado quanto à granulometria por um peneirador mecânico. As amostras presentes na faixa 80 -100 mesh foram escolhidas para a reação.

A biomassa peneirada não passou por nenhum processo de secagem ou pré-tratamento.

3.2 Planta Laboratorial

A planta laboratorial utilizada nos experimentos encontra-se no Laboratório de Controle e Integração de Processos (LACIP), pertencente ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Mais detalhes podem ser vistos no Apêndice A.

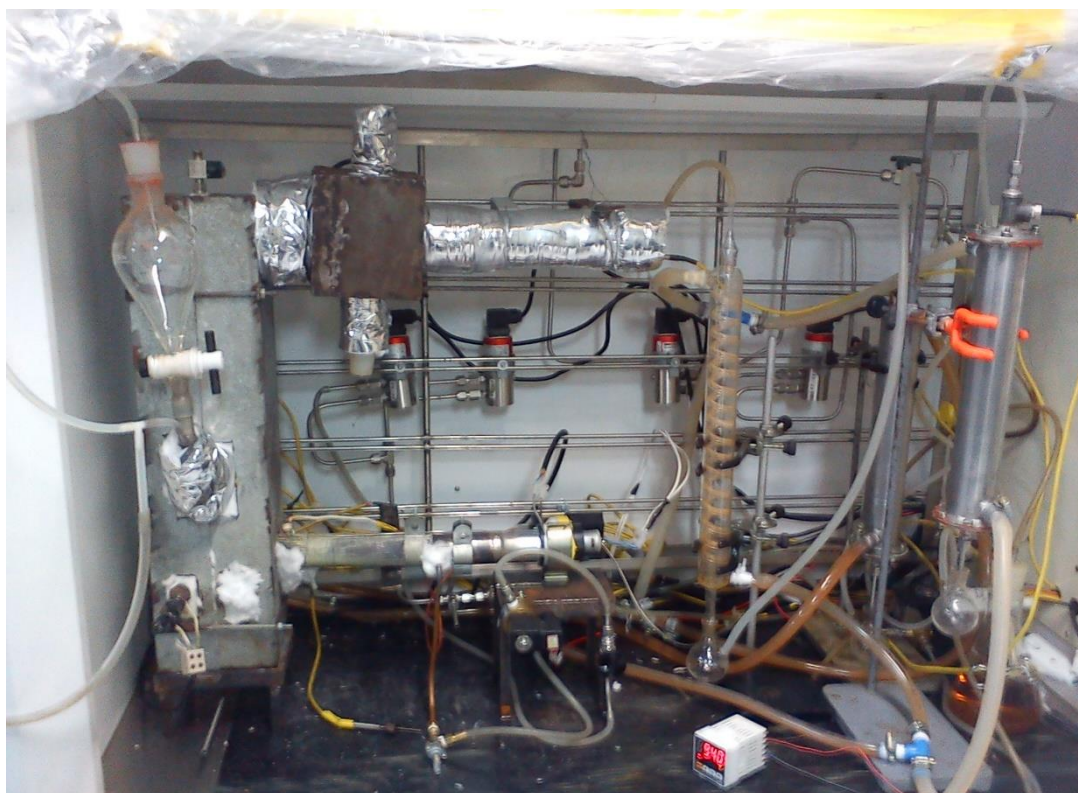


Figura 3.1: Planta laboratorial do LACIP

Como gás de arraste foi utilizado gás Nitrogênio comprimido (N_2) de alta pureza (> 99,998%) da White Martins, a uma vazão total de 2 L/min, sendo 0,5 L/min na alimentação e 1,5 L/min na base do reator.

O reator possui 40 cm de altura com 5 cm de diâmetro interno. O leito do reator foi composto de areia com granulometria na faixa 45-60 mesh, atingindo uma altura de 5 cm no interior do reator. Uma camisa de isolamento térmico de lã de rocha foi adicionada no entorno do reator, com espessura média de 4 cm. Todo esse sistema está acondicionado dentro de uma estrutura metálica com dimensões 60x15x15 cm (AxLxP).

Para coleta do *biochar*, um ciclone foi colocado na saída do reator. Preso na base do ciclone havia um Erlenmeyer o que permitia recolher o material gerado.

O aquecimento ocorria com duas resistências elétricas dispostas no interior da manta de lã de rocha, em contato com o reator, e próximo ao ciclone, sendo esta última para evitar a condensação dos voláteis na tubulação depois do reator. Um aquecimento adicional foi utilizado para atingir as temperaturas desejadas com a adição de um soprador térmico com saída de chama próximo à região do leito do reator.

Um condensador espiral e um trocador de calor casco-tubo foram utilizados para condensar os voláteis, permitindo a obtenção de bio-óleo. A refrigeração foi feita com a circulação de água à 4° C em contra-corrente.

A alimentação era feita em um funil de separação acoplado ao reator. Apenas 10 g de biomassa foram colocadas no funil para evitar entupimento na saída deste. A alimentação aconteceu com a liberação da válvula do funil manualmente, permitindo que aproximadamente 3 g de biomassa entrassem no reator para evitar grande variação da temperatura. Uma vez que a intenção do trabalho foi analisar as características do *biochar*, não se verificou o rendimento da operação com relação ao montante produzido de *biochar*.

O *biochar* utilizado para análise foi o coletado no Erlenmeyer, sendo que qualquer fração presente no reator era queimado com a troca de N₂ por Ar comprimido a cada troca de temperatura.

Para as reações, foram escolhidas três temperaturas diferentes: 420°, 520° e 620° C, pois o maior rendimento em termos de produtos líquidos da pirólise rápida está em torno deste intervalo de temperatura .

3.3 Análise Química

Grupos funcionais

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no equipamento Bomem, modelo MB100, com 32 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, pertencente ao Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados(LAPMA).

Análise Imediata

As análises imediatas seguiram o protocolo de acordo com a NBR 8112. Utilizou-se cadinhos de porcelana, totalizando 6 cadinhos, realizando duplicata das análises para cada temperatura. Os cadinhos foram secados em estufa com fluxo de ar a 105° ±5° C, por 1 hora, para medição da massa sem umidade. Em seguida foi adicionado 1 g de carvão, com variação de ± 5 mg, de cada amostra e colocados em estufas com fluxo de ar a 105° ±5° C por 1 hora, para medir a massa de umidade presente no *biochar*.

O teor de voláteis foi medido com a utilização de um forno Mufla, marca QUIMIS, modelo Q318M. Uma tampa de porcelana foi colocada sobre cada cadinho para evitar oxidação das amostras. Com o forno a 950° C, abriu-se o forno e colocou-se o cadinho por 2 minutos sobre a porta do forno mufla. Em seguida o cadinho foi colocado por 3 minutos na entrada do forno mufla. Por fim, o cadinho foi inserido no interior do forno Mufla e este foi fechado por 6 minutos. A operação foi repetida para cada cadinho. Ao fim dos 6 minutos, o cadinho foi retirado do interior do Mufla e colocado dentro de um dessecador para ser resfriado.

O teor de cinzas foi medido com o aquecimento do Mufla a 750° C, com os cadinhos no interior, sem tampa, e com a porta fechada por 6 horas seguidas.

A medição do teor de carbono fixo foi obtida através da seguinte equação:

$$\%carbonofixo = 100 - \%voláteis - \%umidade - \%cinzas \quad (3.1)$$

Composição das Cinzas

Os elementos presentes nas cinzas do *biochar* obtido da análise imediata foram mensurados a partir da técnica *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* (EDS). O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura JSM-5800 com detector de EDS da NORAN, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. O software utilizado para a análise foi o NORAN System Six. As amostras de *biochar* foram fixadas sobre um *Stub* de alumínio com uma fita dupla face de carbono. Em seguida receberam uma fina cama de grafite para tornar o *biochar* condutor utilizando o *Sputter Coater* SCD 050, da BALTEC.

A tensão utilizada durante a análise foi 10 kV, para diminuir o espalhamento dos elétrons na amostra, consequentemente diminuir o erro. O tempo de captura das contagens de fótons foi de 100 segundos e *dead time* (DT) variando entre 30-40 para quantificação e 50 para *mapping*. Foram feitos espectros de 5 regiões diferentes de cada *Stub* para detecção e quantificação dos principais elementos.

A quantificação ocorreu com os fótons originados das camadas K (nível eletrônico) de cada elemento, conforme mostra a figura 3.2 (WHALLON; FLEGLER; KLOMPARENS, 1989).

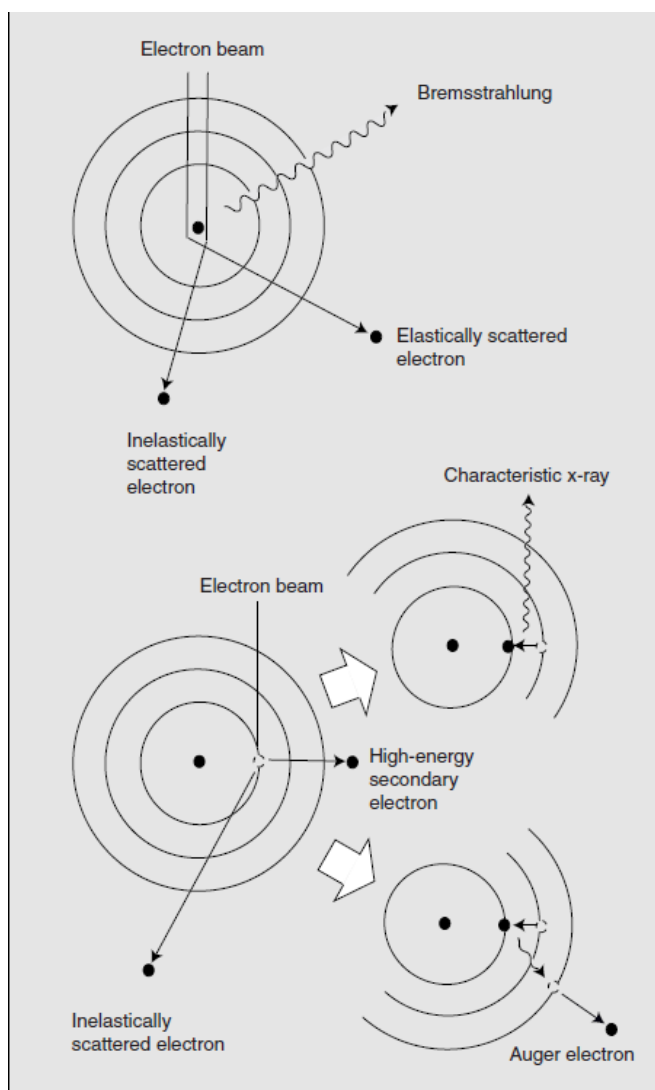


Figura 3.2: Interação atômica com feixe de elétrons com geração de fótons de raio-x para análise de EDS.

Fonte: WHALLON *et al*, 1989

3.4 Análise Físicas

Microscopia Eletrônica de Varredura

Imagens das amostras de biomassa e de *biochar* foram geradas em um *Field Emission Gun Scanning Electron Microscope* (FESEM), da marca ZEISS modelo Auriga, utilizando tensões entre 3 e 5 kV para permitir melhor análise da superfície sem gerar o efeito de carregamento da amostra.

As amostras foram fixadas em *Stubs* de alumínio com uma fita dupla de carbono. Para melhorar a visualização, todas as amostras receberam uma camada de aproximadamente 15 nm de espessura de ouro através da técnica de *Sputtering*, utilizando o equipamento *Sputter Coater SCD 050*, da BALTEC.

Área Superficial

A quantificação da área superficial do *biochar* foi feito pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), pelo equipamento Quantachrome NovaWin versão 11.02.

4 Resultados

4.1 Composição Química

A figura 4.1 apresenta os resultados obtidos da análise imediata. As medidas foram feitas em duplicatas e as frações expostas representam as médias obtidas. Percebe-se que o aumento da temperatura diminuiu a presença de voláteis enquanto que aumenta a fração de carbono fixo. Isso pode ser explicado dado que dois dos principais componentes da biomassa, hemicelulose e celulose, são volatilizados a temperaturas superiores a 420° C (YANG *et al.*, 2007).

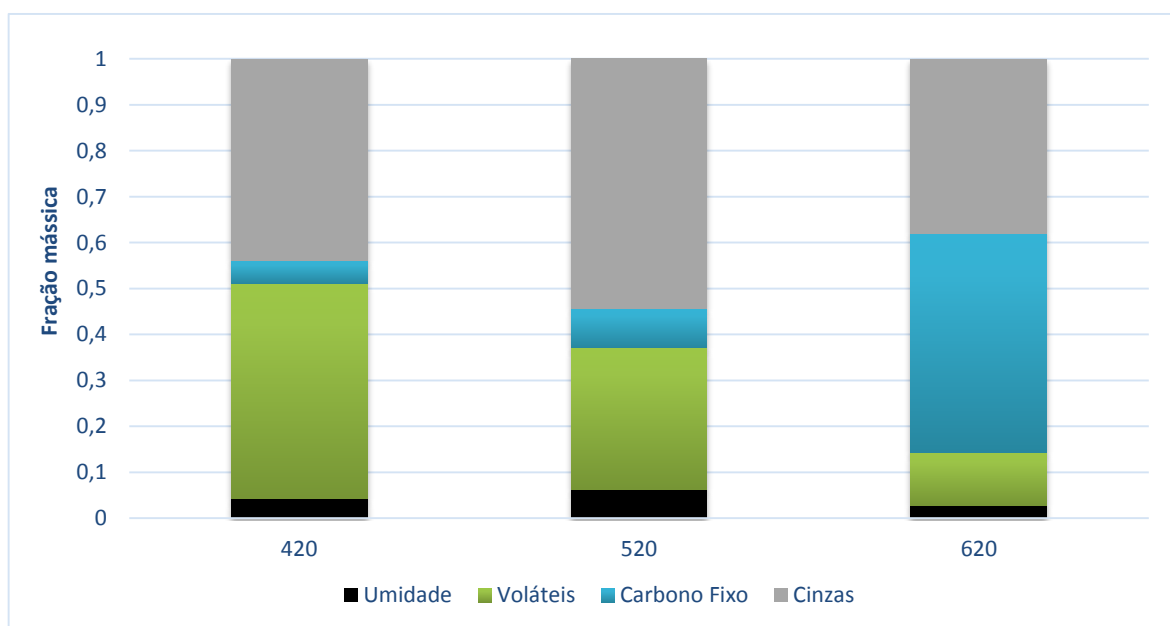


Figura 4.1: Resultados da análise imediata, seguindo a NBR 8112.

Em termos energéticos, o *biochar* obtido à 620° C é o que apresenta as melhores características por possuir maior quantidade de carbono disponível (voláteis mais carbono fixo).

AZARGOHAR *et al.* (2013) estudou as propriedades dos produtos gerados da pirólise rápida de resíduos de biomassa, dentre eles serragem e palha de trigo utilizando uma planta móvel de pirólise da ABRI Tech Inc. (QC, Canada). Variando a temperatura entre 400, 475 e 550° C, foi possível verificar que não há correspondência entre temperatura e umidade do *biochar*, pois muito depende da natureza da biomassa.

Os valores obtidos nos experimentos realizados são apresentados na tabela 4.1. Como não houve tratamento estatístico dos resultados, optou-se por uma análise qualitativa com relação a umidade.

Tabela 4.1: Valores das frações correspondentes obtidos na análise imediata.

	Umidade	Voláteis	Carbônio Fixo	Cinzas
420° C	0,0399	0,4689	0,0487	0,4425
420° C	0,0435	0,4707	0,0497	0,4361
520° C	0,0627	0,3093	0,0838	0,5443
520° C	0,0821	0,3205	0,0130	0,5844
620° C	0,0243	0,1267	0,4396	0,4094
620° C	0,0306	0,1045	0,5134	0,3515

Em relação às cinzas, à medida que aumenta-se a temperatura da reação, o tempo de residência dos voláteis diminui o que pode acarretar em arraste dos pequenos fragmentos de minerais, uma vez que a temperatura foi o único parâmetro a ser estudado. ETITGNI *et al.* (1991) realizaram experimentos e verificaram a geração de cinzas de madeira em função do aumento da temperatura. As amostras sofreram processo de combustão em um forno elétrico, cuja temperatura variou de 538 para 1093° C. Concluíram que o aumento da temperatura diminui a geração de cinzas em cerca de 45%. Em outro estudo (INSAM; KNAPP, 2011) envolvendo a análise das cinzas geradas de centrais elétricas que utilizam resíduos de Oliveira como fonte de energia, através de cinzas coletadas no topo e fundo do reator se verificou que o aumento da temperatura diminui o tamanho das partículas.

Diferentemente dos processos utilizados nos estudos acima citados, sem fluxo de gases para arraste, as amostras utilizadas para quantificação neste trabalho foram as coletadas no ciclone. Durante o processo de pirólise rápida, parte do *biochar*, por possuir partículas muito pequenas, eram arrastadas para os condensadores. A ocorrência de *biochar* presente no leito não foi verificada, pois a cada troca de temperatura era acionado um fluxo de Ar com vazão de 5L/min para queima de qualquer *biochar* remanescente e arraste das cinzas

Os resultados encontrados na análise imediata, em comparação com os encontrados da literatura, embora que do ponto de vista qualitativo, demonstram uma particularidade em relação ao teor de umidade e cinzas. Porém, mais dados são necessários para responder a oscilação que existe entre 420 e 520° C. Em estudo realizado por MUKOME *et al.* (2013) através de resultados encontrados na literatura sobre a variação de cinzas com relação a temperatura, verificou o mesmo comportamento para o mesmo tipo de biomassa, existindo um máximo de cinzas numa faixa que compreende 420-520° C. Essa característica gera interesse para trabalhos futuros de modo a investigar os processos que respondem por esse comportamento.

A principal resposta que pode-se obter da análise imediata é a existência de uma contínua e crescente perda de voláteis, diretamente relacionada a temperatura. Essa perda pode permitir uma grande área superficial com elevada porosidade, o que tornaria excelente para aplicações como adsorventes, supercapacitores e insumo à agricultura.

Das cinzas obtidas das análises imediatas, verificou-se através da técnica de EDS a presença e quantidade de elementos disponíveis em cada *biochar*.

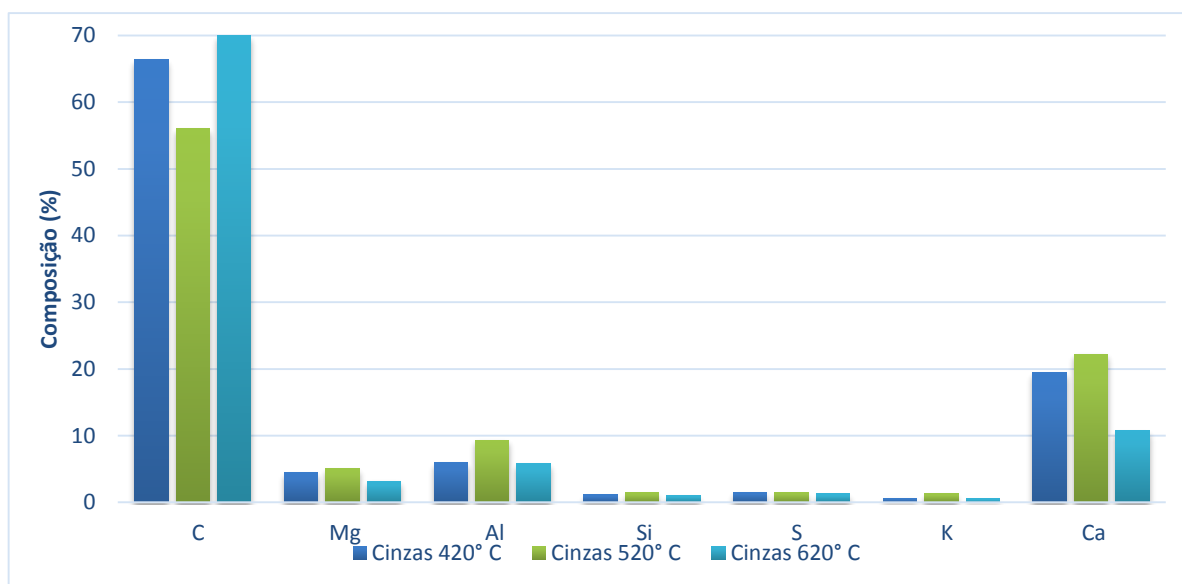


Figura 4.2: Variação da concentração dos principais elementos encontrados nas análises de EDS para as 3 amostras de *biochar*.

O EDS permite analisar de que maneira os elementos estão dispostos na amostra, seja como grãos, cujo tamanho é possível estimar através das imagens geradas, ou espalhados de forma homogênea. Na figura 4.2 encontram-se os valores obtidos em 5 medidas, realizadas em 5 pontos diferentes da amostra. Os valores das colunas representam as médias das análises. Outros elementos como Ti, Zr, Sc e Sb também foram encontrados em algumas regiões, mas para verificar o efeito da temperatura sobre a composição química das cinzas optou-se por manter fixo este conjunto.

Avaliando o gráfico das concentrações dos principais elementos, inicialmente percebe-se a mesma oscilação existente entre a fração de cinzas e a temperatura exposta pela análise imediata. Com relação ao C, como a preparação de amostras para microanálises altera sua concentração, sua variação não deve ser considerada para fins de resultado.

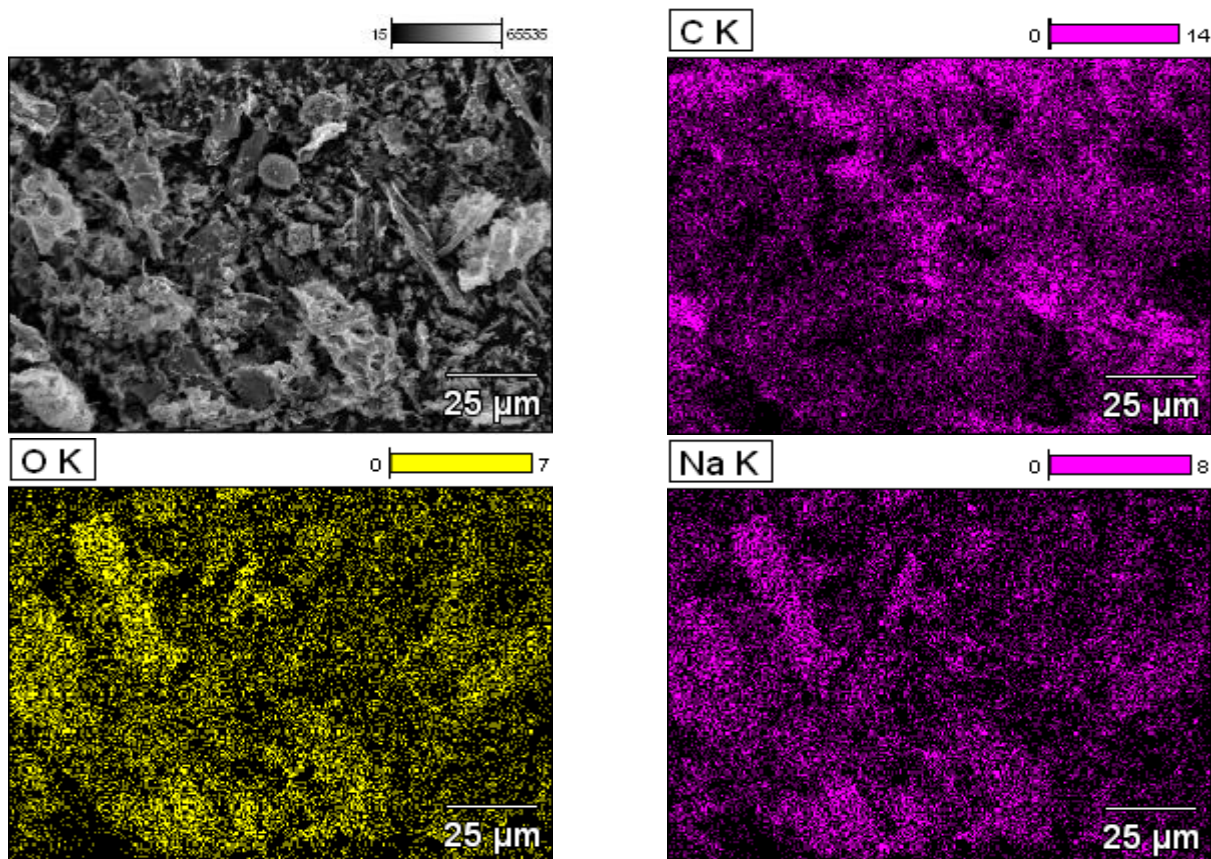
Do ponto de vista qualitativo, percebe-se o mesmo tipo de oscilação para elementos como magnésio, alumínio e cálcio em relação à oscilação encontrada na análise imediata para as cinzas. Uma vez que os dados foram obtidos pelo *biochar* recolhido no ciclone e uma fração foi perdida nos condensadores e no leito do reator, tal análise merecerá maior investigação em trabalhos futuros. A motivação parte da utilização da cinzas como fonte de nutrientes no solos, correção de pH entre outros fatores que afetam o rendimento na agricultura (VASSILEV *et al.*, 2013a).

Para o *biochar* a 620° C verificou-se a presença de alguns elementos ausentes, nas demais amostras. Uma vez que há diminuição de alguns elementos como Al, Mg e Ca nessa temperatura, possivelmente as frações de O, Cl e P se tornam mais eminentes ao ponto de serem detectadas pelo equipamento. Isso não significa que esses compostos estivessem presentes em temperaturas mais baixas.

Tabela 4.2: Concentração dos elementos para amostra de *biochar* a 620° C da análise de EDS

<i>Elemento/ Linha</i>	<i>Composição %</i>
<i>C K</i>	69,98
<i>O K</i>	8,62
<i>Ca K</i>	7,72
<i>Al K</i>	6,84
<i>Mg K</i>	3
<i>S K</i>	1
<i>Na K</i>	0,85
<i>Si K</i>	0,64
<i>Cl K</i>	0,63
<i>K K</i>	0,53
<i>P K</i>	0,2
<i>Total</i>	100,00

Diante desse resultado, selecionou-se o modo *Mapping* do EDS, permitindo investigar a distribuição dos elementos nos pontos onde a análise foi realizada. Fica destacado que há regiões de maior concentração em C, O, Na, Al, Cl, Ca, Mg, Si e S, ao passo que os demais, P e K, se mantem de forma mais dispersa.



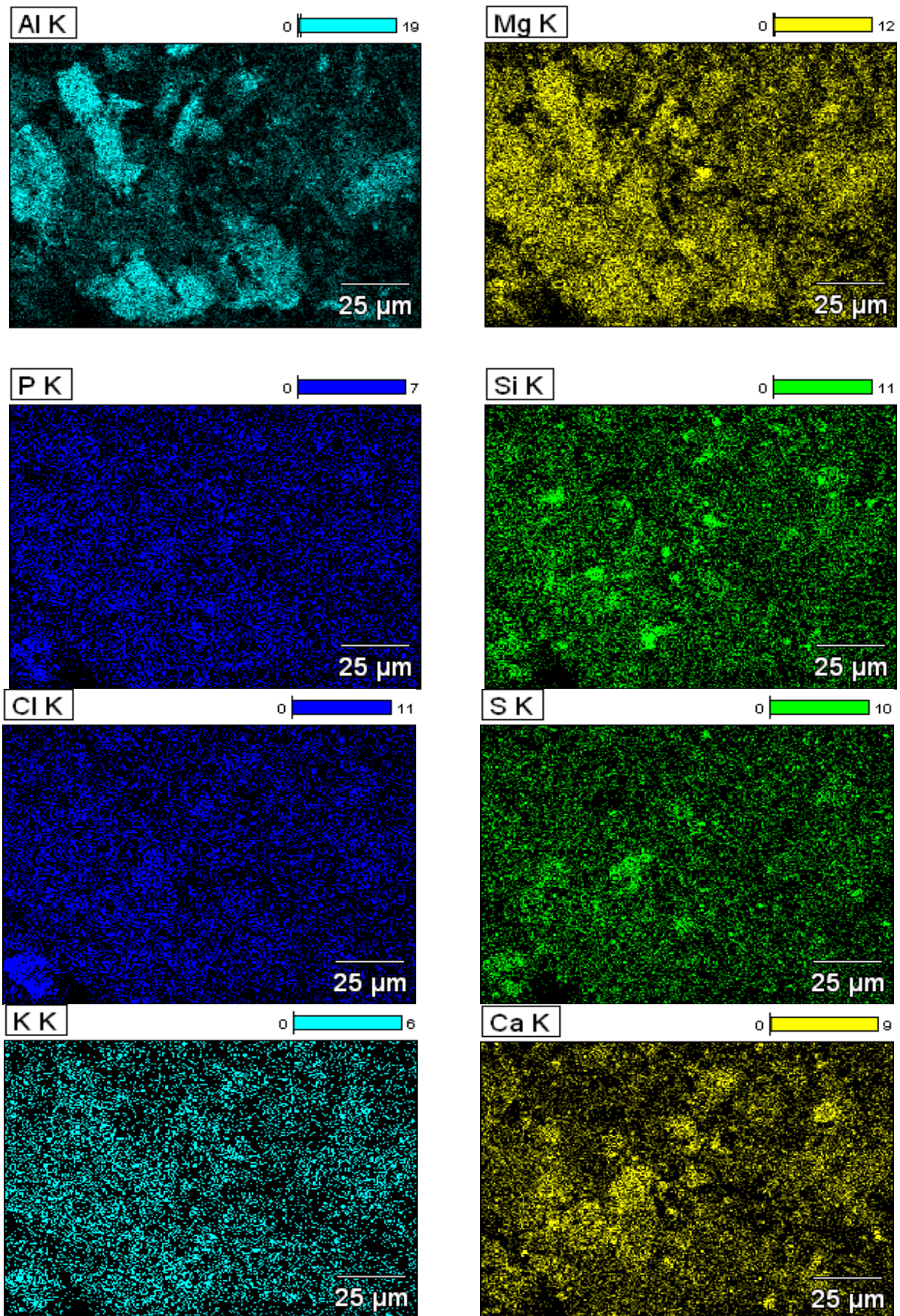


Figura 4.3: Resultado da análise de *Mapping* para os elementos detectados no *biochar* a 620° C.

Da análise *Mapping* é possível a sobreposição das imagens geradas para o Al, Na, O e Mg, possivelmente indicando a formação de minerais. A utilização de minerais obtidos de cinzas de biomassa tem mostrado uma excelente alternativa como adsorventes de metais pesados, como matéria-prima para construção civil e produção de cerâmicos (VASSILEV *et al.*, 2013b).

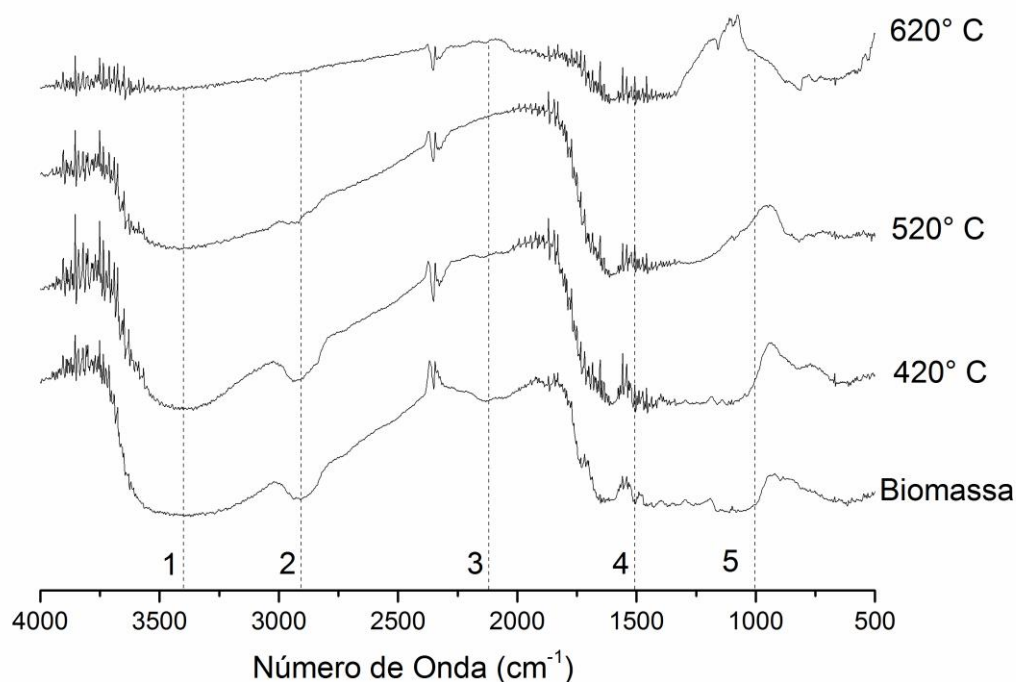


Figura 4.4: Espectro relativo de FT-NIR do *biochar* a diferentes temperaturas juntamente com a biomassa original. Região 1 – ligações O-H, 2—ligações C-H, 3 – ligações $C \equiv C$, 4 – ligações $C = C$ e 5 – ligações C-O.

A figura 4.4 apresenta os espectros de infra-vermelho com transformada de Fourier para as amostras de *biochar*, com comparativo ao da biomassa. O eixo das ordenadas, que representa transmitância(%), foi retirado pois os espectros foram manualmente ajustados para permitir melhor visualização das variações ocorridas em função da temperatura.

Os espectros de infra-vermelho apresentaram significativa variação em decorrência do aumento da temperatura. Nota-se que o pico referente ao estiramento das ligações O-H das hidroxilas (região 1 do espectro, $3600-3200\text{ cm}^{-1}$) reduz até o ponto de não haver absorção significativa nas amostras de 620° C . CHEN *et al.* (2014) verificaram o mesmo efeito para amostras de resina de *Pinus rigida* através de processos de pirólise rápida. Segundo o estudo, essa variação acontece em função da reação de desidratação ocorrer cada vez mais rápida. O material volátil, principalmente hemicelulose e celulose, possuem picos bem definidos nessa região (YANG *et al.*, 2007). Assim, uma contribuição para a redução na absorção da região 1 deve-se a diminuição da matéria volátil presente dos *biochar*, como demonstra os resultados da análise imediata.

A região 2 do espectro de FTIR corresponde ao estiramento de ligações C-H de grupos alquil($2960-2850\text{ cm}^{-1}$) de compostos alifáticos. Novamente, o aumento da temperatura implica em redução na absorção nessa faixa e essa diminuição deve-se, principalmente, a volatilização da celulose e hemicelulose (CHIA *et al.*, 2012; MOHAMAD HAAFIZ *et al.*, 2013).

A região 3 corresponde ao estiramento da tripla ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ de alcinos ($2260 - 2100\text{ cm}^{-1}$). Na região 4, que compreende a faixa $1700 - 1500\text{ cm}^{-1}$ relativo à flexão de ligações $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos, apresenta um perfil de decréscimo com a temperatura. Essa variação demonstra que a lignina permanece em certa quantidade no *biochar* em ambas as 3 amostras; 420° , 520° e 620° C . Por fim, a região 5 ($\sim 1030 - 1110\text{ cm}^{-1}$) corresponde ao estiramento de deformação das ligações C-O (YANG *et al.*, 2007).

Ao todo, verifica-se uma diminuição de grupos funcionais com oxigênios e anéis aromáticos com o aumento da temperatura. Tal variação diminui a carga superficial existente no *biochar* por essas estruturas e, conseqüentemente, pode diminuir o desempenho esperado para funcionalidades adsorvidas. Todavia, JIN *et al.* (2013), realizaram tratamento do *biochar* gerado de pirólise dedicada à produção de bio-óleo com ativação por KOH e imersão em HNO_3 . O resultado foi um aumento de grupos funcionais oxigenados, o que permitiu um aumento da capacitância do *biochar* modificado, superando até mesmo o desempenho de produtos comerciais à base de grafeno.

4.2 Morfologia

Para investigar os efeitos causados pela temperatura na morfologia do *biochar*, primeiramente se analisou, através de imagens de microscopia eletrônica de varredura em baixas tensões (3-5kV), a morfologia da biomassa pós processo de trituração. Embora haja estudos na tentativa de tornar a análise em microscopia eletrônica de varredura numa técnica quantitativa, nesse trabalho apenas avaliou-se as transformações ocorridas de forma qualitativa.

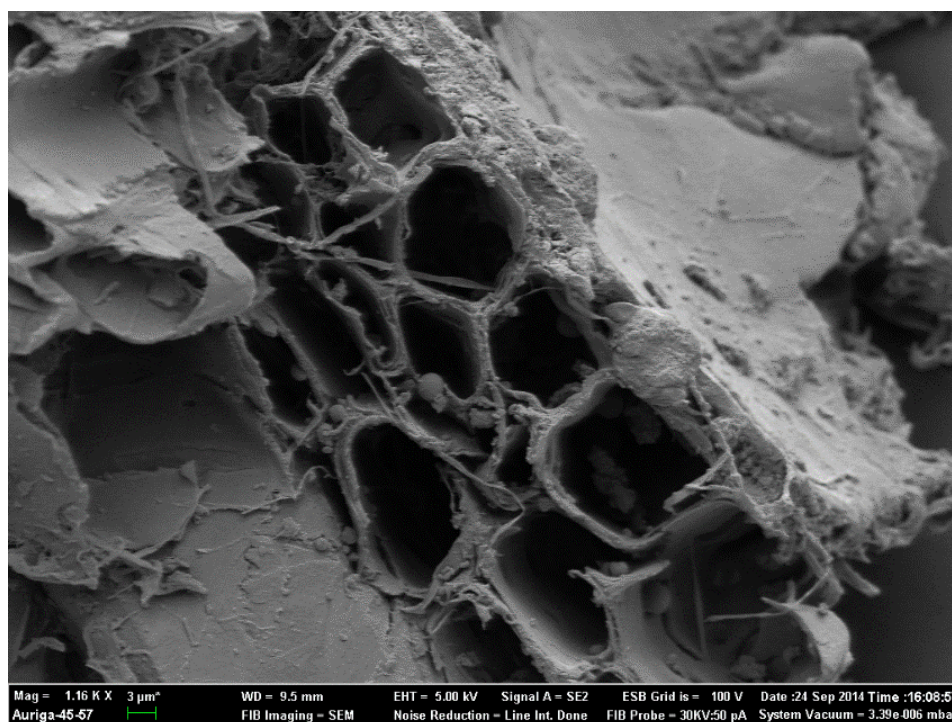


Figura 4.5: Macroporos de biomassa.

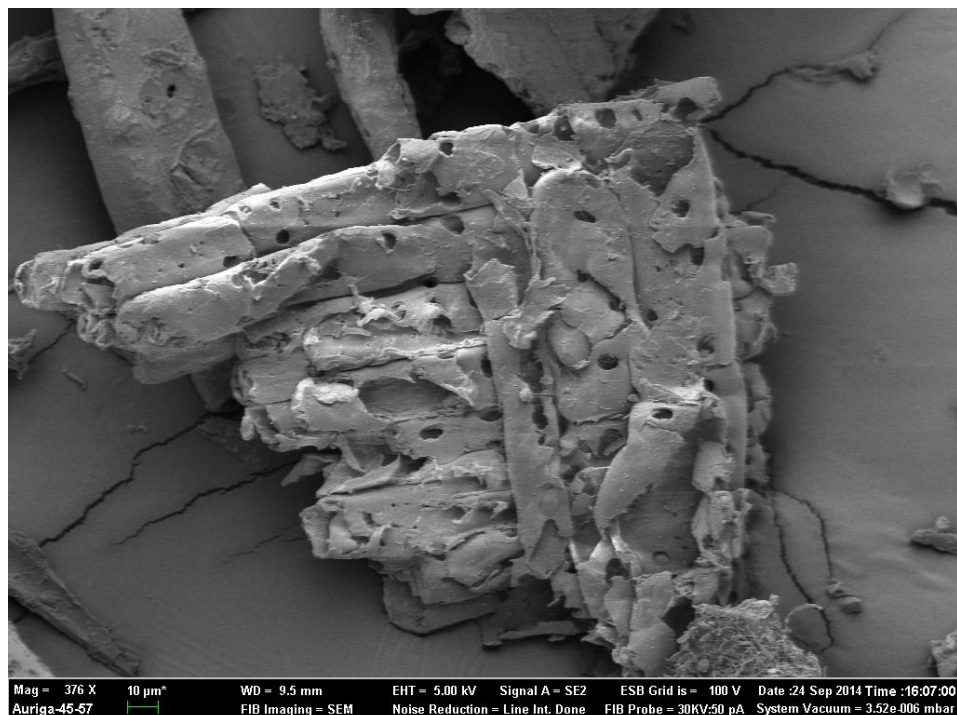


Figura 4.6: Macroporos de biomassa.

Conforme pode ser visualizado nas figuras 4.5 e 4.6, a biomassa já apresenta poros em sua estrutura. Uma possível resposta para essa ocorrência pode ser o aquecimento local gerado pela tensão de cisalhamento do corte, tanto no local de coleta (Marcenaria da UFRGS) quanto no triturador para obter uma biomassa com pequena granulometria.

Embora já haja certa porosidade na biomassa, análises de BET demonstram uma significativa diferença entre a área superficial para *biochar* produzido a 420° C e 620° C, como mostra a tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores obtidos da análise de BET.

Temperatura	Área superficial (m ² /g)
420° C	1
520° C	3
620° C	16

O resultado de BET coincide com a variação da quantidade de voláteis encontrada na análise imediata. O aumento da temperatura provocou a volatilização dos principais componentes que formam a biomassa – hemicelulose, celulose e lignina. Essa volatilização

permitiu também o acesso aos poros da amostra, que geralmente são obstruídos pelos voláteis condensados (LEHMANN; JOSEPH, 2009) .

Segundo BIAGINI *et al.* (2008), nos processos de desvolatilização de materiais lignocelulósicos em pirólises o material volátil é rapidamente aquecido e é liberado. Durante a saída, os vapores e gases interagem com a parte macia(resinas) da biomassa, presente na superfície da matriz.

O aquecimento dessas resinas provoca o derretimento da superfície o que altera o formato desta, como também o surgimento de vesículas ou bolhas, que ficam aderidas à superfície. Além dessas modificações, a quebra de ligações químicas provoca rupturas e fragmentações, diminuindo o tamanho das partículas de *biochar*.

As figuras 4.7, 4.8 e 4.9 dos *biochar* gerados exemplificam os processos envolvidos. A 420°C, ainda há significativa parcela de matéria volátil presente no *biochar*. Percebe-se que os poros não foram totalmente desobstruídos.

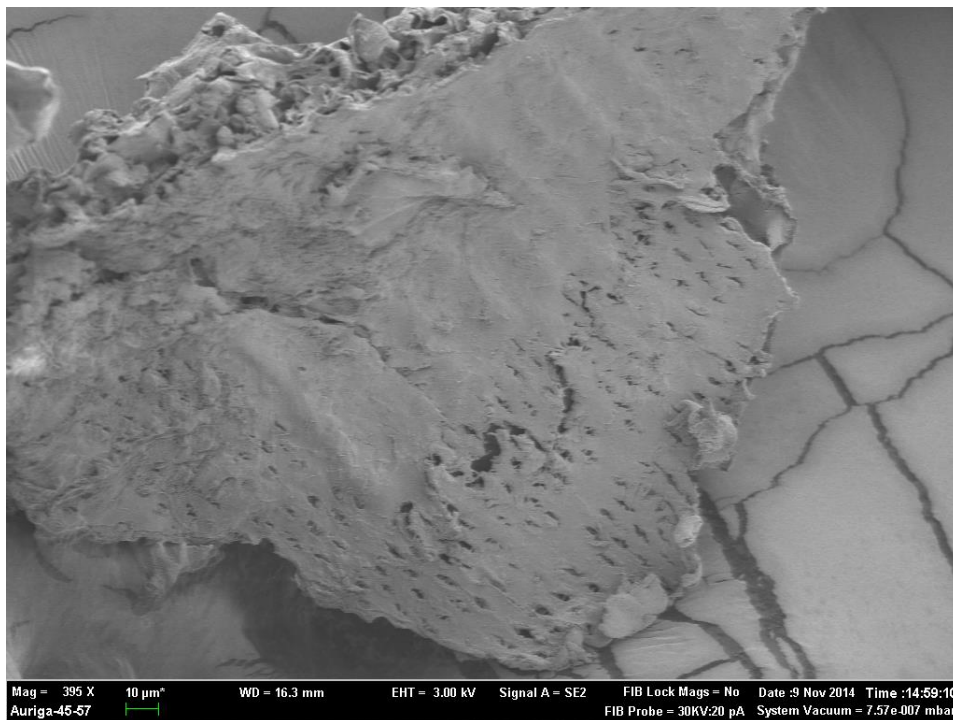


Figura 4.7: Macroporos do *biochar* a 420° C.

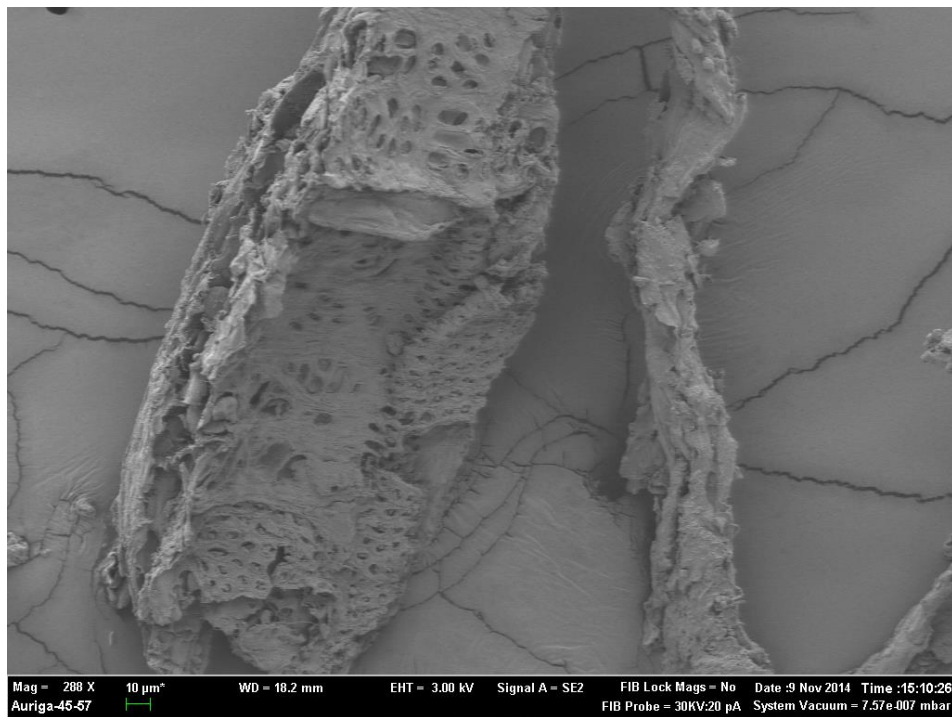


Figura 4.8: Macroporos do *biochar* a 520° C.

O aumento da temperatura provoca maior liberação de material volátil condensado nos poros.



Figura 4.9: Macroporos do *biochar* a 620° C.

Na Figura 4.10, de *biochar* a 620° C, constata-se a presença de vesículas no interior dos macroporos, constatados a literatura.

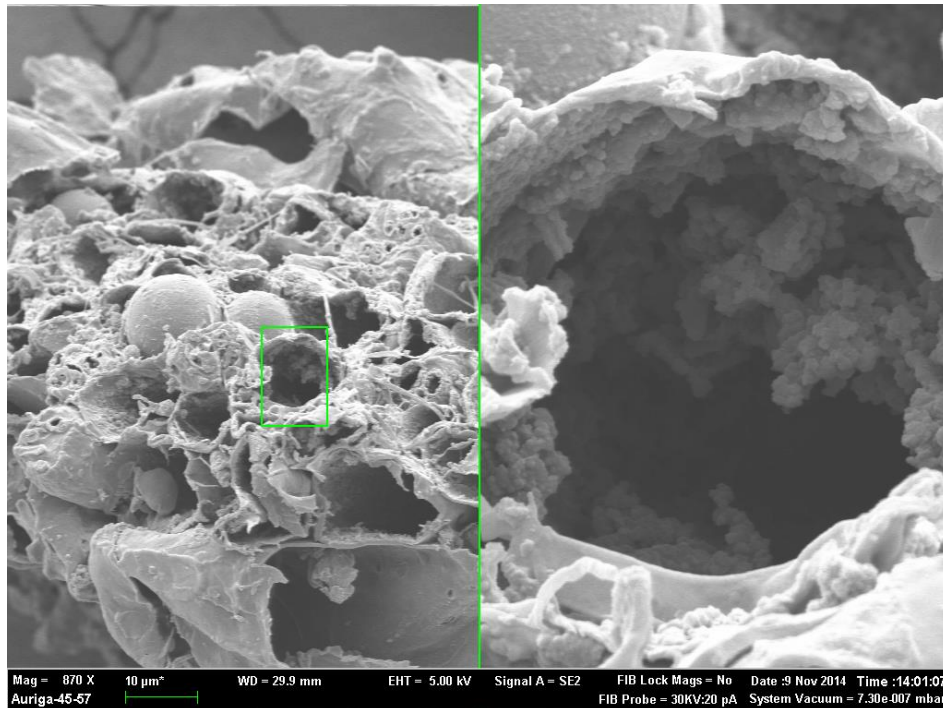


Figura 4.10: Vesículas criadas na superfície do *biochar* a 620° C

Embora os microporos apresentem grande interesse comercial através da utilização na adsorção de metais, fabricação de componentes eletrônicos e outros, os macroporos desempenham um papel fundamental na aeração e infiltração de água no solo, além de permitir maior facilidade no crescimento das raízes no solo.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O trabalho desenvolvido buscou caracterizar química e fisicamente o carvão coletado no ciclone da planta laboratorial do LACIP em diferentes temperaturas. Assim, com os resultados, propôs-se possíveis aplicações de acordo com a literatura.

Embora algumas análises necessitem ainda de tratamento estatístico, foi possível reconhecer certa tendência do *biochar* com a temperatura. Porém, novas análises mais específicas necessitam ser realizadas, inclusive específicas às aplicações. Percebeu-se um aumento significativo da área superficial das amostras com o aumento da temperatura, mas com perda de grupos funcionais importantes para certas aplicações.

Além disso, uma maior investigação precisa ser feita para correlacionar a umidade com a temperatura, bem como a frações de importantes elementos presentes nas cinzas, como Al, Mg e Ca. Das cinzas, análises de difração de raio-x poderão informar os possíveis minerais encontrados nestas. Ainda com difração de raio-x, será verificado o grau de ocorrência de grafeno no *biochar* (LIOU; HUANG, 2013).

Ainda como trabalhos futuros, caracterizar o bio-óleo do mesmo processo, contribuindo para o estudo da viabilidade econômica do processo de pirólise rápida para tratamento de resíduo sólido local.

6 Referências

- ABRELPE. Panorama de Resíduos Sólidos no Brasil, 2012. Disponível em:< <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2012.pdf> >. Acesso em: 29 set. 2014.
- ADANEZ, J. et al. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 215–282, abr. 2012.
- AZARGOHAR, R. et al. Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 330–340, nov. 2013.
- BAILEY, V. L. et al. Reconciling apparent variability in effects of biochar amendment on soil enzyme activities by assay optimization. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 2, p. 296–301, fev. 2011.
- BIAGINI, E.; NARDUCCI, P.; TOGNOTTI, L. Size and structural characterization of lignin-cellulosic fuels after the rapid devolatilization. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 177–186, fev. 2008.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2011.
- BRIDGWATER, A. V.; CZERNIK, S.; DIEBOLD, J. (ED.). **Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook, Volume 1**. [s.l.] CPL Press, 1999. p. 188
- CAMPOS, M. C. C. et al. Characterization and classification of archaeological dark earths from the Middle Madeira River Region. **Bragantia**, v. 70, n. 3, p. 598–609, 2011.
- CHEN, T. et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource technology**, v. 164, p. 47–54, jul. 2014.
- CHIA, C. H. et al. Imaging of mineral-enriched biochar by FTIR, Raman and SEM–EDX. **Vibrational Spectroscopy**, v. 62, p. 248–257, set. 2012.
- ETITGNI, L.; CAMPBELL, A. G. Physical and Chemical Characteristics of Wood Ash * i-7 T. v. 37, n. October 1990, p. 173–178, 1991.
- FLANDINET, L. et al. Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. **Journal of hazardous materials**, v. 213-214, p. 485–90, 30 abr. 2012.
- GALINATO, S. P.; YODER, J. K.; GRANATSTEIN, D. The economic value of biochar in crop production and carbon sequestration. **Energy Policy**, v. 39, n. 10, p. 6344–6350, out. 2011.
- GARG, V. K.; SUTHAR, S.; YADAV, A. Management of food industry waste employing vermicomposting technology. **Bioresource technology**, v. 126, p. 437–43, dez. 2012.
- GUPTA, R. K. et al. Biochar activated by oxygen plasma for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, out. 2014.

INSAM, H.; KNAPP, B. **Recycling of biomass ashes**. [s.l.: s.n.].

JIANG, J. et al. Highly ordered macroporous woody biochar with ultra-high carbon content as supercapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 481–489, dez. 2013.

JIN, H. et al. Carbon materials from high ash biochar for supercapacitor and improvement of capacitance with HNO₃ surface oxidation. **Journal of Power Sources**, v. 236, p. 285–292, ago. 2013.

LAIRD, D. A. et al. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. **Geoderma**, v. 158, n. 3-4, p. 443–449, set. 2010.

LEE, J. W. et al. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 20, p. 7970–4, 15 out. 2010.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management**. [s.l.: s.n.]. v. 1p. 449

LIU, Y.-J.; HUANG, W.-J. Quantitative Analysis of Graphene Sheet Content in Wood Char Powders during Catalytic Pyrolysis. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 5, p. 406–410, maio 2013.

MAŠEK, O. et al. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, v. 103, p. 151–155, jan. 2013.

MERZOUK, B.; MADANI, K.; SEKKI, A. Using electrocoagulation–electroflotation technology to treat synthetic solution and textile wastewater, two case studies. **Desalination**, v. 250, n. 2, p. 573–577, jan. 2010.

MOHAMAD HAAFIZ, M. K. et al. Physicochemical characterization of cellulose nanowhiskers extracted from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Materials Letters**, v. 113, p. 87–89, dez. 2013.

MUKOME, F. N. D. et al. Use of chemical and physical characteristics to investigate trends in biochar feedstocks. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 9, p. 2196–204, 6 mar. 2013.

NASA. **Climate Change: Vital Signs of the Planet: Evidence**. Disponível em: <<http://climate.nasa.gov/evidence/>>. Acesso em: 20 nov. 2014.

ORTIZ, M. et al. Hydrogen production with CO₂ capture by coupling steam reforming of methane and chemical-looping combustion: Use of an iron-based waste product as oxygen carrier burning a PSA tail gas. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 9, p. 4370–4381, maio 2011.

PANWAR, N. L.; KAUSHIK, S. C.; KOTHARI, S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 3, p. 1513–1524, abr. 2011.

PEAKE, L. R.; REID, B. J.; TANG, X. Quantifying the influence of biochar on the physical and hydrological properties of dissimilar soils. **Geoderma**, v. 235-236, p. 182–190, dez. 2014.

QIAN, C. et al. Pyrolysis and co-pyrolysis of lignite and plastic. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 24, n. 1, p. 137–141, jan. 2014.

US EPA, C. C. D. **Greenhouse Gas Emissions: Greenhouse Gases Overview**, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases.html>>. Acesso em: 20 nov. 2014

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40–76, mar. 2013a.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the composition and application of biomass ash. **Fuel**, v. 105, p. 19–39, mar. 2013b.

VITASARI, C. R.; MEINDERSMA, G. W.; DE HAAN, A. B. Water extraction of pyrolysis oil: the first step for the recovery of renewable chemicals. **Bioresource technology**, v. 102, n. 14, p. 7204–10, jul. 2011.

WHALLON, J.; FLEGLER, S.; KLOMPARENS, K. Energy-dispersive x-ray microanalysis. **BioScience**, 1989.

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

YAO, Y. et al. Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation. **Journal of hazardous materials**, v. 209-210, p. 408–13, 30 mar. 2012.

YOON, J. et al. A development of the LED TMGa precursor reuse technology. **Materials Letters**, v. 93, p. 153–156, fev. 2013.

YU, R. et al. A kinetic study of struvite precipitation recycling technology with NaOH/Mg(OH)₂ addition. **Bioresource technology**, v. 143, p. 519–24, set. 2013.

Apêndice A

Layout da Planta Laboratorial localizada no LACIP, onde foram realizadas as reações. Em seguida, foto com indicações dos principais componentes da planta.

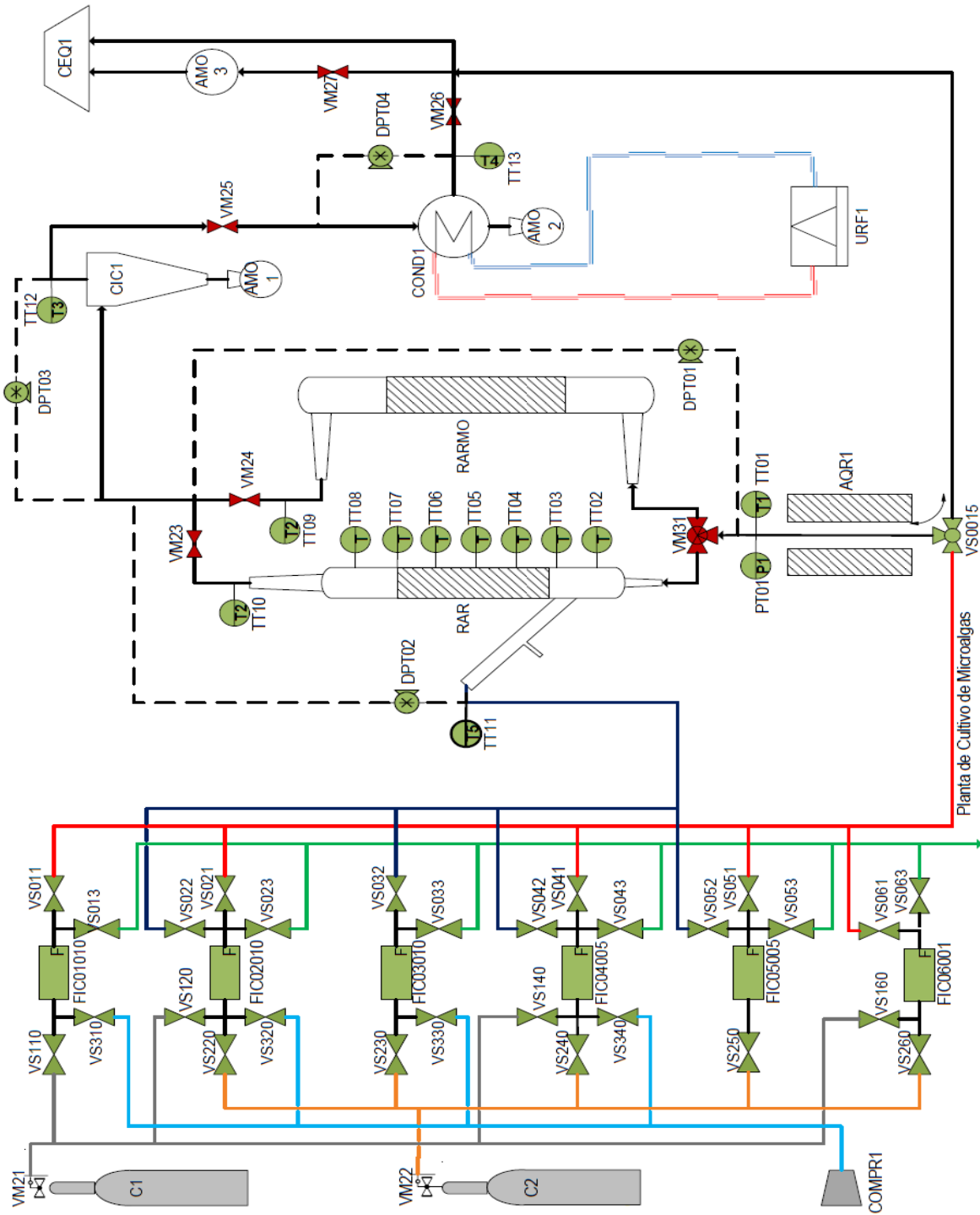


Figura A.1: Layout da Planta Laboratorial de Pirólise Rápida



Figura A.2: Planta laboratorial do LACIP

1. Alimentação
2. Reator
3. Ciclone
4. Soprador com chama
5. Condensadores
6. Coleta *Biochar*