

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Ariane Aparecida Felix Pires

BIOCHAR DA CASCA DE *Eucalyptus* PARA APLICAÇÃO AGROFLORESTAL

Sorocaba-SP

2024

Ariane Aparecida Felix Pires

BIOCHAR DA CASCA DE *Eucalyptus* PARA APLICAÇÃO AGROFLORESTAL

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como requisito para obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais. Sorocaba, 30 de dezembro de 2024.

Orientação: Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji
Coorientação: Luciana Camargo de Oliveira

Sorocaba-SP

2024

Pires, Ariane Aparecida Felix

Biochar da casca de Eucalyptus para aplicação
agroflorestal / Ariane Aparecida Felix Pires -- 2024.
58f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,
campus Sorocaba, Sorocaba

Orientador (a): Fábio Minoru Yamaji

Banca Examinadora: João Lúcio de Barros, Gabriela Tami
Nakashima, Gabriela Bertoni Belini, Diego Aleixo da
Silva

Bibliografia

1. Pirólise. 2. Carbono fixo. 3. Estabilidade térmica. I.
Pires, Ariane Aparecida Felix. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Ariane Aparecida Felix Pires, realizada em 30/12/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Fábio Minoru Yamaji (UFSCar)

Prof. Dr. João Lúcio de Barros (IFSP)

Profa. Dra. Gabriela Tami Nakashima (CBA)

Profa. Dra. Gabriela Bertoni Belini (CBA)

Prof. Dr. Diego Aleixo da Silva (ComBio)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

DEDICATÓRIA

*Em memória ao meu pai,
que sempre me incentivou e apoiou,*

À minha mãe, pelo amor e dedicação devotados,

Ao Lucas, pelo companheirismo e suporte para que eu pudesse realizar esse projeto,

Aos meus irmãos, pela torcida e confiança em minha capacidade.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade de crescimento pessoal e profissional proporcionados e pela fé e esperança para superar os desafios no caminho;

Ao meu saudoso pai, Angelo, à minha mãe, Rita, à minha irmã, Patrícia, e ao meu padrinho, Marcos, pelos momentos em família, apoio e disponibilidade sempre ofertados;

Ao meu marido, Lucas, pelo amor, incentivo, dedicação e compreensão fundamentais para percorrer o caminho e concretizar este projeto;

Ao meu orientador, Prof. Fábio Yamaji, pela orientação e confiança em mim depositada, pela força, especialmente para a conclusão na reta final, sempre acreditando em minha capacidade para executar esse projeto;

À minha coorientadora, Profa. Dra. Luciana Camargo de Oliveira, pela atenção e disponibilidade para discussões fundamentais ao desenvolvimento da tese;

Aos amigos do Laboratório de Materiais Lignocelulósicos e Bioenergia: Gabizinha, Texugo, Gabizona, Ana Larissa, Elias, João, Karina, Lúcio, Luísa, Erick, Luciano, Tatuí, Moisés, Natália, Alan, Bianca, Jéssica, Vitor, Maria Cecília, Felipe, Joelen, Roberta, Robmilson. Agradeço imensamente pelas reuniões, colaborações e troca de ideias, e pela amizade, fundamentais para deixar os dias de experimentos no lab mais leves, engraçados e criativos;

Ao Grupo de Pesquisa Biomassa e Bioenergia pela oportunidade de participar e trabalhar em equipe, pela amizade e pela colaboração em artigos, capítulos de livros e experimentos que enriqueceram meu trabalho;

Ao amigo João, pelo auxílio nas análises de MEV e FTIR;

À Joelen, pelo auxílio nas análises de UV-Vis;

Aos amigos Texugo e Gabizinha, pela amizade e apoio dedicados, e pela parceria durante esse período de evolução acadêmica;

Ao Prof. Giovanni pela instrução para operação do equipamento e realização das análises de Difração de Raios-X;

Aos amigos Texugo e Gabi Belini, pelo auxílio na operação do equipamento e realização das análises termogravimétricas;

À Universidade Federal de São Carlos – campus Sorocaba e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade e apoio institucional;

À CAPES pela bolsa de doutorado concedida;

A todos que de modo direto ou indireto contribuíram na realização deste trabalho.

"No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade."

Albert Einstein

RESUMO

PIRES, Ariane Aparecida Felix. Biochar da Casca de *Eucalyptus* para Aplicação Agroflorestal. 2024. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2024.

Nos últimos anos o interesse pelo biochar foi crescente e impulsionou pesquisas no Brasil e no exterior com aplicação em solos, como adsorvente e sequestro de carbono. A biomassa vegetal, abundante na Terra, é o principal material estudado para a produção desse produto obtido pela ação do aquecimento em condições limitadas de O₂. No Brasil há um potencial de pesquisa devido às extensas áreas agroflorestais cultivadas, que geram vultosas quantidades de resíduos durante a colheita, processamento e beneficiamento. Buscou-se um enfoque sustentável associado à agregação de valor no aproveitamento de um passivo ambiental do setor madeireiro, a casca de *Eucalyptus*. Sendo este o objeto do estudo para a produção de biochar com a finalidade de condicionar o solo, de modo a fornecer carbono, minerais e promover o controle do pH. Realizou-se a caracterização do material para conhecer suas propriedades e definiu-se as condições de pirólise. Foram testados quatro tratamentos, variando-se a temperatura (300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C) com tempo de residência fixado em 2 horas. Os resultados da análise imediata e rendimento apontaram que o carbono fixo e o rendimento gravimétrico são inversamente proporcionais. Os resultados das análises de difração de raios-X (DR-X), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) complementaram-se e confirmaram as modificações sofridas pelo material durante o processo de conversão termoquímica. Foram realizados ensaios termogravimétricos dinâmicos e isotérmicos, em atmosfera inerte, simulando os parâmetros utilizados em forno mufla para maior escala produtiva. A temperatura da taxa máxima de degradação (T_{máx}) da casca de *Eucalyptus*, 380 °C, foi determinada na curva DTG do ensaio dinâmico e comprovada na curva TG do ensaio isotérmico. O tratamento à 450 °C se destacou pelo alto teor de carbono fixo, pH elevado, menor teor de voláteis e maior estabilidade térmica devido à sua estrutura amorfa e aromatizada.

Palavras-chave: Pirólise. Carbono fixo. Degradação térmica. Estabilidade térmica.

ABSTRACT

PIRES, Ariane Aparecida Felix. *Eucalyptus* Bark Biochar for Agroforestry Application. 2024. Thesis (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2024.

Lately, the interest in biochar has grown, driving research in Brazil and abroad on its application in soils, as an adsorbent, and for carbon sequestration. Plant biomass, abundant on Earth, is the main material studied to produce this product obtained by the action of heating under O₂ limited conditions. In Brazil, there is research potential due to the extensive agroforestry areas cultivated, which generate large amounts of waste during harvesting and processing. A sustainable approach was focused and associated with the added value in the reuse of environmental liability of the timber sector. *Eucalyptus* bark was the raw material in this study to produce biochar with the purpose of conditioning the soil, to provide carbon, minerals and promote pH control. The characterization of the material was carried out to know its properties and the pyrolysis conditions were defined. Four treatments were tested, varying the temperature (300 °C, 350 °C, 400 °C and 450 °C) with residence time set at 2 hours. The results of the proximate analysis and yield indicated that fixed carbon and gravimetric yield are inversely proportional. The results of X-ray diffraction (X-DR) analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and thermogravimetric analysis (TGA) complemented each other and confirmed the changes undergone by the *Eucalyptus* bark during the thermochemical conversion process. Dynamic and isothermal thermogravimetric tests were carried out in an inert atmosphere, simulating the parameters used in a muffle furnace for a larger production scale. The temperature of the maximum rate of degradation (T_{max}) of *Eucalyptus* bark, 380 °C, was determined in the DTG curve of the dynamic test and verified in the TG curve of the isothermal test. The treatment at 450 °C stood out for its high fixed carbon content, elevated pH, lower volatile content, and greater thermal stability due to its amorphous and aromatized structure.

Keywords: Pyrolysis. Fixed carbon. Thermal degradation. Thermal stability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Casca de <i>Eucalyptus</i> no pátio da empresa.....	23
Figura 2 – Casca de <i>Eucalyptus</i> seca e triturada utilizada para análises de caracterização e produção do biochar.....	31
Figura 3 – Fotos da casca de <i>Eucalyptus in natura</i> – CE (A) e dos tratamentos: B300 (B), B350 (C), B400 (D) e B450 (E).....	33
Figura 4 – Gráfico comparativo da análise imediata e rendimento gravimétrico da casca <i>in natura</i> (CE) e biochar produzido.....	34
Figura 5 – Gráfico do teor de carbono fixo e rendimento gravimétrico para os tratamentos realizados.....	36
Figura 6 – Micrografia obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) das cinzas da casca de <i>Eucalyptus</i>	37
Figura 7 – Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS) das cinzas da casca de <i>Eucalyptus</i>	38
Figura 8 – Difratogramas de Raios-X da casca de <i>Eucalyptus in natura</i> e do biochar produzido.....	39
Figura 9 – Espectros de FTIR da casca de <i>Eucalyptus in natura</i> e biochar na região de 4000 a 600 cm^{-1}	40
Figura 10 – Curvas Termogravimétricas (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG), sob atmosfera inerte (N_2) e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, da casca <i>in natura</i> e dos tratamentos com tempo de residência de 2h: (a) curvas TG e (b) curvas DTG.....	43
Figura 11 - Curvas isotérmicas da TG (a) e DTG (b) da casca de <i>Eucalyptus in natura</i> à 300 $^{\circ}\text{C}$, 350 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$ e 450 $^{\circ}\text{C}$ pelo período de 60 minutos em atmosfera inerte (N_2).....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Granulometria da casca de <i>Eucalyptus</i> triturada.....	31
Tabela 2 – Composição química majoritária da casca de <i>Eucalyptus</i>	32
Tabela 3 - Análise imediata, rendimento gravimétrico e pH da casca <i>in natura</i> e biochar.....	34
Tabela 4 - Identificação das bandas de transmitância da casca de <i>Eucalyptus in natura</i> e dos tratamentos para o biochar.....	41
Tabela 5 - Eventos da análise termogravimétrica (TGA), Tonset, Tmáx, Tendset, perda de massa no evento e massa residual.....	44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 EUCALIPTO	15
2.2 CASCA DE EUCALIPTO	16
2.3 VIAS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA.....	17
2.3.1 PIRÓLISE.....	18
2.4 BIOCHAR	19
2.5 BIOCHAR APLICADO EM SOLO	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	23
3.2 GRANULOMETRIA.....	24
3.3 TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS.....	24
3.4 TEOR DE LIGNINA TOTAL.....	25
3.5 TEOR DE HOLOCELULOSE	26
3.6 PRODUÇÃO DO BIOCHAR E RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO	27
3.7 ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA	27
3.8 PH.....	28
3.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	29
3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	29
3.11 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	29
3.12 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	29
3.13 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 GRANULOMETRIA.....	31
4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE <i>EUCALYPTUS</i>	32
4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOCHAR	33
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	37
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	38
4.6 ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	40

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	43
6 CONCLUSÕES.....	47
REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

Em 2024, do total de 10,2 milhões de hectares de árvores plantadas no Brasil, 7,8 milhões de hectares eram de *Eucalyptus*, perfazendo 76% da área cultivada, o que demonstra sua importante participação como destaque no setor silvicultor (IBÁ, 2024).

Atualmente, a casca de *Eucalyptus* é reaproveitada para aquecimento de caldeiras em sistemas de cogeração de energia, contudo a prática tem gerado sérios problemas às indústrias devido ao desgaste de peças e equipamentos causado por componentes inorgânicos, como areia e sais (cálcio, potássio, magnésio etc.), além da obstrução do fluxo de ar comburente nas grelhas (Weber, 1987; Folkel, 2010; Bragatto, 2010).

Dessa forma, percebeu-se a necessidade por diversificação no reaproveitamento desse resíduo largamente disponível, visto como um nicho potencial para propostas que o valorize e, na qual, sua composição e impurezas provenientes do processo de colheita, como um elevado teor de cinzas, possam ser assumidas como uma característica positiva (Bragatto, 2010).

Buscando possibilidades cogitou-se estudar a casca de *Eucalyptus* para produção de biochar e posterior aplicação em solo destinado a plantios, visando sua atuação como um agente condicionador do solo. Biochar é o produto do aquecimento da biomassa em sistema ausente ou com entrada limitada de oxigênio em temperatura superior à 250 °C, processo esse denominado carbonização ou pirólise, comumente empregado na produção de carvão vegetal convencional (Lehmann e Joseph, 2015).

No fim do século XIX foram descobertas áreas com um solo escuro particularmente mais fértil que os seus arredores na Amazônia, que em geral apresenta um tipo de solo mais arenoso ou argiloso e com poucos nutrientes. Pesquisadores analisaram e descobriram se tratar de resíduos da atividade indígena local, composta por fragmentos cerâmicos, ossos e outros materiais de origem orgânica; essas áreas descobertas, que ficaram conhecidas como terras pretas de índios, são ricas em carbono, com média de 150 g desse elemento por quilo de solo, chegando a superar em 5 vezes o teor encontrado no solo amazônico comum (Mangrich; Maia; Novotny, 2011).

O interesse de cientistas nos solos escuros amazônicos vem crescendo desde então, devido a sua fertilidade e à capacidade de reter carbono, colaborando com a redução da emissão de gases do efeito estufa para a atmosfera. Isso porque, uma vez que a matéria carbonizada adquire estabilidade e resistência à decomposição no ambiente, essas características vão ao encontro dos interesses científicos por soluções viáveis à mitigação de emissões de dióxido de carbono, principal contribuinte do efeito estufa.

A Organização Meteorológica Mundial (OMM) divulgou em outubro de 2024 que, em 2023, as concentrações atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂) atingiram um novo recorde, ultrapassando 420 partes por milhão (ppm). Esse marco representou um aumento de 11,4% nas últimas duas décadas (OMM, 2024).

Por esse princípio, o biochar da casca de *Eucalyptus* pode atuar de forma similar às condições nas terras pretas de índios, enquadrando-se nas propostas norteadas pela sustentabilidade, priorizando a redução de impacto ambiental aliado ao aproveitamento de resíduos agroflorestais, e a aplicação em solo como destinação final, visando melhores condições, por exemplo: fertilidade, sem a dependência exclusiva da adubação convencional, controle de pH, fornecimento de carbono e a redução da emissão de carbono na atmosfera, uma vez que o biochar conserva significativa parte do carbono componente da biomassa (Mangrich; Maia; Novotny, 2011, Róz *et al*, 2015, Lehmann e Joseph, 2015).

O objetivo desse trabalho foi: i) produzir biochar a partir da casca de *Eucalyptus* em quatro tratamentos: 300 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C e tempo de residência fixo de 2 horas; ii) caracterizar físico-quimicamente a matéria-prima e o biochar produzido; iii) analisar o comportamento térmico da matéria-prima e dos produtos; iv) avaliar os parâmetros para a melhor condição de pirólise.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 EUCALIPTO

O gênero *Eucalyptus* é uma das principais espécies de árvores folhosas com taxa de crescimento mais rápida. Essa característica, aliada à sua notável adaptabilidade a diferentes climas e tipos de solo, favoreceu sua introdução em plantações florestais ao redor do mundo (Ren *et al.*, 2020; Ouyang *et al.*, 2021).

As árvores de eucalipto apresentam alta produtividade de biomassa em ciclos de rotação curtos, geralmente entre 10 e 15 anos, o que as torna particularmente eficientes para aplicações bioenergéticas (Che *et al.*, 2022). Além disso, seu elevado poder calorífico faz da madeira de eucalipto uma escolha preferencial para a produção de bioenergia. Em diversos países, como Austrália, Haváí (EUA), Irlanda, África do Sul, Brasil, Uruguai e Venezuela, essa espécie é cultivada especificamente para essa finalidade (Gonzalez *et al.*, 2008; Keffer *et al.*, 2009; Gonzalez *et al.*, 2011; Valadão *et al.*, 2020; Heidari *et al.*, 2021; Barbosa *et al.*, 2022).

Além de seu uso para fins energéticos, o eucalipto é uma fonte essencial de fibra para a indústria de papel e celulose. Suas propriedades favoráveis, como fibras curtas e celulose de alta qualidade, tornam-no amplamente utilizado na produção de diversos produtos de papel (Sánchez-Loredo *et al.*, 2024).

O *Eucalyptus*, composto por aproximadamente 800 espécies, é predominantemente nativo da Austrália (Salvatore *et al.*, 2020). No entanto, menos de 20 dessas espécies foram amplamente cultivadas fora de seus habitats naturais (Badalamenti *et al.*, 2018). A introdução do eucalipto em outras regiões por meio de sementes ganhou relevância a partir de meados do século XIX, impulsionada pelo aumento da demanda global por madeira e combustível devido à industrialização (Gonzalez *et al.*, 2011; Crespo-Pérez *et al.*, 2023).

Na África do Sul, por exemplo, o eucalipto foi introduzido para suprir as crescentes necessidades da indústria de mineração de ouro, que exigia grandes quantidades de madeira para construção e infraestrutura (Gonzalez *et al.*, 2011; Crespo-Pérez *et al.*, 2023). De forma semelhante, no Brasil, a demanda por lenha para abastecer locomotivas a vapor incentivou o estabelecimento de plantações de eucalipto, evidenciando as motivações econômicas que

impulsionaram a disseminação desse gênero (Gonzalez *et al.*, 2011; Crespo-Pérez *et al.*, 2023).

A silvicultura de eucalipto no Brasil está entre as principais e mais importantes atividades florestais, devido ao seu papel no fornecimento de matéria-prima para a produção de papel, celulose, energia e madeira serrada, além de sua relevância ambiental e econômica. Dentre os dados mais expressivos sobre o setor, os plantios de eucalipto estão concentrados, principalmente, na região Sudeste, com 3,5 milhões de hectares, representando 44% do total do país; o estado de Minas Gerais se destaca por deter 63% dos plantios nessa região. Em seguida, a região Centro-Oeste aparece com áreas em expansão em um total de 1,6 milhão de hectares (IBÁ, 2024).

No setor de celulose e papel, o Brasil se destaca como um dos maiores exportadores mundiais de celulose de eucalipto, atendendo mercados na Europa, América do Norte e Ásia (IBÁ, 2023). Segundo Romaní *et al.* (2019), durante o processamento do eucalipto para a produção de celulose são geradas quantidades significativas de resíduos, incluindo a casca, que podem ser utilizados para produção de energia, contribuindo assim para práticas sustentáveis.

No setor energético, o carvão vegetal de eucalipto é amplamente utilizado na siderurgia brasileira, especialmente na produção de ferro-gusa. Por sua vez, a madeira em sua forma sólida e laminada é empregada na fabricação de móveis, na construção civil, por exemplo (IBÁ, 2023).

2.2 CASCA DE EUCALIPTO

Os principais resíduos da silvicultura são cascas, galhos e folhas, representando juntos quase 60% do total de resíduos gerados no setor. Após a colheita das árvores, geralmente são deixados no campo para proteger o solo ou são direcionados para a geração de energia. O aproveitamento de resíduos florestais na geração energética é o que mais se destaca, conforme apontamentos da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2023).

O setor da silvicultura possui uma matriz de energia sustentável, uma vez que a maior parte da energia consumida vem de fontes renováveis, a biomassa das árvores, e atualmente representa 86% de toda energia que consome (IBÁ, 2023). Como fonte geradora de energia, a

biomassa florestal é principalmente empregada em caldeiras, destacando-se a casca de eucalipto, utilizada como combustível em caldeiras industriais para geração de energia térmica e elétrica (EPE, 2023).

A casca de eucalipto também é misturada a outros resíduos florestais, como folhas, galhos, cavacos e chips de madeira, para a produção de biocombustíveis sólidos, como o carvão vegetal (Caraschi *et al.*, 2019; Fernandes *et al.*, 2020). O Brasil se destaca liderando a produção mundial de carvão vegetal, cujo principal destino é a indústria siderúrgica para a produção do ferro gusa (IBÁ, 2023; EPE, 2023).

Contudo, algumas características naturais são apontadas como desafios para o uso da casca de eucalipto na produção de carvão vegetal: a variabilidade das suas propriedades físicas e térmicas que interferem em aplicações industriais (Padilla *et al.*, 2019). Alguns exemplos citados na literatura são o alto teor de cinzas e a baixa densidade da casca de eucalipto em comparação à madeira sólida como fatores críticos que limitam seu uso na indústria siderúrgica (Gonçalves *et al.*, 2015; Xie *et al.*, 2018).

Por outro lado, a exploração da casca de eucalipto na produção de biochar como condicionador de solo tem ganhado atenção devido ao seu potencial para aproveitar efetivamente esse resíduo agrícola. A casca de eucalipto, frequentemente caracterizada por seu alto teor de cinzas, apresenta vantagens únicas no contexto de melhoria do solo (Sigua; Novak; Watts, 2016). O alto teor de cinzas, geralmente visto como uma desvantagem para a geração de energia, pode, na verdade, melhorar as propriedades do solo ao auxiliar no ajuste do pH, especialmente em solos ácidos, aumentando assim a disponibilidade de nutrientes e a saúde geral do solo (Domingues *et al.*, 2017).

2.3 VIAS DE CONVERSÃO DA BIOMASSA

A conversão da biomassa ocorre por meio de processos que transformam materiais orgânicos em formas de energia utilizáveis. Essas vias podem ser classificadas em três categorias principais: termoquímica, biológica e físico-química (Marafon *et al.*, 2016).

As vias termoquímicas utilizam calor para converter biomassa em produtos energéticos como gás, líquidos ou sólidos. Entre elas estão:

- Combustão, que gera calor para aquecimento ou eletricidade;
- Pirólise, que produz bio-óleo, carvão e gás na ausência de oxigênio. O carvão pode ser usado como biochar ou como combustível;
- Gaseificação, que cria gás combustível em presença limitada de oxigênio para energia ou síntese de combustíveis;
- Torrefação, que aumenta a densidade energética da biomassa, facilitando seu armazenamento e uso como combustível ou matéria-prima.

Ainda há as vias biológicas, que utilizam microrganismos para converter biomassa em produtos energéticos ou químicos, como: a fermentação, que transforma carboidratos em etanol e biocombustíveis; a digestão anaeróbica, que decompõe biomassa sem oxigênio, produzindo biogás; e a metanogênese, que gera gás metano como biocombustível (Liu; Chmely; Abdoulmoumine, 2017).

Por sua vez, das vias físico-químicas tem-se: transesterificação, a qual converte óleos em biodiesel; a hidrólise, em que se quebra a celulose em açúcares para bioetanol; e a liquefação, que transforma biomassa sólida em combustíveis líquidos (Liu; Chmely; Abdoulmoumine, 2017).

2.3.1 PIRÓLISE

O processo de pirólise ocorre pela decomposição dos materiais orgânicos sob aquecimento em atmosfera não oxidante, na faixa de 300 °C a 900 °C (Cha *et al.*, 2016). Durante o aquecimento, quebras de ligações químicas e reações de despolimerização acontecem, resultando em produtos sólidos, o carvão, líquidos, o bio-óleo, e gasosos, que são uma mistura de CO₂, CO, H₂ e hidrocarbonetos de cadeia curta. (Cha *et al.*, 2016).

No primeiro estágio da pirólise, chamada de volatilização, ocorrem a desidratação, descarboxilação e desidrogenação dos componentes do material, promovendo a formação de grupos carboxila, carbonila e hidroxila. Após essa fase, começam as quebras dos compostos mais pesados, havendo a conversão da biomassa em carvão e/ou gases CH₂, CH₄, CO e CO₂. Algumas moléculas volatilizadas sofrem condensação, formando o líquido denominado bio-óleo (Tripathi; Sahu; Ganesan, 2016).

A pirólise é uma das tecnologias para conversão térmica da biomassa mais promissoras e tem sido empregada como um tratamento térmico para obtenção de biochar a partir de resíduos agroindustriais, a fim de aproveitar e valorizar o produto (Hameed *et al.*, 2019; Mayer *et al.*, 2014; Tripathi; Sahu; Ganesan, 2016).

Durante a pirólise há perda de material volátil e ocorre uma reorganização das moléculas remanescentes. A biomassa torna-se um material mais estável termicamente, o biochar propriamente dito, com elevado teor de carbono fixo, acima de 50% (Demirbas; Arin, 2002).

Estudos relatam que a pirólise em biomassas se desenvolve com a sobreposição de eventos relativos à conversão térmica dos seus três componentes principais (Manyà; Velo; Puigjaner, 2003; Rao; Sharma, 1998; Yang *et al.*, 2007). Os três componentes presentes são: a hemicelulose, a celulose e a lignina, que contribuem, em média com 20% a 40%, 40% a 60% e 10% a 25%, respectivamente, do total em massa da biomassa lignocelulósica (YANG *et al.*, 2007).

O rendimento do produto da pirólise depende, primordialmente, das características da biomassa empregada e das condições de pirólise (Cha *et al.*, 2016). Entretanto, o aquecimento em baixa temperatura sob um tempo de residência maior costuma favorecer a produção do carvão (Tripathi; Sahu; Ganesan, 2016).

A temperatura, o tempo de residência e a taxa de aquecimento compõe os parâmetros de pirólise que interferem no produto obtido. Observa-se que o rendimento do biochar reduz conforme aumenta-se a temperatura (Cha *et al.*, 2016; Xiong *et al.*, 2017).

Há, basicamente, dois tipos de pirólise: a pirólise rápida, aplicada em temperatura moderada, em torno de 500 °C, por um curto tempo de residência, visando o maior rendimento do produto líquido; e a pirólise lenta, em que se emprega baixa temperatura (<500 °C) por um longo tempo de residência com o objetivo de favorecer a produção do conteúdo sólido, o biochar (Azargohar *et al.*, 2014; Hameed *et al.*, 2019).

2.4 BIOCHAR

As terras pretas de índios foram uma descoberta científica da modernidade, todavia tem origem pré-Colombiana. Trata-se de uma camada com profundidade variável rica em matéria orgânica, contendo resíduos cerâmicos e vestígios da atividade humana pretérita, que pela época e localização geográfica, eram pessoas indígenas. Não se sabe exatamente se as

terras pretas de índios resultaram de ações intencionais para promoção de melhorias no solo ou simplesmente a consequência das atividades cotidianas do povo que ali habitava (Novotny *et al.*, 2009).

O aumento de carbono contido no solo está relacionado ao aumento da fertilidade, principalmente nas condições tropicais, e à produtividade que pode suportar. O estoque de carbono no solo encontra-se em um estado de equilíbrio dinâmico, havendo um processo de deposição contínuo por meio dos resíduos provenientes de plantas e animais, além da decomposição natural da matéria orgânica do solo (Novotny *et al.*, 2009).

Dentre as características encontradas nessas regiões, estão o acúmulo de resíduos de origem animal e vegetal, uma grande quantidade de cinzas, carvão e elementos químicos, como fósforo (P), magnésio (Mg), zinco (Zn), cobre (Cu), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e bário (Ba). Acredita-se que esses atributos tiveram participação fundamental para a fertilidade dos solos, que apresentam pH elevado e conteúdo de nutrientes inorgânicos superiores aos solos adjacentes sem evidência da atividade antropogênica (Lehmann; Joseph, 2009).

A influência sobre parâmetros importantes para a produtividade do solo é interessante principalmente aos solos tropicais e subtropicais, por serem naturalmente ácidos e baixa composição mineral. No Brasil, o solo amazônico, que normalmente é argiloso ou arenoso, tem baixa quantidade de nutrientes e apenas uma camada superficial de húmus que é gerada pela própria floresta. Em contraste, nas regiões escuras encontra-se quantidades de carbono até cinco vezes maior (Mangrich, A. S.; Maia, C. M. B. F.; Novotny, 2011; Novotny *et al.*, 2009).

Por todas as propriedades positivas encontradas nas terras pretas de índios, pesquisadores no Brasil e exterior incentivaram-se a estudar resíduos, condições de produção e parâmetros mais adequados para a obtenção de um produto, denominando-o biochar, que além de atuar como um fertilizante orgânico e fonte de carbono, também proporcione melhorias no solo, como um agente condicionador.

Dessa forma, entende-se o biochar como um material rico em carbono e com estrutura porosa, obtido por meio da pirólise da biomassa em ambientes com ausência completa ou parcial de oxigênio. O biochar tem sido objeto de estudos por todo o mundo e seu uso apontado como um grande potencial para favorecer o aumento da produtividade agrícola, o sequestro de carbono, a gestão sustentável de resíduos, a geração de energia limpa e a recuperação de áreas degradadas (Fernandes *et al.*, 2020; Kalina *et al.*, 2022).

2.5 BIOCHAR APLICADO EM SOLO

As propriedades físicas do solo, como a textura e a estrutura, influenciam diretamente a capacidade de retenção de água. Estudos destacam que a adição de biochar pode aumentar a capacidade de retenção de água em solos, e demonstrado potencial para melhorar a textura do solo, a estrutura, a distribuição de poros e a densidade, impactando o crescimento das plantas e a aeração do solo (Devereux; Sturrock; Mooney, 2013; Ronsse *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2020).

A pesquisa de Gai *et al.* (2014) sugere que o tamanho e a porosidade das partículas de biochar afetaram a adsorção de nutrientes, podendo contribuir para o rendimento das culturas. A interação entre as características do biochar e as propriedades do solo é, portanto, um fator importante a ser considerado na gestão agrícola e na melhoria da produtividade.

As propriedades químicas do solo podem ser alteradas significativamente com a adição de biochar, incluindo a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e o pH (Wang; Xiong; Kuzyakov, 2016; Zhang *et al.*, 2021). Devido à sua natureza alcalina e alta capacidade de tamponamento de pH, o biochar pode reduzir a acidez do solo. Além disso, a presença de grupos funcionais e o efeito do silício (Si) também contribuem para essa alteração no pH do solo (Yuan; Xu, 2011).

A composição do biochar, que inclui carbono orgânico e outros elementos como nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg), enxofre (S), ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e silício (Si), pode melhorar a fertilidade do solo (Ernest *et al.*, 2024). Xu *et al.* (2014) destacam que a incorporação de biochar aumentou a disponibilidade de cátions no solo, o que foi crucial para a fertilidade e a saúde das plantas.

O biochar tem sido amplamente estudado por seus efeitos no solo, demonstrando que sua aplicação altera significativamente suas propriedades físicas e químicas. Essas modificações influenciam diretamente a retenção de água, a fertilidade do solo e o crescimento das plantas, tornando o biochar um insumo valioso para práticas agrícolas sustentáveis (Laird *et al.*, 2010; Xu *et al.*, 2023). Dentre as diversas fontes disponíveis, o biochar derivado da casca de eucalipto tem despertado grande interesse, tanto como alternativa sustentável para a produção de bioenergia quanto como condicionador de solo.

A pesquisa de Biederman e Harpole (2012) indicou que o biochar pode aumentar a produtividade das plantas e a ciclagem de nutrientes, fatores essenciais para a sustentabilidade agrícola. Sua meta-análise destacou que a adição desse material ao solo melhorou a retenção de nutrientes e estimulou a atividade microbiana, promovendo maior fertilidade e equilíbrio ecológico.

Complementando essa perspectiva, Zhang *et al.* (2024) enfatizaram que o biochar pode aprimorar significativamente as propriedades físicas do solo, reduzindo sua densidade aparente e aumentando a porosidade. Essas características são fundamentais para a retenção de água e o desenvolvimento das raízes, tornando o biochar um aliado estratégico na gestão hídrica e na resiliência das culturas frente a condições adversas, como a seca.

O biochar da casca de eucalipto, em particular, tem sido estudado por seu duplo benefício na produção de bioenergia e na melhoria da qualidade do solo. Domingues *et al.* (2017) demonstraram que, quando pirolisado à 750 °C, esse biochar foi eficaz tanto na redução das emissões de CO₂ quanto no aumento da fertilidade do solo, reforçando seu potencial para sistemas agrícolas e energéticos sustentáveis.

Além disso, a aplicação do biochar de eucalipto pode elevar significativamente os níveis de carbono orgânico do solo, fator essencial para a manutenção da fertilidade e da saúde do solo (Berihun *et al.*, 2017).

Outros estudos reforçam a versatilidade do biochar de eucalipto, por exemplo, Butphu *et al.* (2019) relataram que sua aplicação aumentou a absorção de cálcio no cultivo de arroz em terras altas e melhorou a disponibilidade de nutrientes no solo, impactando positivamente a nutrição e o rendimento das culturas.

Da mesma forma, Rezende *et al.* (2016) analisaram o uso do biochar em substratos para mudas de teca, evidenciando melhorias na qualidade e no desenvolvimento das plantas. Esses achados destacaram o potencial do biochar de casca de eucalipto como um condicionador de solo altamente eficiente, capaz de otimizar sua estrutura, aeração e retenção de nutrientes, contribuindo para sistemas agrícolas mais produtivos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado no Laboratório de Polímeros e Materiais Lignocelulósicos da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, *campus* Sorocaba/SP.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

A casca de *Eucalyptus* foi coletada em março de 2019 na empresa Eucatex, localizada em Salto, estado de São Paulo.

Trata-se de um material residual do processamento da madeira de *Eucalyptus*, oriunda de árvores clones híbridos de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. Parte da casca é aproveitada na fábrica para geração de energia, contudo parte do material não é adequado para esse fim, uma vez que contém impurezas do solo em que as cascas permanecem durante o cultivo e após a colheita.

Durante a coleta do material foi coletada casca de diferentes pontos no monte disponível no pátio da empresa, conforme ilustrado na Figura 1. Coletou-se da base, próxima ao chão, do interior, superfícies e topo do monte, a fim de conservar as características e condições do material em seu ambiente de origem.

Figura 1 - Casca de *Eucalyptus* no pátio da empresa



Fonte: Acervo da autora

Posteriormente, no laboratório, iniciou-se a secagem em estufa à 103 ± 2 °C por aproximadamente 6 horas; em seguida, a casca de *Eucalyptus* foi triturada em triturador Lippel modelo TM-05, com grade de abertura igual a 4,76 mm. O material triturado foi homogeneizado conforme a norma DIN EN 15149-1:2010, contida na publicação BS EN

14780:2011, e a fração resultante do quarteamento da casca foi utilizada nas análises de caracterização físico-química e produção do biochar.

3.2 GRANULOMETRIA

A granulometria foi realizada pelo peneiramento do material triturado em peneiras com malhas de aberturas distintas em um agitador orbital de peneiras com batidas intermitentes no topo, Marconi modelo MA 750, com sistema de agitação mecânico orbital com 250 rpm fixas. A casca de *Eucalyptus* passou por um sistema de três peneiras com abertura de malha progressiva: 5 mesh (4,00 mm), 10 mesh (2,00 mm) e 20 mesh (0,841 mm).

A porcentagem de casca de *Eucalyptus* retida nas peneiras se expressa pela Equação 1:

$$M = \frac{MR}{MT} * 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que: M = Resíduo retida em cada peneira (%), MT = a massa total (g) da amostra; MR = a massa retida (g) em cada peneira.

3.3 TEOR DE EXTRATIVOS TOTAIS

O teor de extrativos totais (TE) da casca de *Eucalyptus* foi obtido pela diferença entre as massas secas da amostragem inicial e após extração. Empregou-se extração sequenciada baseada na norma ASTM D1105-96 (2013) em mistura de ciclohexano-etanol, etanol e água quente, descritas a seguir.

Primeiramente, o material foi submetido à extração em sistema Soxhlet empegando-se uma mistura de ciclohexano-etanol (1:1, v/v). As amostras secas, e em triplicata, foram acondicionadas em envelope confeccionado de papel filtro contendo, aproximadamente, um grama de amostra seca e com granulometria retida em peneira de 60 mesh (0,25 mm), mantendo-se a extração por 4 horas. Os envelopes provenientes da primeira etapa de extração foram submetidos à extração em etanol absoluto por 4 horas, em sistema Soxhlet. A última etapa de extração foi realizada em água quente em sistema banho-maria. Foram realizados três ciclos, renovando-se a água destilada a cada fim de ciclo. Ao término da extração, as amostras foram lavadas com 500 mL de água destilada e levadas para secagem em estufa à 103 ± 2 °C. O teor de extrativos totais foi calculado de acordo com a Equação 2:

$$TE = \left[\frac{M_i - M_f}{M_i} \right] * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que: TE = Teor de extrativos totais (%); M_i = massa inicial da amostra seca (g) e M_f = massa amostral após extrações (g).

3.4 TEOR DE LIGNINA TOTAL

O conteúdo total de lignina presente em cada resíduo foi determinado somando-se os resultados da determinação: i) do conteúdo de lignina insolúvel, obtido pelo método Klason e, ii) o teor de lignina solúvel obtido a partir da análise da solução resultante da filtragem no processo Klason.

3.4.1 Teor de Lignina Klason Insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel (LK) foi realizado em triplicata, segundo a norma ASTM D1106-96 (2013). Aproximadamente um grama de amostra livre de extrativos, seca e com granulometria retida em peneira de 60 mesh (0,25 mm) foi transferida para um erlenmeyer com capacidade de 250 mL e submetido à hidrólise com 15 mL de H_2SO_4 72 % durante 2 horas em constante agitação. Em seguida, transferiu-se a solução contida no erlenmeyer para um balão de refluxo de 1000 mL, utilizando 560 mL de água destilada para a lavagem do erlenmeyer, diluindo a solução ácida para 3%, e permanecendo em refluxo por 4 horas.

Ao término do refluxo e completo resfriamento da solução, filtrou-se a lignina insolúvel em um funil de Büchner, sendo reservada uma fração do filtrado coletado no kitassato para a análise de lignina solúvel. A lignina, retida no funil, foi seca em estufa a 103 ± 2 °C por um período de 4 horas, resfriada em dessecador e pesada em balança analítica até massa constante. O teor de lignina Klason insolúvel foi obtido conforme a Equação 3:

$$LK = \left(\frac{M1}{M2} \right) * 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Em que: LK = Teor de lignina Klason insolúvel (%); $M1$ = massa de lignina Klason insolúvel seca (g); $M2$ = massa da amostra seca inicial (g).

3.4.2 Teor de Lignina Solúvel

Para a quantificação de lignina solúvel (LS) foi empregada análise em espectrofotometria na região do ultravioleta (UV-Vis). O filtrado da hidrólise ácida obtido pelo método Klason foi analisado na faixa de 200 a 400 nm em um aparelho UV 3600 Shimadzu considerando-se as medidas das absorvâncias nos comprimentos de onda de 215 e 280 nm, características dos grupos fenólicos presentes na lignina, tomando-se como branco uma solução de ácido sulfúrico diluído nas mesmas proporções, baseado em procedimentos relatados na literatura (Lin e Dence, 1992; Balogh, 1993).

A concentração de lignina solúvel foi determinada de acordo com a Equação 4, baseada na Lei de Lambert Beer:

$$C = [(4,53 * A_{215}) - A_{280}]/300 \quad (\text{Eq. 4})$$

Em que: C = concentração de lignina solúvel em amostra diluída (g/L), A_{215} e A_{280} = valores obtidos para as absorvâncias nos comprimentos de onda de 215 nm e 280 nm, respectivamente.

Foi medido o volume do filtrado e calculada, por meio da concentração, a massa de lignina solúvel. A porcentagem de lignina solúvel (LS) foi determinada seguindo a Equação 5.

$$LS = \left(\frac{M1}{M2} \right) * 100 \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que: LS = Teor de lignina solúvel; $M1$ = massa de lignina solúvel (g); $M2$ = massa da amostra seca inicial (g).

3.5 TEOR DE HOLOCELULOSE

O teor de holocelulose (TH) presente na casca de *Eucalyptus* foi obtido pela diferença entre os teores de extrativos totais (TE), lignina Klason insolúvel (LK) e lignina solúvel (LS) de cem por cento (Taherzadeh; Karimi, 2007; Morais, Rosa e Marconcini, 2010), conforme Equação 6.

$$TH = 100 - (TE + LK + LS) \quad (\text{Eq. 6})$$

Em que: TH = Teor de holocelulose (%); TE = Teor de extrativos (%); LK = Teor de lignina Klason insolúvel (%) e LS = teor de lignina solúvel (%).

3.6 PRODUÇÃO DO BIOCHAR E RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO

A casca de *Eucalyptus* triturada foi adicionada em cadinho de cerâmica com tampa de modo a preenchê-lo, evitando a presença de ar em seu interior. Os sistemas cadinho/casca/tampa foram levados ao forno mufla Jung modelo 0212 para aquecimento e produção do biochar, em triplicata. Testaram-se quatro diferentes temperaturas: 300 °C (B300), 350 °C (B350), 400 °C (B400) e 450 °C (B450) e um tempo de residência de 2 horas, contado a partir do momento em que a temperatura do respectivo tratamento foi atingida. As condições de tempo e temperatura estabelecidas para a produção do biochar basearam-se em estudos prévios realizados por Nakashima (2020) e Pires *et al.* (2018) e testes preliminares com o material deste trabalho.

Após o resfriamento completo das amostras, os cadinhos foram pesados para a determinação do rendimento gravimétrico do biochar, calculado conforme a Equação 7:

$$RG = \left(\frac{Mb}{Mc} \right) * 100 \quad (\text{Eq. 7})$$

Em que: RG = Rendimento gravimétrico da produção de biochar (5), Mb = massa de biochar produzido (g), Mc = massa seca inicial (g).

3.7 ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA

Para a análise química imediata da matéria-prima e do biochar produzido empregou-se amostras previamente secas, e o ensaio foi feito em triplicata. O teor de cinzas (TC) foi realizado de acordo com a norma ASTM D1102-84 (2013). Em cada cadinho cerâmico foi acondicionado um grama de amostra, levado ao forno mufla à 600 °C por 6 horas.

Previamente à pesagem, o cadinho foi resfriado em dessecador até atingir temperatura ambiente. O teor de cinzas foi obtido conforme a Equação 8.

$$TC = (M1/M2)*100 \quad (\text{Eq. 8})$$

Em que: TC= Teor de cinzas (%); M1 = massa das cinzas (g); M2 = massa da amostra seca (g).

A determinação do teor de voláteis (TV) baseou-se na norma ASTM D1762-84 (2007). Amostras com um grama da casca de *Eucalyptus* e do biochar foram acondicionadas em cadinhos cerâmicos com tampa e levadas ao forno mufla aquecido à 950 °C. Manteve-se o cadinho por 3 minutos com a porta da mufla aberta, fechando-a em seguida, mantendo-o por 6 minutos. Os cadinhos foram resfriados em dessecador antes da pesagem. O teor de voláteis foi obtido conforme a Equação 9.

$$TV = [(M1-M2)/M1]*100 \quad (\text{Eq. 9})$$

Em que: TV = Teor de voláteis (%); M1 = massa da amostra seca (g); M2 = massa da amostra após forno mufla (g).

O teor de carbono fixo (CF) foi calculado conforme a Equação 10.

$$CF = 100 - (TC + TV) \quad (\text{Eq. 10})$$

Em que: CF = Teor de carbono fixo (%); TC = Teor de cinzas (%); TV = Teor de voláteis (%).

3.8 pH

As amostragens de biochar, em triplicatas, foram previamente secas em estufa à 103 ± 2 °C até massa constante, pulverizadas e homogeneizadas em almofariz com pistilo. O procedimento aplicado baseou-se na metodologia recomendada por Singh *et al.* (2017). Foram empregadas 5 g de amostra de cada tratamento produzido, colocadas em béqueres e adicionado 50 mL de água destilada, na proporção de 1:10. Os sistemas biochar/água destilada foram colocados sob agitação constante por uma hora em temperatura ambiente. Ao término do período, aguardou-se por 30 minutos em repouso para a suspensão do sistema. As

medições de pH foram realizadas em triplicata com o aparelho pHmetro digital de bancada, marca GEHACA modelo PG2000.

3.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os parâmetros de análise imediata (voláteis, cinzas e carbono fixo), rendimento gravimétrico e pH passaram pela análise de variância (ANOVA); e o teste de Tukey foi aplicado ao nível de 5% de significância. Os testes foram calculados com o software RStudio.

3.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As cinzas da casca de *Eucalyptus* coletadas após a queima em forno mufla foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura para a caracterização estrutural e semiquantitativa dos elementos químicos presentes no material.

O ensaio foi realizado no equipamento da marca Hitachi, modelo TM3000, acoplado a uma sonda de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) responsável pela obtenção das microanálises elementares. A tensão de aceleração aplicada foi de 15 kV.

3.11 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Amostras secas, pulverizadas e homogeneizadas referentes à casca de *Eucalyptus in natura* e ao biochar produzido foram analisadas no equipamento Shimadzu modelo LABX XDR-6100, no Laboratório de Física da UFSCar - Sorocaba. Foi empregado porta amostra de vidro para o acondicionamento do material durante a análise. A faixa de varredura foi 2θ : 5° a 65° no difratômetro com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA e velocidade de varredura igual a $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

3.12 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Nas análises de FTIR empregaram-se amostras da casca de *Eucalyptus* moída e biochar secas em estufa à $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, as quais foram maceradas em almofariz com pistilo

para homogeneização e redução particular do biochar. Foi utilizado o equipamento Spectrum 65 - Perkin Elmer pelo método de reflexão total atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos no modo de transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} , varredura de $4000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ e 32 varreduras por minuto. Entre cada análise o local de contato da amostra no equipamento foi limpo com etanol 70%.

3.13 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas da casca de *Eucalyptus* e do biochar foram realizadas em equipamento Pyris 1TGA, marca Perkin Elmer. Amostras, entre três e cinco miligramas, foram acondicionadas em cadinho de platina, sob atmosfera inerte (N_2) com razão de aquecimento igual a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e fluxo de gás de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises dinâmicas partiram de $30\text{ }^\circ\text{C}$ até $600\text{ }^\circ\text{C}$; nas análises isotérmicas manteve-se cada amostra por uma hora nas respectivas temperaturas finais dos tratamentos: $300\text{ }^\circ\text{C}$, $350\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$ e $450\text{ }^\circ\text{C}$, a fim de observar a variação de massa em função do tempo durante o processo de pirólise. Com os dados obtidos nas análises foram plotadas as curvas termogravimétricas (TG) da massa (%) em função da temperatura ($^\circ\text{C}$) para os ensaios dinâmicos; curvas TG da massa (%) em função do tempo (min) para os ensaios isotérmicos, e as curvas de termogravimetria derivada (DTG) com curvas plotadas de taxa de perda de massa ($\%\cdot\text{min}^{-1}$) em função da temperatura ($^\circ\text{C}$), a partir do cálculo da derivada primeira com auxílio do programa OriginPro 8.5.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 GRANULOMETRIA

A casca de *Eucalyptus*, após secagem e trituração, foi peneirada para determinar sua granulometria e se obter a variação dimensional das partículas destinadas à produção do biochar. Na Tabela 1 tem-se a distribuição percentual da massa retida nas peneiras utilizadas no procedimento.

Tabela 1 - Granulometria da casca de *Eucalyptus* triturada

Peneira (mesh)	Abertura (mm)	Massa retida (%)
5	4,00	10,83
10	2,00	52,85
20	0,84	25,68
< 20	< 0,84	10,65

Fonte: Elaborado pela autora

A matéria-prima triturada conserva uma granulometria ainda grosseira, com particulados relativamente grandes, se comparada a um material moído em moinho de facas. Contudo, o uso da casca apenas triturada, como pode ser vista na Figura 2, foi uma decisão tomada ao considerar a redução de processo para o preparo do material e, conseqüentemente economizando tempo, além de não gerar um dispêndio maior na produção comercial do biochar.

Figura 2 - Casca de *Eucalyptus* seca e triturada utilizada para análises de caracterização e produção do biochar



Fonte: Elaborado pela autora

4.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DE *Eucalyptus*

Na Tabela 2 encontram-se os resultados das análises realizadas para a determinação da composição química majoritária da casca de *Eucalyptus*. É de fundamental importância conhecer a distribuição dos principais componentes de uma matéria-prima, principalmente, tratando-se de uma biomassa vegetal, essencialmente conhecida por sua heterogeneidade e variações influenciadas por condições do ambiente (solo e aditivos, por exemplo) em que foi cultivado.

Tabela 2 - Composição química majoritária da casca de *Eucalyptus*

Material	Extrativos Solúveis em Solventes Orgânicos %	Extrativos Solúveis em Água quente %	Extrativos Totais %	Lignina Klason Insolúvel %	Lignina Solúvel %	Lignina Total %	Holocelulose % (*)
Casca de <i>Eucalyptus</i>	5,14±0,81	12,52±0,79	17,73±1,57	15,97±2,13	1,68±0,25	17,65±2,35	64,98±0,84

(*) calculado por diferença = [100 - (lignina + extrativos)]

Fonte: Elaborado pela autora

Em geral, observou-se que a matéria-prima empregada apresentou, dentre os extrativos totais, maior percentual de extrativos solúveis em água quente, cerca do dobro em relação aos solúveis em solventes orgânicos. Os valores apresentados, na Tabela 2, para os extrativos totais, lignina total e holocelulose estão de acordo com o estudo de resíduos de *Eucalyptus* sp. realizado por Teixeira *et al.* (2016), que obtiveram 15,88%, 17,12% e 65,94%, respectivamente.

Os três componentes principais da biomassa vegetal que conferem a maior proporção em carbono, hidrogênio e oxigênio são as hemiceluloses, celulose e lignina, cada um desses componentes possui características térmicas distintas que influenciam diretamente os produtos obtidos na pirólise (Zhang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2018).

Durante o processo de pirólise, esses componentes químicos sofrem as ações do aquecimento em condições controladas de temperatura e entrada de ar, perdendo massa por meio da degradação térmica e eliminando compostos mais simples na forma gasosa (Cha *et al.*, 2016).

Estudos indicam que a lignina, por exemplo, tende a produzir uma maior quantidade de carvão vegetal devido à sua estrutura complexa e resistência térmica, enquanto a celulose e a hemicelulose, mais termicamente instáveis, decompõem-se em temperaturas mais baixas, gerando maiores quantidades de bio-óleo e gases (Yang *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2022). Portanto, conhecer a proporção desses componentes na biomassa permite ajustar as condições do processo para maximizar a produção desejada, seja de carvão, bio-óleo ou gases.

4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIOCHAR

A Figura 3 apresenta as amostras da casca de *Eucalyptus in natura* (CE) e do biochar proveniente dos diferentes tratamentos empregados, 300 °C (B300), 350 °C (B350), 400 °C (B400) e 450 °C (B450), em que se variou a temperatura final e tempo de residência fixo de 2 horas.

Figura 3 - Fotos da casca de *Eucalyptus in natura* – CE (A) e dos tratamentos: B300 (B), B350 (C), B400 (D) e B450 (E)



Fonte: Elaborado pela autora

Nas imagens verificou-se a progressiva alteração de coloração, que escureceu conforme a temperatura de pirólise é elevada, como consequência do processo de carbonização progressivo que a casca sofreu (Li *et al.*, 2018).

A Tabela 3 reúne os resultados da análise imediata realizada para a casca *in natura* e todos os tratamentos; o rendimento gravimétrico e pH realizados para o biochar produzido.

Tabela 3 - Análise imediata, rendimento gravimétrico e pH da casca *in natura* e biochar

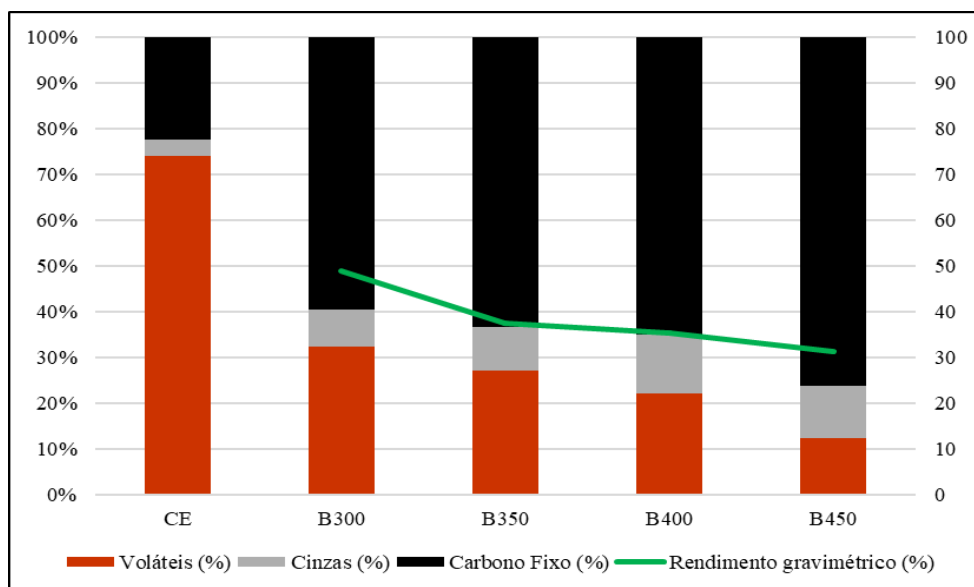
Tratamentos	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)	Rendimento gravimétrico (%)	pH
CE	73,99±1,24 a	3,49±0,56 a	22,52±1,08 a	-	-
B300	32,42±0,55 b	7,92±0,84 b	59,67±1,37 b	48,85±1,97 a	7,27±0,02 a
B350	27,10±1,65 c	9,55±0,89 bc	63,34±1,56 bc	37,43±0,63 b	7,99±0,02 b
B400	21,99±0,51 d	12,93±1,77 c	65,08±2,27 c	35,43±0,65 b	8,23±0,04 c
B450	12,22±0,35 e	11,58±1,41 bc	76,21±1,44 d	31,28±0,55 c	9,99±0,01 d

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo teste de Tukey.

Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 4 apresenta, em forma gráfica, os resultados da análise imediata e rendimento gravimétrico da casca *in natura* e biochar produzido.

Figura 4 - Gráfico comparativo da análise imediata e rendimento gravimétrico da casca *in natura* (CE) e biochar produzido



Os resultados da análise imediata demonstraram que há diferença estatística entre os tratamentos realizados sob diferentes temperaturas de pirólise, podendo-se esperar que o biochar produzido apresente propriedades químicas distintas.

Os resultados obtidos pela análise estatística indicaram que os valores para o teor de voláteis e pH são significativamente diferentes ao nível de 5%, pelo teste de Tukey. Quanto ao rendimento gravimétrico, demonstrou-se estatisticamente que os resultados para 350 °C e 400 °C não diferem significativamente.

Analisando a Tabela 3 e Figura 4, observa-se que, em relação à casca *in natura*, os teores obtidos na análise imediata do biochar produzido diferem significativamente, destacando-se a elevação nos percentuais de carbono fixo e de cinzas, o que era esperado haja vista que o tratamento térmico promoveu a carbonização da casca de *Eucalyptus* sob condições limitadas de oxigênio, conseqüentemente, houve a concentração do conteúdo carbonoso e da matéria inorgânica no biochar resultante (Trompowsky *et al.*, 2005).

Os percentuais para os teores de voláteis no biochar tiveram comportamento inversamente proporcional ao carbono fixo, reduzindo conforme a temperatura de pirólise foi aumentada, pois trata-se de produtos gasosos de menor massa molar, como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e água (H₂O) (Downie *et al.*, 2009; Fernandes *et al.*, 2020).

As cinzas, compostas basicamente de óxidos metálicos, apresentam um incremento percentual considerável diretamente proporcional à elevação da temperatura aplicada no tratamento. Contudo, esse aumento do teor de cinzas não significa que houve uma alteração do seu conteúdo presente no material, mas sim que ocorre uma elevação percentual da participação das cinzas em relação à massa total do biochar produzido. Destaca-se que à medida que a temperatura de pirólise é aumentada tem-se um menor rendimento gravimétrico de biochar (Arteaga-Pérez *et al.*, 2015; Fernandes *et al.*, 2020).

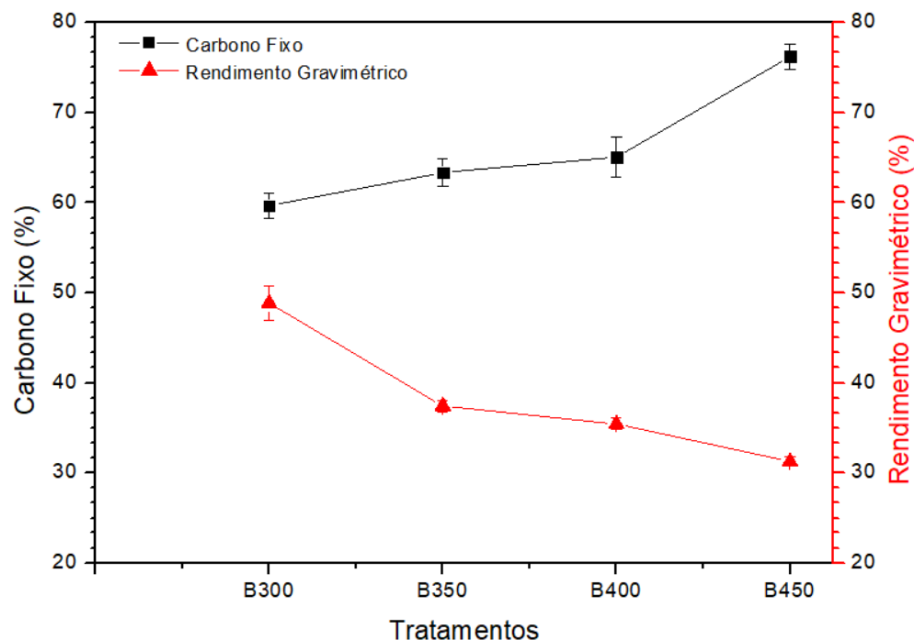
A capacidade do biochar neutralizar a acidez do solo tem sido tratada em diversos estudos, havendo demonstrações de que possui potencial aplicação para a correção do pH em solos ácidos (Paz-Ferreiro *et al.*, 2020). No Brasil, por haver regiões com solos ácidos, existe especial interesse nessa ação do biochar.

Conforme apresentado na Tabela 3, o valor do pH tende a aumentar no sentido das temperaturas de pirólise superiores, quando se eleva a perda de massa orgânica, conseqüentemente as razões O/C e H/C diminuem e concentra-se o conteúdo inorgânico, isto é, as cinzas, que colaboram com o resultado do pH (Fernandes *et al.*, 2020). Todas as medidas

de pH diferiram estatisticamente, mas B450 apresentou o valor mais elevado, aproximadamente 10. Esse indicativo exige testagem prática, em experimentos futuros, seja em campo ou em escala de laboratório, para esclarecer sua influência efetiva sobre a regulação do pH no solo.

Na Figura 5 é apresentado o gráfico que relaciona o teor de carbono fixo ao rendimento gravimétrico obtido para cada um dos tratamentos realizados, sendo 300 °C (B300), 350 °C (B350), 400 °C (B400) e 450 °C (B450).

Figura 5 - Gráfico do teor de carbono fixo e rendimento gravimétrico para os tratamentos realizados



Fonte: Elaborado pela autora

Na Figura 5 observou-se que o teor de carbono fixo elevou à medida que as temperaturas dos tratamentos aumentam, enquanto o rendimento gravimétrico diminuiu, tratando-se de variáveis inversamente proporcionais. A perda progressiva de massa é característica do processo de pirólise da biomassa, pois temperaturas mais altas favorecem a degradação de compostos voláteis, reduzindo o rendimento, mas aumentando a fração de carbono fixo no material. A concentração de carbono fixo é do interesse para a produção de biochar, por esta variável estar diretamente relacionada a melhores propriedades.

Com base na análise dos resultados da Tabela 3 e das Figuras 4 e 5, o tratamento B450 destacou-se em relação aos demais, principalmente pelo alto teor de carbono fixo (> 75%) e pelo menor teor de voláteis (12%). O elevado teor de carbono fixo indica uma composição

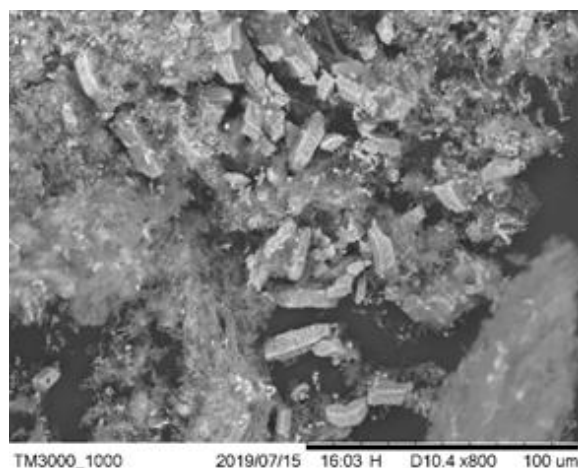
química mais estável, resistente não apenas à temperatura, mas também à degradação no meio ambiente, favorecendo sua atuação como fonte de carbono de longo prazo no solo.

Por outro lado, o menor teor de voláteis, aproximadamente a metade do percentual observado em B350 e B400, é benéfico para aplicações no solo, pois sugere uma menor presença de compostos químicos de baixa massa molecular, que foram eliminados no processo de pirólise. Esses compostos, devido à sua estrutura simples, são mais suscetíveis à decomposição, podendo ser liberados como gases de efeito estufa, como CO_2 e CH_4 .

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As cinzas provenientes da combustão completa da casca de *Eucalyptus* foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 6 mostra a micrografia das cinzas da casca, com ampliação de 800 vezes, registrada no MEV. Logo após, na Figura 7, a micrografia ampliada 1200 vezes mostra a região analisada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), acompanhada do gráfico gerado pela interface do equipamento que demonstra a identificação semiquantitativa dos elementos químicos das cinzas da casca.

FIGURA 6 - Micrografia obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) das cinzas da casca de *Eucalyptus*



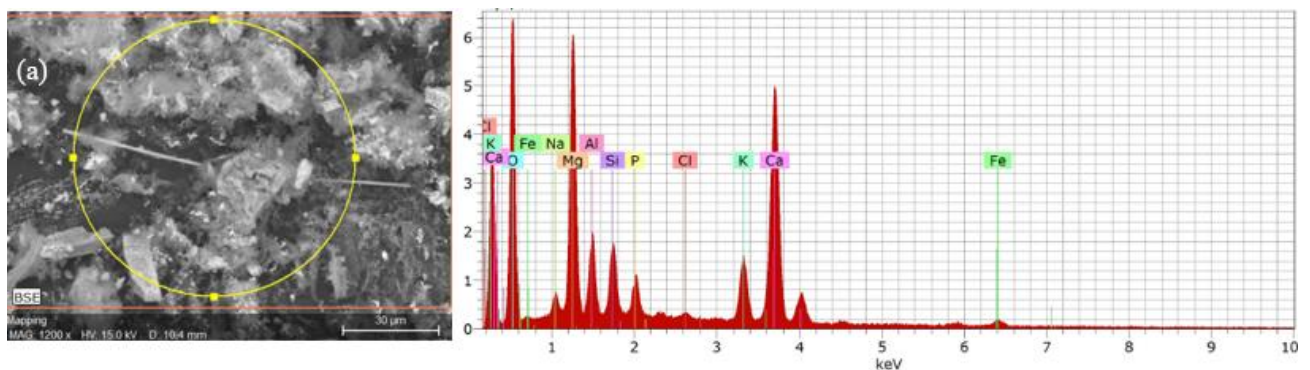
Fonte: Elaborado pela autora

Na Figura 6 é possível visualizar a presença de sólidos com formato de prisma quadrangular, possivelmente cristais de compostos inorgânicos, como sais e óxidos metálicos,

que costumam ser os principais componentes das cinzas de materiais lignocelulósicos (Singh; Raven, 2015).

Na literatura, os principais compostos inorgânicos nas cinzas da casca de eucalipto incluem cálcio, potássio, sódio e silício, sendo o cálcio o mais abundante. Dentre esses, o cálcio é um dos elementos mais significativos encontrados, frequentemente presente na forma de oxalato de cálcio ou carbonato de cálcio (Lima *et al.*, 2013; Lima *et al.*, 2014). As concentrações específicas desses elementos podem variar conforme a espécie de eucalipto e os fatores ambientais.

FIGURA 7 - Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS) das cinzas da casca de *Eucalyptus*



A figura (a) corresponde a imagem ampliada da amostra, o círculo representa a área analisada por EDS.

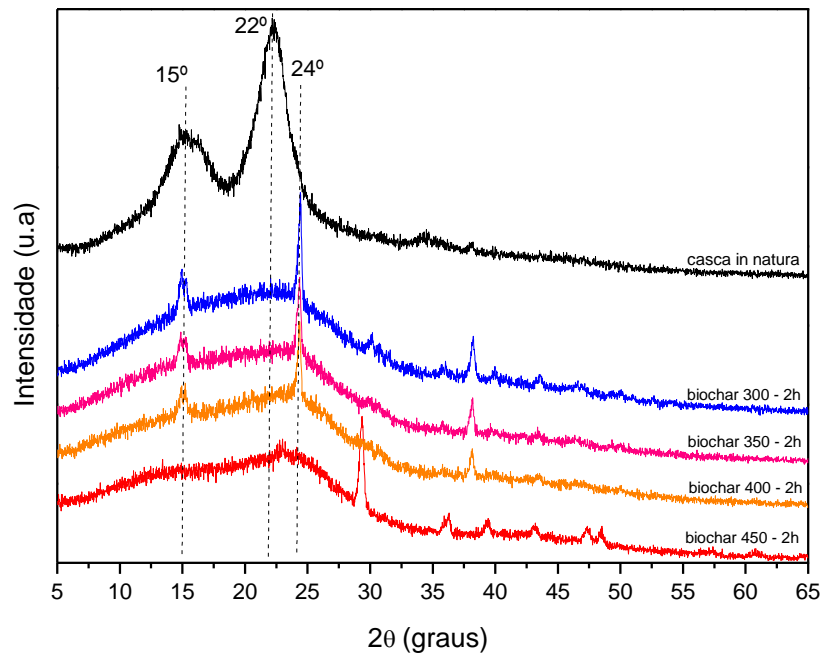
Fonte: Elaborado pela autora

A partir do gráfico, os elementos que apresentaram pico com intensidade detectável nas cinzas são: oxigênio (O), cálcio (Ca), magnésio (Mg), alumínio (Al), potássio (K), silício (Si), fósforo (P), sódio (Na) e ferro (Fe), que podem ser interessantes de forma positiva a depender da necessidade do solo a receber a aplicação (Bouqbis *et al.*, 2018).

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X (DRX) tem como finalidade identificar a cristalinidade do material de interesse. Os difratogramas resultantes das análises da casca *in natura* e do biochar de cada tratamento são mostrados na Figura 8.

Figura 8 - Difratoogramas de Raios-X da casca de *Eucalyptus in natura* e do biochar produzido



De acordo com o difratograma da amostra *in natura*, pode-se dizer que a casca de *Eucalyptus* tem picos que indicam haver fase cristalina em sua composição, devendo-se à presença da celulose classificada como tipo I (cristalina), identificada pelos picos em $2\theta = 15^\circ$ e 22° (Jiang *et al.*, 2007). Outros componentes químicos principais da casca: a fração amorfa da celulose, também denominada tipo II, as hemiceluloses e a lignina, todos esses amorfos (Cheng *et al.*, 2011; Mohammed *et al.*, 2015).

Conforme a temperatura de pirólise é aumentada, os picos da celulose tipo I perdem intensidade e adquirem a forma de um amplo morro na região de $2\theta = 23^\circ$, os autores Singh e Raven (2017) descreveram esse comportamento atribuído ao espalhamento dos raios-x ao encontrar carbono amorfo, ou até mesmo sílica amorfa, na amostra. Ainda segundo os autores, a presença de estruturas carbonosas aromáticas aumentou conforme a temperatura de pirólise também aumentou.

Os picos estreitos e menores em $2\theta = 15^\circ$ e 24° , até o tratamento à 400°C , podem ser atribuídos a uma remanescente fase cristalina da celulose não completamente degradada. Na literatura, trabalhos indicaram que a degradação térmica da celulose se inicia em torno de

300 °C e atinge seu ápice próximo de 400 °C (Yang *et al.*, 2007; Zhou *et al.*, 2013; Arteaga-Pérez *et al.*, 2015).

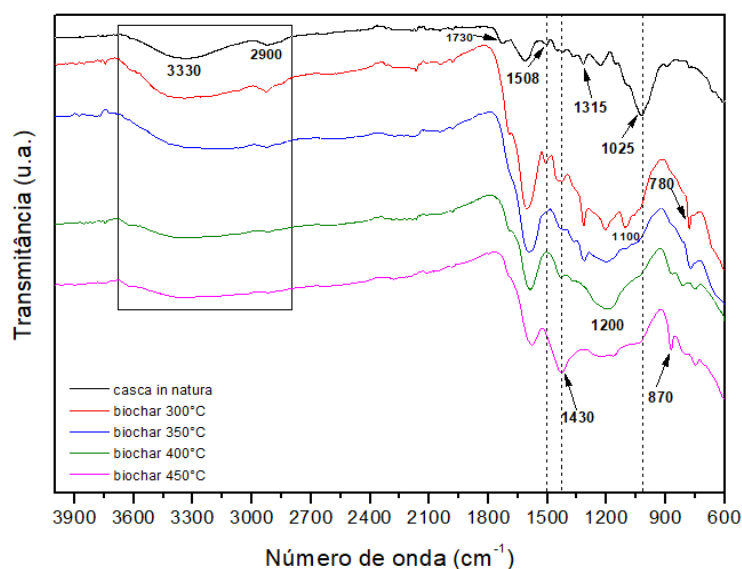
Os picos detectados em 15° e 24°, e visíveis no difratograma até o biochar 400 °C, perdem definição e tomam forma ampla e menos proeminente à medida que a temperatura de pirólise foi acrescida, principalmente na amostra de biochar 450 °C, tal fato é indicativo da perda da cristalinidade no material, caracterizando a degradação da celulose (Azargohar *et al.*, 2014).

Os picos discretos em $2\theta = 28^\circ, 36^\circ, 38^\circ$ podem ser atribuídos, provavelmente, aos compostos inorgânicos contidos na biomassa precursora, como sílica, óxidos de cálcio, magnésio, potássio e alumínio, dentre outros elementos identificados pela espectroscopia por dispersão de raios-X (EDS).

4.6 ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Amostras da casca *in natura* e do respectivo biochar produto de cada tratamento testado foram analisadas por espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para determinar as alterações dos grupamentos químicos sofridas durante o processo de pirólise. Os espectros obtidos estão disponíveis na Figura 9 e a relação entre o número de onda, o grupamento e a ocorrência da banda na Tabela 4.

Figura 9 - Espectros de FTIR da casca de *Eucalyptus in natura* e biochar na região de 4000 a 600 cm^{-1}



Fonte: Elaborado pela autora

Tabela 4 - Identificação das bandas de transmitância da casca de *Eucalyptus in natura* e dos tratamentos para o biochar (Poletto, Zattera e Santana, 2012; Azargohar *et al.*, 2014; Fernandes *et al.*, 2020)

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupamento	Ocorrência
3330	O-H	Lignina e celulose
2900	-CH ₃ , -CH ₂	Ácidos carboxílicos, ésteres de carboidratos
1730	C=O	Hemicelulose
1508	C=C	Lignina, extrativos
1430	C-H	Celulose
1370	C-H	Hemicelulose
1315	C-H	Celulose
1200	C-O	Lignina e carboidratos
1150	C-O-C	Celulose e hemicelulose
1100	C-O	Lignina e carboidratos
1025	C-O	Carboidratos
870	C-H	Anel aromático /lignina
780	C-H	Anel aromático /lignina

Fonte: Elaborado pela autora

O espectro obtido para a casca *in natura* pode ser dividido em duas regiões características: a primeira formada pelo estiramento de ligação O-H (3300 cm⁻¹), abrangendo grupos hidroxila presentes tanto nos grupos fenólicos da lignina quanto nas ligações O-H intramoleculares da celulose, e pela deformação vibracional da ligação C-H observada em torno de 2900 cm⁻¹, relacionada a estiramentos dos grupos metil presentes em ácidos carboxílicos, ésteres, entre outros (Poletto, Zattera e Santana, 2012).

Uma outra região denominada “*fingerprint*”, por se tratar de eventos decorrentes da deformação vibracional de grupos funcionais presentes em componentes da madeira, de 1800 a 800 cm⁻¹. Em 1510 cm⁻¹ caracteriza-se o estiramento de C=C presente na lignina, contudo alguns componentes dos extrativos, comuns na casca, podem absorver nesse mesmo ponto, como os anéis aromáticos da estrutura de taninos da madeira, por exemplo, influenciando na intensidade da banda detectada (Poletto, Zattera e Santana, 2012).

As bandas em torno de 1430, 1315, 1230 e 1100 cm^{-1} são características da deformação ou estiramento de alguns grupos, C-H, C-O, contidos nos carboidratos, celulose e lignina. As bandas em 1730, 1370, 1150 e 1023 cm^{-1} são decorrentes da deformação vibracional de C=O, C-H, C-O-C e C-O, também encontrados nos carboidratos, destacando-se em 1730 cm^{-1} C=O de grupos acetil e carboxil presentes nas hemiceluloses.

A banda próxima à 1430 cm^{-1} formada e evidenciada conforme a temperatura de pirólise foi elevada, está relacionada às vibrações de aromáticos associados com a deformação de C-H no plano da região cristalina da celulose. Em cerca de 895 cm^{-1} tem-se a deformação de C-H da fase amorfa da celulose.

Observou-se o aparecimento de banda proeminente próxima a 875 cm^{-1} a partir do biochar produzido à 400 °C, sendo que algumas outras bandas abaixo de 800 cm^{-1} ganham destaque a partir do tratamento à 300 °C, essa região abrange os estiramentos das ligações C-H pertencentes aos anéis aromáticos, muito encontrados nos grupos fenilpropânicos da lignina.

No geral, pôde-se compreender que com o avanço da temperatura de carbonização da casca houve um alargamento da banda de O-H indicando uma perda desses grupos, provavelmente provenientes dos ácidos graxos, fenóis e álcoois da sua estrutura química. Ocorreram desaparecimentos de bandas, como em torno de 2900 cm^{-1} referente a grupo dos carboidratos, assim como em 1510, 1370, 1315, 1230 cm^{-1} referentes a grupos constituintes das hemiceluloses e extrativos, já na chamada região “*fingerprint*”.

Bandas características dos grupos aromáticos da lignina, como as ligações C=C e C-H do benzeno, ganham evidência devido ao aumento na intensidade da banda, notadamente por serem naturalmente mais resistentes à degradação térmica. Observou-se um efeito relevante da temperatura de pirólise na conversão térmica do material, conferindo as alterações descritas.

A temperatura de degradação térmica dos componentes principais do material está diretamente relacionada as transformações químicas sofridas durante a pirólise. Para biomassa vegetal constam na literatura que em 300 °C ocorre a decomposição térmica das hemiceluloses; a celulose atinge máxima taxa de degradação em, aproximadamente, 400 °C; e a lignina, componente mais resistente termicamente devido a sua estrutura fenilpropânica reticulada, possui uma larga faixa de degradação, iniciando em 300 °C e se prologando até 900 °C, com temperatura de pico em torno de 400 °C (Mayer *et al.*, 2014).

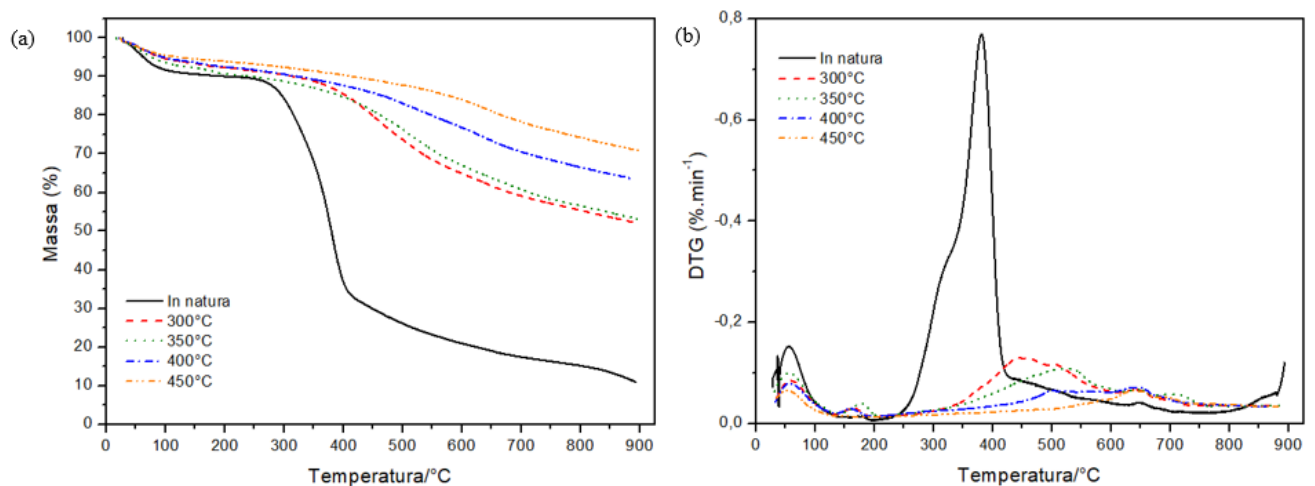
A intensificação e o surgimento de bandas a partir de 800 cm^{-1} indicam que há uma aromatização do material durante o processo de pirólise (Demirbas, 2002). A permanência da

banda em 1430 cm^{-1} em todos os espectros sugere a presença de celulose remanescente ainda no biochar de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Amostras da casca e do biochar produzido passaram por análise termogravimétrica (TGA) para avaliar o seu comportamento térmico antes e após conversão pirolítica e os efeitos da pirólise sobre o material. Na Figura 10 são vistas as curvas termogravimétricas (TG) e termogravimetria derivada (DTG), sob atmosfera inerte de N_2 , da casca *in natura* e dos tratamentos realizados.

Figura 10 - Curvas Termogravimétricas (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG), sob atmosfera inerte (N_2) e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, da casca *in natura* e dos tratamentos com tempo de residência de 2h: (a) curvas TG e (b) curvas DTG



Fonte: Elaborado pela autora

Na Tabela 5, encontram-se os dados da temperatura inicial e final extrapoladas, T_{onset} e T_{endset} , respectivamente; da temperatura da máxima taxa de degradação, $T_{\text{máx}}$; os correspondentes percentuais de perda de massa por evento e a porcentagem da massa final residual.

Tabela 5 - Eventos da análise termogravimétrica (TGA), Tonset, Tmáx, Tendset, perda de massa no evento e massa residual

Amostra	Evento	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Tendset (°C)	% Perda de Massa	% Massa final residual
<i>in natura</i>	I	27,3	56,3	87,6	7,8	-
	II	276,4	380	400	55,5	-
	III	> 400	-	832,7	25,7	10,9
300°C	I	29,6	60,1	90,2	5,5	-
	II	381,3	450	614,1	31,4	52,2
350°C	I	32,5	58,6	86,5	5,9	-
	II	400,6	525	723	27,2	53,0
400°C	I	40,4	58,7	100,2	5,8	-
	II	444,4	503 - 640	708,2	17,26	63,6
450°C	I	31,01	53,5	95,0	4,5	-
	II	553,2	643	714,5	9,2	70,8

Fonte: Elaborado pela autora

Para a casca *in natura* e todos os tratamentos analisados, o primeiro evento corresponde à liberação da umidade presente nas amostras. Foi identificada uma Tmáx para a casca em 380 °C, esse dado tem especial relevância para orientar as condições mais adequadas e viáveis no processo de pirólise, além de informar os efeitos do tratamento térmico sobre o material e as transformações químicas sofridas por esse (Arteaga-Pérez *et al.*, 2015).

A partir do segundo evento torna-se marcante a distinção da curva característica da decomposição térmica sofrida pela matéria-prima em relação ao biochar. Nas curvas apresentadas pelas amostras de biochar, Figura 10 (a), a perda de massa se dá em um único evento principal, que se inicia em temperaturas próximas ou superiores à 400 °C; de forma que quanto maior a temperatura de pirólise utilizada maior a temperatura inicial da degradação observada nas curvas TG.

O segundo estágio da análise para biochar não apresenta inflexão acentuada da perda de massa, demonstrando que a decomposição térmica desses materiais tratados se desenvolve de maneira mais lenta, por conferirem maior estabilidade térmica, ao longo do processo gradativo de aquecimento; no estudo desenvolvido por (Azargohar *et al.*, 2014) também foi observado o mesmo comportamento térmico do biochar em relação as suas biomassas precursoras.

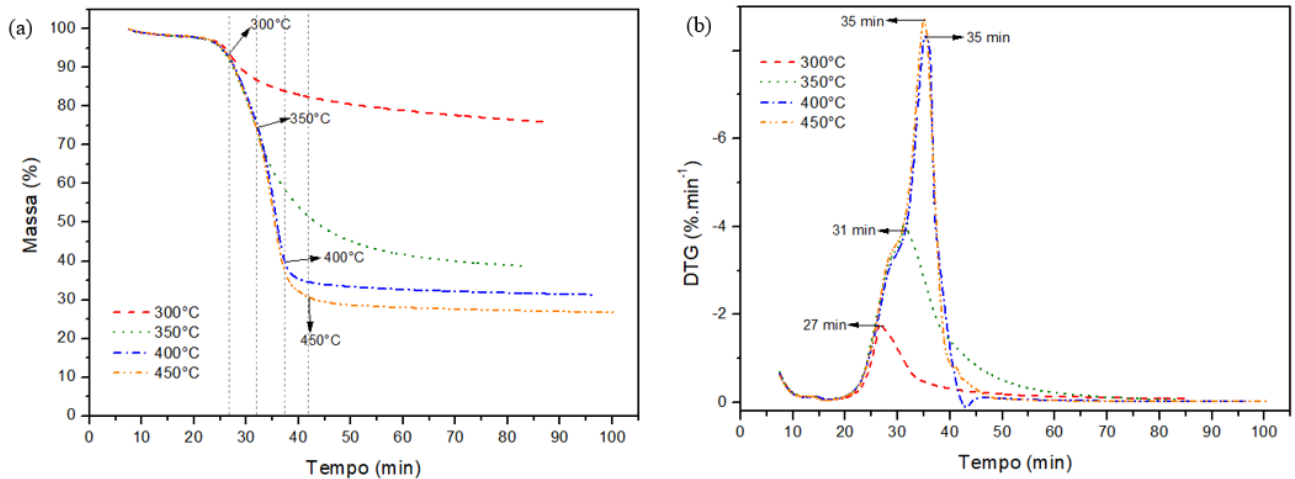
Analisando os percentuais das massas finais residuais, presentes na Tabela 5, pode-se inferir que os tratamentos realizados em maiores temperaturas de pirólise conferiram maior resistência à degradação térmica. Nesse sentido, as amostras correspondentes aos tratamentos 300 °C e 350 °C conservaram, ao fim da análise, cerca de 50% da massa total inicial; os tratamentos 400 °C e 450 °C obtiveram percentuais da ordem de 60% e 70%, enquanto na casca *in natura* restou somente 10,9% de massa.

Na curva DTG da casca *in natura*, Figura 10 (b), há um ombro à direita do pico principal, em cerca de 315 °C, que pode ser relacionado à degradação das hemiceluloses, e não se encontra nas curvas das amostras de biochar. A $T_{máx}$ à 380 °C foi coerente com o valor encontrado na literatura para a celulose, cerca de 400 °C (Arteaga-Pérez *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2013). Pertinentemente, nota-se que nas curvas DTG dos tratamentos há um deslocamento da $T_{máx}$ para temperaturas mais elevadas e os picos sofrem um alargamento.

Na curva DTG do biochar 400 °C há um pico mais pronunciado à 640 °C e outro pico sutil em cerca de 500 °C que pode ser indicativo da celulose remanescente, ele não é observado na DTG do biochar 450 °C.

A $T_{máx}$ em 643 °C, do biochar 450 °C, provavelmente está relacionada à degradação da macromolécula lignina, contudo não se tem uma temperatura estabelecida para sua degradação térmica, mas sim uma faixa que parte de 300 °C podendo chegar à 900 °C (Yang *et al.*, 2007). Na Figura 11 são apresentadas as curvas TG e DTG, em função do tempo (min), resultantes dos ensaios isotérmicos com a casca de *Eucalyptus*, técnica utilizada para simular o comportamento térmico do material nas condições de pirólise estudadas.

Figura 11 - Curvas isotérmicas da TG (a) e DTG (b) da casca de *Eucalyptus in natura* à 300°C, 350°C, 400° e 450°C pelo período de 60 minutos em atmosfera inerte (N₂) e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹



Fonte: Elaborado pela autora

Observando as curvas isotérmicas, Figura 11 (a) e (b) pode se inferir que à 400 °C atingiu-se a temperatura máxima de degradação da casca, corroborando à T_{máx} indicada na curva DTG da casca *in natura* da Figura 10 (b). A partir dessa temperatura, forma-se um patamar informando que o processo de perda de massa torna-se constante, estabilizando-se pelos 60 minutos seguintes.

Não obstante, nos ensaios à 300 °C e 350 °C, as curvas também tendem a uma estabilização, uma vez que em tais temperaturas não há fornecimento de energia suficiente para avançar ao processo que ocorre à 400 °C, como marcadamente a degradação térmica da celulose. Por outro lado, no ensaio à 450 °C houve uma perda de massa amostral 4,6% superior ao ensaio em 400 °C, e provavelmente maiores perdas de massa seriam observadas conforme a temperatura de pirólise é elevada.

A diferença entre o que seria o rendimento gravimétrico, ou seja, percentual em massa do material convertido em biochar, entre os ensaios à 300 °C e 350 °C chamam a atenção. No primeiro caso houve um percentual igual 76% de biochar produzido, enquanto no segundo 38,7%, e isso pode ser atribuído à condição de pirólise empregada. À 300 °C tem-se a degradação da fração correspondente às hemiceluloses, já em 350°C iniciou-se a degradação da celulose, que progride até maiores temperaturas, como visto nos demais tratamentos analisados.

Correlacionando os resultados fornecidos pelo FTIR e TGA, observou-se que nos espectros a formação de estruturas aromáticas tornou-se evidente acima de 300 °C, quando surgiram bandas associadas a compostos aromáticos, evidenciando a carbonização do material. Nas curvas TG foi reforçada essa tendência ao mostrar que os tratamentos apresentaram picos em temperaturas mais altas, indicando maior estabilidade térmica devido à presença de ligações aromáticas da lignina.

De fato, segundo os difratogramas já era possível prever o comportamento térmico e as alterações estruturais sofridas pela casca pirolisada, pois os picos de cristalinidade da celulose desapareceram na amostra B450, confirmando a conversão térmica da celulose sofrida à 400°C.

6 CONCLUSÕES

A produção do biochar a partir da casca de *Eucalyptus* nos tratamentos previamente selecionados para teste foi bem-sucedida e, a partir da análise dos resultados apresentados para o estudo em andamento, concluiu-se que o tempo de residência de 2 horas foi adequado para produzir o biochar, sendo que todos os tratamentos tiveram rendimento gravimétrico acima de 30% e teor de carbono fixo médio superior a 60%.

Conforme esperado, o processo de pirólise promoveu a concentração de carbono no biochar, mais estável à degradação térmica em relação à casca *in natura*, em todos os tratamentos. Os resultados de pH sofreram um aumento gradativo, conforme a temperatura do tratamento foi elevada, podendo-se dizer que o biochar foi adquirindo caráter básico.

Pelos difratogramas de raios-X e espectros de FTIR foram observados os efeitos da temperatura de pirólise na conversão térmica da casca de *Eucalyptus* e notou-se modificações na estrutura química do biochar. A cristalinidade conferida pela celulose no material ainda foi detectada no biochar de 400 °C, sendo que a partir de 300 °C a morfologia dos picos foi alterada para um amplo morro característico do carbono amorfo na amostra.

A banda relativa ao grupo O-H perdeu definição e intensidade de forma mais acentuada com temperaturas mais elevadas, o que pode indicar a redução contínua desse grupo funcional em biochar produzido sob temperaturas mais severas. A banda em 1430 cm⁻¹ manteve-se em todos os espectros, demonstrando existir celulose remanescente mesmo após o

tratamento em 450 °C. A lignina contribuiu especialmente na aromatização e resistência térmica do biochar, sendo sua principal fonte de carbono fixo.

A análise termogravimétrica da casca *in natura* mostrou que a $T_{m\acute{a}x}$ é em 380 °C, etapa em que a degradação da celulose, principalmente, ocorre mais rapidamente, de acordo com a literatura, próximo à 400 °C. Nas curvas TG foi visível a mudança da temperatura de início da degradação térmica sofrida pelo biochar, em relação à casca, confirmando a capacidade do produto da pirólise resistir à ação da temperatura.

Nas curvas DTG observou-se que os picos perdem a forma definida e são deslocados para temperaturas mais altas, conforme aumentou-se a temperatura dos tratamentos. Nas curvas isotérmicas visualizou-se que após atingir 400 °C ocorre a estabilização do processo de perda de massa da casca de eucalipto, corroborando com o resultado da DTG no ensaio dinâmico.

A decisão pela melhor temperatura de pirólise necessita ainda de conhecimento sobre a interação do biochar com o solo e sua influência sobre os parâmetros de desenvolvimento do plantio, o que será possível futuramente com experimentos de aplicação. Todavia, a partir dos resultados tratados até o presente, destacou-se o tratamento B450 com seu elevado teor de carbono fixo e pH, menor teor de voláteis e uma maior estabilidade térmica devido a sua estrutura amorfa e aromatizada.

REFERÊNCIAS

- ARTEAGA-PÉREZ, L. E. *et al.* Torrefaction of wood and bark from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*: Focus on volatile evolution vs feasible temperatures. **Energy**, v. 93, p. 1731–1741, 2015.
- ASTM - D1762-84(2007), **Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- ASTM D1105-96 (2013), **Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- AZARGOHAR, R. *et al.* Effects of temperature on the physicochemical characteristics of fast pyrolysis bio-chars derived from Canadian waste biomass. **Fuel**, v. 125, p. 90–100, 2014.
- BADALAMENTI, E. *et al.* The ongoing naturalisation of *eucalyptus spp.* in the mediterranean basin: new threats to native species and habitats. **Australian Forestry**, v. 81, n. 4, p. 239-249, 2018.
- BARBOSA, B. M. *et al.* Effects of kraft lignin and corn residue on the production of eucalyptus pellets. **BioEnergy Research**, v. 16, n. 1, p. 484-493, 2022.
- BERIHUN, T., TADELE, M., KEBEDE, F. The application of biochar on soil acidity and other physico-chemical properties of soils in southern ethiopia. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 180, n. 3, p. 381-388, 2017.
- BIEDERMAN, L. AND HARPOLE, W. S. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. **GCB Bioenergy**, v. 5 n. 2, p. 202-214, 2012.
- BOUQBIS, L. *et al.* Characterization of pyrolysis products derived from three biological wastes and their effect on plant growth and soil water retention. **E3S Web of Conferences**, v. 37, 2018.
- BRAGATTO, J. **Avaliação do potencial da casca de Eucalyptus spp. para a produção de bioetanol**. 156 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Fisiologia e Bioquímica de Plantas), Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2010.
- BRITISH STANDARD. BSI Standards Publication Solid biofuels — Sample preparation. **BSI Standards Publication**, p. 28, 2011.
- BUTPHU, S., RASCHE, F., CADISCH, G., KAEWPRADIT, W. *Eucalyptus* biochar application enhances ca uptake of upland rice, soil available p, exchangeable k, yield, and n use efficiency of sugarcane in a crop rotation system. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 183, n. 1, p. 58-68, 2019.
- CHA, J. S. *et al.* Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1–15, 2016.
- CHE, X. *et al.* A *eucalyptus* pht1 family gene egpt8 is essential for arbuscule elongation of rhizophagus irregularis. **Microbiology Spectrum**, v. 10, n. 6, 2022.
- CHEN, D. *et al.* Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and

characterization of gas, biochar and bio-oil. **Combustion and Flame**, v. 242, p. 112-142, 2022.

CHENG, G. *et al.* Transition of cellulose crystalline structure and surface morphology of biomass as a function of ionic liquid pretreatment and its relation to enzymatic hydrolysis. **Biomacromolecules**, v. 12, n. 4, p. 933–941, 2011.

CRESPO-PÉREZ, V. *et al.* Presence of the *Eucalyptus* snout beetle in Ecuador and potential invasion risk in South America. **Authorea**, 2023.

DEVEREUX, R. C.; STURROCK, C. J.; MOONEY, S. J. **The effects of biochar on soil physical properties and winter wheat growth**. Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh. **Anais...**mar. 2013.

DOMINGUES, R. R. *et al.* Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits. **PLoS ONE**, v. 12, n. 5, 2017.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Atlas de eficiência energética no Brasil – 2023**. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Atlas-de-Eficiência-Energética-no-Brasil>> Acesso em: 23 dez. 2024.

Ernest, B., *et al.* Evaluation of selected organic fertilizers on conditioning soil health of smallholder households in karagwe, northwestern tanzania. **Heliyon**, v.10, n. 4, e. 26059, 2024.

FERNANDES, B. C. C. *et al.* Impact of pyrolysis temperature on the properties of eucalyptus wood-derived biochar. **Materials**, v. 13, n. 24, p. 1–13, 2 dez. 2020.

FOELKEL, C. Casca da árvore do Eucalyptus. **Eucalyptus Online Book and Newsletter**. Disponível em <<http://www.eucalyptus.com.br>>. Acesso em fev. 2019.

GAI, X. *et al.* Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. **PLoS ONE**, v. 9, n. 12, 2014.

GONCALVES, B. *et al.* Influence of Bark on the Physical and Thermal Decomposition Properties of Short-Rotation Eucalyptus. **Bioenergy Research**, v. 8, n. 3, p. 1414–1423, 2015.

GONZALEZ, R. W. *et al.* South American roundwood supply. **BioResources**, v. 3, n. 1, p. 255-269, 2008.

GONZALEZ, R. *et al.* Exploring the potential of Eucalyptus for energy production in the Southern United States: Financial analysis of delivered biomass. Part I. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 755–766, 2011.

HAMEED, S. *et al.* A review on biomass pyrolysis models: Kinetic, network and mechanistic models. **Biomass and Bioenergy**, v. 123, n. February, p. 104–122, 2019.

HEIDARI, A. *et al.* Spatially variable hydrologic impact and biomass production tradeoffs associated with *Eucalyptus* (*E. grandis*) cultivation for biofuel production in Entre Rios,

Argentina. **GCB Bioenergy**, v. 13, n. 5, p. 823-837, 2021.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. *Relatório anual 2023*. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf> > Acesso em: 23 dez. 2024.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. *Relatório Anual 2024*. Disponível em: <<https://iba.org/relatorio2024.pdf> > Acesso em 25 fev. 2025.

INTERNATIONAL, A. **Standard test method for chemical analysis of wood charcoal D1762 – 84(2007)** West Conshohocken, PA, 2007. Disponível em: <www.astm.org>

JIANG, Z. H. *et al.* Rapid prediction of wood crystallinity in *Pinus elliotii* plantation wood by near-infrared spectroscopy. **Journal of Wood Science**, v. 53, n. 5, p. 449–453, 2007.

KEFFER, V. I. *et al.* Ethanol technical potential in Hawaii based on sugarcane, banagrass, *Eucalyptus*, and *Leucaena*. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 2, p. 247–254, 2009.

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

LEHMANN, J; JOSEPH, S. **Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation**. 2 ed. New York: Routledge, 943 p., 2015.

LI, S. X. *et al.* Torrefaction of corncob to produce charcoal under nitrogen and carbon dioxide atmospheres. **Bioresource Technology**, v. 249, n. October 2017, p. 348–353, 2018.

LIMA, M.A., LAVORENTE, G.B., DA SILVA, H.K. *et al.* Effects of pretreatment on morphology, chemical composition and enzymatic digestibility of *Eucalyptus* bark: a potentially valuable source of fermentable sugars for biofuel production – part 1. **Biotechnol Biofuels**, v. 6, n. 75, 2013.

LIMA, M.A., GOMEZ, L.D., STEELE-KING, C.G. *et al.* Evaluating the composition and processing potential of novel sources of Brazilian biomass for sustainable biorenewables production. **Biotechnol Biofuels**, v. 7, n. 10, 2014.

LIU, Q.; CHMELY, S. C.; ABDOULMOUMINE, N. Biomass Treatment Strategies for Thermochemical Conversion. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 4, 2017.

MANGRICH, A. S.; MAIA, C. M. B. F.; NOVOTNY, E. Biocarvão: As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Ciência Hoje**, v. 47, n. 281, p. 48–52, 2011.

MANYÀ, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of biomass pyrolysis: A reformulated three-parallel-reactions model. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 3, p. 434–441, 2003.

MARAFON, A. C., *et al.*; EMBRAPA. *Uso da Biomassa para a Geração de Energia*. Aracaju, SE: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016, 28 p.

MAYER, Z. A. *et al.* Characterization of Engineered Biochar for Soil Management. v. 33, n. 2, 2014.

MOHAMMED, I. Y. *et al.* Comprehensive characterization of Napier grass as a feedstock for thermochemical conversion. **Energies**, v. 8, n. 5, p. 3403–3417, 2015.

MORAIS, J. P. S.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. A. C. EMBRAPA. *Procedimentos para Análise Lignocelulósica*. Campina Grande, PB: Centro Nacional de Pesquisa de Algodão, 2010, 54 p.

NAKASHIMA, G. T. **PRODUCTION, SOIL AMENDMENT AND SUSTAINABILITY OF SUGARCANE TRASH BIOCHAR**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2020.

NOVOTNY, E. H. *et al.* Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the Utilisation of Charcoal for Soil Amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1003–1010, 2009.

ORGANIZAÇÃO METEOROLÓGICA MUNDIAL (OMM). **Greenhouse gas concentrations surge again to new record in 2023**. 2023. Disponível em: <<https://public.wmo.int/news/media-centre/greenhouse-gas-concentrations-surge-again-new-record-2023>> Acesso em: 26 fev. 2025.

OUYANG, Y. *et al.* A stella-based model to simultaneously predict hydrological processes, n uptake and biomass production in a eucalyptus plantation. **Forests**, v. 12, n. 5, p. 515, 2021.

PADILLA, E. R. D. *et al.* Energetic potential of coconut shell (*Cocos nucifera* L.) for use in the charcoal production by pyrolysis. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 334–345, 2018.

PADILLA, E. R. D. *et al.* Eucalyptus bark charcoal: The influence of carbonization temperature in thermal behavior. **Materials Research**, v. 22, 2019.

PAINEL INTERGOVERNAMENTAL SOBRE mudança do clima (IPCC). **Mudança do Clima 2021 - A Base Científica: Sumário para Formuladores de Políticas**. Contribuição do Grupo de Trabalho I ao Sexto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima. Disponível em <https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/relatorios-do-ipcc/arquivos/pdf/IPCC_mudanca2.pdf> Acesso em 23 mar. 2022.

PAZ-FERREIRO, J. *et al.* Effect of biochar and hydrochar on forms of aluminium in an acidic soil. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 21, p. 1–10, 2020.

PIRES, I. C. S. A. *et al.* Biochar de Palha de Cana-de-Açúcar: Caracterização e Estudo do Processo. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 892–899, 2018.

RAO, T. R.; SHARMA, A. Pyrolysis rates of biomass materials. **Energy**, v. 23, n. 11, p. 973–978, 1998.

REN, X., JIN, G., LI, S., CHANG, J. Thermogravimetric analysis–fourier transform infrared spectroscopy study on the effect of extraction pretreatment on the pyrolysis properties of *Eucalyptus* wood waste. **ACS Omega**, v. 5, n. 36, p. 23364–23371, 2020.

REZENDE, F. A. D., SANTOS, V. A. H. F. D., MAIA, C. M. B. D. F., & MORALES, M. M. Biochar in substrate composition for production of teak seedlings. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 9, p. 1449–1456, 2016.

RONSSSE, F. *et al.* Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104–115, 2013.

- RÓZ, A. L.; RICARDO, J. F. C.; NAKASHIMA, G. T.; SANTOS, L. R. O.; YAMAJI, F. M. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n. 8, p. 810–814, 2015.
- SALVATORE, M. M. *et al.* Secondary metabolites produced by macrophomina phaseolina isolated from *Eucalyptus globulus*. **Agriculture**, v. 10, n. 3, p. 72, 2020.
- SÁNCHEZ-LOREDO, E. *et al.* Ellagitannins from *Eucalyptus camaldulensis* and their potential use in the food industry. **Exploration of Foods and Foodomics**, v. 2, n. 1, p. 83–100, 2024.
- SIGUA, G. C.; NOVAK, J. M.; WATTS, D. W. Ameliorating soil chemical properties of a hard setting subsoil layer in Coastal Plain USA with different designer biochars. **Chemosphere**, v. 142, p. 168–175, 1 jan. 2016.
- SINGH, Balwant; DOLK, Michaela; SHEN, Qinhua; CAMPS-ARBESTAIN, Marta. Biochar pH, electrical conductivity and liming potential. In: Balwant, S.; Camps-Arbestain, M. e Lehmann, J. (org.). **BIOCHAR: A GUIDE TO ANALYTICAL METHODS**. Austrália: CSIRO Publishing, 2017. p. 23-38.
- SINGH, B.; RAVEN, M. D. X-ray diffraction analysis of biochar. In: **Biochar**. [s.l.: s.n.]. p. 245–252.
- TAHERZADEH, M. J.; KARIMI, K. Acid-Based Hydrolysis Processes for Ethanol from Lignocelulosic Materials: A Review. **BioResources**. v. 2, n. 3, p. 472-499, 2007.
- TEIXEIRA, C. M. *et al.* Chemical characterization of eucalyptus SP. residues from short-rotation forests for bioenergy production. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 5, p. 1693–1701, 2016.
- TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.
- TROMPOWSKY, P. M. *et al.* Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of *Eucalyptus* charcoal. **Organic Geochemistry**, v.36, p.1480- 1489, 2005.
- VALADÃO, M. B. X. *et al.* Modeling biomass and nutrients in a eucalyptus stand in the cerrado. **Forests**, v. 11, n. 10, p. 1097, 2020.
- WANG, J.; XIONG, Z.; KUZYAKOV, Y. Biochar stability in soil: Meta-analysis of decomposition and priming effects. **GCB Bioenergy**, v. 8, n. 3, 2016.
- WANG, W. *et al.* Biochar Application Alleviated Negative Plant-Soil Feedback by Modifying Soil Microbiome. **Frontiers in Microbiology**, v. 11, 29, 2020.
- WEBER, O. **Decomposição da casca de Eucalyptus em condições de laboratório e em sistemas de medas**, 1987. 57 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1987.
- XIE, H. *et al.* Availability of lignocellulose from forestry waste for use as a biofuel in China. **3 Biotech**, v. 8, n. 5, 2018.

XIONG, X. *et al.* A review of biochar-based catalysts for chemical synthesis, biofuel production, and pollution control. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 254–270, 2017.

XU, H. J. *et al.* Biochar impacts soil microbial community composition and nitrogen cycling in an acidic soil planted with rape. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 16, p. 9391–9399, 2014.

XU, MANLIN, *et al.* Biochar decreases fertilizer leaching and promotes miscanthus growth in saline-alkaline soil. **Plants**, v. 12, n. 20, p. 3649, 2023.

ZHANG, J., CHEN, T., WU, J., & WU, J. Multi-gaussian-daem-reaction model for thermal decompositions of cellulose, hemicellulose and lignin: comparison of N₂ and CO₂ atmosphere. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 87-95, 2014.

ZHAO, S., LIU, M., ZHAO, L., & ZHU, L. Influence of interactions among three biomass components on the pyrolysis behavior. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 15, p. 5241-5249. 2018.

YUAN, J. H.; XU, R. K. The amelioration effects of low temperature biochar generated from nine crop residues on an acidic Ultisol. **Soil Use and Management**, v. 27, n. 1, p. 110–115, 2011.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D.H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, 86, p.1781–8, 2007.

ZHANG, J. *et al.* Characteristics and Influencing Factors of Microbial Community in Heavy Metal Contaminated Soil under Silicon Fertilizer and Biochar Remediation. **Adsorption Science and Technology**, v. 2021, 2021.

ZHANG, C. *et al.* Effects of different irrigation amounts and biochar application on soil physical and mechanical properties in the short term. **Irrigation and Drainage**, v. 73, n. 3, p. 866-881, 2024.

ZHOU, H. *et al.* The pyrolysis simulation of five biomass species by hemi-cellulose, cellulose and lignin based on thermogravimetric curves. **Thermochimica Acta**, v. 566, p. 36–43, 2013.