



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

WENES RAMOS DA SILVA

TERMOCONVERSÃO DO SISTEMA CAULINAR DA MANDIOCA
PARA A OBTENÇÃO DE BIOPRODUTOS DE VALOR AGREGADO

*THERMOCONVERSION OF THE CASSAVA SHOOT SYSTEM TO
PRODUCE VALUE-ADDED BIOPRODUCTS*





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

WENES RAMOS DA SILVA

**TERMOCONVERSÃO DO SISTEMA CAULINAR DA MANDIOCA
PARA A OBTENÇÃO DE BIOPRODUTOS DE VALOR AGREGADO**

Exame de defesa de tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr.

***THERMOCONVERSION OF THE CASSAVA SHOOT SYSTEM TO
PRODUCE VALUE-ADDED BIOPRODUCTS***

*Defense of Doctorate Thesis
presented to the Graduate Program in
Chemistry of the Federal University of
Sergipe to obtain PhD. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Silva, Wenes Ramos da
S586t Termoconversão do sistema caulinar da mandioca para a obtenção de bioproductos de valor agregado / Wenes Ramos da Silva ; orientador Alberto Wisniewski Jr. - São Cristóvão, 2025.
176 f. : il.

Tese (doutorado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2025.

1. Mandioca. 2. Pirólise. 3. Solos. 4. Óleos vegetais. 5. Carvão vegetal. 6. Fenóis. I. Wisniewski Jr., Alberto orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de
Wenes Ramos da Silva apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe
em 18/07/2025.

Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior
Departamento de Química - UFS

Prof.ª Dr.ª Valéria Regina de Souza Moraes
Departamento de Química - UFS
Prof. Dr. Francisco das Chagas Lima Pinto
Programa de Pós Graduação em Química - UFS
Prof.ª Dr.ª Maria Isidória Silva Gonzaga
Departamento de Engenharia Agronômica - UFS

Documento assinado digitalmente
LÚCIO CARDOSO FILHO
Assinatura gerada automaticamente
www.uol.com.br/verificadigital/uol/pt

Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho
Universidade Estadual de Maringá

RESUMO

Há um interesse crescente na utilização de biomassas lignocelulósicas residuais para a produção de biomateriais, biocombustíveis e químicos renováveis devido à sua grande disponibilidade e baixo custo. Nesse contexto, a biomassa residual da colheita da mandioca, cultura amplamente cultivada no Brasil, se destaca como uma fonte de matéria-prima para produtos de interesse ambiental e econômico. Neste estudo, foi realizada a pirólise da biomassa proveniente do sistema caulinar da mandioca (SCM), constituída pela parte aérea da planta e rizoma, nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, e caracterizados os produtos da conversão termoquímica. Os maiores rendimentos de bio-óleo (BO) (12,6%) e gás pirolítico (34,1%) foram obtidos a 600 °C, enquanto o biocarvão (BC) atingiu o rendimento máximo de 38,9% a 400 °C. As análises imediata e elementar revelaram aumento do grau de carbonização, aromaticidade e poder calorífico dos biocarvões produzidos em temperaturas mais elevadas, associada a redução da funcionalização orgânica observada por FTIR. A desfuncionalização juntamente com a elevação do teor de inorgânicos no biocarvão elevou o pH de 5,6 para 9,17. Quando aplicado no solo, o BC600C, na dose de 50 ton ha⁻¹ apresentou o maior efeito sobre a retenção hídrica. A partir do processo de granulação do biocarvão, foi produzido um fertilizante de solos com até 12,2% de ureia, o qual beneficiou o desenvolvimento inicial das plantas de milho, fornecendo a nutrição necessária e estimulando o crescimento quando utilizado na taxa de aplicação adequada, equivalente a 100 kg de N ha⁻¹. A temperatura de pirólise também afetou a composição dos produtos líquidos, acarretando na desfuncionalização do BO600C, observado por FTIR, o que foi refletido no menor índice de acidez total desse bio-óleo (68 mg KOH g⁻¹). Os bio-óleos BO400C e BO500C apresentaram os maiores teores de carbono e menores de oxigênio, sendo este último o que apresentou maior teor de fenólicos totais, ~41% EAG, confirmado pela análise por GC/MS (33,8% da área total), seguidos por ácidos carboxílicos (15,5%) e álcoois (9,9%). Na caracterização química por (-)FT-Orbitrap MS, destacou-se a presença das classes O₂₋₇, principalmente compostos fenólicos. No modo positivo, os constituintes predominantes foram das classes N_y e O_xN_y, provenientes principalmente da degradação térmica de proteínas. De modo geral, os bio-óleos de SCM, especialmente BO500C e

BO600C, se apresentaram como fontes promissoras de compostos fenólicos renováveis, os quais podem ser integrados à indústria de transformação em substituição aos derivados fósseis. Já os biocarvões apresentam, dentre as diversas aplicações tecnológicas, aplicação no condicionamento do solo e na melhoria de suas características hidrológicas, além de ser uma forma eficiente de sequestro de carbono e potencial matéria-prima para a produção de fertilizantes de liberação controlada.

Palavras-chave: *Manihot esculenta Crantz*; Pirólise; Condicionador de solos; Fenóis; Oligômeros; Bio-oleômica.

ABSTRACT

There is increasing interest in the use of residual lignocellulosic biomass to produce biomaterials, biofuels, and renewable chemicals due to its high availability and low cost. In this context, the residual biomass from cassava harvesting has been proposed as a potential source of raw material for environmentally and economically valuable products. This study evaluated the pyrolysis of biomass from the cassava shoot system (SCM), which includes the aerial parts of the plant and the rhizome, at temperatures of 400, 500, and 600 °C, and characterized the thermoconversion products. The highest yields of bio-oil (12.6%) and pyrolytic gas (34.1%) were achieved at 600 °C, while biochar reached a maximum yield of 38.9% at 400 °C. Immediate and elemental analyses revealed an increase in the degree of carbonization, aromaticity, and calorific value of the biochar produced at higher temperatures, associated with a decrease in organic functionalization observed by FTIR. De-functionalization, together with an increase in the inorganic content of the biochar, raised the pH from 5.6 to 9.17 and, when applied to soil, BC600C most effectively improved field capacity and water retention at the application rate of 50 tons ha⁻¹. From the biochar granulation process, a soil fertilizer with up to 12.2% urea was produced, which benefited the initial development of corn plants by providing the necessary nutrition and stimulating growth when applied at the appropriate rate, equivalent to 100 kg of N ha⁻¹. The pyrolysis temperature also affected the composition of the liquid products, resulting in the de-functionalization of BO600C as observed by FTIR analysis, which was reflected in the lower total acidity index of this bio-oil (68 mg KOH g⁻¹). BO400C and BO500C had the highest carbon and lowest oxygen contents, with BO500C having the highest total phenolic content, ~41% EAG, confirmed by GC/MS analysis (33.8% of the total area), followed by carboxylic acids (15.5%) and alcohols (9.9%). The chemical characterization by (-)FT-Orbitrap MS highlighted the presence of classes O₂₋₇, mainly phenolic compounds. In the positive mode, the predominant constituents were from the N_y and O_xN_y classes, mainly from the thermal degradation of proteins. Among the pyrolysis products, SCM bio-oils, especially BO500C and BO600C, proved to be promising sources of renewable phenolic compounds, which can be integrated into the chemical industry to replace fossil derivatives. As for the biochar, among

its many technological applications, it can be used to condition the soil and improve its hydrological characteristics. Additionally, biochar serves as an effective method for carbon sequestration and is also potentially valuable raw material for the production of controlled-release fertilizers.

Keywords: *Manihot esculenta Crantz; Pyrolysis; Soil conditioner; Phenolic compounds; Oligomers; Bio-oilomics.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Biomassa	6
1.1.1	<i>Biomassa lignocelulósica</i>	7
1.1.2	<i>Mandioca</i>	9
1.2	Processos de conversão termoquímica	11
1.2.1	<i>Pirólise</i>	13
1.3	Bioproductos e características	15
1.3.1	<i>Gás pirolítico</i>	15
1.3.2	<i>Bio-óleo</i>	16
1.3.2.1	<i>Caracterização química abrangente de bio-óleos</i>	18
1.3.3	<i>Biocarvão</i>	22
1.4	Bioproductos modificados e aplicações	23
1.4.1	<i>Principais usos para os biocarvões</i>	23
1.4.2	<i>Melhoramento de biocarvões para aplicações agrícolas</i>	25
1.4.3	<i>Melhoramento e refino de bio-óleos</i>	26
2	OBJETIVOS	29
2.1	Objetivo Geral	29
2.2	Objetivos Específicos	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Coleta e preparo da biomassa	30
3.2	Pirólise	31
3.3	Caracterização da biomassa e dos produtos sólidos da pirólise	33
3.3.1	<i>Análise imediata</i>	33
a.	<i>Teor de umidade</i>	33
b.	<i>Matéria volátil</i>	33

c. Teor de cinzas	34
3.3.2 Análise elementar.....	34
3.3.3 Medição do pH dos biocarvões	35
3.3.4 Análise termogravimétrica (TG)	35
3.3.5 Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).....	35
3.3.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	36
3.4. Testes de aplicação do biocarvão	36
3.4.1. Coleta de solo e aplicação do biocarvão.....	36
3.4.2. Medição de pH do solo condicionado com biocarvão	37
3.4.3. Teste de capacidade de retenção de água	37
3.4.4. Curvas de retenção hídrica do solo com biocarvão	37
3.4.5. Conteúdo de água disponível para a planta.....	38
3.4.6. Testes de germinação de milho e crescimento em vasos	39
3.5 Produção dos grânulos de biocarvão enriquecido com ureia e testes de aplicação como fertilizante de liberação controlada	39
3.5.1. Processo de granulação do biocarvão com ureia	39
3.5.2. Testes de liberação da ureia em água	40
3.5.3. Teste de germinação e crescimento de milho utilizando as esferas de biocarvão no solo	41
3.6 Caracterização química avançada do bio-óleo bruto.....	42
3.6.1. Determinação da acidez.....	42
3.6.2. Determinação do teor de água	43
3.6.3. Determinação do teor de fenólicos totais	44
3.6.4. Caracterização dos compostos presentes na fração orgânica volátil do bio-óleo por GC/MS.....	44

3.6.5. Caracterização química abrangente dos bio-óleos por FT-Orbitrap MS	45
3.7 Tratamento estatístico	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Caracterização da biomassa	48
4.1.1 Análises imediata e elementar	48
4.1.2 Análise termogravimétrica (TG)	50
4.2 Distribuição dos produtos de pirólise	52
4.3 Caracterização do biocarvão	54
4.3.1 Análises imediata e elementar	54
4.3.2 Caracterização elementar inorgânica dos biocarvões por EDX.....	58
4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	60
4.4 Aplicação do biocarvão em solo	62
4.4.1 Efeito da aplicação do biocarvão sobre o pH do solo	62
4.4.2 Testes de capacidade de retenção de água (CRA)	63
4.4.3 Curvas de retenção hídrica do solo tratado com biocarvão	64
4.4.4 Testes de germinação e crescimento de milho em solo com biocarvão	67
4.5 Grânulos de biocarvão: caracterização e testes de aplicação.....	70
4.5.1 Determinação do teor de nitrogênio nos grânulos de biocarvão.....	70
4.5.2 Testes de germinação e crescimento do milho em solo condicionado com grânulos de biocarvão	73
4.5.3 Teste de crescimento do milho com adequação da dosagem de nitrogênio aplicado	77
4.6 Caracterização do bio-óleo bruto.....	80
4.6.1 Análise elementar e índice de acidez total (IAT)	80

4.6.2 <i>Teor de fenólicos totais nos bio-óleos.....</i>	83
4.6.3 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	85
4.6.4 <i>Caracterização química da fração orgânica volátil do bio-óleo.....</i>	86
4.6.5 <i>Caracterização química abrangente dos bio-óleos por FT-Orbitrap MS.....</i>	90
4.6.6 <i>Proposta de aplicação dos bio-óleos com base em sua caracterização química.....</i>	120
5 CONCLUSÕES	121
6 REFERÊNCIAS	124
7 APÊNDICES	142

*Dedico à mulher mais forte e guerreira que
conheço, a pessoa mais importante da
minha vida, que sempre foi o suporte para
todas as minhas conquistas, minha mãe,
Maria Eliane.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Universidade Federal de Sergipe – UFS, pela infraestrutura disponibilizada e pelo corpo docente qualificado, que contribuíram de forma essencial para a realização deste trabalho e para minha formação ao longo deste percurso, desempenhando um papel fundamental na consolidação do meu desenvolvimento intelectual, científico e profissional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr, por toda confiança, estímulo e conhecimentos compartilhados, os quais foram fundamentais em minha formação e no desenvolvimento deste trabalho.

Ao laboratório de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa (PEB), por toda a infraestrutura disponibilizada para a realização do trabalho de doutorado.

À Prof.^a Dr.^a Maria Isidória Silva Gonzaga pela disponibilização da infraestrutura do Laboratório de Águas e Solos (LAS) para realização dos experimentos de determinação de capacidade de retenção de água e retenção hídrica do solo condicionado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e ao Centro de Laboratórios de Química Multiusuários (CLQM) pela disponibilidade da infraestrutura utilizada na realização deste trabalho e à CAPES pelo financiamento da bolsa de doutorado.

Aos professores que compõem a banca examinadora do exame de qualificação de tese, por aceitarem o convite e contribuírem com o meu trabalho.

Aos professores da graduação e do Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe – UFS, pelos valiosos conhecimentos compartilhados.

Aos amigos do Grupo de pesquisa PEB, em especial Mirele e Tarcísio, por toda amizade, companheirismo e suporte, durante esse período e a todos que contribuíram direta e indiretamente na minha formação.

À minha família por todo o amor e suporte em todos os momentos, em especial minha mãe, Maria Eliane, que me apoiou e incentivou durante a minha caminhada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da biomassa lignocelulósica.....	8
Figura 2 – Planta da mandioca e composição de suas principais partes.....	10
Figura 3 – Ilustração do reator utilizado e esquema do sistema de coleta dos produtos de pirólise.....	32
Figura 4 – Foto da estufa construída para os experimentos de crescimento do milho.....	42
Figura 5 – Curvas de TG (preto) e DTG (azul) da análise térmica da biomassa de residual da colheita de mandioca.....	51
Figura 6 – Rendimentos dos produtos de pirólise em diferentes temperaturas de processamento.....	52
Figura 7 – Composição elementar inorgânica dos biocarvões de SCM determinada por análise EDX.....	59
Figura 8 – Espectros de FTIR dos biocarvões de SCM produzidos a 400, 500 e 600 °C.....	60
Figura 9 – Valores de pH das amostras de solo tratado com biocarvão de SCM.....	62
Figura 10 – Valores de capacidade de retenção de água do solo tratado com biocarvão de SCM.....	63
Figura 11 – Curvas de retenção hídrica no solo com aplicação do biocarvão de SCM nas proporções de 25 ton ha ⁻¹ (a) e 50 ton ha ⁻¹ (b) e teor de água disponível – TAD (c).....	64
Figura 12 – Perda de água durante testes de estresse hídrico (a) e massa fresca e seca de plantas e raízes de milho dos experimentos em vasos (b).....	68
Figura 13 – Grânulos de biocarvão produzidos (a), resultados da análise elementar e teor estimado de ureia nos grânulos (b), percentual de N liberado (c) e teor de N remanescente (d) nos grânulos após o teste de liberação de ureia.....	70

Figura 14 – Registro fotográfico dos solos incubados e semeados com milho aos 5 (a), 9 (b), 13 (c), 19 (d) e 23 (e, f) dias após a semeadura.	73
Figura 15 – Registro fotográfico dos milhos no último dia de experimento, 34º dia após a semeadura (a), comparativo do desenvolvimento das plantas no teste controle e no solo condicionado com GB-BC500C (b) e GB-BC600C (c) e resultados das massas médias das plantas frescas (d) e secas (e).	75
Figura 16 – Aplicação dos grânulos de biocarvão (a), registro fotográfico do comparativo das plantas (b, c) e medida do diâmetro dos caules (d) e massa das plantas após 23 dias de aplicação dos grânulos (e).	78
Figura 17 – Teor de fenólicos totais nos bio-óleos brutos de SCM produzidos a 400, 500 e 600 °C.	83
Figura 18 – Espectros de FTIR dos bio-óleos do SCM produzidos a 400, 500 e 600 °C.	85
Figura 19 – Comparaçao dos cromatogramas dos bio-óleos produzidos a 400, 500 e 600 °C (a) e gráfico de composição química (b).	87
Figura 20 – Espectros de massas dos bio-óleos do SCM analisados por HESI e APPI no modo positivo (a) e negativo (b) de ionização.	91
Figura 21 – Histogramas de classes dos constituintes químicos dos bio-óleos de SCM analisados por HESI(–) e APPI(–).	94
Figura 22 – Gráficos de nº C por DBE, O/C por H/C e KNM por O/C em função da intensidade relativa dos compostos das classes O ₂₋₇ analisados por (a, b, c) HESI(–) e (d, e, f) APPI(–).	96
Figura 23 – Gráficos de nº C por DBE, O/C por H/C e O/C por KNM em função da densidade de Kernel para as classes O ₂₋₇ dos compostos analisados por (a, b, c) HESI(–) e (d, e, f) APPI(–).	101
Figura 24 – Proposta de mecanismos de polimerização de monômeros fenólicos.	103
Figura 25 – Histogramas de classes em função da intensidade relativa e nº de moléculas dos bio-óleos de SCM analisados por HESI(+) e APPI(+).	105

Figura 26 – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C em função da intensidade relativa das classes N ₁₋₃ de compostos analisados por (a, b, c) HESI(+) e N ₂ por (d, e, f) APPI(+).	108
Figura 27 – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C em função da intensidade relativa dos compostos das classes O ₁₋₅ N ₁ analisados por (a, b, c) HESI(+) e (d, e, f) APPI(+).	111
Figura 28 – Gráficos de n° C por DBE, O/C por H/C e KNM por O/C em função da densidade de kernel para as classes O ₁₋₅ N ₁ de compostos analisados por (a, b, c) HESI(+) e (d, e, f) APPI(+).	113
Figura 29 – Gráficos de n° C por DBE, O/C por H/C e KNM por O/C em função (a, b, c) intensidade relativa e (d, e, f) densidade de Kernel para os compostos das classes O ₁₋₄ N ₂ analisados por HESI(+).	116
Figura 30 – Mecanismos propostos para os produtos de degradação primária e secundária dos compostos nitrogenados e fenólicos da pirólise da biomassa do SCM.	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Processos termoquímicos de pré-tratamento e conversão de biomassa.....	13
Tabela 2 – Condições do sistema de GC/MS utilizado na análise do bio-óleo.....	45
Tabela 3 – Condições experimentais empregadas nas análises dos bio-óleos por FT-Orbitrap MS.....	46
Tabela 4 – Critérios para atribuição de fórmulas moleculares aos íons detectados.....	47
Tabela 5 – Resultados das análises imediata e elementar da biomassa de mandioca.....	49
Tabela 6 – Resultados das análises imediata, elementar, pH, área superficial e densidade aparente dos biocarvões produzidos a 400, 500 e 600 °C.....	55
Tabela 7 – Resultado da análise elementar e índice de acidez total dos bio-óleos produzidos a 400, 500 e 600 °C.....	81

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice A – Características químicas e nutricionais do solo.	142
Apêndice B – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biocarvões de SCM.	143
Apêndice C – Registro fotográfico do crescimento das plantas de milho após 3 dias de germinação (a), comparação de plantas após 6 dias de germinação e 2 dias sem rega (b), 7 dias de germinação e 3 dias sem rega (c).	144
Apêndice D – Registro fotográfico das plantas de milhos antes da aplicação dos grânulos de biocarvão na proporção correspondente a 100 kg de N ha⁻¹.	145
Apêndice E – Tabela de compostos identificados nos bio-óleos da pirólise do SCM analisados por GC/MS.	146
Apêndice F – Quantitativo de compostos detectados e fórmulas atribuídas nas análises dos bio-óleos por HESI(+) e APPI(+).	148
Apêndice G – Quantitativo de compostos detectados e fórmulas atribuídas nas análises dos bio-óleos por HESI(–) e APPI(–).	149
Apêndice H – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C em função da densidade de Kernel para os compostos N₁₋₃ analisados por (a, b, c) HESI(+) e (d, e, f) N₂ por APPI(+).	150
Apêndice I – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C elaborados em função da (a, b, c) intensidade relativa e (d, e, f) densidade de Kernel para os compostos das classes O₁₋₄N₂ analisados por APPI(+).	151
Apêndice J – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C elaborados em função da (a, b, c) intensidade relativa e (d, e, f) densidade de Kernel para os compostos das classes O₁N₃ analisados por HESI(+).	152
Apêndice K – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C elaborados em função da (a, b, c) intensidade relativa e (d, e, f) densidade de	

Kernel para os compostos das classes O ₁₋₂ N ₃ analisados por APPI(+)	153
Apêndice L – Gráficos de n° C por DBE, O/C por H/C e KNM por O/C em função da intensidade relativa dos compostos das classes O₂₋₆ analisados por (a, b, c) HESI(+) e O₁₋₇ analisados por (d, e, f) APPI(+)	154

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- APCI** – Ionização Química à Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*)
- APPI** – Fotoionização à Pressão Atmosférica (*Atmospheric Pressure Photoionization*)
- BSTFA** – N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida [*N,OBis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide*]
- CC** – Capacidade de campo
- CRA** – Capacidade de retenção de água
- CRH** – Curvas de retenção hídrica
- cSt** – Centistokes, unidade de medida da viscosidade cinemática
- DBE** – Equivalente a dupla ligação (*Double Bond Equivalent*)
- DTG** – Análise termogravimétrica derivada
- EAG** – Equivalentes de ácido gálico
- EDTA** – Ácido etilenodiamino tetra-acético (*Ethylenediamine Tetraacetic Acid*)
- ESI** – Ionização por eletronebulização (*Eletrospray Ionization*)
- FC** – Reagente de Folin-Ciocalteu
- FT-ICR** – Ressonância ciclotrônica do íon com Transformada de Fourier (*Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance*)
- FTIR** – Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)
- FWHM** – Resolução calculada pelo parâmetro de largura a meia altura (*Full Width at Half-Maximum*)
- GC/MS** – Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (Gas Chromatography/Mass Spectrometry)
- HDO** – Hidrodesoxigenação
- HESI** – Ionização por eletronebulização aquecida (*Heated Eletrospray Ionization*)

- HRMS** – Espectrometria de massas de alta resolução (*High Resolution Mass Spectrometry*)
- IAT** – Índice de acidez total
- KNM** – Massa nominal de Kendrick (*Kendrick Nominal Mass*)
- m/z** – Relação massa sobre carga (*mass-to-charge ratio*)
- PCS** – Poder calorífico superior
- PEB** – Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa
- PMP** – Ponto de murcha permanente
- RDBE** – Equivalentes relativos de duplas ligações (*Relative Double Bond Equivalent*)
- RMN** – Ressonância Magnética Nuclear
- SCM** – Sistema caulinar da mandioca
- S/R** – Razão sinal sobre ruído
- TA** – Teor de água
- TADP** – Teor de água disponível para a planta
- TG** – Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis*)
- THF** – Tetrahidrofurano
- TICC** – Cromatograma da corrente total de íons (*Total Current Ion Chromatogram*)
- TOF-MS** – Espectrometria de massas por tempo de voo (*Time-of-Flight Mass Spectrometry*)
- UHRMS** – Espectrometria de massas de ultra-alta resolução (*Ultra-High Resolution Mass Spectrometry*)

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por combustíveis e insumos químicos gerou dependência por petróleo, que é uma fonte não renovável desses produtos. Isso gerou uma busca por alternativas renováveis e por formas eficientes de utilização dos recursos naturais disponíveis. Nesse sentido, a biomassa lignocelulósica surge como uma fonte abundante de moléculas aromáticas que podem servir como estruturas plataforma para a produção de uma ampla variedade de produtos químicos e outros materiais com potencial de substituir os provenientes dos derivados fósseis [1].

A biomassa lignocelulósica se destaca como uma opção promissora na aplicação para a produção de combustível e químicos renováveis devido à facilidade de obtenção, pois é um matéria-prima abundante, tendo uma produção global de aproximadamente 150 a 170 bilhões de toneladas ao ano. Além disso, possui a vantagem de não competir com a produção alimentar, visto que, as principais fontes de biomassa lignocelulósicas são os resíduos agrícolas, florestais, agroindustriais e urbanos. Ademais, é uma fonte de carbono neutro, o que auxilia na redução de emissão de CO₂ [2].

O Brasil foi o maior produtor de mandioca no ano de 2021 dentre os países sul-americanos, com um total de aproximadamente 18,1 milhões de toneladas de mandioca produzida em uma área plantada de 1,2 milhão de hectares, seguido pelo Paraguai, com uma produção total de aproximadamente 3,4 milhões de toneladas [3]. No estado de Sergipe, Brasil, a mandioca é uma das principais culturas agrícolas, ocupando a quarta colocação em relação ao total de área plantada e produção, com um total de 149.515 toneladas de mandioca colhida numa área plantada de 10.510 hectares no ano de 2021 [4].

Devido à grande produção, a cultura de mandioca gera uma grande quantidade de resíduos, tanto biomassa residual pós-colheita quanto resíduos sólidos e líquidos provenientes do processamento da raiz para a produção de farinha e tapioca. Após a colheita, rizomas e caules são considerados resíduos de colheita e são abandonados no campo, o que em média equivale a aproximadamente 63% (em base seca) em relação à massa de raiz produzida.

No entanto, dependendo de fatores como produtividade do solo, período de colheita e variedade da mandioca, a produção de resíduos pode variar de 36 a 91% [5].

Com base em informações fornecidas por produtores da zona rural de Lagarto – SE sobre a geração de resíduos por área colhida, estima-se que, em 2021, Sergipe tenha produzido cerca de 78 toneladas de biomassa residual (base úmida), incluindo caules, folhas e rizomas. Considerando uma produção média de 63% de resíduo em relação à quantidade de raiz produzida [5], aproximadamente 37,3 toneladas de resíduo de mandioca seriam geradas (base seca). Parte desse material é utilizado ou comercializado pelos produtores como ração animal durante períodos de estiagem quando há escassez de pastagem. No entanto, em épocas de abundância de pasto, esse material não é aproveitado e pode se tornar um passivo ambiental.

Neste sentido, por conta do fácil acesso, baixo custo, neutralidade de carbono, não toxicidade e biodegradabilidade, vários estudos vêm sendo realizados sobre o reaproveitamento de biomassas residuais para produção de materiais de base biológica [6]. Dentre eles, os resíduos gerados durante o cultivo e processamento da mandioca, por exemplo, o bagaço de mandioca para a produção de filmes compostos à base de fécula plastificados com glicerol [7], extração de cianeto de folhas de mandioca empregado para recuperação de ouro de lixo eletrônico [8], produção de biobutanol a partir da polpa residual de mandioca das fábricas de tapioca [9], produção de pululano a partir de resíduo de mandioca [10], produção de biogás a partir da fermentação anaeróbica da polpa residual de mandioca [11], além da produção de bio-óleo e biocarvão através da pirólise de caules e rizomas [12,13].

Dentro do contexto de reaproveitamento de biomassas residuais, o processo de pirólise surge como uma rota promissora de conversão desses materiais em produtos de valor energético e econômico agregados por meio da produção de combustíveis e químicos renováveis. Além disso, é uma tecnologia versátil, que pode ser empregada na conversão de uma ampla gama de matérias-primas, provenientes de diferentes fontes e com composição química variada [6].

A utilização do processo de pirólise para a conversão de biomassas, além da flexibilidade da utilização de diferentes tipos de biomassas, também apresenta vantagens de densificação de energia do material inicial, baixo custo econômico de processo e obtenção de produtos com uma ampla gama de aplicabilidades [14]. Assim sendo, a pirólise é considerada um processo promissor de conversão termoquímica de biomassas residuais em produtos de valor econômico agregado, tais como hidrocarbonetos líquidos e sólidos carbonáceos [1].

O processo de pirólise consiste na degradação térmica de materiais na ausência de oxigênio, o que resulta na obtenção de produtos em três estados físicos, no estado sólido, denominado biocarvão, no estado líquido, em que são produzidas duas frações denominadas de fase aquosa e fase orgânica ou bio-óleo, e no estado gasoso, o gás de pirólise. O rendimento dos produtos depende, principalmente, do tipo de biomassa e das condições de pirólise empregadas, tais como, tempo de residência, temperatura, taxa de aquecimento, dentre outros. Enquanto que, além de ser afetada pelas condições de pirólise, a composição química dos produtos é dependente, em especial, da composição química da biomassa empregada [15].

Dentre os produtos de pirólise, o biocarvão e o bio-óleo são os que mais atraem o interesse dos pesquisadores, devido às suas características e aplicações já estabelecidas. No entanto, ainda apresentam potencial para investigação de novas aplicações, formas de melhoramento e rotas de produção desses materiais [16]. O biocarvão, produto sólido carbonáceo do processo de pirólise de biomassa, é caracterizado por uma estrutura porosa e alto teor de carbono. Sua estrutura porosa, resultante da remoção de componentes voláteis durante a pirólise, confere propriedades físico-químicas únicas, como elevada área superficial e capacidade de troca catiônica [17]. Sua composição compreende estruturas de carbono aromático com superfície rica em grupos funcionais, o que potencializa sua capacidade de adsorção [17,18].

Na agricultura, o biocarvão encontra aplicações como condicionador do solo, melhorando a retenção de água, a disponibilidade de nutrientes e a atividade microbiana [18]. Além disso, o biocarvão serve como uma forma de sequestro de carbono, mitigando as emissões de gases de efeito estufa [19]. Na

remediação ambiental, sua capacidade de adsorção o torna uma valiosa ferramenta na remoção de contaminantes em águas e solos [17]. As diversas aplicações destacam o potencial do biocarvão como um material versátil e ecologicamente benéfico em seus diversos campos de aplicação.

O bio-óleo, fase orgânica dos produtos líquidos de pirólise, é o resultado da condensação dos compostos orgânicos formados a partir de reações primárias e secundárias de degradação térmica dos componentes da biomassa [20], o que acaba produzindo compostos aromáticos, hidrocarbonetos, compostos fenólicos e derivados da celulose, como ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, éteres, álcoois, anidro açúcares, dentre outros compostos resultantes de degradação termoquímica dos constituintes da biomassa empregada no processo de pirólise [20,21].

A alta carga de compostos oxigenados confere ao bio-óleo características inadequadas para sua aplicação direta como combustível de transporte, como por exemplo, alto teor de água, baixo poder calorífico e acidez elevada [20,21]. Portanto, a alta complexidade da composição química do bio-óleo torna necessário a realização de uma caracterização abrangente, o que permite o desenvolvimento de aplicações personalizadas na produção de biocombustíveis ou na obtenção de produtos químicos com valor agregado [22].

A caracterização química do bio-óleo pode ser realizada por meio de diversas técnicas analíticas. Entre as mais comumente empregadas para esse propósito estão os métodos cromatográficos, como a cromatografia líquida e cromatografia gasosa, métodos espectroscópicos, incluindo espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR), espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e ressonância nuclear magnética (do inglês *Ressonance Magnetic Nuclear* – RMN), além de métodos volumétricos, como titulações ácido-base e métodos de quantificação de grupos funcionais. Nos últimos anos, a técnica de espectrometria de massas de ultra-alta resolução (do inglês *Ultra-High Resolution Mass Spectrometry* – UHRMS) tem recebido considerável atenção, destacando-se como uma abordagem promissora na caracterização de amostras complexas de modo a entender melhor sua composição e possíveis aplicações [22].

A técnica de UHRMS se destaca como uma poderosa ferramenta analítica na caracterização de amostras complexas devido à utilização de analisadores de massas avançados, como Orbitrap ou analisadores por ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (do inglês *Fourier Transform Ion Cyclotron Ressonance – FT ICR*) [23]. Esses analisadores possibilitam a determinação da massa exata e das composições elementares das espécies moleculares individuais presentes em misturas complexas como o bio-óleo, o que proporciona obter informações cruciais sobre a variabilidade composicional, distribuição de massa molecular e determinação da estrutura base dos compostos [24]. A partir desses resultados é possível utilizar a abordagem bio-oleômica para realizar a caracterização química abrangente do bio-óleo por meio da análise gráfica das diferentes classes químicas dos compostos presentes nesse bioproduto [25].

Além de direcionar à aplicações mais adequadas para cada bio-óleo, a caracterização abrangente pode facilitar melhorias direcionadas no processo de pirólise ou melhoramento do bio-óleo, visando otimizar suas propriedades para aplicações específicas [26], maximizando a utilização de recursos derivados de biomassa de maneira sustentável e economicamente viável. Dentro desse contexto, várias técnicas de melhoramento têm sido empregadas para aprimorar a qualidade do bio-óleo e adequar suas propriedades às aplicações desejadas.

Dentre as principais técnicas de melhoramento do bio-óleo estão a pirólise catalítica, que envolve o uso de catalisadores durante o processo de pirólise [27], e os processos de hidrodesoxigenação, que utilizam hidrogênio e catalisadores, os quais promovem a eliminação de grupos funcionais oxigenados dos compostos presentes nos bio-óleos [28]. Além de outras técnicas de melhoramento, tais como reforma a vapor, esterificação e emulsificação [20]. Cada técnica de melhoria aborda desafios específicos associados ao bio-óleo pirolítico, contribuindo para tornar este recurso renovável uma alternativa viável e sustentável nas indústrias energética e química.

Por fim, considerando que a mandioca, um alimento globalmente produzido em grande escala, gera uma significativa quantidade de biomassa residual durante a colheita, apresenta-se como um recurso pouco explorado no semiárido sergipano para a obtenção sustentável de produtos com valor

econômico agregado. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo uma investigação abrangente do potencial de valorização da biomassa residual de mandioca por meio da pirólise, com ênfase na caracterização e subsequente proposta de aplicação dos produtos líquido e sólido da pirólise, bio-óleo e biocarvão, respectivamente. A caracterização abrangente do bio-óleo incluirá o uso de técnicas analíticas avançadas, como a espectrometria de massas de alta resolução, proporcionando uma análise molecular detalhada, visando propor estratégias de melhoramento do bio-óleo objetivando a obtenção de produtos de interesse, tais como frações ricas em compostos fenólicos. Com relação ao produto sólido, este trabalho buscou avaliar o efeito da aplicação do biocarvão de SCM quando aplicado ao solo franco-arenoso do semiárido Sergipano, além de propor sua utilização como matéria-prima para a produção de fertilizante de liberação controlada baseado em carbono renovável.

1.1 Biomassa

É classificado como biomassa qualquer matéria orgânica tanto de origem vegetal quanto animal ou de outra fonte, como microrganismos. É a fonte mais abundante de carbono orgânico renovável do mundo, além de ser sustentável e de baixo custo econômico com elevado potencial de aplicação na produção de químicos de valor agregado e biocombustíveis. É considerada uma fonte de carbono neutro, pois todo o carbono presente na biomassa é proveniente do processo de fotossíntese, que consome o dióxido de carbono da atmosfera juntamente com a luz do sol durante o processo de crescimento das plantas [20].

A biomassa pode ser classificada de diferentes formas de acordo com o tipo e procedência do material. Ela pode ser classificada em cinco tipos principais: biomassa lignocelulósica, biomassa oleaginosa, resíduos sólidos urbanos, esterco animal e restos de comida [29]. Dentre os tipos citados, a biomassa lignocelulósica é uma das mais importantes e mais visada para os mais diferentes tipos de aplicações, dentre elas a produção de biocombustíveis e compostos comumente denominados de químicos plataforma, visto que apresenta baixo custo e alta abundância, pois é compreendida principalmente por resíduos agrícolas, florestais, industriais e urbanos, além de plantas aquáticas como microalgas e aguapé [30].

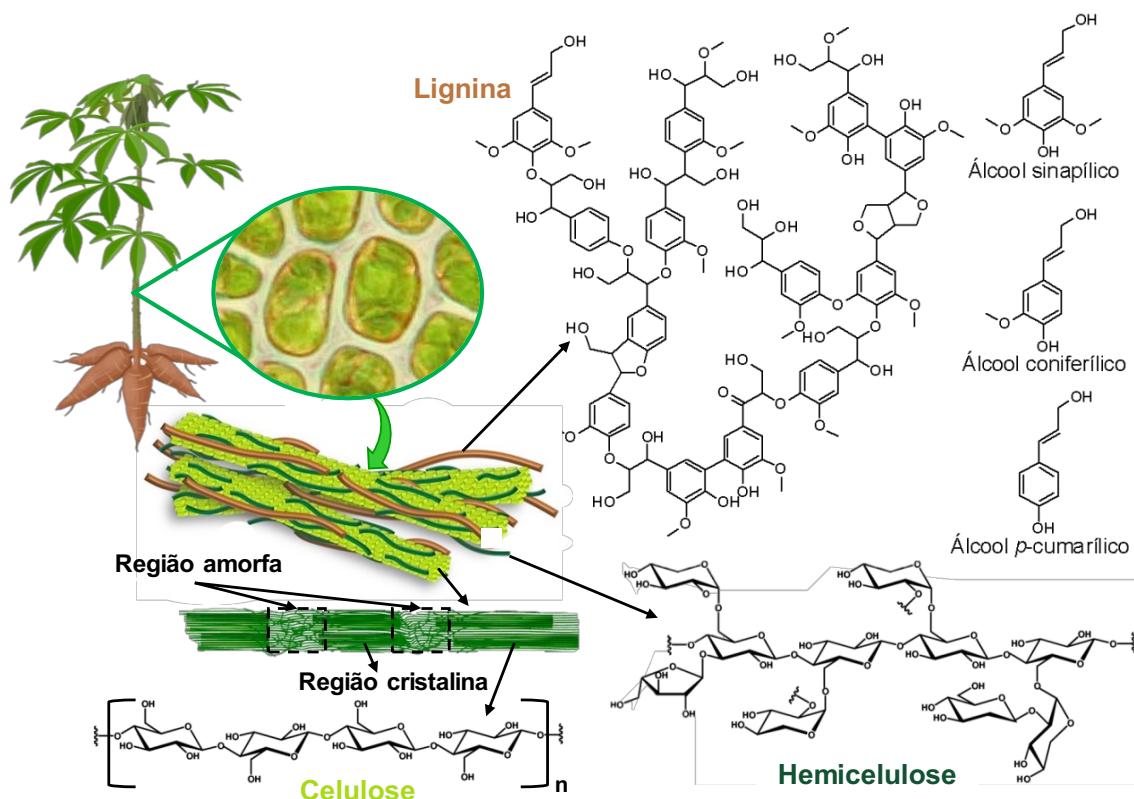
Devido ao fato de não serem comestíveis e serem principalmente resíduos agrícolas e agroindustriais, a biomassa lignocelulósica apresenta também a vantagem de não competir com a produção alimentar ou por terras férteis para produção [29].

1.1.1 *Biomassa lignocelulósica*

A biomassa lignocelulósica é composta basicamente por três biopolímeros: celulose, hemicelulose e lignina. É a fonte mais abundante e sustentável desses polímeros naturais, o que possibilita sua aplicação na produção de uma vasta gama de compostos químicos de interesse em diversos setores industriais [31]. Apesar da biomassa lignocelulósica ser constituída basicamente por três biopolímeros, sua composição pode variar de acordo com a espécie da planta empregada como fonte de obtenção de biomassa. No geral, as biomassas possuem em torno de 37–55% de celulose, 18–40% de hemicelulose e 15–35% de lignina [32,33], além de elementos inorgânicos em menores quantidade e possibilidade da presença de metabólitos extrativéis, por exemplo, lipídios, terpenos, taninos, dentre outros [20,26].

As plantas são constituídas por complexas estruturas orgânicas, sendo a celulose um componente estrutural predominante. A celulose é encontrada na biomassa tanto em sua forma cristalina quanto amorfa, as quais são dispostas em uma estrutura fibrosa organizada [31]. A celulose é um polímero linear composto por unidades de glicose ligadas por ligações β -1,4-glicosídicas, conforme mostrado na **Figura 1**, podendo chegar de 5000 a 10000 unidades de glicose em cada estrutura de celulose [34]. Essas cadeias se agregam em feixes conhecidos como microfibrilas devido a uma extensa rede de ligações de hidrogênio da celulose, constituída por cadeias de celulose interligadas que contribuem para sua notável resistência química e mecânica, insolubilidade em água, além de desempenhar um papel fundamental em vários processos biológicos [31].

Figura 1 – Estrutura química da biomassa lignocelulósica.



Fonte: Própria.

A celulose é um biomaterial fundamental no reino vegetal, desempenhando um papel fundamental na manutenção estrutural das plantas e fornecendo uma fonte sustentável de biomassa renovável. Além disso, as propriedades químicas e físicas da celulose a tornam um recurso valioso em várias aplicações industriais, desde a produção de biocombustíveis até a fabricação dos mais diversos biomateriais [35].

A hemicelulose é outro constituinte significativo das paredes celulares das plantas. A hemicelulose é um biopolímero heterogêneo de polissacarídeos ramificados compreendendo vários monômeros de pentose (xilose e arabinose) e hexose (glicose, galactose, manose e ramnose) [26]. Ao contrário da celulose, que consiste em cadeias lineares de glicose, a hemicelulose contém estruturas ramificadas e com menor grau de polimerização, apresentando cadeias com aproximadamente 150 monômeros de carboidrato, o que lhe confere uma estrutura amorfa com menor resistência mecânica e facilmente hidrolisável [34]. A hemicelulose atua na parede celular vegetal recobrindo e preenchendo os

espaços entre as microfibras de celulose, auxiliando na adesão celular e aumentando sua resistência [31].

A lignina é o polímero aromático natural mais abundante do planeta, pois é um dos três principais polímeros constituintes das plantas, o qual normalmente se encontra associado com a celulose e hemicelulose através de ligações éster ou éter [32]. Este componente desempenha um papel fundamental na manutenção da integridade estrutural das células vegetais, atuando como uma barreira protetora que confere impermeabilidade e resistência contra ataques biológicos [31].

A lignina é constituída basicamente por três precursores, dos quais seus teores variam de acordo com a fonte e o tipo de biomassa, são eles: o álcool coniferílico, álcool *p*-coumarílico e álcool sinapílico. Suas características são resultado de sua complexa estrutura que se forma a partir das ligações entre seus componentes, dentre as quais a ligação éter é a dominante (56% ou mais do total de ligações) quando comparada com a ligação C–C, gerando uma estrutura tridimensional com diversos grupos funcionais, tais como grupos hidroxila alifática, hidroxila fenólica e metoxila, dentre os quais a hidroxila alifática se apresenta como a funcionalidade mais abundante [31,32].

1.1.2 Mandioca

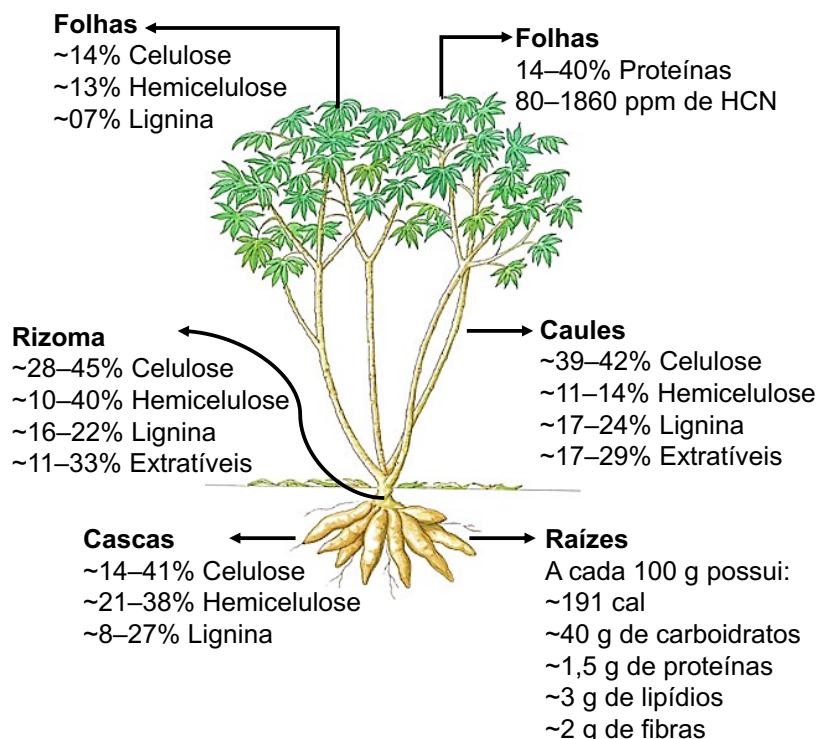
A mandioca, conhecida cientificamente como *Manihot esculenta* Crantz, é uma planta originária da América do Sul, foi domesticada pelos indígenas locais que contribuíram para sua diversificação. Os grupos étnicos amazônicos reconhecem atualmente cerca de 200 variedades de mandioca, que são classificadas em doces e amargas [36]. A mandioca, pertencente à família *Euphorbiaceae*, é uma planta arbustiva perene que foi introduzida à Ásia no século XVIII e atualmente está espalhada por todo o mundo. É uma planta amplamente difundida e cultivada devido seu alto valor nutricional e a sua resistência a pragas e climas quentes e secos [37].

A mandioca é amplamente utilizada para alimentação por conta da sua raiz rica em amido, além de proteínas, lipídios, fibras lignocelulósicas e açúcares [37,38]. Devido à sua importância nutricional e econômica, é cultivada em mais

de 100 países de clima tropical e subtropical ao redor do mundo [36]. Seu cultivo é amplamente difundido especialmente em países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, sendo cultivada principalmente por pequenos fazendeiros e produtores familiares [36,37]. A mandioca é a base alimentar para aproximadamente meio bilhão de pessoas, distribuídas principalmente nos continentes da África, Ásia e América do Sul. Além disso, possui grande aplicação industrial para a produção de amido, farinha, sagu e chips de mandioca, além de outros produtos [37].

A mandioca é produzida por conta de suas raízes, utilizadas principalmente para alimentação humana e extração de amido, podendo ser também empregada na alimentação animal. No entanto, além das raízes, a planta da mandioca é constituída pelo sistema caulinar, compreendido pelo rizoma, parte subterrânea da planta que liga o caule às raízes, e parte aérea da planta, que consiste em caules grossos e finos (popularmente denominado de maniva), pecíolos e folhas [5], conforme apresentado na **Figura 2**.

Figura 2 – Planta da mandioca e composição de suas principais partes.



Fonte: Gundersen *et al.*, 2022 [39]; Latif *et al.*, 2020 [40]; Moreira *et al.*, 2017 [41]; Nizzy e Kannan, 2022 [37]; Pattiya, Titiloye e Bridgwater, 2008 [42]; Veiga *et al.*, 2016 [5].

Devido a raiz ser a parte de interesse comercial da planta de mandioca, a colheita envolve a remoção da planta do solo e a separação das raízes. Geralmente, após a colheita, a porção restante da planta, composta por caules, rizomas e folhas, que equivale aproximadamente à metade da biomassa produzida durante o cultivo, é deixada no campo, sendo considerada resíduo de colheita. A quantidade desse resíduo depende da produtividade do solo na região, do período de colheita e da variedade da mandioca plantada, variando de 36% a 91% em base seca em relação à produção total de mandioca. Os caules representam a maior parcela desse resíduo, totalizando, em média, 0,48 toneladas desse material por tonelada de raiz produzida [5].

1.2 Processos de conversão termoquímica

Desde os primórdios da humanidade, remontando à descoberta do fogo, a biomassa tem sido submetida a diversos processos termoquímicos de conversão. Um exemplo clássico é a combustão, o mais antigo método de termoconversão, empregado para a geração de calor, o qual continua sendo amplamente utilizado ao redor do mundo. Além da combustão, novos métodos termoquímicos foram desenvolvidos com o intuito de realizar a valorização da biomassa a partir de seu pré-tratamento e/ou conversão em produtos de interesse [20]. Tais métodos foram desenvolvidos com o objetivo de contornar as desvantagens e limitações do processo de combustão. Esses novos processos são denominados de torrefação, liquefação hidrotermal, pirólise e gaseificação.

A torrefação, também conhecida como pirólise suave, é realizada em baixas temperaturas e sob atmosfera livre de oxigênio. É um processo empregado principalmente no pré-tratamento da biomassa para utilização como biocombustível na geração de calor e/ou eletricidade, visto que o aquecimento brando gera uma leve degradação da biomassa, produzindo um material sólido menos hidrofílico, com menor teor de umidade e voláteis, ao passo que aumenta o poder calorífico do produto. Além disso, a torrefação reduz a liberação de fumaça durante a combustão do material, isso transforma a biomassa processada em um produto mais adequado para aplicações energéticas [43].

A liquefação hidrotermal é um processo térmico que além de utilizar temperaturas mais elevadas, ocorre sob alta pressão na presença de água, que quando comparada à torrefação gera uma maior degradação da biomassa devido à decomposição dos polímeros da matéria-prima, resultando na obtenção de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Esse processo é focado principalmente na obtenção do produto líquido orgânico, denominado de bio-óleo, que pode ser utilizado em aplicações energéticas em substituição aos combustíveis de origem fóssil [44].

A pirólise é outro processo termoquímico através do qual são obtidos produtos nos três estados da matéria a partir da degradação térmica da biomassa. No entanto, diferente da liquefação hidrotermal, a pirólise requer biomassa sem umidade e ocorre sob atmosfera livre de oxigênio e em temperaturas mais elevadas [44].

Por fim, o processo de gaseificação envolve a degradação térmica da matéria-prima em temperaturas elevadas e atmosfera parcialmente oxidante [45], que leva à obtenção de dois produtos principais, o biocarvão e o gás de síntese como produto majoritário, que é composto principalmente por gases como H₂, CO, CO₂ e CH₄, os quais podem ser aplicados na produção de calor e energia a partir da combustão ou na produção de produtos químicos e biocombustíveis através da síntese de *Fischer-Tropsch* [29]. De modo geral, o que diferencia cada processo é, principalmente, a faixa de temperatura empregada, a atmosfera ou meio reacional e os produtos obtidos em cada processo [20] conforme mostrado na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Processos termoquímicos de pré-tratamento e conversão de biomassa.

Processo	Faixa de temperatura	Meio reacional	Objetivo	Produtos principais
Torrefação	200–300 °C	Inerte ou com O ₂ limitado	Pré-tratamento para melhorar propriedades físico-químicas e de combustão da biomassa	Biomassa com menor teor de umidade, hidrofobicidade e matéria volátil
Liquefação hidrotermal	250–380 °C	Água ou outros solventes pressurizados (4 a 230 bar)	Conversão da biomassa por meio de degradação térmica	Bio-óleo
Pirólise	400–650 °C	Atmosfera isenta de O ₂	Conversão da biomassa por meio de degradação térmica	Biocarvão, bio-óleo e gás pirolítico
Gaseificação	> 650 °C	Atmosfera oxidativa controlada	Conversão da biomassa por meio de combustão incompleta	Biocarvão e gás de síntese (CO, CO ₂ , CH ₄ e H ₂)

Fonte: Badu *et al.*, 2025 [45]; Jha *et al.*, 2022 [29]; Santhosh *et al.*, 2025 [43]; Zadeh *et al.*, 2020 [20].

1.2.1 Pirólise

Dentre os processos termoquímicos, a pirólise é um processo altamente versátil que pode ser aplicado a uma ampla variedade de matérias-primas. Através de complexas reações de degradação térmica, essas matérias-primas

são transformadas em produtos de maior valor agregado com diferentes possibilidades de aplicação. Isso possibilita o aproveitamento de biomassas residuais, o que, por sua vez, contribui para a redução de seus impactos ambientais, ao mesmo tempo em que viabiliza a integração desses produtos de pirólise em novas cadeias produtivas. Isso acaba beneficiando não só o meio ambiente, mas também melhora a economia do ciclo produtivo como um todo [46].

A pirólise é um processo termoquímico de degradação no qual a biomassa é submetida a temperaturas elevadas, igual ou superior a 400 °C, em atmosfera livre de oxigênio. Tais condições acarretam na decomposição da biomassa e na obtenção de produtos sólidos, líquidos (que podem ser divididos em fase aquosa e fase orgânica) e gasosos, denominados de biocarvão, bio-óleo (fase orgânica) e gás pirolítico, respectivamente [47]. Os produtos de pirólise são resultado de uma série de reações de degradação térmica a partir da clivagem de macromoléculas em moléculas menores que ocorre simultaneamente com reações de desidratação, despolimerização, isomerização, descarboxilação e carbonização [16].

O processo de pirólise pode ser classificado em quatro tipos: pirólise lenta, pirólise intermediária, pirólise rápida e pirólise ultrarrápida (também denominada de pirólise flash). As classificações dependem das condições operacionais do processo de pirólise, que, consequentemente, levam ao favorecimento do aumento do rendimento de um determinado produto em detrimento dos demais, além de afetarem na composição química resultante. A pirólise lenta ocorre normalmente em temperaturas mais baixas (400–500 °C) com uma taxa de aquecimento lenta ($<10\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) e longos tempos de residência (5–30 min) [48]. Esse tipo de pirólise é aplicada objetivando a obtenção do biocarvão, visto que é o produto que apresenta o maior rendimento sob essas condições de processamento [20].

A pirólise rápida ocorre sob taxas de aquecimento elevadas, em torno de $100\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$, na qual a biomassa atinge o pico de temperatura rapidamente (400–650 °C), e com curtos tempos de residência dos vapores dentro do reator (0,5–2 s) [48]. Normalmente esse processo é realizado em reatores de alimentação contínua, no qual a biomassa entra no forno já na temperatura de pirólise, sendo

o processo mais aplicado na produção de bio-óleo, visto que é o que apresenta o maior rendimento de produtos líquidos, podendo alcançar rendimentos superiores a 70% [20]. A pirólise intermediária pode ser realizada em temperaturas elevadas, entre 500 e 650 °C, em reator de leito fixo, o que resulta numa taxa de aquecimento intermediária e rendimento de produtos sólidos e líquidos mais equilibrados entre si [20].

Por fim, a pirólise flash surgiu como um método para a produção de biocombustíveis líquidos a partir da biomassa, empregando condições de elevada temperatura (700–1000 °C), altas taxas de aquecimento ($>500\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) e curtos tempo de residência dos vapores ($<0,5\text{ s}$), objetivando evitar a repolimerização dos produtos da degradação da biomassa. Resultando na obtenção do gás pirolítico e bio-óleo como principais produtos desse processo [48].

Visto isso, dentre as principais vantagens da pirólise está a versatilidade do processo, o que torna possível o aprimoramento das condições de degradação da matéria orgânica e possibilidade de integração com um processo catalítico, o que leva à otimização dos rendimentos e composição química dos produtos pirolíticos. Além disso, a alta disponibilidade de biomassas residuais e as potenciais aplicações dos produtos fazem da pirólise um processo economicamente viável, que juntamente com facilidade de escalabilidade cria um modelo autossustentável de obtenção de produtos renováveis, fazendo com que seja considerado um processo economicamente atrativo [49].

1.3 Bioproductos e características

1.3.1 Gás pirolítico

O gás pirolítico é o produto que apresenta a composição química mais simples dentre os três, é composto basicamente por gás hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrocarbonetos leves contendo de um a três átomos de carbono, além de pequenas quantidades de outros gases [50,51]. Os gases produzidos são resultado de reações primárias e secundárias de degradação térmica da biomassa, dentre as quais o CO₂ é produzido principalmente a partir da degradação de grupos carbonila e carboxila dos

constituintes da biomassa, ao passo que o CO provém majoritariamente de grupos C–O–C e C–O. Enquanto o H₂ resulta da quebra das ligações C–H e da condensação de anéis aromáticos, ao passo que o CH₄ resulta das reações de demetilação da celulose [16,33].

O rendimento dos produtos gasosos é afetado diretamente pela temperatura do processo de pirólise, visto que o emprego de temperaturas mais elevadas acarreta no aumento do rendimento do gás pirolítico, o qual também é impactado pela utilização de catalisadores no processo de pirólise [20]. O gás de pirólise é frequentemente valorizado por sua capacidade de ser usado como fonte de energia a partir da sua combustão para geração de calor ou eletricidade. Outra possibilidade de aplicação do gás pirolítico é o seu reaproveitamento no próprio processo de pirólise agindo como fonte de calor para o pré-aquecimento do gás inerte usado no processo ou como gás de arraste em sistemas de reatores de leito fluidizado [16,51].

Essa estratégia de retornar o gás resultante da pirólise para dentro do reator é chamado de pirólise reativa com gás residual (do inglês *Tail Gas Reactive Pyrolysis*), ou seja, os gases pirolíticos tornam a atmosfera reativa ocasionando em alterações químicas nos produtos finais desse processo [52]. Por fim, o gás pirolítico apresenta potencial como matéria-prima na produção de hidrocarbonetos líquidos a partir da síntese de *Fischer-Tropsch* [16], tornando-o um componente significativo no campo da pirólise e relevante na produção de químicos a partir de fontes renováveis, o que representa uma etapa importante na busca por fontes de energia mais limpas e sustentáveis.

1.3.2 Bio-óleo

O bio-óleo é o produto líquido da pirólise da biomassa, o qual é constituído por uma mistura complexa de milhares de compostos orgânicos oxigenados que apresentam uma ampla faixa de massa e de polaridade [22], os quais pertencem a diferentes classes de compostos orgânicos, tais como, ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, carboidratos, cetonas, furanos, compostos fenólicos, dentre outros derivados da degradação térmica dos constituintes da biomassa da qual o bio-óleo foi produzido [53].

Os compostos presentes no bio-óleo possuem oxigênio em diferentes classes químicas, caracterizadas por diferentes grupos funcionais. Esses grupos podem ser tanto monofuncionais quanto multifuncionais, o que significa que podem conter um ou vários grupos funcionais distintos, originados a partir dos diferentes constituintes da biomassa e reações químicas diversas, exibindo uma ampla gama de propriedades físicas e químicas. Essas propriedades incluem, mas não se limitam, a densidade, viscosidade, polaridade, solubilidade, ponto de ebulição e massa molecular. Além disso, a concentração dos compostos individuais no bio-óleo varia significativamente, abrangendo uma faixa que vai de unidades de mg kg^{-1} de bio-óleo a valores de dezenas percentuais em massa [26].

Geralmente, a composição química do bio-óleo varia, tanto em termos de concentração quanto de estrutura dos componentes presentes em sua constituição. Isso ocorre devido à variabilidade da composição das biomassas que podem ser empregadas em sua produção, o que resulta em bio-óleos com massa molar média variando de 370 a 1000 g mol^{-1} , devido à variabilidade de estruturas moleculares que os óleos pirolíticos possuem [54]. De modo geral, o teor médio de oxigênio nos bio-óleos fica em torno de 35,4%, o que resulta num alto teor de umidade, baixo poder calorífico, pH baixo (resultando em índice de acidez total elevado) e alta viscosidade, os quais apresentam valores médios de 23,2%, 23,2 MJ kg^{-1} , 3,2 (81,5 $\text{mg de KOH g de óleo}^{-1}$) e 42,7 cSt, respectivamente [21].

Devido ao bio-óleo ser proveniente de fonte renovável, ele surge como potencial fonte de insumos na obtenção de produtos químicos renováveis de interesse industrial e na produção de biocombustíveis, uma fonte energética alternativa aos combustíveis fósseis [53]. Os bio-óleos obtidos a partir da pirólise da biomassa lignocelulósica representam uma alternativa promissora para substituir os combustíveis e compostos de interesse industrial derivados de fonte fóssil [55]. O bio-óleo bruto pode ser utilizado como combustível de caldeira, porém, não é possível sua aplicação direta como combustível de transporte em motores devido as suas características químicas, pois a grande quantidade de compostos oxigenados interfere de modo negativo na estabilidade e nas propriedades físico-químicas do bio-óleo [20].

Essas características indesejáveis tornam necessário a realização de processos de melhoramento com o intuito de desoxigená-lo, para utilizar como um biocombustível de transporte ou ser empregado como fonte de insumos da indústria de química fina, a partir da utilização de seus constituintes como “blocos de construção” na síntese de outros compostos, visto que, o bio-óleo possui diversos constituintes que apresentam aplicações industriais, como é o caso dos compostos fenólicos [56].

1.3.2.1 Caracterização química abrangente de bio-óleos

Em nível molecular, assim como o petróleo, os bio-óleos são misturas orgânicas altamente complexas, compostas por milhares de espécies que abrangem uma ampla faixa de massa. No entanto, diferem devido à ampla faixa de polaridade, pois comparado com o petróleo, o bio-óleo apresenta uma grande quantidade de compostos oxigenados, o que limita seu uso direto no sistema de refino clássico. Dessa forma, para compreender e aprimorar os processos de conversão e melhoramento, é necessária uma descrição molecular avançada dos bio-óleos brutos e refinados [55]. Além disso, um conhecimento mais detalhado do bio-óleo permite a seleção criteriosa da matéria-prima ideal e a otimização das condições de conversão, garantindo a produção de um bio-óleo com a composição desejada para uma determinada aplicação [53].

Dentre as técnicas analíticas empregadas na caracterização química do bio-óleo, a cromatografia gasosa está entre as mais utilizadas. No entanto, apesar da versatilidade dessa técnica, a cromatografia gasosa tem a limitação da capacidade de analisar apenas compostos volatilizáveis e termoestáveis à temperatura de trabalho do equipamento, em torno de 25 a 40% do bio-óleo, dependendo de sua composição. Além disso, ainda há a possibilidade de coeluição de dois ou mais compostos num mesmo pico, o que pode acabar acarretando numa caracterização menos eficiente da amostra [53].

Dentro desse contexto, a espectrometria de massas de ultra-alta resolução (do inglês *Ultra-High Resolution Mass Spectrometry* – UHRMS) é considerada o método mais eficaz para a caracterização molecular de amostras altamente complexas, como o bio-óleo, devido à sua elevada precisão de massa e alto poder de resolução. Esta técnica permite a atribuição inequívoca de uma

fórmula molecular distinta para cada sinal de m/z [55]. Tais análises são realizadas por meio de espectrômetros equipados com analisadores do tipo Orbitrap ou analisadores por ressonância ciclotrônica de íons (do inglês *Ion Cyclotron Resonance – ICR*), dentre os quais, o ICR possui o maior poder de resolução e exatidão na medida das massas [23,24]. No entanto, também possui os custos de aquisição, manutenção e operação mais elevados.

Como é de conhecimento, independente da resolução do equipamento, o espectrômetro de massas mede a relação massa/carga (m/z) de uma molécula, e para isso é necessário que essa molécula esteja em fase gasosa e apresente carga líquida diferente de zero [57]. Desse modo, para tal propósito, existe uma ampla gama de técnicas de ionização à pressão atmosférica, tais como dessorção/ionização a laser assistida por matriz (do inglês *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization – MALDI*), análise direta em tempo real (do inglês *Direct Analysis in Real Time – DARTI*), ionização por dessorção com eletronebulização (do inglês *Desorption Electrospray Ionization – DESI*) [58,59], ionização por eletronebulização (do inglês *Electrospray Ionization – ESI*), ionização química à pressão atmosférica (do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization – APCI*) e fotoionização à pressão atmosférica (do inglês *Atmospheric Pressure Photoionization – APPI*). Dentre essas técnicas de ionização, as três últimas são amplamente empregadas na caracterização química de amostras complexas, como petróleo e bio-óleo [60].

A fonte de ionização por eletronebulização (ESI) é uma técnica extensamente empregada como interface em espectrometria de massas devido sua alta versatilidade para a análise de moléculas polares e macromoléculas, além de propiciar facilidade de modificação para diferentes aplicações. Apesar de ser denominada como fonte de ionização, o mecanismo proposto é de que a ESI não ioniza as moléculas efetivamente, mas sim acumula os íons já presentes em solução a partir da aplicação de um alto potencial entre o capilar, pelo qual passa a solução de análise, e um contra eletrodo que fica na entrada do equipamento. Isso faz com que o líquido seja alongado na saída do capilar, formando um pequeno cone, no qual os íons são acumulados e a partir do qual são liberadas pequenas gotículas altamente carregadas. Devido à evaporação do solvente dessas gotículas, a densidade de carga aumenta até um ponto em

que a repulsão das cargas exceda a tensão superficial do líquido e haja uma explosão coulombica, gerando a liberação de íons em fase gasosa [61,62].

Essa fonte é reconhecida e amplamente utilizada devido sua capacidade de transportar íons de compostos termicamente estáveis ou termolábeis para fase gasosa de maneira suave (sem fragmentar) e eficaz. É especialmente adequada para uma grande variedade de compostos, abrangendo uma ampla faixa de massa molecular e polaridade, que varia de média a alta [34]. Nessa fonte, os íons são produzidos basicamente por transferência de prótons e possui a capacidade de ionizar compostos com características ácidas ou básicas [60].

Os compostos com caráter ácido são analisados no modo negativo, os quais se apresentam na forma de espécies do tipo $[M-H]^-$ a partir da abstração de um próton da molécula neutra. No modo positivo, os compostos com caráter básico são analisados principalmente na sua forma protonada, produzindo íons do tipo $([M+H]^+)$ [34,63]. Há ainda a possibilidade da produção de íons na forma de adutos de sódio ($[M+Na]^+$), potássio ($[M+K]^+$) ou amônio ($[M+NH_4]^+$), além de íons com mais de uma carga, o que pode ser útil em análises por espectrometria de massas em tandem, devido a maior facilidade de dissociação do íon, e na análise de moléculas grandes em equipamentos com uma faixa de m/z limitada [57].

A fonte de fotoionização à pressão atmosférica (APPI) é uma técnica de ionização em espectrometria de massas notável por suas características distintas e pelo mecanismo subjacente de ionização molecular. A APPI se baseia na interação entre moléculas de analitos e radiação ultravioleta (UV), gerada por uma lâmpada de criptônio ou xenônio, na qual os fótons emitidos pela lâmpada são absorvidos pelas moléculas dos analitos, elevando-as a estados de energia mais altos. Posteriormente, essas moléculas excitadas passam por um processo de dissociação unimolecular com a perda de elétrons, resultando na formação de cátions radicais. Esses cátions radicais servem como íons precursores, que podem ser submetidos a reações ion-molécula com dopantes, para gerar íons de analitos na fase gasosa [64].

Os dopantes utilizados nas análises por APPI podem ser o próprio solvente no qual a amostra está dissolvida ou diluída, normalmente utiliza-se tolueno, mas podem ser empregados outros solventes, tais como, acetona,

piridina, isopropanol, dentre outros, nos quais o grau de ionização vai depender da energia dos fótons luz UV e da energia de ionização do solvente utilizado [63].

A fonte APPI é particularmente vantajosa para compostos com baixa afinidade por prótons e se destaca na ionização de compostos não polares e de baixa polaridade, especialmente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [60], sendo aplicável em áreas como análise ambiental, caracterização de petróleo e estudo de compostos orgânicos semivoláteis, nas quais outras técnicas de ionização podem apresentar limitações [64].

A fonte de Ionização Química à Pressão Atmosférica (APCI) apresenta uma faixa de trabalho semelhante à APPI, ionizando compostos com massa de até aproximadamente 1500 Da, no entanto mais polares que a APPI, visto que a fonte APCI possui capacidade de ionizar compostos de baixa ou média polaridade até espécies polares e termicamente lábeis [34]. O mecanismo de ionização na APCI envolve a nebulização da solução da amostra em uma região de descarga corona, onde interage com íons cátions radicais formados pela descarga corona no gás de arraste empregado na fonte, normalmente N₂. Essa interação inicia uma série de reações químicas, incluindo protonação, desprotonação e formação de adutos, culminando na geração de íons na fase gasosa [64].

Dentre as fontes de ionização mencionadas, a ESI no modo negativo é amplamente empregada na caracterização química de bio-óleo, visto que a maioria dos compostos na amostra é de natureza polar e tende a perder um próton. Por outro lado, a abordagem de ionização positiva é frequentemente utilizada para investigar espécies nitrogenadas no bio-óleo. Embora essas espécies estejam normalmente presentes em baixas quantidades, elas têm propriedades básicas que facilitam sua ionização no modo positivo [34].

No entanto, a análise de amostras complexas, como é o caso do bio-óleo, gera diversos desafios, como efeito matriz e supressão iônica, o que acarreta na necessidade da utilização de diversas técnicas de ionização para realização de uma caracterização abrangente da amostra, pois cada método de ionização apresenta seletividade em relação a diferentes tipos de compostos [60]. Dessa forma, a combinação ou utilização de diferentes fontes de ionização permite uma caracterização molecular mais completa e facilita a avaliação da eficácia de

diferentes tratamentos químicos catalíticos, pois é possível ionizar moléculas com diferentes características estruturais e de polaridade de acordo com o tipo de fonte de ionização empregada [55].

A partir da obtenção da massa exata nas análises por UHRMS, é possível realizar a atribuição da fórmula molecular para milhares de íons com erro de atribuição abaixo de 1 ppm. Com base nisso, é possível obter diversas informações sobre as moléculas presentes nos bio-óleos, que dentre as principais estão a determinação da presença e da quantidade de heteroátomos e do grau de insaturação dos compostos presentes na amostra [24], além de informações parciais sobre a estrutura da molécula [65].

As informações são utilizadas na caracterização dos bio-óleos por meio da abordagem de petroleômica, que compreende a determinação das propriedades químicas da amostra com base na descrição de todos os componentes detectados no petróleo em nível molecular [24]. No caso da caracterização de bio-óleo e combustíveis renováveis, tal abordagem vem sendo denominada por alguns autores por bio-oleômica (em inglês *bio-oilomics*) [25,66].

1.3.3 Biocarvão

O produto sólido da pirólise, denominado de biocarvão, é um material carbonáceo poroso resultante da termoconversão da biomassa, o qual apresenta propriedades químicas e físico-químicas dependentes das condições de processo empregadas e da composição química da biomassa pirolisada [17]. Apesar das condições de pirólise influenciarem na composição química do biocarvão, ele depende principalmente da composição química da biomassa empregada em sua produção [67].

De modo geral, a composição elementar do biocarvão é formada majoritariamente por carbono, seguido por oxigênio e hidrogênio, além de menores quantidades de elementos inorgânicos, tais como, metais, metaloides e não metais [67], os quais podem ter seus teores variados de acordo com as condições empregadas no processo de pirólise. Dentre as variáveis que integram o processo de pirólise, as condições que mais impactam, tanto no

rendimento quando nas características químicas do biocarvão, são: temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência do material sólido no reator. Tais parâmetros influenciam principalmente no rendimento do produto sólido, teor de carbono fixo, pH, grau de funcionalização e aromatização, área superficial, porosidade e teor de elementos inorgânicos [18].

A temperatura do processo é a variável que causa maior impacto nos produtos de pirólise, visto que o aumento da temperatura reduz significativamente o rendimento da biocarvão, além de aumentar o teor de carbono e inorgânicos enquanto reduz o teor dos demais elementos, dentre eles o hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Tudo isso ocasiona em alterações químicas desse produto, tais como aumento da aromaticidade, hidrofobicidade, área superficial e porosidade, elevação do pH e condutividade elétrica, além da diminuição do grau de funcionalização do biocarvão [18].

Ademais, a taxa de aquecimento também apresenta um papel importante no processo de pirólise, pois taxas mais lentas podem aumentar o rendimento de biocarvão além de auxiliar na obtenção de um produto com características mais adequadas para aplicações agrícolas, visto que, em diferentes taxas de aquecimento, é possível produzir biocarvões com área superficial e porosidade variáveis. Por fim, o tempo de residência do produto sólido no reator pode influenciar em maior ou menor grau as características físico-químicas e químicas do biocarvão a depender, principalmente, da temperatura de pirólise e taxa de aquecimento. O tempo de residência apresenta maiores impactos quando o processo de pirólise é realizado com taxas de aquecimento mais lentas e temperatura de pirólise mais baixa [18].

1.4 Bioproductos modificados e aplicações

1.4.1 Principais usos para os biocarvões

De acordo com as propriedades do biocarvão, ele pode ser empregado em diferentes aplicações, desde adsorvente de contaminantes inorgânicos, como metais pesados em solo e água [17], bem como aplicado no solo como fertilizante [68,69] e como uma forma de sequestro de carbono [70], utilizado como suporte de catalisador [71], empregado na produção de eletrodos para a

produção de hidrogênio [72], além de apresentar potencial na aplicação em células combustíveis como suporte no processo de eletrocatalise [67].

Essas aplicações se devem à alta capacidade de adsorção do biocarvão, elevada área superficial, alta porosidade, estrutura de poro, presença de grupos funcionais e capacidade de troca iônica [20]. O biocarvão também pode ser submetido à combustão para a produção de calor ou geração de energia elétrica, inclusive durante o próprio processo de pirólise para fornecimento de energia térmica para a realização das reações de termoconversão, processo que também pode ser realizado pelo gás de pirólise [73].

Dentre as possíveis aplicações do biocarvão, uma das que mais vem ganhando visibilidade é a sua aplicação no melhoramento de solos, que, devido a sua estrutura e composição química, age na correção do pH, aumento da retenção hídrica, redução da lixiviação dos nutrientes [47], melhoria da microbiota do solo, redução da necessidade de utilização de fertilizantes inorgânicos, além do aumento da eficiência dos fertilizantes quando têm sua utilização combinada ao biocarvão. Tudo isso melhora a qualidade do solo e reduz o estresse hídrico o que, consequentemente, aumenta a fertilidade e produtividade da lavoura [74]. Dependendo das características do solo, a aplicação de biocarvão pode elevar a fertilidade de solos em áreas de climas tropicais, principalmente daqueles com características ácidas e com baixo teor de nutrientes [75].

A aplicação de biocarvão no solo não apenas gera benefícios para a agricultura, mas também oferece vantagens significativas do ponto de vista climático. Esses benefícios são consequência das características químicas do biocarvão, que o tornam uma forma de carbono recalcitrante. Isso significa que ele não é facilmente degradado pela microbiota do solo, permanecendo imobilizado por milhares de anos, visto que aproximadamente 97% do total de carbono no biocarvão se mantém no solo mesmo após mais de 500 anos e quanto mais aromatizada for a estrutura do biocarvão mais estável ele será no ambiente [76].

Portanto, o biocarvão representa uma das maneiras mais eficazes de retirar carbono da atmosfera, contribuindo para mitigar as mudanças climáticas [76]. Esse fenômeno ocorre devido ao fato das plantas utilizarem o dióxido de

carbono presente no ar durante o processo de fotossíntese e crescimento. Consequentemente, quando essa biomassa é submetida ao processo de pirólise e o biocarvão resultante é incorporado no solo, o carbono não retorna para o ambiente. Dessa forma, foi estimado que a aplicação de 10 a 100 toneladas de biocarvão por hectare em uma área de 1.411 milhões de hectares (~1,66 vezes a área territorial do Brasil) pode sequestrar em torno de 7–110 bilhões de toneladas de CO₂ [17]. Isso, por sua vez, reduz o impacto do dióxido de carbono, um dos principais gases do efeito estufa, ajudando a mitigar os danos causados pelo seu acúmulo na atmosfera [19].

1.4.2 Melhoramento de biocarvões para aplicações agrícolas

A aplicação do biocarvão puro é uma forma eficiente de melhorar a qualidade do solo, além de aumentar a disponibilidade de nutrientes no meio, visto que o biocarvão já possui o potássio em forma disponível para as plantas, e melhorar a fixação de nitrogênio no solo. Quando combinado com a aplicação fertilizantes inorgânicos, o biocarvão aumenta a retenção de nitrogênio no solo e sua absorção pelas plantas, aumentando dessa forma a produtividade [69,74].

Essas características abriram perspectivas para o enriquecimento de biocarvão com o objetivo de aumentar a disponibilidade de nutrientes após sua aplicação, o que pode ser feito a partir da co-pirólise da biomassa com nutrientes inorgânicos, co-compostagem do biocarvão com materiais orgânicos e pela adição de nutrientes inorgânicos ao biocarvão pronto, com cada forma de modificação do biocarvão apresentando suas vantagens [69].

Além disso há a possibilidade da utilização do biocarvão como uma base para a produção de fertilizantes a base de carbono renovável ou como revestimento para, em ambos os casos, obter um produto de liberação controlada de nutrientes no solo. Como foi o caso do trabalho de Cheng *et al.*, 2024 [77], que produziram três tipos de fertilizante revestido, o primeiro com o biocarvão de palha de arroz misturado com fertilizante inorgânico e revestido com uma solução de amido e álcool polivinílico (APV). O segundo com o biocarvão utilizado como revestimento juntamente com o amido e o APV e o terceiro tipo com o biocarvão servindo como uma segunda camada de revestimento acima da camada de amido e APV. Dentre os três tipos testados,

o primeiro foi o que apresentou menor lixiviação dos nutrientes, maior desempenho em testes de germinação e maior facilidade de escalabilidade do processo de produção.

Zhang *et al.*, 2023 [78], desenvolveram diferentes formulações de fertilizantes a base de biocarvão e ureia revestidos com alginato de sódio e demonstram que a formulação 2:1 de biocarvão:ureia apresentou uma liberação de nitrogênio aproximadamente 29% menor do que a ureia comercial, além de promover um crescimento de milho ~8% maior nos experimentos em vaso. Outros autores como Skrzypczak *et al.*, 2024 [79], Baia *et al.*, 2022 [80], têm feito a utilização de biocarvão como base para impregnação de nutrientes inorgânicos para o desenvolvimento de novos fertilizantes. Essa tendência ocorre devido à capacidade do biocarvão de reter os nutrientes inorgânicos, proporcionando a obtenção de um fertilizante de liberação controlada e mais eficiente na melhoria da fertilidade do solo quando comparado com os fertilizantes comerciais [81].

1.4.3 Melhoramento e refino de bio-óleos

A pirólise destaca-se como um método versátil e promissor na obtenção de bio-óleo através da decomposição térmica dos componentes da biomassa, o qual pode ter seu teor energético elevado por meio da eliminação de oxigênio, mediante reações de descarbonilação, descarboxilação e hidrodesoxigenação para produção de biocombustíveis [82].

A desoxigenação do bio-óleo é realizada com o auxílio de catalisadores, o qual possibilita a melhoria da qualidade do óleo pirolítico em termos do incremento da estabilidade térmica, poder calorífico [82], diminuição da acidez e aumento da estabilidade química [20]. Além disso, a utilização de catalisadores pode promover a formação de compostos aromáticos de interesse da indústria química, tais como, benzeno, tolueno, xileno, dentre outros aromáticos por meio de reações de aromatização, isomerização e desidrociclagem [83].

Dentre os processos que utilizam catalisadores para o melhoramento do bio-óleo se encontra a pirólise catalítica, um método de melhoramento alternativo à pirólise tradicional que vem ganhando bastante visibilidade devido suas vantagens, dentre elas a realização do melhoramento do bio-óleo à pressão atmosférica e sem a necessidade de utilização de hidrogênio no processo. Este

é um método de melhoramento que pode ser utilizado como uma alternativa à pirólise tradicional, o qual influencia na composição química do bio-óleo, principalmente devido à eliminação de oxigênio, além disso pode aumentar a seletividade para a produção de determinada molécula de acordo com a composição e estrutura do catalisador [20].

Existem dois tipos de pirólise catalítica encontradas na literatura, as quais são denominadas de pirólise catalítica *in situ* e *ex-situ*. A diferença entre elas é que, no processo *in-situ* o catalisador é misturado com a biomassa e os dois são alimentados no reator, acontecendo a pirólise concomitantemente com o processo catalítico. Ao passo que, na catálise *ex-situ* o processo catalítico ocorre separadamente da pirólise, no qual apenas os vapores da degradação térmica passam pelo leito catalítico e sofrem sua influência [20,83].

Além da pirólise catalítica, o processo de hidrodesoxigenação (HDO) faz uso de catalisadores juntamente com gás hidrogênio pressurizado e submetido a aquecimento, sendo outro método amplamente utilizado no melhoramento de bio-óleo por meio de remoção de oxigênio de grupos funcionais de ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, fenóis, dentre outros [20,83]. O principal parâmetro que influencia na composição final do bio-óleo e seletividade dos produtos é o tipo de catalisador empregado, além disso, temperatura e pressão também são fatores importantes nesse tipo de processo de melhoramento [83].

Além da pirólise catalítica e do hidrotratamento, outros métodos químicos são propostos para o melhoramento do bio-óleo, como por exemplo, a reforma a vapor e esterificação. A primeira técnica tem como objetivo a produção de hidrogênio para utilização como combustível ou como matéria-prima na produção de hidrocarbonetos líquidos. Enquanto a segunda técnica visa na conversão dos ácidos do bio-óleo em ésteres a partir da utilização de álcoois e catalisadores, resultando na obtenção de um produto melhorado, menos viscoso, com menor acidez, mais estável e com maior poder calorífico [84].

Em adição aos métodos já citados para o melhoramento do bio-óleo, também são aplicadas as técnicas de filtração a vapor quente, que visa reduzir o teor de cinzas e a concentração de metais alcalinos, a adição de solvente para aumentar a homogeneidade e estabilidade química do bio-óleo, a emulsificação para elevar o valor calorífico e diminuir o teor de água, e o aprimoramento com

fluidos supercríticos para reduzir a acidez e a viscosidade, além de melhorar a performance de combustão. Entretanto, essas técnicas apresentam desvantagens, como baixo rendimento de óleo, problemas de corrosão e custos elevados de surfactantes e solventes, respectivamente [84].

Além dos métodos químicos e físicos de melhoramento, há também as técnicas de fracionamento de bio-óleo, os quais desempenham um papel fundamental no refino da mistura complexa derivada da pirólise de biomassa, oferecendo abordagens personalizadas para separar e otimizar frações específicas. Dentre essas técnicas de separação estão a destilação, uma técnica que fraciona o bio-óleo com base na volatilidade dos componentes. A extração líquido-líquido envolve a dissolução seletiva dos componentes do bio-óleo em diferentes solventes, facilitando a separação das frações polares e apolares [85,86].

A extração com fluido supercrítico utilizando CO₂ oferece maior seletividade e eficiência no isolamento de compostos alvo, de preferência na recuperação de compostos hidrofóbicos. A extração sólido-líquido envolve a adsorção de compostos em uma fase sólida, possibilitando sua posterior eluição para fracionamento. Por fim, a condensação fracionária utiliza diferenciais de temperatura para condensar e coletar frações de bio-óleo sequencialmente, explorando variações nas pressões de vapor [85,86]. Cada técnica apresenta características únicas e a utilização delas, individualmente ou de forma integrada, oferece uma abordagem abrangente para o refino do bio-óleo, possibilitando a produção de frações com composições adequadas para diferentes aplicações.

A destilação se destaca como uma das principais técnicas empregadas no fracionamento do bio-óleo de pirólise, o qual se utiliza das diferenças nos pontos de ebulição dos compostos para separar uma mistura complexa em frações distintas. Os principais processos de destilação incluem destilação atmosférica, destilação a vácuo, fracionada, molecular e destilação reativa [85,86]. A destilação atmosférica separa os componentes com base nos pontos de ebulição sob pressão atmosférica, proporcionando um fracionamento mais simples. Enquanto a destilação a vácuo opera sob pressão reduzida, facilitando a separação de componentes de alto ponto de ebulição por meio da redução da

pressão de vapor desses componentes e melhorando a recuperação de frações valiosas [86].

A destilação fracionada é um processo mais complexo que envolve múltiplas etapas de destilação, que pode ser realizado à pressão atmosférica ou sob vácuo, permitindo um maior controle sobre a separação do bio-óleo em frações com propriedades específicas [87]. A destilação molecular é um processo no qual a mistura é aquecida sob alto vácuo em um equipamento específico, onde a distância entre a superfície de evaporação e a superfície de condensação é suficiente para que as moléculas que escapam da superfície de evaporação atinjam a superfície de condensação sem interagir com outras moléculas, é um processo eficaz na separação de compostos termicamente sensíveis. A destilação reativa integra reações químicas ao processo de destilação, oferecendo fracionamento e reação simultâneos, proporcionando uma abordagem personalizada para o fracionamento de bio-óleo [86].

As diversas técnicas de melhoramento e refino do produto líquido de pirólise contribuem, individual ou coletivamente, para a produção de um bio-óleo pirolítico mais estável, com maior densidade energética e maior versatilidade para utilização, tornando-se adequado para diversas aplicações, dentre elas, a produção de biocombustíveis e obtenção de produtos químicos de valor agregado. Cada técnica de melhoria aborda desafios específicos associados ao bio-óleo pirolítico, contribuindo para os esforços contínuos para tornar este recurso renovável uma alternativa viável e sustentável nas indústrias energética e química.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o aproveitamento do sistema caulinar da mandioca para a produção de bioproductos de valor agregado a partir da termoconversão em reator de pirólise de forno rotativo.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização imediata e elementar da biomassa proveniente do sistema caulinar da *Manihot esculenta Crantz*;
- Preparar e submeter a biomassa ao processo de pirólise em diferentes temperaturas;
- Realizar a caracterização química avançada do bio-óleo e do biocarvão;
- Avaliar o efeito da temperatura de pirólise sobre os rendimentos e características químicas dos bioproductos obtidos;
- Estudar o impacto da aplicação do biocarvão como condicionador de solos;
- Desenvolver fertilizante baseado no biocarvão produzido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e preparo da biomassa

A biomassa residual da colheita da mandioca, constituída da parte aérea da planta e rizoma, denominada como sistema caulinar da mandioca (SCM), foi coletada no povoado Gameleiro no município de Lagarto, geolocalização 10°55'12.9"S 37°36'49.8"W, no estado de Sergipe, Brasil. O material *in natura* foi moído no local de colheita pelos agricultores, imediatamente após a colheita das raízes, utilizando uma máquina forrageira. A biomassa foi acondicionada e transportada ao laboratório de pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB em sacos plásticos no mesmo dia da colheita (06/04/2022), no qual foi submetida a secagem ao sol durante duas semanas, sendo revirada diariamente para uma secagem mais eficiente, rápida e homogênea, além de evitar o apodrecimento ou surgimento de fungos.

Após secagem, a biomassa foi triturada em moinho de facas para obtenção de partículas com tamanho <2 mm, e então, foi devidamente armazenada em uma caixa plástica, fechada e etiquetada, com capacidade para 50 L, para posteriores análises e experimentos.

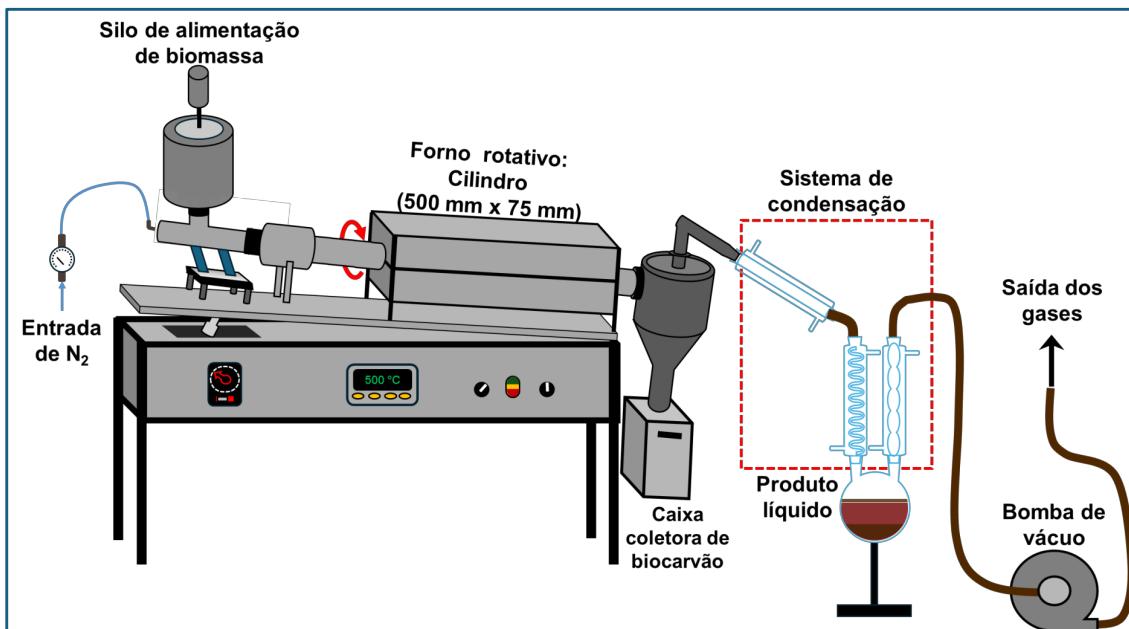
3.2 Pirólise

O processo de pirólise foi realizado em um reator de forno rotativo (Adaptado do Modelo FRO-1100, ForteLab Ltda) em escala semi-piloto, com forno cilíndrico em aço inox com 75 mm de diâmetro por 500 mm de comprimento. Foram realizados experimentos a 400, 500 e 600 °C utilizando as seguintes condições experimentais: velocidade de rotação do motor do alimentador da biomassa 6 rpm, configuração da vibração do alimentador 70 unidades arbitrárias (ua), ângulo de inclinação do forno 13°, velocidade de rotação do forno 7,5 rpm e fluxo de gás inerte 5 L min⁻¹.

O silo de alimentação foi preenchido com 1,0 kg da biomassa do SCM triturada. Antes de iniciar a pirólise, o reator foi aquecido à temperatura de trabalho, e então equilibrada por 30 min com fluxo de nitrogênio, para garantir que o reator estivesse homogeneousmente aquecido, e que todo sistema estivesse sob atmosfera inerte. Feito isso, o processo foi realizado com uma taxa de alimentação de ~0,66 kg h⁻¹, resultando em um tempo total de pirólise de 90 min.

O biocarvão produzido durante o processo foi armazenado numa caixa coletora de sólidos localizada logo após a saída do reator, conforme mostrado na **Figura 3**. Os vapores pirolíticos foram aspirados usando uma bomba de baixo vácuo e passaram por um sistema de condensação composto por dois condensadores em série mantidos a 6 °C, um condensador liso de 300 mm e um em espiral de 400 mm. A fração líquida foi coletada em um balão de duas vias e era composta por duas fases distintas, uma fase aquosa (inferior) e uma orgânica (superior). À fração orgânica foi atribuída a denominação de bio-óleo bruto. A fração não condensável foi aspirada pela bomba de vácuo, percolada por um sistema de lavagem de gases para a remoção de constituintes orgânicos voláteis e posteriormente descartada.

Figura 3 – Ilustração do reator utilizado e esquema do sistema de coleta dos produtos de pirólise.



Fonte: Adaptado do Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB.

Os rendimentos do biocarvão (BCXXX, onde XXX se refere a temperatura do processo), do bio-óleo bruto (BOXXX) e da fase aquosa (FA) foram calculados de acordo com as **Equações 1, 2 e 3**, respectivamente, em função da massa de matéria-prima introduzida no reator. As perdas (P), calculadas a partir da **Equação 4**, correspondem ao quantitativo de bio-óleo e biocarvão na saída do reator que não foi possível recuperar separadamente. Enquanto o rendimento dos gases pirolíticos (GP) foi calculado por diferença em relação aos demais produtos, conforme a **Equação 5**.

$$R_{BC} = \left(\frac{m_c}{m_b} \right) \cdot 100\% \quad \text{Eq. (1)}$$

$$R_{BO} = \left(\frac{m_o}{m_b} \right) \cdot 100\% \quad \text{Eq. (2)}$$

$$R_{FA} = \left(\frac{m_a}{m_b} \right) \cdot 100\% \quad \text{Eq. (3)}$$

$$R_P = \left(\frac{m_p}{m_b} \right) \cdot 100\% \quad \text{Eq. (4)}$$

$$R_{PG} = 100\% - (R_{BC} + R_{BO} + R_{FA} + R_P) \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde, m_b = massa de biomassa, m_c = massa do biocarvão, m_o = massa de bio-óleo, m_a = massa da fase aquosa e m_p = massa de mistura de biocarvão e bio-óleo que ficaram presos no ciclone de separação.

3.3 Caracterização da biomassa e dos produtos sólidos da pirólise

3.3.1 Análise imediata

a. Teor de umidade

O teor de umidade dos resíduos agrícolas de mandioca foi determinado de acordo com a norma ASTM D1762–84(2013) [88], bem como o teor de umidade dos biocarvões da pirólise dessa biomassa. Foram medidas massas de aproximadamente 1,0 g, em cadinhos previamente calcinados a 750 °C por 10 min, e colocados em estufa a 105 °C durante 24 h. Passado esse tempo, os cadinhos foram levados ao dessecador até atingirem a temperatura ambiente, em seguida foram medidas suas massas finais e o teor de umidade determinado por diferença de massa utilizando a **Equação 6**. Os experimentos foram realizados em triplicata.

$$\text{Teor de umidade} = \left(\frac{m_i - m_s}{m_i} \right) \cdot 100\% \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde, m_b = massa inicial do material e m_s = massa do material seco a 105 °C.

b. Matéria volátil

O teor de matéria volátil foi determinado seguindo a metodologia da ASTM D1762–84(2013) [88], para a qual foi utilizado o material seco da etapa anterior. Com a mufla aquecida a 950 °C, os cadinhos tampados foram posicionados sobre a tampa da mufla aberta por 2 min, em seguida foram movidos para a borda interna do forno e mantidos por 3 min, ainda com a mufla aberta. Passado esse tempo, a porta do forno foi fechada e os cadinhos mantidos em seu interior por mais 6 min. Por último, os cadinhos foram movidos para um dessecador, no

qual resfriaram gradualmente até a temperatura ambiente e após esse procedimento tiveram suas massas medidas. O teor de material volátil foi determinado empregando a **Equação 7**.

$$\text{Material volátil} = \left(\frac{m_s - m_v}{m_s} \right) \cdot 100\% \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde, m_v = massa sem voláteis e m_s = massa do material seco a 105 °C.

c. Teor de cinzas

Determinado o percentual de material volátil nas amostras, os cadinhos destampados foram levados à mufla a temperatura de 750 °C para a determinação do teor de cinzas de acordo com a ASTM D1762–84(2013) [88]. Para evitar ignição e perda de massa, a mufla foi aquecida gradualmente até atingir a temperatura de análise, a qual foi mantida por 6 h. Em seguida, as amostras foram retiradas da mufla e transferidas para um dessecador até atingirem a temperatura ambiente, a massa das cinzas foi medida e seu teor determinado empregando a **Equação 8**.

$$\text{Teor de cinzas} = \left(\frac{m_c}{m_s} \right) \cdot 100\% \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde, m_c = massa de cinzas e m_s = massa do material seco a 105 °C.

3.3.2 Análise elementar

A análise elementar foi realizada em um equipamento LECO CHN628 e os resultados tratados no software CHN628 versão 1.30. O equipamento foi operado com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%) com temperatura de forno a 950 °C e temperatura do Afterburner a 850 °C. Outros parâmetros foram ajustados para melhor sensibilidade. O equipamento foi calibrado com padrão de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) (41,0% C, 5,5% de H e 9,5% de N), utilizando um intervalo de massa compreendido entre 10–200 mg. Para análise foram utilizados 30 mg das amostras (biomassa residual de mandioca, biocarvões e bio-óleo), todos suportados em folhas de estanho.

O teor de oxigênio foi calculado por diferença utilizando a **Equação 9**, considerando o valor médio do teor de cinzas em base seca.

$$\text{Teor de } O = 100\% - (C\% + H\% + N\% + A\%) \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde, C% = Teor de carbono, H% = Teor de hidrogênio, N% = Teor de nitrogênio e A% = Teor de cinzas.

Os valores de poder calorífico total (do inglês *High Heating Value – HHV*) das amostras sólidas foram calculados usando a **Equação 10**, desenvolvida por Huang e Lo [89].

$$HHV \text{ (MJ kg}^{-1}) = 0,3443C + 1,192H - 0,0926O - 0,024N + 0,093S \quad \text{Eq. (10)}$$

3.3.3 Medição do pH dos biocarvões

O potencial hidrogeniônico dos biocarvões foi determinado a partir da adição de 1 g de biocarvão e 25 mL de água deionizada em um vial de 40 mL, agitado em vórtex por 30 s e levado a uma mesa agitadora orbital (Solab, Modelo Skaker SL 222) por 1 h, em seguida mantido em repouso por 30 min e então o pH da mistura foi medido com um pHmetro da marca PHOX, modelo P1000 [90]. O procedimento foi realizado em triplicata para todas as amostras.

3.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

O comportamento termogravimétrico da biomassa do SCM foi determinado em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50, para a qual foi utilizada uma massa de ~6,0 mg colocada em um cadiño de platina. A análise foi realizada sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL min^{-1} , sendo aquecida de 25 até 1000 °C a uma taxa de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.3.5 Espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX)

A composição elementar inorgânica dos biocarvões foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios-X por energia dispersiva em um equipamento da marca Shimadzu, modelo EDX-720/800HS, munido de um tubo

gerador de raios-X de ródio, detector de silicone, colimador de 10 mm e refrigerado a nitrogênio líquido. As análises foram realizadas na faixa entre os átomos Na-Sc (15kV) e Ti-U (50 kV), compreendendo um intervalo de elementos com número atômico de 11 a 92 e tempo de análise total de 100 s.

3.3.6 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum Two, no intervalo de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans por minuto para obtenção do espectro de infravermelho. Para realização das análises foi feito um branco com KBr, em seguida as amostras foram preparadas por maceração com KBr e prensadas para a obtenção de uma pastilha e sua posterior análise.

3.4. Testes de aplicação do biocarvão

3.4.1. Coleta de solo e aplicação do biocarvão

O solo empregado neste estudo foi solo de textura franco-arenosa, com 6,1% de argila, 24,8% de silte e 69,1% de areia, o qual foi coletado na profundidade de 0-20 cm em uma lavoura de mandioca na área rural do município de Campo do Brito no dia 14 de fevereiro de 2023, geolocalizado em 10°76'41,7"S 37°55'47,7"W, no estado de Sergipe, Brasil. A amostra de solo foi seca ao ar e peneirada em peneiras de 2 mm. As análises químicas do solo foram realizadas no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe – ITPS, os resultados são apresentados no **Apêndice A**.

Para o condicionamento do solo, duas taxas de aplicação de biocarvão foram utilizadas, 25 toneladas ha⁻¹ e 50 toneladas ha⁻¹, equivalentes a 9 e 18 g de biocarvão para cada 1,0 kg de solo, respectivamente, conforme determinação prévia da densidade do solo. As misturas de solo com biocarvão foram umedecidas a 70% da capacidade de campo e incubadas por 30 dias em recipientes plásticos no laboratório de Água e Solo – LAS, no Departamento de Engenharia Agronômica da UFS.

3.4.2. Medição de pH do solo condicionado com biocarvão

Após o período de incubação, o pH do solo foi medido usando um pHmetro da marca Phox, modelo P1000, para o qual foi preparada uma suspensão de ~10g da amostra em 25 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, metodologia adaptada de Kome *et al.*, 2018 [91], agitada por 1 h em agitador orbital (Solab, Modelo Skaker SL 222), tendo os valores de pH medidos após 30 min de repouso da suspensão.

3.4.3. Teste de capacidade de retenção de água

A determinação da capacidade de retenção de água (CRA) foi realizada a partir da transferência de 50 g das amostras de solo incubadas para um funil forrado com filtro de papel e conectado a uma mangueira com dispositivo de fechamento na parte inferior. Em seguida, foram adicionados lentamente 50 mL de água destilada para garantir a completa saturação das amostras e então deixadas em repouso por 30 minutos. Posteriormente, a água foi drenada e coletada para medição de volume. A umidade higroscópica do solo e das amostras de solo + biocarvão foi determinada por meio de secagem em estufa a 105 °C [92]. Os cálculos da CRA foram feitos da seguinte forma na **Equação 11**.

$$CRA (\%) = \frac{50 \text{ mL} - AD - AP - AH}{50 \text{ g}} * 100\% \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde, AD = Água drenada (mL), AP = Água retida no papel de filtro (mL) e AH = Água higroscópica.

3.4.4. Curvas de retenção hídrica do solo com biocarvão

As amostras de solo dos diferentes tratamentos com biocarvão foram cuidadosamente transferidas para anéis de PVC com diâmetro de 5 cm e altura de 2 cm, para garantir empacotamento uniforme e evitar segregação granulométrica as amostras foram niveladas na altura do anel e posteriormente saturadas com água destilada por 24 horas. Após a saturação, as amostras foram pesadas e transferidas para a câmara de tensão de Richards, onde foram submetidas a tensões matriciais de 0,06, 0,10, 0,33, 1,00, 5,00 e 15 bares. Ao

atingir o equilíbrio em cada potencial, as amostras foram retiradas do aparelho Richards, pesadas e retornadas ao equipamento na tensão matricial subsequente. O teor gravimétrico de água (TA) das amostras foi determinado utilizando a **Equação 12** [92].

$$TA (\%) = \frac{S_u(g) - S_s(g)}{S_s(g)} * 100\% \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde, S_u = massa de solo úmido e S_s = massa de solo seco.

Após a última tensão matricial, as amostras foram secas em estufa a 105 °C por 24 horas e, posteriormente, transferidas para dessecador até atingirem a temperatura ambiente e então tiveram sua massa seca medida. A densidade do solo foi calculada pela razão entre a massa de solo seco (g) e o volume do solo (cm^{-3}). O teor volumétrico de água foi calculado multiplicando o teor gravimétrico de água (TA) pela densidade do solo.

As curvas de retenção hídrica no solo (CRH) foram criadas a partir da plotagem dos potenciais hídricos em relação à umidade volumétrica no solo em cada potencial, em seguida o ajuste da curva foi realizado pelo modelo van Genuchten [92], representado na **Equação 13**. Todo processo foi realizado no software Excel.

$$\theta = \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + (\alpha * \psi_m)^n]^m} \quad m = 1 - \frac{1}{n} \quad \text{Eq. (13)}$$

Onde, θ = umidade volumétrica ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$), θ_s = umidade de saturação ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$), θ_r = umidade residual ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$), ψ_m = potencial matricial (kPa), α = parâmetro empírico de ajuste de curva (kPa^{-1}), n e m = parâmetros empíricos da função.

3.4.5. Conteúdo de água disponível para a planta

Os valores de umidade do solo a 10 kPa (capacidade de campo – CC, $\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$) e 1500 kPa (ponto de murcha permanente – PMP, $\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$) foram obtidos diretamente das CRH ajustadas. Esses valores foram usados para calcular o teor de água disponível para a planta (TADP, $\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$) para cada tratamento usando a **Equação 14**.

$$TADP = CC - PMP$$

Eq. (14)

3.4.6. Testes de germinação de milho e crescimento em vasos

Os experimentos foram conduzidos usando copos de acrílico de 300 mL contendo 250 g de solo condicionado com os biocarvões produzidos nas 3 temperaturas de pirólise nas taxas de aplicação de 25 e 50 ton ha⁻¹. As amostras foram saturadas e estabilizadas por 14 dias até atingirem 70% da CC, antes da semeadura. Depois disso, três sementes de milho foram semeadas e a umidade corrigida diariamente para 70% da CC. Para se ter um comparativo de taxa de germinação, 105 sementes de milho foram incubadas em papel de filtro com umidade mantida constante e temperatura de 25 °C.

Após a germinação, o experimento durou 10 dias, durante esse período as plantas foram expostas ao sol da tarde no intervalo das 13:00 às 17:00 e submetidas a 2 ciclos diferentes de rega para avaliar o efeito do estresse hídrico sobre o desenvolvimento das plantas. O primeiro ciclo compreendia intervalos de regas a cada dois dias e o segundo com intervalos de três dias. Cada ciclo foi repetido por duas vezes e em cada rega a umidade foi corrigida para 70% da CC, a qual foi realizada sempre às 09:00. Após a conclusão do experimento, as massas da parte aérea e das raízes das plantas foram determinadas, as quais foram avaliadas tanto em função da massa fresca quanto em massa seca, sendo esta última obtida após secagem a 60 °C por 24 horas. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.5 Produção dos grânulos de biocarvão enriquecido com ureia e testes de aplicação como fertilizante de liberação controlada

3.5.1. Processo de granulação do biocarvão com ureia

A produção dos grânulos de biocarvão foi realizada utilizando um método de granulação baseado em uma metodologia adaptada de Cheng *et al.*, 2024 [77]. Duas soluções foram preparadas para este processo: a primeira solução constituída por alginato de sódio com concentração de 1% (m/v) e ureia 8% (m/v), enquanto a segunda solução consistia de 1% (m/v) de cloreto de cálcio.

Para a realização do processo de granulação, aproximadamente 23 g de biocarvão foram macerados em um almofariz até se tornarem um pó fino, com granulometria <0,02 mm, e então transferido para uma forma redonda de alumínio com 42 cm de diâmetro.

Em seguida, realizando movimentos circulares com a forma contendo o biocarvão, foi borrifada a solução de alginato e ureia sobre o biocarvão até a formação das esferas (volume aproximado de 45 mL) e utilizada uma espátula sempre que necessário para soltar o biocarvão úmido grudado no fundo da forma. Posteriormente, em torno de 10 mL da solução de CaCl_2 foram pulverizados sobre as esferas para garantir que adquirissem rigidez e mantivessem sua estrutura após a secagem.

Posteriormente, as esferas foram transferidas para vidros de relógio e levadas à estufa a 40 °C por 24 h. Neste experimento foram utilizadas as amostras BC 500C e BC 600C, o branco do processo foi realizado a partir da produção dos grânulos de biocarvão utilizando uma solução contendo apenas alginato, seguida pela solução de cloreto de cálcio para comparação com as esferas contendo ureia. Os grânulos produzidos foram submetidos à análise elementar para determinar o teor de nitrogênio adicionado ao biocarvão e com base nisso estimar o teor de ureia impregnada a partir da **Equação 15**.

$$\text{Ureia (\%)} = \frac{\frac{(N_{BCU} - N_{BCB})}{100} * M_{Nit.}}{M_{Ur.}} * 100\% \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde, N_{BCU} = teor de nitrogênio nos grânulos de biocarvão com ureia, N_{BCB} = teor de nitrogênio nos grânulos do teste branco, $M_{Nit.}$ = massa molar dos dois nitrogênios presentes na ureia ($28,01 \text{ g mol}^{-1}$) e $M_{Ur.}$ = massa molar da ureia ($60,06 \text{ g mol}^{-1}$).

3.5.2. Testes de liberação da ureia em água

Os testes de liberação foram feitos em água destilada, para os quais, foram transferidos para um bêquer os grânulos de biocarvão e água destilada na proporção de 1:10 (m/v) e realizada a agitação manual com movimentos circulares até que todos os grânulos estivessem completamente úmidos, em seguida o recipiente foi mantido em repouso. Nos intervalos de 0,5 h, 1 h, 3 h, 6

h, 12 h, 24 h e 48 h foram retirados 4 grânulos de biocarvão em cada intervalo de tempo, transferidos para um vidro de relógio, retirado o excesso de água com papel toalha e então foram secos em estufa a 105 °C por 24 h.

Após a secagem, os grânulos de biocarvão foram submetidos à análise por CHN para determinação de teor de nitrogênio remanescente nos grânulos, sendo possível, com base no resultado, estimar o quantitativo de ureia lixiviada em água. Para esse experimento foram selecionadas esferas de biocarvão com tamanhos semelhantes para ter um maior controle do experimento. Além disso, o experimento também foi realizado com as esferas de biocarvão sem ureia para avaliar se também há alteração do teor de nitrogênio intrínseco do biocarvão.

3.5.3. Teste de germinação e crescimento de milho utilizando as esferas de biocarvão no solo

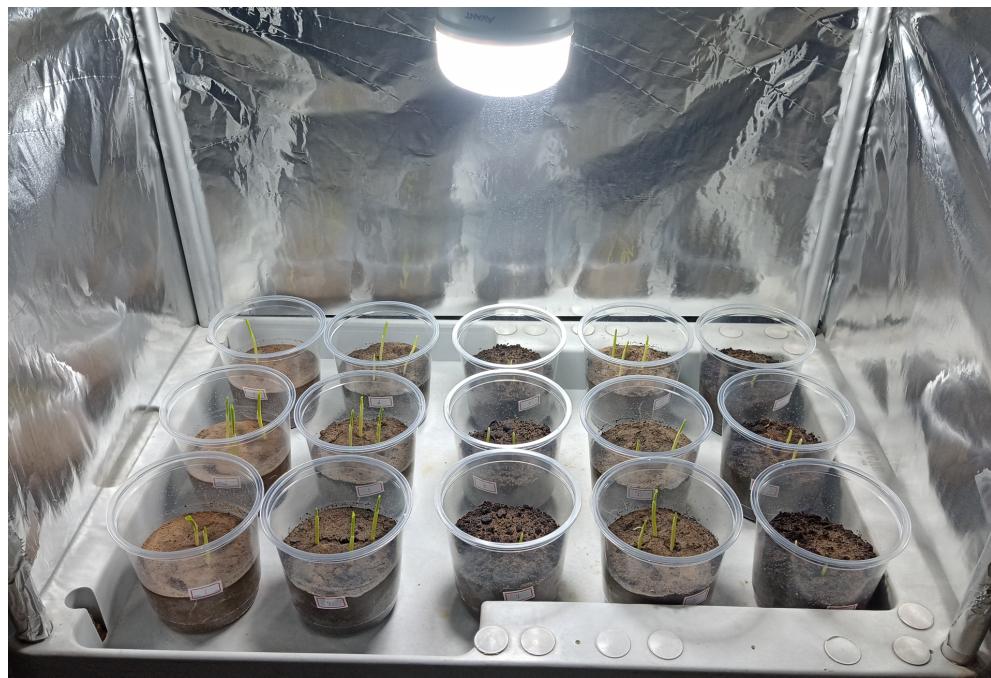
O preparo do solo para o plantio foi realizado a partir da adição dos grânulos de biocarvão na taxa de aplicação de 40 ton ha⁻¹ do solo coletado município de Campo do Brito, equivalente a ~14,4 g dos grânulos para cada 1,0 kg de solo, os quais foram misturados, umedecidos a 70% da CC e incubados por 30 dias, armazenados em recipientes plásticos no laboratório PEB. Após o período de incubação as amostras tiveram seus valores de pH determinados de acordo com a metodologia descrita na seção 3.3.73.4.2.

Para os testes de germinação, 500 g de solo úmido foram transferidos para recipientes plásticos com capacidade de 750 mL e em cada recipiente foram semeadas 3 sementes de milho. Em seguida, foi adicionado o volume de água necessário para o solo condicionado alcançar os 70% de CC, com a umidade sendo corrigida a cada 2 dias. Todo o processo também foi realizado com o solo bruto (sem adição de biocarvão) para realização de um comparativo com os resultados do solo condicionado.

Após o período de germinação, os brotos foram colocados em uma estufa de 70 x 45 x 50 cm (largura x profundidade x altura), revestida com material reflexivo e com o topo aberto para evitar acúmulo de calor e umidade, a temperatura interna se manteve entre 22 e 25 °C, temperatura ambiente do laboratório. Para estimular o crescimento, as plântulas foram expostas à luz

artificial por um período de 12 horas diárias, para o qual foi utilizada uma lâmpada de LED de 50 W posicionada no centro da estufa, a 40 cm de altura da superfície dos solos, conforme mostrado na **Figura 4**.

Figura 4 – Foto da estufa construída para os experimentos de crescimento do milho.



Após a conclusão do experimento, as massas da parte aérea e das raízes das plantas foram determinadas, as quais foram avaliadas tanto em função da massa fresca quanto em massa seca, sendo esta última obtida após secagem a 60 °C por 24 horas. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3.6 Caracterização química avançada do bio-óleo bruto

3.6.1. Determinação da acidez

A acidez do bio-óleo foi determinada em função do índice de acidez total – IAT (do inglês *Total Acid Number – TAN*), o qual foi determinado empregando a metodologia padrão descrita na ASTM D974–22(2023) [93]. Para isso, ~0,1 g de bio-óleo foi dissolvido em 30 mL de uma solução tolueno, isopropanol e água desmineralizada na proporção de 100:99:1, respectivamente, em seguida foi titulada com uma solução 0,1 mol L⁻¹ de KOH em isopropanol, previamente

padronizada, até atingir o ponto de equivalência, empregando fenolftaleína como indicador durante a padronização. Para a titulação das amostras de bio-óleo foi utilizada *p*-naftolbenzeína como indicador. Os experimentos foram realizados em triplicata para cada amostra e os cálculos de determinação do IAT foram realizados empregando a **Equação 16**. O IAT é expresso em mg de KOH g⁻¹ de bio-óleo.

$$IAT = \frac{(V_2 - V_1) * C_0 * 56,11}{M} \left[\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}_{\text{bio-óleo}}} \right] \quad \text{Eq. (16)}$$

Onde, V₂ = volume de titulante necessário para a titulação da amostra (mL), V₁ = volume de titulante necessário para fazer o teste do branco (mL), C₀ = concentração da solução de KOH usada na titulação e M = massa da amostra usada para titulação.

3.6.2. Determinação do teor de água

O teor de água presente nos bio-óleos foi determinado por titulação Karl-Fisher usando um titulador semiautomático da Quimis (Diadema, São Paulo), modelo Q349. Inicialmente, o reagente de titulação Aquagent Complet 5 (Scharlau) foi padronizado a partir da adição de ~10 mg água ultra-pura (Milli-Q) em metanol seco (Perfyl Tech) e titulado até o consumo completo da água no meio reacional, obtendo-se uma concentração padronizada de 5,2143 mg mL⁻¹. Posteriormente, uma gota de bio-óleo, cerca de 20 a 50 mg de amostra, foi adicionado ao meio reacional e titulado até o consumo completo da água da amostra. O teor de água presente no bio-óleo foi calculado usando a **Equação 17**.

$$\text{Água (\%)} = \frac{5,2143 \text{ mg mL}^{-1} * V}{M} \quad \text{Eq. (17)}$$

Onde, V = volume de titulante gasto na titulação da amostra (mL) e M = massa de amostra titulada (mg).

3.6.3. Determinação do teor de fenólicos totais

O teor de fenólicos totais foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu (FC), seguindo a metodologia descrita por Stankovikj *et al.*, 2016 [94], na qual ~25 mg de bio-óleo foram diluídos em 5 mL de solução água e etanol na proporção 1:1, misturados vigorosamente por 1 min e diluída para a concentração de 500 mg L⁻¹. Para o preparo da solução de análise, foi adicionada uma alíquota de 40 µL a um vial com 3,16 mL de água destilada, seguido pela adição de 0,2 mL do reagente FC (Dinâmica), misturado vigorosamente, adicionado 0,6 mL de solução aquosa de carbonato de sódio a 20% e encubada por 2 h em temperatura ambiente para desenvolvimento da cor.

Esse método é baseado na redução do reagente FC (mistura de heteropolifosfotungstato molibdátos) por ânions fenolato em condições básicas, o que torna a solução azul, a intensidade da cor é proporcional à concentração do reagente FC reduzido, a qual é analisada colorimetricamente. A absorbância foi medida a 765 nm em um instrumento da marca Bel Photonics, modelo V-M5. Para a quantificação dos fenólicos totais, foi construída uma curva de calibração de seis pontos na faixa de concentração de 60 a 600 mg L⁻¹, utilizando o ácido gálico como padrão de calibração. O resultado é reportado em % em massa de equivalentes de ácido gálico (EAG).

3.6.4. Caracterização dos compostos presentes na fração orgânica volátil do bio-óleo por GC/MS

O bio-óleo bruto foi dissolvido em THF para a concentração de 10 mg mL⁻¹, em seguida, essa solução foi submetida ao processo de derivatização a partir da mistura de 20 µL do agente derivatizante BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) com 60 µL da solução de bio-óleo em um vial com insert de 200 µL e agitada vigorosamente em vórtex durante 30 s. Por fim, a solução resultante foi mantida hermeticamente fechada e levada à estufa a uma temperatura de 60 °C durante 30 min.

Após o preparo de amostra, a análise foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás modelo TRACE 1310 acoplado a um espectrômetro de massas TSQ-9000 (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha), com o

autoamostrador TriPlus RSH. As condições de análise empregadas estão descritas na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Condições do sistema de GC/MS utilizado na análise do bio-óleo.

Parâmetros	Condições
Coluna	NA-5MS (5% difenil 95% dimetilpolisiloxano)
Dimensões da coluna	60 m x 0,25 mm x 0,25 µm (espessura do filme)
Programação do forno	50 °C (2 min); 5 °C min ⁻¹ até 290 °C (10min)
Gás de arraste e fluxo	Hélio / 1 mL min ⁻¹
Volume de injeção/Split	1 µL / 1:20 (<i>Split</i>)
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da interface	290 °C
Temperatura da fonte de íons	300 °C
Energia de ionização	70 eV
Tempo de análise	60 min

Os dados foram adquiridos no modo de varredura na faixa de *m/z* de 40 a 550 Da, e corte do solvente feito a 7,4 min. A análise, tratamento de dados do cromatograma da corrente total de íons (do inglês *Total Ion Current Chromatogram* – TCC) e a caracterização química dos bio-óleos foram realizadas no software Thermo Scientific Chromeleon Chromatoraphy Data System (CDS) (versão 7.2.10). A caracterização dos componentes do bio-óleo foi realizada a partir da integração dos picos dos compostos no TICCs, considerando apenas aqueles com área percentual relativa igual ou superior a 0,01%. Os compostos foram tentativamente identificados a partir da comparação dos espectros de massas obtidos experimentalmente com os espectros do banco de dados da biblioteca espectral NIST 05, atribuindo-se identificação somente àqueles com similaridade superior a 80%.

3.6.5. Caracterização química abrangente dos bio-óleos por FT-Orbitrap MS

A caracterização química molecular dos bio-óleos da pirólise do SCM foi realizada utilizando a técnica de espectrometria de massas de ultra-alta resolução (do inglês *Ultra-High Resolution Mass Spectrometry* – UHRMS)

empregando um sistema Exactive HCD Plus (Thermo Scientific, Bremen, Germany) equipado com uma fonte de ionização Ion Max API com probes de Ionização por Eletronebulização Aquecida (do inglês *Heated Electrospray Ionization* – HESI) e Fotoionização à Pressão Atmosférica (do inglês *Atmospheric Pressure Photoionization* – APPI). As análises foram realizadas por infusão direta a um fluxo de $15 \mu\text{L min}^{-1}$ e $100 \mu\text{L min}^{-1}$ para as análises realizadas empregando HESI e APPI, respectivamente. A infusão direta foi efetuada utilizando uma bomba de seringa modelo Fusion 101 (Chemyx, Stafford, TX) com uma seringa de $500 \mu\text{L}$ (Thermo Scientific, NJ, EUA).

O preparo das amostras de bio-óleo para análise por HESI foi realizado por meio da dissolução de ~ 10 mg de bio-óleo bruto em metanol grau HPLC, seguida da diluição de $60 \mu\text{L}$ dessa solução para o volume final de $1,0 \text{ mL}$, resultando numa solução de análise com concentração final de aproximadamente 600 ppm . Para as análises empregando a fonte APPI, as soluções de bio-óleo foram preparadas a partir da dissolução de ~ 10 mg de bio-óleo em THF grau HPLC, seguida da diluição de $80 \mu\text{L}$ dessa solução para o volume final de $1,0 \text{ mL}$, também em THF, resultando numa solução com concentração final de aproximadamente 800 ppm . As amostras foram analisadas sob as condições experimentais listadas na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Condições experimentais empregadas nas análises dos bio-óleos por FT-Orbitrap MS.

Parâmetros	HESI		APPI	
	(+)	(-)	(+)	(-)
Fluxo Sheath gas (ua)	15	15	40	40
Fluxo Auxiliar gas (ua)	5	0	20	20
Fluxo Sweep gas (ua)	2	2	3	5
Voltagem do spray (kV)	3,8	4,0	---	---
Temperatura do capilar ($^{\circ}\text{C}$)	300	300	320	320
Temperatura do Auxiliar gas ($^{\circ}\text{C}$)	100	100	---	---
Temperatura de vaporização ($^{\circ}\text{C}$)	---	---	300	300

Os espectros de massas foram adquiridos na faixa de m/z 100 a 700 com o acúmulo de 100 micro scans e resolução de 140.000 FWHM (m/z 200). O

espectro de massas final foi obtido a partir da subtração do espectro do branco do espectro de massas da amostra. Após a aquisição dos dados, o processamento dos espectros e atribuição das fórmulas moleculares aos íons foram realizadas utilizando o software xCalibur (versão 3.1, Thermo Fisher Scientific), para a qual foi considerado aceitável um erro de até 3 ppm entre a relação *m/z* monoisotópica das fórmulas atribuídas e o valor experimental de *m/z* do íon ao qual a fórmula foi atribuída. Os critérios para atribuição de fórmula molecular são apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4 – Critérios para atribuição de fórmulas moleculares aos íons detectados.

Parâmetro	HESI(\pm)	APPI(\pm)
C	5–50	6–34
^{13}C	0–1	0–1
H	4–100	6–100
O	0–15	0–15
N	0–5	0–5
Na	(+): 0 – 1; (-): 0	---
RDBE	-0,5–30,0	-0,5–30,0
Erro (ppm)	3	3

As listas de íons geradas com *m/z* detectadas e suas respectivas intensidades, erro (ppm), RDBE e fórmulas moleculares atribuídas foram exportadas para o Excel para posterior tratamento dos dados utilizando uma Macro de processamento automatizado desenvolvida pelo Grupo de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB. As fórmulas moleculares foram determinadas na forma $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o\text{N}_n$, onde c, h, o e n representam o número de átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, respectivamente. No entanto, para o propósito de apresentação e discussão dos resultados, as fórmulas moleculares serão apresentadas de forma abreviada e classificadas com base na presença e quantidade de heteroátomos (oxigênio e nitrogênio) na molécula, por exemplo, a fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_1$ será representada como O_2N_1 .

Os gráficos de n° C (número de carbonos) por DBE (Equivalentes de duplas ligações, do inglês *Double Bond Equivalent – DBE*), O/C por H/C, N/C por H/C, O/C por KNM (Massa nominal de Kendrick, do inglês *Kendrick Nominal Mass – KNM*) e N/C por KNM, tanto em função da intensidade relativa quanto em função da densidade de kernel, foram construídos utilizando o software Origin (versão 9.5). Nos gráficos construídos em função da intensidade relativa, as intensidades dos compostos foram normalizadas a partir da intensidade absoluta do composto com maior intensidade de sinal da classe. Nos gráficos em função da densidade de kernel, a qual utiliza uma função de probabilidade baseada na soma de funções kernel centradas em cada ponto de dados, produzindo uma curva contínua e suavizada que representa a distribuição das moléculas no gráfico, no qual uma região de maior intensidade representa uma maior densidade populacional de compostos.

3.7 Tratamento estatístico

A análise estatística dos dados experimentais foi conduzida utilizando análise de variância (ANOVA) unidirecional associada ao teste de Tukey para determinar a significância estatística entre as diferenças das médias dos resultados obtidos, para o qual foi considerado um nível de significância de $p < 0,05$. Valores médios com desvios-padrão são apresentados nas tabelas e gráficos deste estudo, nos quais os valores acompanhados pela mesma letra indicam que não há diferença significativamente estatística na comparação das médias amostrais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da biomassa

4.1.1 Análises imediata e elementar

Na **Tabela 5** são apresentados os resultados das análises imediata e elementar da biomassa residual da colheita de mandioca.

Tabela 5 – Resultados das análises imediata e elementar da biomassa do sistema caulinar da mandioca (SCM) e comparativo com a literatura.

Análise	SCM	Caule (Foong <i>et al.</i> , 2020 [95])	Rizoma (Pattiya <i>et al.</i> , 2008 [42])	Caule + rizoma (Rueangsan <i>et al.</i> , 2018 [13])
Umidade (%)	10,7 ± 1,2	8,0	8,3	6,1
Mat. volátil (%)	72,5 ± 0,4	61,0	72,3	80,5
Carbono Fixo* (%)	22,9 ± 0,2	27,0	16,7	10,4
Cinzas (%)	4,6 ± 0,4	4,0	3,7	3,0
C^a (%)	48,70 ± 0,07	49,5	51,6	53,6
H^a (%)	7,45 ± 0,20	10,4	6,7	7,7
N^a (%)	1,09 ± 0,19	0,6	1,3	1,3
O** (%)	42,76 ± 0,04	39,5	40,5	37,4
S (%)	N.D.	0,0	< 0,1	N.D.
PCS (MJ kg⁻¹)	21,7	---	---	---

*Obtido por diferença em base seca; ^a Base seca e livre de cinzas; **Obtido por diferença; N.D. Não determinado.

A umidade total da biomassa *in natura* foi medida assim que o material foi trazido ao laboratório de Pesquisa em Petróleo e Energia da Biomassa – PEB. Para tanto, foi medida uma massa de aproximadamente 20 g, em triplicata, e mantida na estufa a 105 °C por 24 h, o que resultou numa umidade de 65,5 ± 0,4%. Ao passo que, após a secagem ao sol, o teor de umidade na biomassa caiu para 10,7%, próximo aos valores reportados na literatura para o mesmo tipo de biomassa, mostrados na **Tabela 5**. Apesar de um pouco mais elevada, a umidade da biomassa se encontra próximo dos 10% desejável para aplicação no processo de pirólise, pois materiais com maiores teores de umidade apresentam baixa eficiência de conversão termoquímica, visto que necessitam de uma maior quantidade de energia durante o processo de pirólise [96].

Os valores de material volátil (72,5%) e carbono fixo (22,9%) ficaram próximos aos reportados por Pattiya *et al.*, 2008 [42], e por Foong *et al.*, 2020 [95], respectivamente. O material volátil corresponde à fração presente na biomassa que é volatilizada ou degradada durante o aquecimento da biomassa quando submetida a processos termoquímicos, como por exemplo, o processo

de pirólise. Ao passo que, o carbono fixo corresponde à maior parte do biocarvão após o processo de termoconversão, resultado de reações de aromatização e condensação dos constituintes da biomassa [97].

Devido ao alto teor de material volátil, a biomassa do SCM, material residual da colheita de mandioca, se mostra uma matéria-prima promissora para a produção de bio-óleo através do processo de pirólise [95,98]. Com relação ao teor de cinzas na biomassa, o valor para o SCM (4,6%) foi levemente superior aos demais apresentados na **Tabela 5**, o qual pode ser relacionado a um maior teor de nutrientes inorgânicos presentes na biomassa analisada.

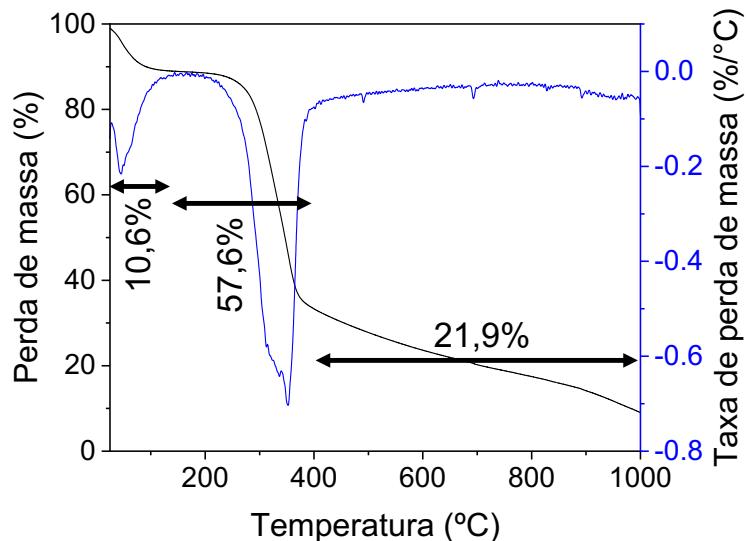
Acerca dos resultados da análise elementar, os dados mostram que a composição química da biomassa residual estudada está de acordo com os reportados na literatura, apresentando valores percentuais de C, H, N e O próximos aos reportados por Foong *et al.*, 2020 [95], Pattiya *et al.*, 2008 [42] e Rueangsan *et al.*, 2018 [13]. Dentre os quatro principais elementos constituintes da biomassa, os que apresentam os maiores teores percentuais em massa são o carbono (48,70%), seguido do oxigênio (42,76%).

O elevado teor de oxigênio se deve aos constituintes da biomassa, que são principalmente celulose, hemicelulose e lignina, apresentando valores médios de 39,45%, 11,88% e 20,17%, segundo reportado por Veiga *et al.*, 2016 [5]. O teor de nitrogênio na biomassa pode ser atribuído principalmente às proteínas presentes no material, visto que, a parte aérea da planta possui em torno de 14 a 40% de proteínas, o que pode variar de acordo com a variedade e ciclo de poda das plantas [41,99].

4.1.2 Análise termogravimétrica (TG)

Na **Figura 5** são apresentados os gráficos de perda de massa e a curva da primeira derivada da análise termogravimétrica da biomassa do SCM, os quais apresentam informações sobre o perfil de degradação térmica do material analisado.

Figura 5 – Curvas de TG (preto) e DTG (azul) da análise térmica da biomassa de residual da colheita de mandioca.



No gráfico de TG, foi possível identificar três regiões de perda de massa, de 25 a 130 °C uma perda de 10,6%, uma redução de 57,6% em massa na faixa de 133 a 400 °C e 21,9% de 400 a 1000 °C, restando 9,9% de material residual, o qual pode ser uma mistura das cinzas presentes na biomassa com uma pequena fração de carbono fixo que não degradou à temperatura final de análise em atmosfera inerte.

A primeira zona de perda de massa é atribuída à perda de umidade da biomassa, na qual o valor obtido por TG ficou bem próximo dos 10,7% de umidade determinada na análise imediata. A segunda região foi a que teve a maior perda de massa, a qual é associada à degradação dos constituintes menos termicamente estáveis da biomassa, a celulose e hemicelulose. Ao passo que a perda de massa na terceira zona é correspondente à degradação da lignina e do biocarvão formado na etapa anterior de degradação térmica [95,96].

Os principais estágios de perda de massa no gráfico de TG podem ser identificados por meio da curva da primeira derivada. Cada estágio de degradação pode ser correlacionado com os picos no gráfico DTG, no qual a intensidade do pico é associada com a reatividade da substância em determinada temperatura [96].

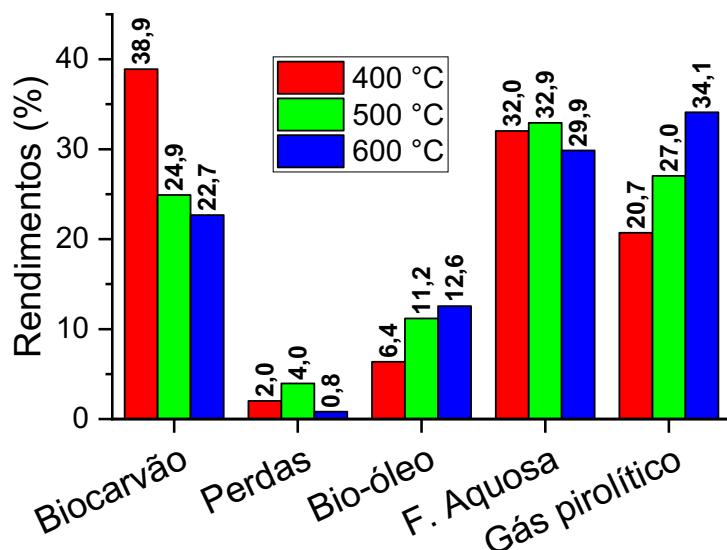
No gráfico de DTG da **Figura 5**, foi observado um pico proeminente centrado em aproximadamente 352 °C com um ombro à esquerda. O pico pode

ser atribuído a pelo menos dois diferentes eventos de perda de massa que ocorreram em temperaturas muito próximas, os quais podem ser relacionados principalmente à degradação da hemicelulose e celulose, que ocorrem nas faixas de 180 a 285 °C e de 285 a 365 °C, respectivamente, ao passo em que a lignina degrada de 365 a 500 °C [100]. Foi observado comportamento semelhante na curva de DTG da análise termogravimétrica de rizoma de mandioca realizada por Aup-Ngoen e Noipitak, 2020 [101].

4.2 Distribuição dos produtos de pirólise

Como observado na análise termogravimétrica, o principal evento de degradação térmica da biomassa do SCM ocorre em temperatura abaixo de 400 °C, ou seja, submeter a biomassa ao processo de pirólise a essa temperatura seria suficiente para a conversão termoquímica da matéria-prima. No entanto, para avaliar o efeito da temperatura sobre os rendimentos e as composições químicas dos produtos de pirólise, a biomassa residual da colheita da mandioca foi submetida ao processo de termoconversão sob diferentes condições de temperatura. Na **Figura 6** são apresentados os dados de rendimentos dos produtos pirolíticos obtidos a 400, 500 e 600 °C.

Figura 6 – Rendimentos dos produtos de pirólise em diferentes temperaturas de processamento.



Foram observadas variações nos rendimentos dos produtos de pirólise de acordo com a variação da temperatura do processo, dentre os quais, os produtos que apresentam maiores variações foram o biocarvão e gás pirolítico. A elevação da temperatura da pirólise ocasionou a redução do rendimento de biocarvão, de 38,9% para 22,7%, e aumento dos rendimentos de bio-óleo, de 6,4% para 12,6%, e gás pirolítico, de 20,7% para 34,1%. Ao passo que, foi observado um decréscimo no rendimento da fase aquosa, 32,9% para 29,8%, apenas ao elevar a temperatura de pirólise de 500 para 600 °C.

A redução do rendimento de biocarvão e elevação dos rendimentos de bio-óleo e gás pirolítico, com o aumento da temperatura de pirólise, de 400 para 500 °C, ocorre devido ao fato de que a utilização de temperaturas mais elevadas durante o processo de termoconversão da biomassa favorece a degradação do material sólido, pois facilita a quebra das ligações dos constituintes da matéria-prima e a liberação de produtos não-condensáveis [102], dessa forma, aumentando os rendimentos dos produtos condensáveis e não-condensáveis.

Além disso, a utilização de temperaturas ainda mais elevadas (600 °C) pode favorecer também a ocorrência de reações secundárias de degradação térmica, o que pode reduzir o rendimento de bio-óleo e aumentar a produção dos gases pirolíticos [103], o que justifica a maior elevação no rendimento dos produtos gasosos comparado com a produção de bio-óleo.

Em relação à fase aquosa, foi observado uma redução no rendimento desse produto devido ao aumento da temperatura do processo. Tal comportamento pode ser indicativo de que a variação da temperatura pode ter diminuído a rota de eliminação de oxigênio pela reação de desidratação, favorecendo outro tipo de mecanismo reacional, tal como o mecanismo de descarbonilação ou descarboxilação, o que também se correlacionaria com o aumento do rendimento dos produtos gasosos de pirólise. Tal proposta é corroborada por Gao *et al.*, 2017 [103], que observaram o aumento da produção de CO de acordo com a elevação da temperatura do processo de pirólise de talo de colza.

De modo geral, os rendimentos de biocarvão (39–23%), fração líquida total (bio-óleo + fase aquosa) (38–42%) e biogás (21–34%), produzidos na faixa temperaturas de 400 a 600 °C, ficaram próximos aos valores médios de 39–31%

de biocarvão, 33–39% de líquidos totais e 29–30% de gás pirolítico, obtidos a partir da termoconversão de rizoma de mandioca em reator de leito fixo operando de 400 a 600 °C, reportados por Meili *et al.*, 2019 [97]. Enquanto que, Deng *et al.*, 2014 [104], reportaram 23,6% de rendimento de biocarvão obtido a partir da carbonização de resíduo de mandioca a 550 °C em mufla. Rueangsan *et al.*, 2021 [12], reportaram rendimentos de biocarvão de 18,0%, fração líquida total (bio-óleo + fase aquosa) de 60,6% e 21,4% de gás pirolítico, produzidos a partir da pirólise de rizoma de mandioca a 500 °C.

Sabendo que os rendimentos dos produtos de pirólise podem variar de acordo com a composição da biomassa pirolisada, temperatura e taxa de aquecimento do processo, tipo de reator empregado, tempo de residência dos produtos de pirólise, dentre outras variáveis [15,105,106], os rendimentos obtidos neste trabalho estão de acordo com o que é apresentado na literatura para a pirólise de biomassa residual de mandioca, o que evidencia a confiabilidade tanto dos resultados obtidos quanto dos processos de pirólise realizados nesse trabalho.

4.3 Caracterização do biocarvão

4.3.1 Análises imediata e elementar

Após o processo de pirólise, os produtos sólidos obtidos nas diferentes temperaturas foram caracterizados, os resultados das análises imediata, elementar, demais caracterização básicas, como densidade, área superficial e pH dos biocarvões são apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6 – Resultados das análises imediata, elementar, pH, área superficial e densidade aparente dos biocarvões produzidos a 400, 500 e 600 °C.

Análise	Biomassa	BC 400C	BC 500C	BC 600C
Umidade (%)	10,7 ± 1,2	7,9 ± 0,2	5,5 ± 0,2	4,4 ± 0,1
Mat. volátil (%)	72,5 ± 0,4	38,8 ± 0,1	22,1 ± 0,1	12,9 ± 0,6
Carbono Fixo* (%)	22,9 ± 1,4	53,2 ± 0,3	64,0 ± 0,6	69,8 ± 0,5
Cinzas (%)	4,6 ± 0,2	8,1 ± 0,4	13,9 ± 0,7	17,3 ± 0,6
C^a (%)	48,7 ± 0,1	72,0 ± 0,6	80,2 ± 0,1	91,0 ± 1,4
H^a (%)	7,4 ± 0,2	5,8 ± 0,2	4,0 ± 0,1	3,5 ± 0,3
N^a (%)	1,1 ± 0,2	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,1
O** (%)	42,8 ± 0,1	19,9 ± 0,3	13,6 ± 0,1	3,3 ± 1,6
H/C	1,82	0,96	0,59	0,46
O/C	0,66	0,21	0,13	0,03
N/C	0,019	0,027	0,024	0,020
PCS (MJ kg⁻¹)	21,7	29,8	31,1	35,2
pH	---	5,60 ± 0,02 (a)	7,82 ± 0,11 (b)	9,17 ± 0,02 (c)
Área superficial (m² kg⁻¹)	---	4,3	59,6	88,2
Densidade aparente (kg m⁻³)	---	0,123 ± 0,003 (a)	0,110 ± 0,003 (b)	0,106 ± 0,004 (c)

*Obtido por diferença em base seca; ^a Base seca e livre de cinzas; **Obtido por diferença. Médias seguidas pela mesma letra minúscula entre parênteses em uma linha não são estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey ($P < 0,05$).

Examinando os resultados da análise imediata apresentados na **Tabela 6**, foi observada a redução dos teores de umidade e material volátil, enquanto, os percentuais de carbono fixo e cinzas aumentaram nos biocarvões de acordo com o aumento da temperatura do processo de pirólise nos quais foram produzidos. Tais comportamentos também foram observados por Wang *et al.*, 2018 [106], na análise imediata de biocarvões de bamboo produzidos por pirólise lenta a 400, 500 e 600 °C em reator de leito fixo e por He *et al.*, 2018 [102], na análise de biocarvões produzidos entre 300 e 600 °C a partir de diferentes resíduos lignocelulósicos agrícolas.

As variações observadas nos resultados da análise imediata ocorreram devido a mudanças na composição elementar dos biocarvões, que foram ocasionadas pela temperatura do processo em que foram produzidos. Com a elevação da temperatura de pirólise de 400 °C para 600 °C, foi observado um aumento de 72,0% para 91,0% no teor de carbono, ao passo que, os teores de hidrogênio e oxigênio reduziram, de 5,8% para 3,5% e de 19,9% para 3,3%, respectivamente. O teor de nitrogênio se manteve estável em torno de 2,2% nas três temperaturas. O aumento no teor de carbono e diminuição dos teores de hidrogênio e oxigênio ocorrem devido às reações de desidratação, polimerização e condensação de compostos aromáticos, o que leva à formação de grandes estruturas aromáticas condensadas [107].

As variações na composição elementar dos biocarvões ocasionaram também variações nas razões H/C, O/C e N/C, as quais nos fornecem informações importantes sobre a estrutura química dos materiais. A razão H/C é utilizada como um indicador do grau de aromaticidade dos constituintes da amostra, quanto mais elevado o valor de H/C (maior que 1) menor é o grau de aromaticidade da amostra [108]. Com base nisso, observamos que o aumento da temperatura de 400 para 600 °C elevou o grau de aromaticidade dos biocarvões, visto que, o valor de H/C foi reduzido de 0,96 a 0,46, o que se conecta com o aumento do teor de carbono fixo no material e consequente redução de voláteis, pois estruturas aromáticas são mais estáveis e resistentes à degradação térmica.

A razão O/C é utilizada como um indicador da presença de grupos oxigenados, principalmente para biomassas, dado que, materiais vegetais com maiores razões O/C possuem menores teores de lignina e maiores teores de holocelulose [109]. Desse modo, é possível inferir que valores mais elevados de O/C estão associados a uma maior presença de grupos hidroxila nas amostras. Ao observar a **Tabela 6**, foi constatada uma redução de 0,21 para 0,03 na razão O/C devido ao aumento da temperatura de pirólise, o que permite afirmar que o biocarvão produzido a 600 °C é o que apresenta o menor grau de funcionalização oxigenada.

Seguindo a mesma linha de raciocínio acima para a razão N/C, embora tenha sido observada uma diminuição nos valores, essa redução foi mais

moderada, variando de 0,027 na amostra BC 400C para 0,020 em BC 600C. Com base nisso, propõe-se que a maior parte do nitrogênio presente nos biocarvões se apresenta na forma de funções mais recalcitrantes, como por exemplo, em anéis heterocíclicos aromáticos.

Com relação ao poder calorífico das amostras, o valor mais elevado foi 35,2 MJ kg⁻¹, obtido para o biocarvão produzido a 600 °C, maior que os valores obtidos para carvões de diferentes resíduos agrícolas reportados por He *et al.*, 2018 [102]. A elevação do poder calorífico de acordo com o aumento da temperatura de pirólise é devido ao maior grau de carbonização da biomassa, ocasionado pela redução do teor de oxigênio e elevação do teor de carbono no biocarvão. Apesar do elevado poder calorífico o tornar viável para aplicação como combustível, o alto teor de cinzas pode ocasionar alguns problemas de derretimento e depósito de cinzas, além de incrustações durante a combustão, o que é influenciado pelo teor de K no biocarvão [102]. Desse modo, seria mais indicado o estudo de outras aplicações para o biocarvão de SCM em detrimento à sua utilização para combustão.

Acerca das medições de pH dos biocarvões conduzidas em água destilada, foi observado que a amostra BC400C apresentou pH levemente ácido (5,60), BC500C apresentou pH levemente alcalino (7,82) e o BC600C apresentou pH alcalino (9,17). As observações são consistentes com a literatura existente, que indica que a maioria dos biocarvões possui pH alcalino, variando de 7,5 a 12,0. No entanto, dependendo da composição química da biomassa e das condições do processo de pirólise, os biocarvões podem apresentar pH ácido a levemente alcalino, entre 5,0 e 7,5, principalmente quando o biocarvão é produzido em temperaturas mais baixas [110,111].

O aumento do pH dos biocarvões produzidos em temperaturas mais elevadas se deve à degradação de funções carboxila e fenólicas. Esses grupos funcionais, presentes em biocarvões produzidos em temperaturas de pirólise mais baixas, podem conferir características levemente ácida a alguns biocarvões. Além disso, em temperaturas acima de 300 °C a matriz orgânica sofre maior degradação, levando à liberação dos elementos inorgânicos da biomassa e causando um aumento relativo na concentração dessas espécies no biocarvão. Isso leva a um aumento no pH do material, que se torna constante

em torno de 600 °C [110,112]. Esta proposta corrobora os dados de análise imediata e elementar na **Tabela 6**, que mostra a diminuição no teor de oxigênio e o aumento no teor de cinzas nos biocarvões produzidos em temperaturas mais altas.

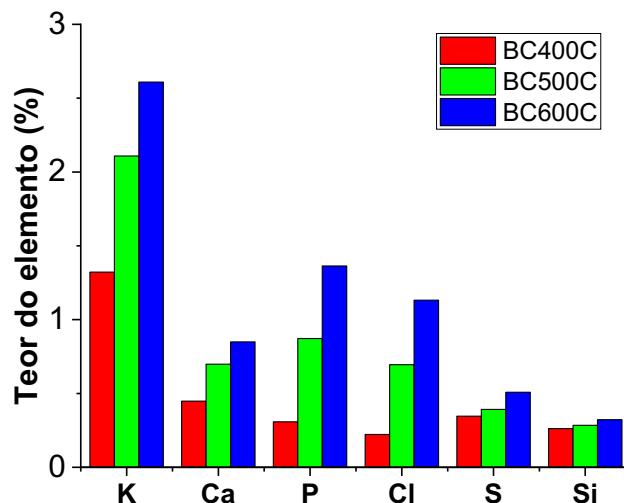
Por fim, a elevação da temperatura de pirólise acarretou também no aumento da área superficial dos biocarvões, aumentando de 4,3 m² kg⁻¹ em BC400C para 88,2 m² kg⁻¹ em BC600C. Esse comportamento é esperado, visto que em temperaturas mais elevadas ocorre uma maior perda de componentes voláteis, ocasionando no aumento da porosidade do biocarvão, o que consequentemente também afeta a densidade do produto sólido, causando o decréscimo nos valores de densidade [97], conforme é possível observar na **Tabela 6**.

Apesar desses dados serem indicativo de aumento da porosidade do biocarvão, não foi possível determinar o volume e diâmetro de poro dessas amostras a partir das curvas de nitrogênio, visto que, segundo Brewer *et al.*, 2014 [113], essa técnica é adequada para a caracterização de micro e mesoporos, que estão na faixa de <2 nm–50 nm. No entanto, os biocarvões apresentam principalmente macroporos, os quais possuem diâmetro de poro igual ou superior a 10 µm [114], isso é corroborado pelas análises de MEV dos biocarvões, que apresentaram poros com tamanho igual a 10–40 µm (**Apêndice B**).

4.3.2 Caracterização elementar inorgânica dos biocarvões por EDX

Na **Figura 7** são apresentados os dados da análise da fração inorgânica dos biocarvões do SCM produzidos nas temperaturas de pirólise de 400, 500 e 600 °C.

Figura 7 – Composição elementar inorgânica dos biocarvões de SCM determinada por análise EDX.



A **Figura 7** mostra os elementos inorgânicos quantificados nos biocarvões. Além desses, Fe, Mn, Zn, Cu e Ni também foram detectados, mas as concentrações estavam abaixo do limite de quantificação do equipamento. À medida que a temperatura de pirólise aumentou, foi observado um aumento na concentração dos componentes inorgânicos nos biocarvões, que foi mais proeminente em 500 °C. Isso pode ser atribuído à alta estabilidade desses elementos e à formação de compostos não voláteis na temperatura de pirólise [115].

A composição elementar inorgânica do biocarvão de SCM foi semelhante à reportada por Hamissou *et al.*, 2023 [116], no biocarvão da casca de mandioca, que apresentou em ordem decrescente de concentração relativa K > Ca > P > Mg > Si. Dentre os elementos inorgânicos mais abundantes foram identificados K, P e Ca, os quais são micronutrientes e macronutrientes essenciais para o desenvolvimento das plantas [117]. O potássio se mostrou o elemento mais abundante nos três biocarvões de SCM. Em um contexto agrícola, o potássio presente no biocarvão pode ser classificado como solúvel em água, insolúvel, potássio trocável e não trocável [118].

O teor de cada tipo de K depende das condições de pirólise na qual o biocarvão é produzido. Liu *et al.*, 2023 [118], demonstraram em seu trabalho com palha de milho que o biocarvão 700 °C apresentaram maiores teores de potássio solúvel em água e potássio trocável comparados com biocarvões produzidos a

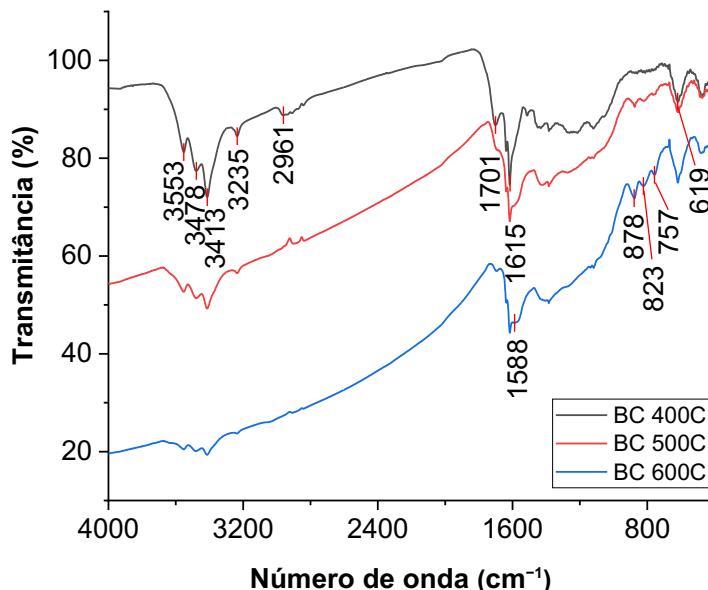
300 °C, 500 °C e 900 °C. Os pesquisadores também demonstraram que a aplicação de biocarvão ao solo aumenta o teor das diferentes formas de potássio no solo e nas plantas testadas.

Desse modo, os biocarvões de SCM, especialmente os produzidos a 500 °C e 600 °C, apresentam potencial para aplicação no solo como fonte de nutrientes para as plantas. Além disso, a presença de metais alcalinos e alcalino-terrosos, como K^+ e Ca^{2+} , tornam este produto adequado para uso em processos de calagem. Conforme observado na **Tabela 6**, a elevação nos valores de pH dos biocarvões pode ser correlacionado com o aumento da concentração desses elementos inorgânicos nas amostras, como mostrado na **Figura 7**. O efeito de calagem dos biocarvões ocorre porque esses íons têm um efeito neutralizante semelhante ao do calcário, o que pode ajudar a aumentar o pH do solo e fornecer nutrientes às plantas [119].

4.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A determinação das funcionalizações orgânicas presentes nos biocarvões produzidos sob as diferentes condições de pirólise foi realizada por meio de análises por FTIR. Os espectros adquiridos estão apresentados na **Figura 8**.

Figura 8 – Espectros de FTIR dos biocarvões de SCM produzidos a 400, 500 e 600 °C.



Nos espectros dos biocarvões foram observadas vários sinais entre 3600 e 3400 cm⁻¹, os quais podem ser atribuídos a estiramentos O–H provenientes dos constituintes da biomassa [120] e correlacionados exclusivamente a funções hidroxilas dos biocarvões, visto que, as amostras foram secas por 24 h a 105 °C antes das análises. Foi observado a redução da intensidade dessas bandas de acordo com a elevação da temperatura da pirólise, indicativo da redução da quantidade de funcionalizações oxigenadas nos biocarvões produzidos em temperaturas mais elevadas. Tal comportamento corrobora os dados de análise elementar, nos quais foi observado o decréscimo no teor de oxigênio nas amostras.

A banda em 3235 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento de N–H de amidas, que apresentam absorção na faixa de 3400 a 3100 cm⁻¹ [120]. Em torno de 2961 cm⁻¹ nota-se a presença de bandas resultantes de estiramentos simétricos e assimétricos de C–H alifáticos de grupos metil e metíleno [97], enquanto o sinal em 1701 cm⁻¹ é referente ao estiramento de C=O de funções carbonila de cetonas ou aldeídos. O sinal em 1615 cm⁻¹ é correlacionado a estiramentos assimétricos de COO de íons carboxilato [121], o qual tem sua intensidade reduzida devido à maior eliminação de grupos oxigenados em temperaturas mais elevadas de pirólise.

A banda em 1588 cm⁻¹ pode ser correlacionada a estiramentos C=C de esqueletos aromáticos de frações de lignina [100], a qual tem um aumento da intensidade maiores temperaturas de pirólise e pode ser confirmada pela presença de bandas entre 900 e 600 cm⁻¹ que correspondem ao dobramento fora do plano de ligações C–H de anéis aromáticos [122,123], as quais também tiveram suas intensidades aumentadas, indicando maior grau de aromatização dos biocarvões produzidos a 500 °C e 600 °C.

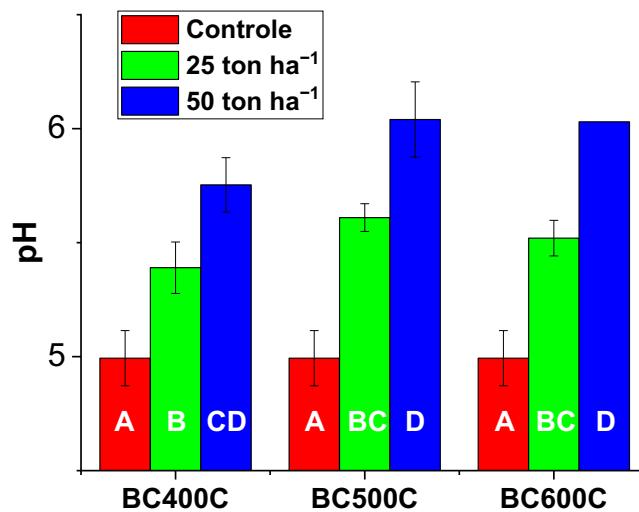
Além disso, com o aumento da temperatura de obtenção dos biocarvões, foi observada a redução da intensidade das bandas, principalmente entre 1450 e 1000 cm⁻¹, indicativo de perda de funcionalizações orgânicas oxigenada devido à maior carbonização do material resultado de um maior grau de eliminação de grupos hidroxila e despolimerização da celulose e hemicelulose durante o processo de pirólise [101], o que é suportado pelos resultados da análise elementar na **Tabela 6**.

4.4 Aplicação do biocarvão em solo

4.4.1 Efeito da aplicação do biocarvão sobre o pH do solo

Os valores de pH determinados no controle e nas amostras de solo tratado com diferentes proporções dos biocarvões de SCM produzidos sob as diferentes temperaturas de pirólise são apresentados na **Figura 9**.

Figura 9 – Valores de pH das amostras de solo tratado com biocarvão de SCM.



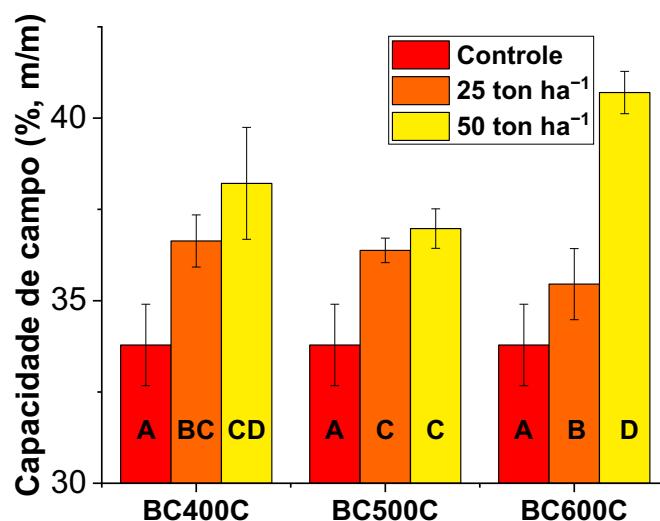
Com relação aos biocarvões, apesar de BC600C apresentar maior pH do que BC500C isoladamente, quando aplicados ao solo não houve diferença significativa nos valores de pH dessas amostras segundo o teste de Tukey, o que pode ser correlacionado com os teores próximos de K e Ca entre essas duas amostras, conforme observado na **Figura 7**. Tendo em vista que, para a maioria das plantas, o pH ideal para crescimento e desenvolvimento é em torno de

5,5–6,5 [92], os biocarvões de SCM se apresentam como uma boa alternativa para correção do pH de solos agricultáveis, dentre os quais o BC400C pode apresentar potencial para aplicação em solos com características alcalinas.

4.4.2 Testes de capacidade de retenção de água (CRA)

Na **Figura 10** são apresentados os resultados dos testes comparativos de capacidade de retenção de água do solo bruto e tratado com biocarvão de SCM nas taxas de aplicação de 25 ton ha⁻¹ e 50 ton ha⁻¹.

Figura 10 – Valores de capacidade de retenção de água do solo tratado com biocarvão de SCM.



As características químicas e os teores de biocarvão no solo afetaram a capacidade de retenção de água (CRA), levando a um aumento de aproximadamente 5 a 20% em comparação ao controle. Os biocarvões produzidos a 400 °C e 500 °C apresentaram as maiores CRA na proporção de aplicação de 25 toneladas ha⁻¹, com valores médios de 36,7% e 36,4%, respectivamente. Para a taxa de aplicação de 50 ton ha⁻¹, a amostra BC600C apresentou a maior CRA (40,4%), seguido pelo BC400C (38,2%).

Dois parâmetros principais afetam a CRA do biocarvão, a porosidade e a composição elementar do material, que influenciam o mecanismo de retenção de água no biocarvão. A absorção física é considerada o mecanismo mais importante para retenção de água e é influenciada por fatores como porosidade, área superficial específica e volume total de poros. A adsorção química é o

segundo mecanismo mais importante para retenção de água, o qual é afetado pela hidrofobicidade do material, que depende da razão O/C e H/C [114].

Dessa forma, considerando que todas os biocarvões apresentam poros com $\sim 10\text{--}40\ \mu\text{m}$ de diâmetro, conforme ilustrado nas imagens de MEV apresentadas no **Apêndice B**, é possível propor que a adsorção química seja o principal mecanismo de retenção de água atuando na taxa de aplicação de 25 ton ha^{-1} , devido à maior razão O/C e N/C nas amostras BC400C e BC500C em comparação com BC600C, o que reduz a hidrofobicidade do biocarvão produzido em temperaturas de pirólise mais baixas. Em contraste, na aplicação de 50 ton ha^{-1} , a amostra BC600C apresentou a maior CRA, seguida pelo BC400C. O aumento do CRA de BC600C pode ser atribuído à promoção de mecanismos de absorção física resultantes de uma maior quantidade de poros disponíveis na amostra, devido ao aumento do teor de biocarvão no solo.

4.4.3 Curvas de retenção hídrica do solo tratado com biocarvão

O efeito da aplicação do biocarvão sobre as características hidrológicas do solo pode ser visualizado a partir do comparativo das curvas de retenção hídrica do solo antes e após a aplicação dos biocarvões de SCM, as quais são apresentadas na **Figura 11**.

Figura 11 – Curvas de retenção hídrica no solo com aplicação do biocarvão de SCM nas proporções de 25 ton ha^{-1} (a) e 50 ton ha^{-1} (b) e teor de água disponível – TAD (c).

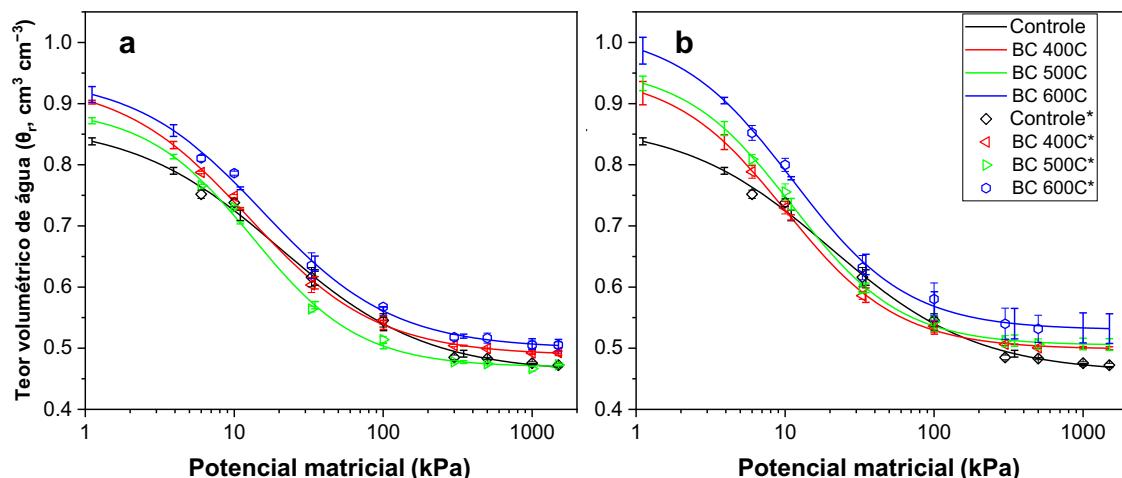
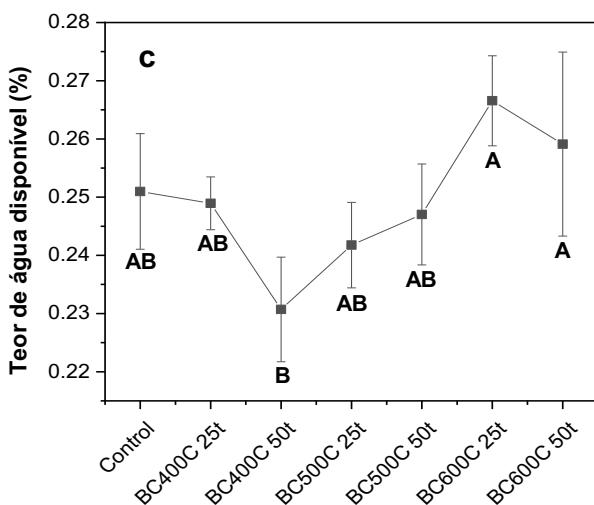


Figura 11 – Continuação.



^{a, b} As curvas foram plotadas com as duplicatas que apresentaram o melhor ajuste; *Os dados para as curvas com a taxa de aplicação de 50 toneladas ha^{-1} foram coletados até um potencial matricial de 500 kPa. Como os dados exibiram comportamento previsível, a modelagem foi estendida até 1500 kPa para permitir a comparação com a aplicação de 25 toneladas ha^{-1} .

Na **Figura 11a e b** foi observado que a aplicação de biocarvão alterou a curva de retenção hídrica do solo em todas as tensões avaliadas. O biocarvão aumentou de 3–9% a saturação do solo (0 kPa) na aplicação de 25 ton ha^{-1} quando comparada ao controle, ao passo que a proporção de 50 ton ha^{-1} elevou a saturação em 10–18%, o que pode ser correlacionado com o aumento da porosidade interpartícula, entre partículas de solo e de biocarvão, e com a adsorção de moléculas de água no biocarvão [124].

O teor de água retida (θ_r) no solo tratado se manteve superior ao controle até próximo a tensão de capacidade de campo, onde as amostras BC400C e BC500C apresentaram θ_r inferiores ao controle, o que se manteve até aproximadamente a tensão de 140 kPa, exceto para BC500C 25 ton ha^{-1} que se manteve nesta tendência até próximo a 1000 kPa, após isso os solos corrigidos voltaram a apresentar maior retenção hídrica do que o solo até as tensões do ponto de murcha permanente (PMP).

O comportamento acima foi resultado do aumento da inclinação da curva de retenção, o que demonstra uma menor retenção de água no solo corrigido nessa faixa de tensão [124]. As inclinações mais acentuadas das curvas podem ser atribuídas a desequilíbrios na aeração e na retenção de água nos solos corrigidos devido ao rápido preenchimento dos poros maiores do biocarvão por

ar [125]. Apenas BC600C apresentou valores de θ_r superiores ao controle em todos os potenciais matriciais aplicados, o que pode ser atribuído à maior porosidade do biocarvão produzido a 600 °C.

Comparando as amostras de solo tratado com o mesmo biocarvão, mas em proporções diferentes, foi observado que a maior aplicação de biocarvão (50 ton ha⁻¹) aumentou a retenção hídrica do solo em todo os pontos da CRH. Tanto a proporção de aplicação quanto a temperatura na qual o biocarvão foi produzido afetaram a capacidade de retenção hídrica, o que pode ser atribuído ao aumento da porosidade total do solo com a aplicação dos biocarvões, o que afeta a capilaridade do solo [124].

A porosidade total do solo tratado é resultado tanto da porosidade interpartícula, que é afetada pelo tamanho de partícula do biocarvão e do solo, quanto pela porosidade das partículas do biocarvão em si, que é afetada pela temperatura de pirólise na qual o material foi produzido, que dentre outras características pode alterar a área superficial e porosidade do biocarvão. Esses dois tipos de poros influenciam de formas diferentes na retenção hídrica do solo de acordo com o potencial matricial aplicado. Os poros interparticulares alteram principalmente a retenção de água na faixa de saturação do solo, que correspondem a faixas de tensão mais baixas (abaixo de 33 kPa). Por outro lado, os poros intrapartícula alteram principalmente a retenção de água em potenciais mais elevadas (maiores que 1.000 kPa), denominadas como zona residual [124].

Outro fator que altera a retenção hídrica do solo são os grupos funcionais na superfície do biocarvão, que determina o grau de hidrofilicidade ou hidrofobicidade, os quais são altamente dependentes da matéria-prima e das condições de pirólise empregadas [124]. Um biocarvão com maior razão O/C indica maior grau de funcionalização, com a presença de grupos carboxila e hidroxila em sua superfície, os quais interagem com as moléculas de água, alterando dessa forma a retenção de água no solo.

Visto que a porosidade tem grande influência na retenção hídrica do solo, a menor quantidade de biocarvão aplicada ao solo (25 ton ha⁻¹) pode apresentar uma menor porosidade inter e intrapartículas comparada com a aplicação de 50 ton ha⁻¹. Desse modo, na proporção de 25 ton ha⁻¹ a maior funcionalização de BC400C pode ter influenciado mais fortemente na retenção de água no solo,

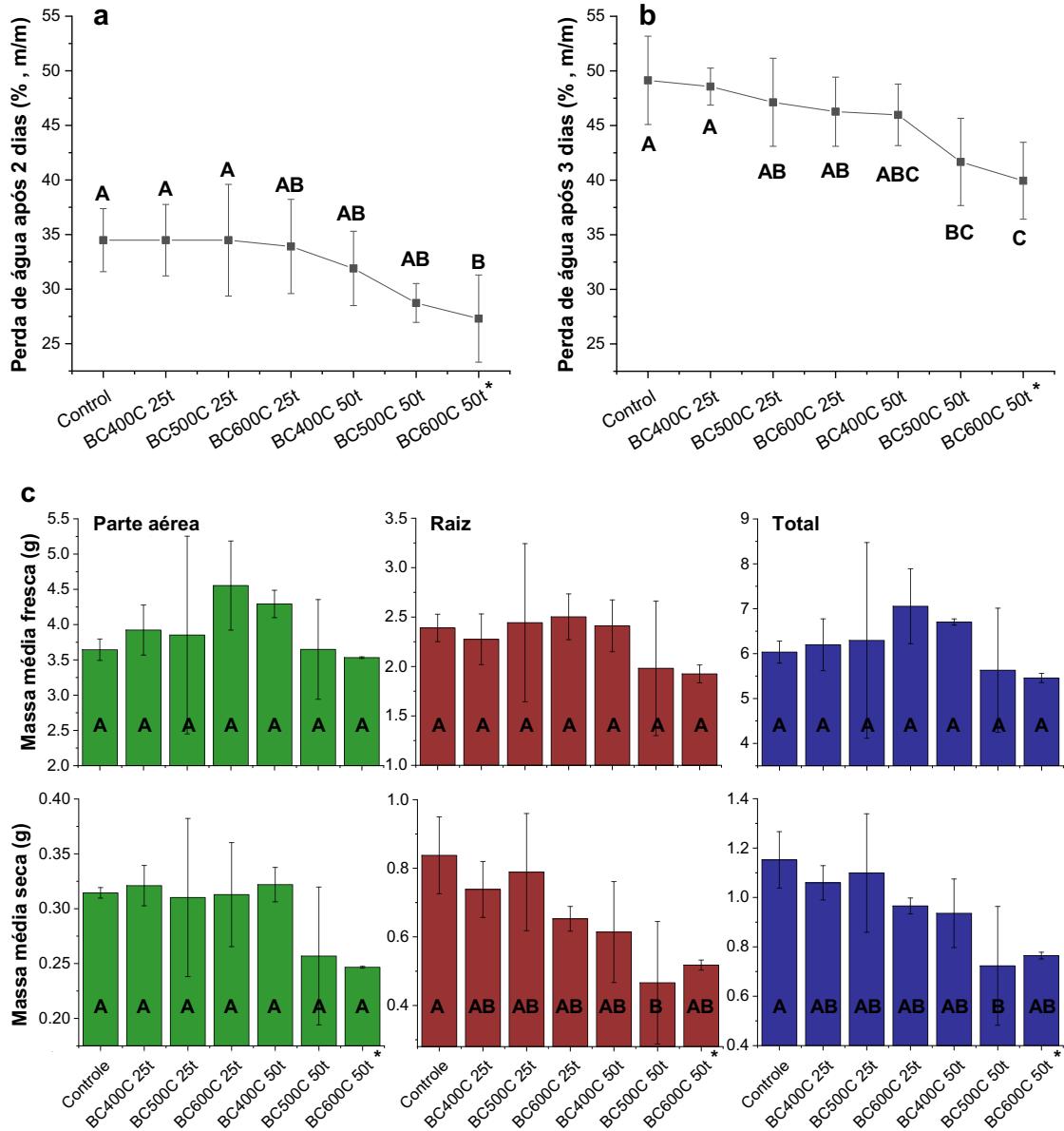
levando a uma curva com maior valor de θ_r quando comparada com aplicação de BC500C [125]. A maior hidrofobicidade do biocarvão produzido a 500 °C também pode justificar valores de θ_r tão próximos nas amostras tratadas com BC400C e BC500C a 50 ton ha⁻¹. Ao passo que para BC600C, sua maior porosidade, comparado aos demais biocarvões, pode ter sido o fator principal para a maior retenção hídrica em ambas as taxas de aplicação.

No gráfico do teor de água disponível (TAD) no solo, calculado a partir das CRH e mostrado na **Figura 11c**, foi observado que apesar da variação das médias do teor de água disponível no solo, não houve diferença estatisticamente significativa entre os valores das amostras controle e de solo tratado, os quais apresentaram valores de TAD de ~25% e 23–27%, respectivamente. Apesar do aumento da retenção hídrica do solo em baixos potenciais matriciais (menor ou igual a 10 kPa), houve também o aumento dos valores de θ_r em tensões acima de 100 kPa, especialmente no PMP, o que é uma característica de solos de textura grossa corrigidos com biocarvão, como é o caso do solo franco arenoso [126]. Isso contribuiu para que não houvesse o aumento significativo TAD no solo tratado com biocarvão do SCM.

4.4.4 Testes de germinação e crescimento de milho em solo com biocarvão

São apresentados na **Figura 12** os gráficos de perda de água do solo tratado com biocarvão durante os testes de estresse hídrico e medidas da massa das plantas de milho após os experimentos de germinação e crescimento.

Figura 12 – Perda de água durante testes de estresse hídrico (a) e massa fresca e seca de plantas e raízes de milho dos experimentos em vasos (b).



* n=2 devido à morte das plantas causada pelo apodrecimento do mesocótilo em decorrência de ação fúngica.

Cerca de 93% das sementes de milho incubadas em papel de filtro germinaram após 6 dias de experimento, ao passo que apenas 1 das 63 sementes plantadas no solo não germinou, mais especificamente em BC500C 50 ton ha⁻¹, o que justifica o desvio padrão elevado nessa amostra, conforme visualizado na **Figura 12c**, ao passo que o elevado desvio padrão de BC500C 25 ton ha⁻¹ se deve à morte de uma das plântulas de milho durante o período de desenvolvimento das plantas. Considerando a população amostral de sementes nos experimentos com biocarvão no solo e no teste em papel filtro, a taxa de

germinação do milho no solo tratado chegou a ~98%, 5 pontos percentuais maior do que no papel de filtro. Logo, pode-se propor que a aplicação do biocarvão não trouxe efeitos negativos à germinação das sementes de milho, o qual pode ter inclusive afetado positivamente nessa etapa de desenvolvimento da planta.

Nos testes de estresse hídrico, foi constatado que os solos com BC500C e BC600C na taxa de aplicação de 50 ton ha⁻¹ apresentaram as menores perdas de água, tanto no intervalo de 2 dias quanto de 3 dias entre as regas, registrando perdas da água de 17–21% e 15–19% menores que o controle, respectivamente, conforme os dados representados nos gráficos da **Figura 12a e b**. O percentual de perda de água dos solos também refletiu nas plantas a partir do início do processo de murcha daquelas plantas nos solos que perderam aproximadamente 50% de água, o qual foi mais evidente no experimento controle, conforme observado no **Apêndice C**.

Apesar da maior retenção de água, o solo corrigido com BC500C e BC600C com aplicação de 50 ton ha⁻¹ produziu menores massas da parte aérea e raízes da planta, tanto frescas quanto secas. Isso pode ser correlacionado com maiores áreas superficiais dos biocarvões e baixos teores de nutrientes, o que pode reduzir o teor de elementos essenciais biodisponíveis no solo, impactando na atividade microbiana e no ciclo de nutrientes no solo, reduzindo o desenvolvimento das plantas [127].

Apesar de não haver diferença estatisticamente significativa entre amostras, as plantas dos experimentos com BC600C com taxa de aplicação de 25 ton ha⁻¹ e BC400C na taxa de 50 ton ha⁻¹ apresentaram maiores valores médios de massa fresca quando comparadas com a amostra controle, 4,6 g, 4,3 g e 3,6 g, respectivamente, conforme observado na **Figura 12c**. As raízes frescas apresentaram massas bem próximas às do controle. Com a secagem das amostras, a massa da planta controle reduziu em 91%, ao passo que em BC600C a 25 ton ha⁻¹ a massa diminuiu 93% e BC400C a 50 ton ha⁻¹ perdeu 92% de massa da planta após secagem.

A perda de água das raízes foi mais acentuada, correspondendo a 74% em BC600C 25 ton ha⁻¹ e 75% em BC400C 50 ton ha⁻¹, contra 65% na amostra controle, sendo que, em todas as demais amostras, a perda ficou entre 68% e 76%. Isso demonstra que, apesar de não ter havido diferença significativa na

massa total fresca da amostra em curto prazo, o maior teor de umidade nas plantas cultivadas com biocarvão poderiam impulsionar o desenvolvimento vegetal a longo prazo, principalmente em épocas de escassez de água, onde esse maior teor de umidade pode ajudar a retardar o processo de murcha das plantas, como observado nos testes de estresse hídrico, **Apêndice C**.

4.5 Grânulos de biocarvão: caracterização e testes de aplicação

4.5.1 Determinação do teor de nitrogênio nos grânulos de biocarvão

Devido aos efeitos resultantes da aplicação dos biocarvões no solo, BC500C e BC600C foram selecionados para a produção dos grânulos, os quais foram caracterizados em função da análise elementar, a partir da qual foi estimado o teor de ureia impregnada nos fertilizantes produzidos. Além disso, foram realizados testes de liberação controlada de ureia em água, os resultados das caracterizações e experimentos são apresentados na **Figura 13**.

Figura 13 – Grânulos de biocarvão produzidos (a), resultados da análise elementar e teor estimado de ureia nos grânulos (b), percentual de N liberado (c) e teor de N remanescente (d) nos grânulos após o teste de liberação de ureia.

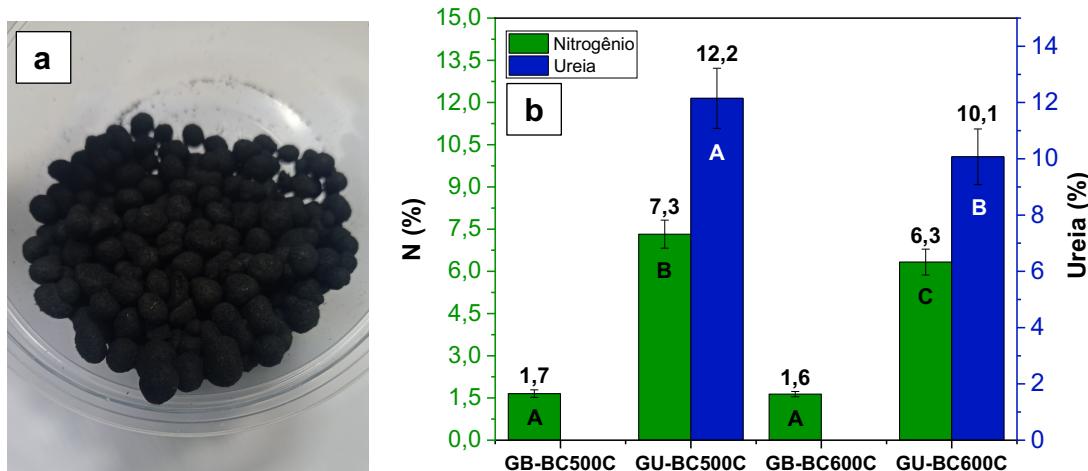
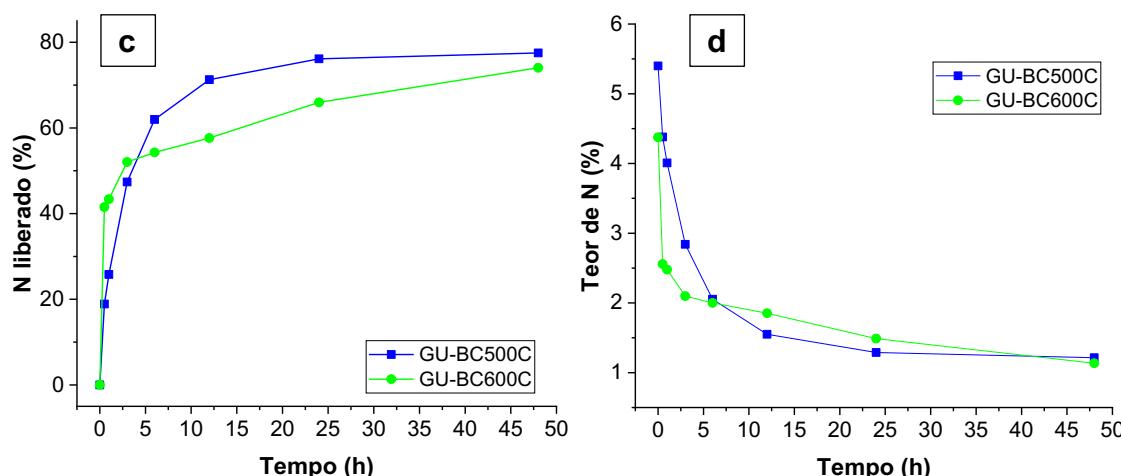


Figura 13 – Continuação.



GB – Grânulos de biocarvão; **GU** – Grânulos de biocarvão com ureia; Médias seguidas por letras iguais no gráfico de barras indica que não houve diferença estatisticamente significativa entre os resultados segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$), a cor diferente das letras indica tratamentos estatísticos distintos.

Considerando o teor inicial de nitrogênio no biocarvão bruto, o processo de granulação com ureia possibilitou o aumento em até 429% no teor de N presente nos grânulos, o que corresponde a um teor de ureia estimado de 12,2% em GU-BC500C e 10,1% em GU-BC600C, os quais foram semelhantes aos obtidos por Zhang *et al.*, 2023 [78], que utilizaram um processo mais elaborado e uma proporção de biocarvão:ureia de 2:1 para a produção dos grânulos.

Quanto à diferença dos teores de ureia entre os grânulos, o menor teor de N observado em GU-BC600C pode ser atribuído tanto às características do processo de granulação quanto às propriedades químicas dos biocarvões utilizados, com o segundo fator podendo ser o mais significativo. Por se tratar de um processo rústico e realizado manualmente a partir do borrifamento da solução de ureia, isso impossibilita o controle preciso da quantidade de solução adicionada, podendo resultar em pequenas variações no teor de N adicionado em cada lote de grânulos produzido.

Além disso, o biocarvão produzido a 600 °C apresenta maior hidrofobicidade devido ao menor grau de funcionalização oxigenada em comparação ao BC500C, conforme evidenciado nos espectros de FTIR (**Figura 8**). Essa característica reduz a interação entre a superfície do biocarvão e as moléculas de ureia, resultando, consequentemente, em um menor grau de adsorção da ureia nos grânulos produzidos com BC600C.

Nas primeiras 3 h de experimento foi constatada uma maior liberação de N de GU-BC600C, após 6 h foi observada uma maior liberação de N proveniente de GU-BC500C, o qual GU-BC500C liberou em torno de 62% da ureia inicial e GU-BC600C liberou aproximadamente 54%, com uma liberação de mais 16% e 20%, respectivamente, até o tempo de 48h, conforme pode ser visualizado na **Figura 13c.**

Tal comportamento pode ser atribuído às características dos biocarvões utilizados na produção dos fertilizantes, onde a liberação mais controlada de N de GU-BC500C pode ser atribuída a uma maior interação entre a ureia e grupos funcionais polares presentes em BC500C que favorecem a retenção desse composto [78,80], visto que esse biocarvão apresenta maior funcionalização que BC600C, conforme pode ser visualizado tanto nos resultados da análise elementar (**Tabela 6**) quanto por meio dos espectro de FT-IR da **Figura 8**.

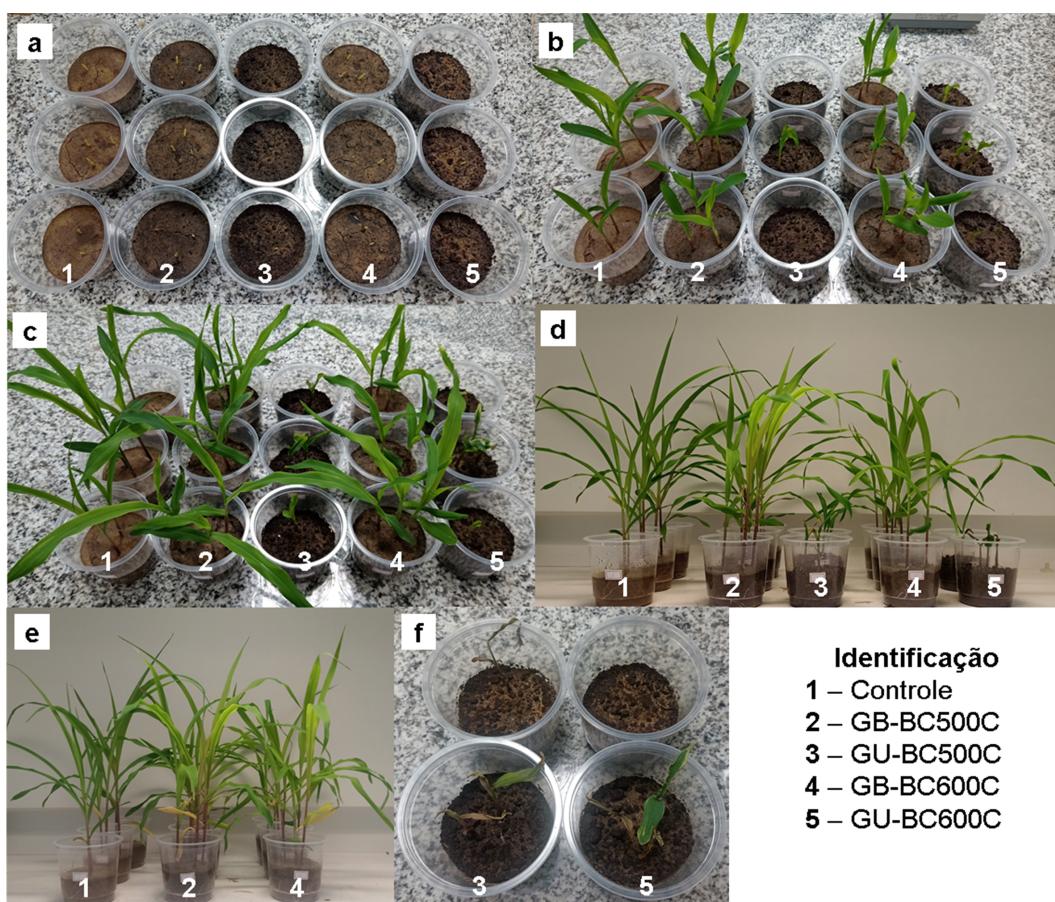
Apesar de GU-BC500C ter liberado uma maior quantidade de N no somatório total durante o experimento, devido ao maior teor inicial de ureia no fertilizante em questão, os grânulos produzidos com ambos os biocarvões conseguiram reter quantidades similares de N em longos períodos de tempo, conforme visualizado na **Figura 13d**. Após 48 h de experimento GU-BC500C e GU-BC600C retiveram em torno de 1,2% e 1,1% de N, o que corresponde a aproximadamente 23% e 26% da ureia inicial, respectivamente. Essa ureia pode ter ficado aprisionada nos poros do biocarvão, o que explica a retenção dela nos grânulos mesmo apesar da alta solubilidade desse composto em água.

Por fim, embora os grânulos de biocarvão tenham liberado 73–77% da ureia após 48 horas em água, a liberação no solo tende a ser mais lenta e gradual. Isso ocorre porque a disponibilidade de água no solo é limitada e sua penetração no interior dos grânulos do biocarvão acontece de forma mais lenta, o que retarda a dissolução e lixiviação da ureia presente nos fertilizantes. Por fim, considerando todo o comportamento dos grânulos de biocarvão durante o teste de liberação, é possível inferir que BC500C se apresenta como uma matéria-prima mais promissora que BC600C para a produção de fertilizantes de liberação controlada.

4.5.2 Testes de germinação e crescimento do milho em solo condicionado com grânulos de biocarvão

Após o período de incubação do solo com os grânulos de biocarvão, foi observada alteração da cor do solo submetido aos tratamentos com os biocarvões com e sem ureia, conforme pode ser visualizado na **Figura 14**. O controle apresentou um tom levemente avermelhado, ao passo que o solo condicionado com biocarvão apresentou uma cor tendendo ao marrom, tanto com GB- BC500C quanto GB-BC600C, com um tom mais escuro nos tratamentos em que foram utilizados os grânulos de biocarvão enriquecidos com ureia, GU-BC500C e GU-BC600C. Esse fenômeno pode ser atribuído à dissolução de compostos orgânicos do biocarvão em função da alteração do pH do meio por conta da presença da ureia. Além disso, o ambiente alcalino pode provocar a dissolução da matéria orgânica presente no solo, liberando substâncias húmicas que escurecem o solo [128,129].

Figura 14 – Registros fotográficos dos solos incubados e semeados com milho aos 5 (a), 9 (b), 13 (c), 19 (d) e 23 (e, f) dias após a semeadura.



Além da alteração da cor, durante o processo de incubação foi percebido um odor de amônia exalando das amostras de solo tratados com GU-BC500C e GU-BC600C. Essa observação é indicativo de atividade microbiológica, visto que a amônia é resultante da hidrólise enzimática da ureia, a qual é catalisada pela enzima urease que é produzida por fungos e bactérias presentes no solo [130].

Após 4 dias da semeadura, foram observados indícios de germinação das sementes, no quinto dia, praticamente todas as plântulas germinadas emergiram do solo (**Figura 14a**), com taxas de germinação de 67% no experimento controle, 100% com GB-BC500C, 67% com GU-BC500C, 89% com GB-BC600C e 78% com GU-BC600C. Apesar da baixa taxa de germinação, as plantas do controle cresceram normalmente, no entanto, nos experimentos com GU-BC500C e GU-BC600C apenas 67% e 57% das sementes germinadas se desenvolveram, respectivamente, apresentando um crescimento muito mais lento que os demais, conforme pode ser observado na **Figura 14b, c e d**. Após um breve período de crescimento, as plantas dos experimentos com os grânulos enriquecidos com ureia começaram a secar, no 23º dia todas as plantas desses experimentos estavam mortas, como visto na **Figura 14f**.

O atraso no desenvolvimento das milhos plantas nos solos condicionados com os grânulos de biocarvão com ureia pode ser atribuído ao excesso de ureia no solo, considerando que a aplicação pré-semeadura recomendada é de até 100 kg de N ha⁻¹ [131]. Dessa forma, considerando o teor mínimo de 10% de ureia nos grânulos de biocarvão e a aplicação de 40 ton de grânulos ha⁻¹, a taxa de nitrogênio aplicado na pré-semeadura foi de ~1.846 kg ha⁻¹, aproximadamente 17,5 vezes maior que o recomendado, o que causou danos às plântulas de milho.

A aplicação de ureia em excesso pode levar a dificuldades na germinação e desenvolvimento das plantas de milho, o que também foi observado por Sangoi *et al.*, 2019 [132], efeito que foi mais pronunciado em solos arenosos e com baixo teor de matéria orgânica, onde o autor atribuiu esse efeito à toxicidade da amônia durante sua volatilização. Esse efeito pode ter ocorrido no experimento, mesmo após um longo tempo de aplicação dos grânulos, devido a uma possível liberação controlada da ureia presente no biocarvão, mantendo assim altos níveis de ureia no solo, afetando a germinação e crescimento das plantas.

Por fim, o acompanhamento dos experimentos remanescentes foi mantido até o 34º dia após a semeadura, quando as plantas começaram a apresentar sinais de falta de nutrientes, como o amarelamento e secagem das folhas [133], conforme pode ser observado na **Figura 15**, na qual todos experimentos apresentaram deficiência de nutrientes. Com relação ao desenvolvimento das plantas, foi possível notar que, apesar dos diferentes testes apresentarem crescimento semelhante (**Figura 15a**), aqueles com adição de GB-BC500C e GB-BC600C desenvolveram folhas mais largas quando comparadas ao controle, conforme visualizado na **Figura 15b e c**, o que pode ser correlacionado com a maior presença de macro e micronutrientes no solo condicionado com biocarvão, tais como P, Ca e K, os quais são essenciais ao desenvolvimento das plantas [117].

Figura 15 – Registro fotográfico dos milhos no último dia de experimento, 34º dia após a semeadura (a), comparativo do desenvolvimento das plantas no teste controle e no solo condicionado com GB-BC500C (b) e GB-BC600C (c) e resultados das massas médias das plantas frescas (d) e secas (e).

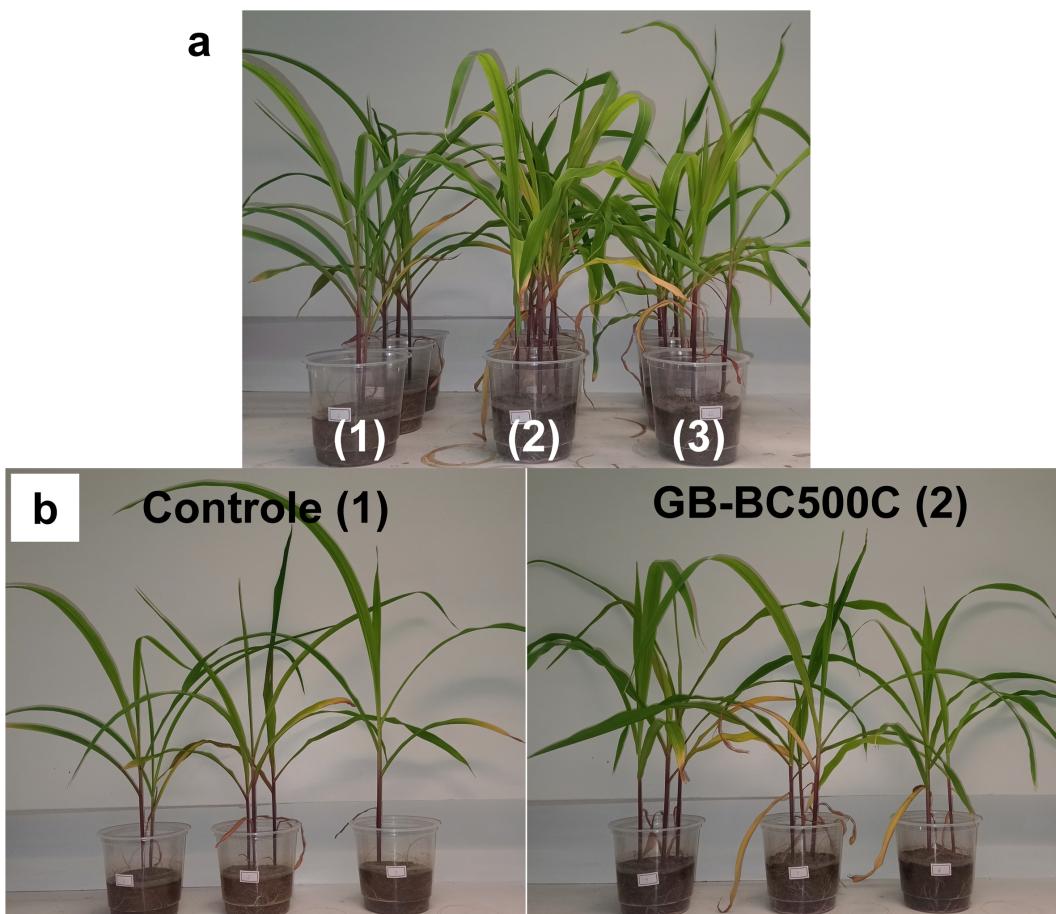
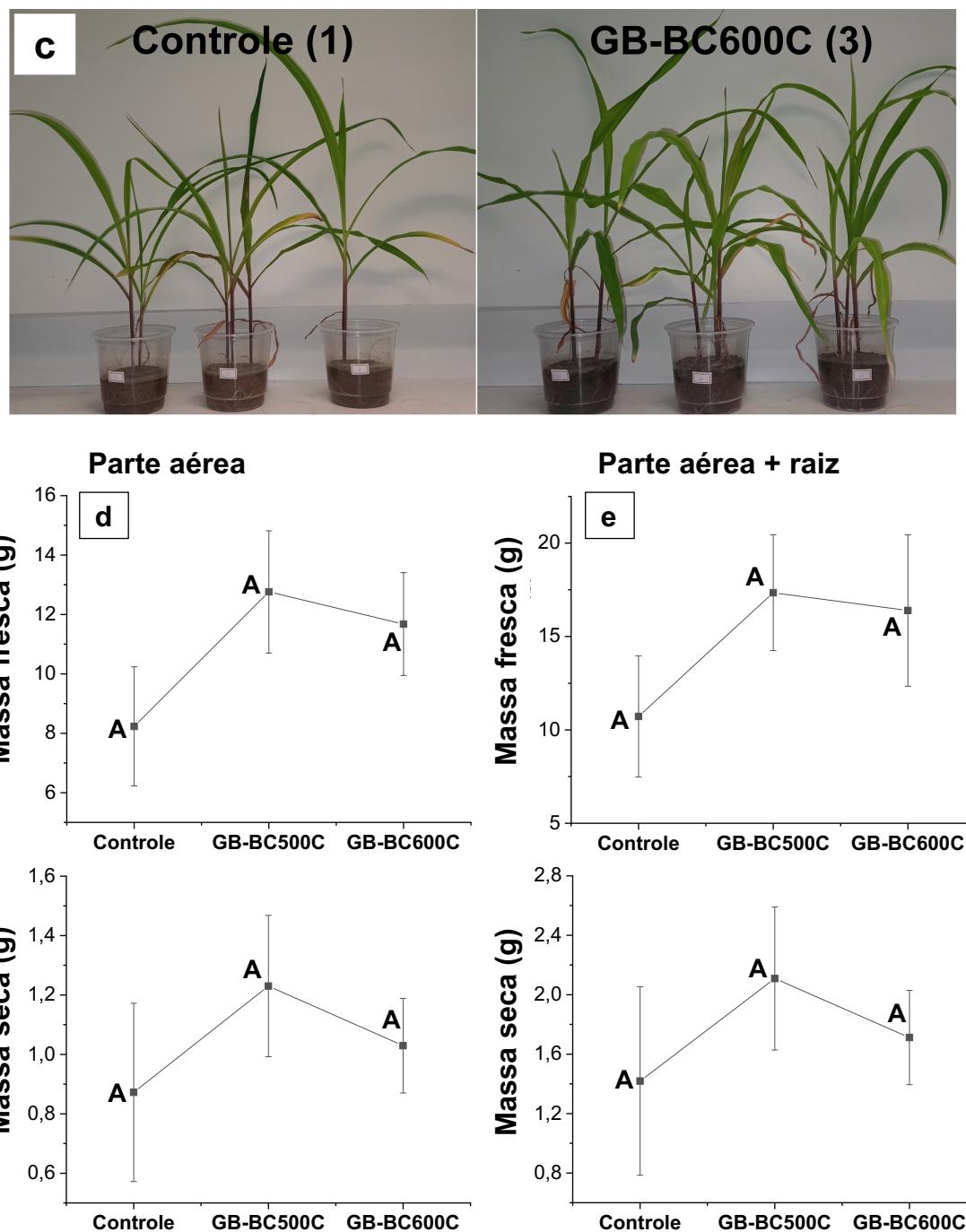


Figura 15 – Continuação.



Os dados da determinação da massa fresca quanto massa seca das plantas de milho demonstraram que as plantas cultivadas nos solos com biocarvão apresentaram maiores massas médias tanto da parte aérea quanto da massa total, onde o teste com GB-BC500C resultou em maiores massas médias tanto fresca quanto seca, conforme observado nos gráficos da **Figura 15d e e**. No entanto, apesar dos testes com GB-BC500C e GB-BC600C terem resultado

em um maior desenvolvimento das plantas comparado ao controle, essa diferença não foi estatisticamente significativa.

Porém, esse resultado pode ser otimizado a partir de uma aplicação adequada dos grânulos de biocarvão enriquecido com ureia, visto que os resultados de trabalhos como o de Zhang *et al.*, 2023 [78], e Cheng *et al.*, 2024 [77], demonstraram que a aplicação de ureia ou outros fertilizantes inorgânicos encapsulados com biocarvão apresentaram resultados superiores aos da aplicação de fertilizantes de forma isolada, devido à liberação controlada e melhor aproveitamento dos nutrientes pelas plantas.

4.5.3 Teste de crescimento do milho com adequação da dosagem de nitrogênio aplicado

Devido aos efeitos negativos no experimento anterior da aplicação dos grânulos de biocarvão com ureia, ocasionada pela alta dosagem de nitrogênio aplicado, um novo experimento de aplicação foi conduzido empregando um solo condicionando com 25 ton ha⁻¹ BC500C, o qual já havia sido utilizado nos primeiros testes de germinação de milho, devido à quantidade limitada dessa amostra de solo no laboratório. O procedimento de semeadura do milho utilizado foi semelhante ao descrito na seção 3.5.3, onde no momento da semeadura as sementes foram semeadas em 400 g de solo.

O solo utilizado apresentou uma taxa de germinação de 48%, no qual, de 9 potes semeados, 5 tiveram 2 sementes germinadas, 3 potes tiveram apenas 1 semente germinada e um pote não apresentou o desenvolvimento de nenhuma planta, conforme pode ser observado no **Apêndice D**. Tal resultado pode ser atribuído a uma menor quantidade de nutrientes no solo, por ter sido utilizado em experimentos anteriores, o que prejudicou a germinação das sementes.

Devido às diferentes taxas de germinação, no 23º dia após a semeadura, período no qual a planta do milho apresenta maior demanda de N, foi removida uma planta de cada pote que teve o desenvolvimento de 2 plantas, deixando apenas a mais saudável. Depois disso, foram adicionadas quantidades de grânulos proporcional a uma aplicação de 100 kg de N ha⁻¹ por pote, o que corresponde a ~0,63 g de GU-BC500C e ~0,76 g de GU-BC600C, conforme mostrado na **Figura 16**, e então adicionados 50 g de solo sobre os grânulos,

para aumentar a área de contato do solo com os fertilizantes, melhorando a transferência de ureia para o solo e com o intuito de diminuir a perda de nitrogênio por volatilização.

Figura 16 – Aplicação dos grânulos de biocarvão (a), registro fotográfico do comparativo das plantas (b, c) e medida do diâmetro dos caules (d) e massa das plantas após 23 dias de aplicação dos grânulos (e).

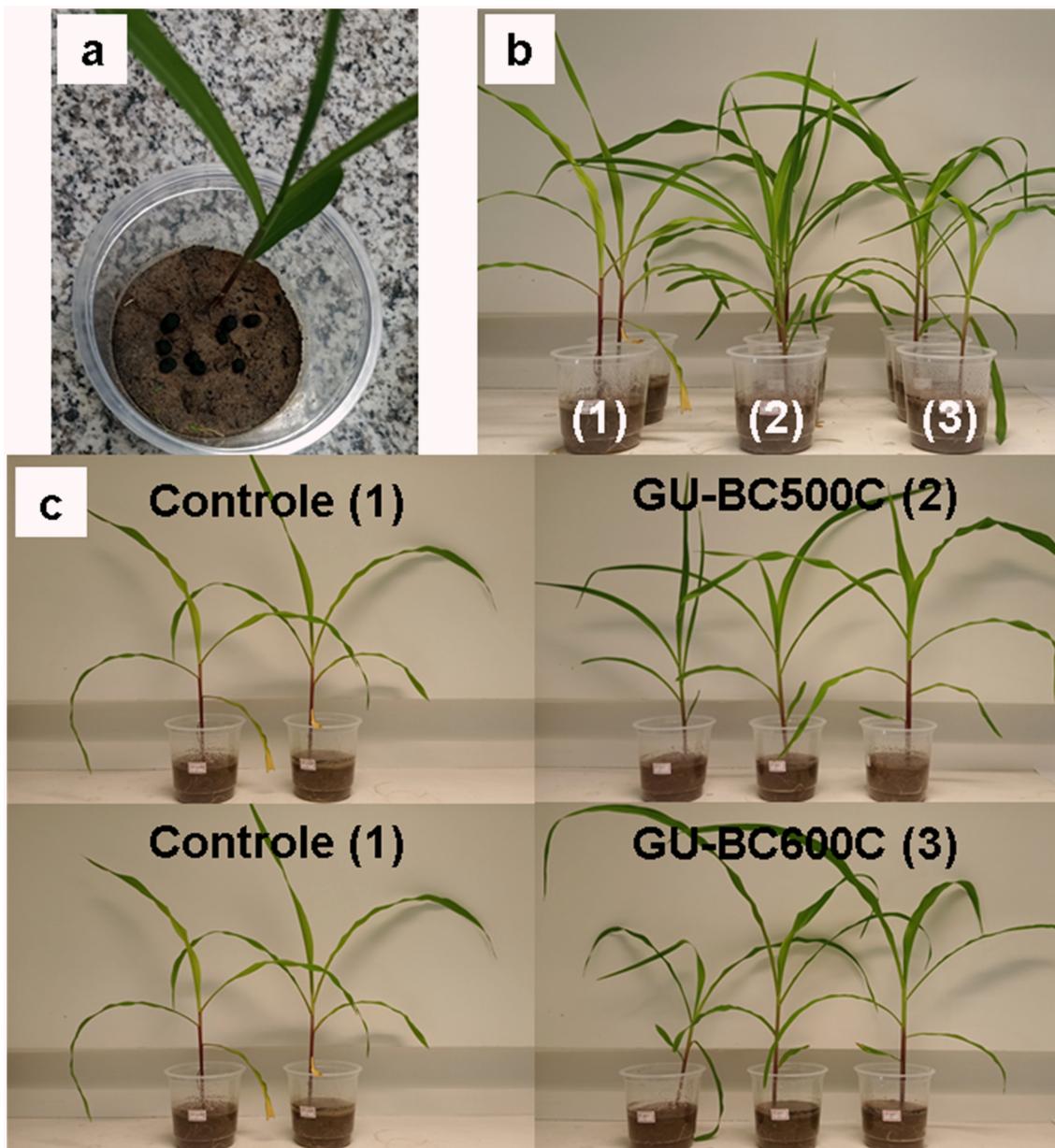
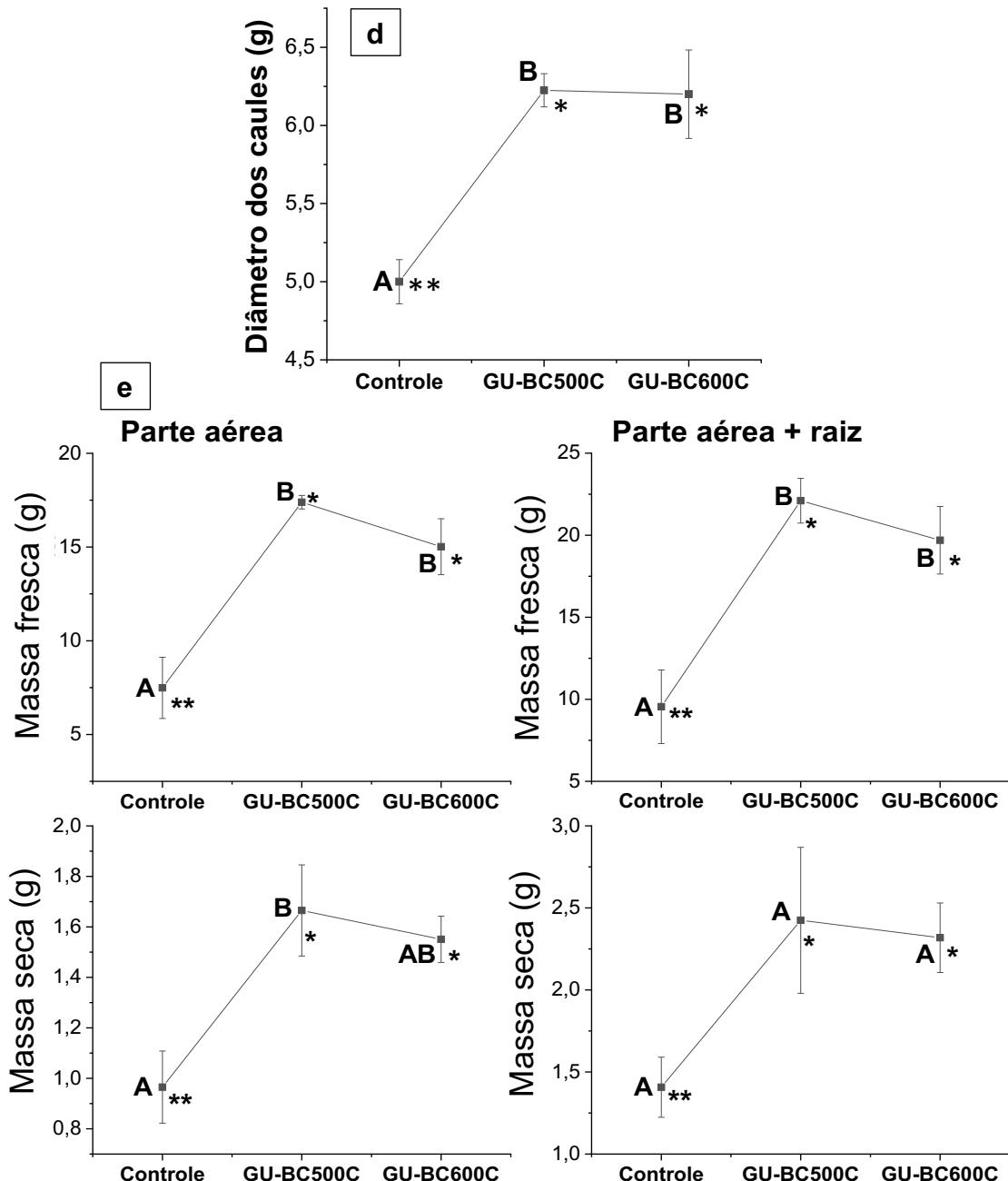


Figura 16 – Continuação.



*n=2 devido uma das replicatas ser considerada como outlier por apresentar menor desenvolvimento desde o início do experimento, levando a uma grande alteração na média, resultando em um desvio padrão muito elevado; **n=2 por conta dos milhos de 1 dos potes não terem germinado.

Na **Figura 16b** foi observado o início do amarelamento das folhas das plantas do experimento controle, o que indica falta de nutrientes no solo, considerando que demais plantas seguem desenvolvendo normalmente, isso indica que as plantas encontram-se no início do estágio V6 de desenvolvimento, etapa na qual as plantas requerem uma maior demanda de nitrogênio [131], e que os grânulos de biocarvão enriquecido com ureia estão suprindo os nutrientes

necessários. Isso se reflete também no diâmetro do caule, uma vez que as plantas dos experimentos com GU-BC500C e GU-BC600C apresentaram diâmetros médios de caule ~25% e 24% superior ao do controle, respectivamente.

Com relação à massa das plantas, também foi observado aumento na massa média tanto das plantas frescas quanto das plantas secas com a aplicação dos grânulos de biocarvão. No entanto, apenas as plantas frescas apresentaram aumento significativo comparado ao controle, com valores 132% e 102% superiores ao controle para a parte aérea e 132% e 106% acima do controle para a massa total da planta com aplicação de GU-BC500C e GU-BC600C, respectivamente. A mesma tendência foi observada para a planta seca, no entanto apenas a parte aérea da planta com a aplicação de GU-BC500C apresentou um aumento significativo da massa da planta seca, 73% superior ao resultado das plantas controle.

Esses dados indicam que, na taxa de aplicação adequada, os grânulos de biocarvão enriquecidos com ureia melhoraram o desenvolvimento das plantas de milho, além do seu potencial como fertilizante de liberação controlada, o que pode aumentar seu desempenho a longo prazo devido à menor perda de nutrientes por lixiviação, o que, consequentemente, acarreta no aumento do aproveitamento dos nutrientes pela planta e diminuição de custos com reaplicação de fertilizantes convencionais.

4.6 Caracterização do bio-óleo bruto

4.6.1 Análise elementar e índice de acidez total (IAT)

Após o processo de conversão termoquímica, a fase orgânica dos produtos líquidos obtida nas diferentes temperaturas de pirólise foi caracterizada, e os resultados da análise elementar dos bio-óleos estão apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7 – Resultado da análise elementar e índice de acidez total dos bio-óleos produzidos a 400, 500 e 600 °C.

Análise	Biomassa	BO400C	BO500C	BO600C
C (%)	48,70 ± 0,07	53,02 ± 0,84	54,93 ± 0,46	46,76 ± 0,71
H (%)	7,45 ± 0,20	8,02 ± 0,11	7,95 ± 0,01	8,32 ± 0,30
N (%)	1,09 ± 0,19	0,67 ± 0,01	0,92 ± 0,03	1,26 ± 0,04
O* (%)	42,76 ± 0,04	38,29 ± 0,94	36,20 ± 0,54	43,66 ± 0,44
H/C	1,82	1,80	1,72	2,14
O/C	0,66	0,54	0,49	0,70
N/C	0,019	0,011	0,014	0,023
PCS (MJ kg ⁻¹)	21,7	24,2	25,0	21,9
IAT (mg KOH g ⁻¹)	---	94,1 ± 5,5	79,7 ± 4,1	65,7 ± 5,0
Teor de H ₂ O	---	20,0 ± 0,6	20,4 ± 1,5	39,2 ± 2,1

*Obtido por diferença.

Comparando as composições elementares dos bio-óleos com a da biomassa utilizada na pirólise, foi observado o aumento dos teores de carbono e diminuição do oxigênio nas amostras BO400C e BO500C, o que é esperado devido a reações de desoxigenação [134]. No entanto, foi observado o comportamento inverso para os teores desses elementos em BO600C, no qual foi observado o menor teor de carbono e maior teor de oxigênio, o que pode ser explicado pelo teor de água de 39,2% do bio-óleo bruto, enquanto os bio-óleos BO400C e BO500C apresentaram menores teores de água, 20,0% e 20,4%, respectivamente. Isso foi consistente com a observação de que BO600C foi a amostra que liberou maior quantidade de água quando foi manipulada.

Com relação ao teor de nitrogênio, foi observado uma elevação gradual com o aumento da temperatura de pirólise, variando de 0,67 a 1,26% nos bio-óleos, ao passo que a biomassa apresentou um teor de nitrogênio de 1,09%, ou seja, as temperaturas mais elevadas de pirólise podem ter levado à fragmentação de estruturas nitrogenadas mais estáveis da biomassa, convertendo-as em compostos condensáveis, aumentando o teor de compostos nitrogenados nos bio-óleos.

Com relação às razões H/C e O/C, nota-se que os valores de H/C nas amostras BO400C (1,80) e BO500C (1,72) estão abaixo do obtido para a

biomassa (1,82), enquanto em BO600C (2,14) apresentou um valor ~29% maior. Comparando os valores de H/C dos bio-óleos à do benzeno, um composto aromático que possui razão H/C igual a 1, observou-se que as amostras apresentam um caráter mais alifático, o que pode ser associado à presença de compostos aromáticos com substituintes alquílicos ou à presença de compostos alifáticos nos bio-óleos [135].

Acerca das razões O/C, os valores obtidos para os bio-óleos ficaram na faixa de 0,49 a 0,70, enquanto a biomassa apresentou um valor intermediário de 0,66. Considerando compostos modelo de bio-óleo, semelhantes ao guaiacol e siringol, contendo de 7 a 8 carbonos, seria esperado a presença de 1,4 a 3,2 átomos de oxigênio por molécula, segundo Lim *et al.*, 2022 [135]. Isso resultaria em uma razão O/C na faixa de 0,15 a 0,40. Quando comparados aos valores observados nos bio-óleos do SCM, destaca-se a presença de valores superiores. Dessa forma, além da existência de compostos fenólicos, os valores de H/C observados sugerem uma maior presença alquilfenóis, polifenóis, além de carboidratos e seus derivados nos bio-óleos BO400C e BO500C. No caso de BO600C o valor ainda mais elevado de O/C (0,70) pode estar associado ao maior teor de água presente no bio-óleo (**Tabela 7**).

As composições elementares dos bio-óleos brutos resultaram em valores de poder calorífico superior de 24,2 e 25,0 MJ kg⁻¹ para o BO400C e o BO500C, respectivamente. Apesar de terem apresentado maior teor energético quando comparados à matéria-prima, o que indica um potencial de aplicação como biocombustível, os bio-óleos ainda necessitam passar por um processo de melhoramento, devido ao alto teor de oxigênio e nitrogênio nos constituintes desses bioproductos. A presença de compostos nitrogenados nos bio-óleos torna tal aplicação inadequada devido a liberação de gases poluentes (NO_x) durante sua combustão [6]. Além disso, presença de heteroátomos como o oxigênio ainda trazem instabilidade química para o produto, pois estes são quimicamente reativos, podendo promover reações de polimerizações e oxidações, contribuindo para o aumento da viscosidade e da acidez, aspectos estes que comprometem o uso para determinadas finalidades [136].

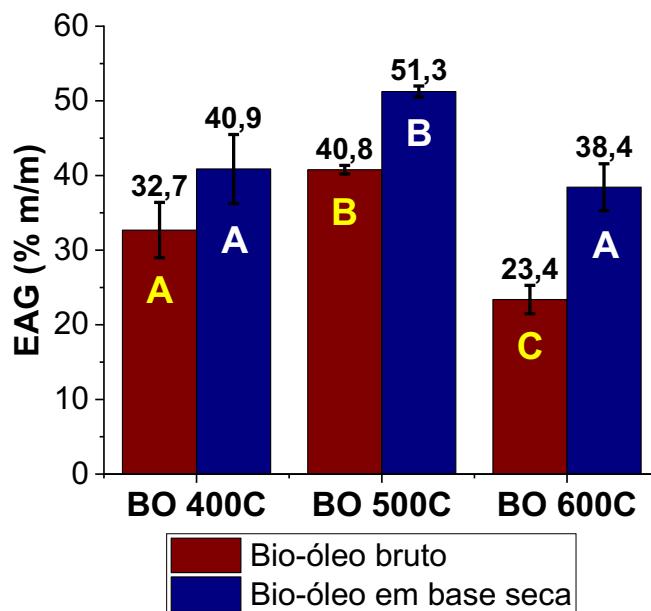
Outra propriedade importante dos bio-óleos é o índice de acidez total, para o qual foi constatado o valor máximo de acidez de 94,1 mg de KOH g⁻¹ de bio-

óleo em BO400C, o qual foi reduzido a 65,7 mg de KOH g⁻¹ no bio-óleo produzido a 600 °C. O mesmo comportamento foi observado por Azargohar *et al.*, 2013 [137], para os bio-óleos de palha de trigo, pó de serra, palha de linho e cama de frango (estrume de aves + biomassa), produzidos na faixa de temperatura de 400 a 550 °C, dos quais, os bio-óleos de palha de trigo apresentaram índice de acidez total próximos ao obtido para o bio-óleo de SCM, variando de 109,3 a 47,1 mg de KOH g⁻¹ de óleo. No entanto, apesar da redução do índice de acidez dos bio-óleos, os valores ainda continuam elevados para aplicação como combustível. Desse modo, cabe ressaltar a necessidade de melhoramento do bio-óleo para obter um produto com menor acidez, maior estabilidade e qualidade [138].

4.6.2 Teor de fenólicos totais nos bio-óleos

O teor de fenólicos totais dos bio-óleos de SCM estão apresentados na **Figura 17**, na forma de percentual mássico de equivalentes de ácido gálico (EAG) nos bio-óleos brutos.

Figura 17 – Teor de fenólicos totais nos bio-óleos brutos de SCM produzidos a 400, 500 e 600 °C.



Nota-se uma variação no teor de fenólicos totais nos bio-óleos em função da temperatura do processo de pirólise. Foi observado um aumento de

$32,7 \pm 3,7\%$ para $40,8 \pm 0,6\%$, seguido de uma redução a $23,4 \pm 1,9\%$ EAG. O teor de fenólicos totais corrigido nos bio-óleos foram obtidos pela subtração dos teores de água nas amostras (**Tabela 7**), com valores de EAG de $40,9 \pm 4,6\%$, $51,3 \pm 0,7\%$ e $38,4 \pm 3,1\%$ obtidos para BO400C, BO500C e BO600C, respectivamente. Esse comportamento pode ser correlacionado com o aumento do grau de reações de degradação da biomassa, elevando o teor de fenólicos totais no bio-óleo produzido a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Enquanto na pirólise a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pode ter favorecido a ocorrência de reações secundárias de degradação térmica, que podem ter favorecido a degradação dos compostos fenólicos ou a sua transformação e compostos com estruturas diferentes, resultando numa alteração da resposta do método de quantificação.

Isso ocorre porque compostos fenólicos monohidroxilados, tais como, fenol, guaiacol e 2,6-dimetoxifenol, ou que apresentam substituintes alquil no anel aromático, tais como, 4-metilfenol, 3-etilfenol e o eugenol, apresentam redução de aproximadamente $1/3$ e $2/3$, respectivamente, em suas absorbâncias quando comparadas com a do ácido gálico, que é um fenol trihidroxilado empregado como padrão de calibração [139].

Um comportamento semelhante foi observado por Stankovikj *et al.*, 2016 [94], que reportaram um aumento do teor de fenólicos totais de 20,3 até 29,5%, seguido de uma redução para 22,1% nos bio-óleos de madeira de pinho obtidos pelo processo de pirólise rápida, na faixa de temperatura de 330 a $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um reator contínuo de leito fluidizado. Ao passo que, na pirólise de talo de milho em um reator de leito fixo, Wang *et al.*, 2019 [140], reportaram teores crescentes de fenólicos totais, de 17,6 a 25,3% EAG, nos bio-óleos produzidos na faixa de temperatura de 450 a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

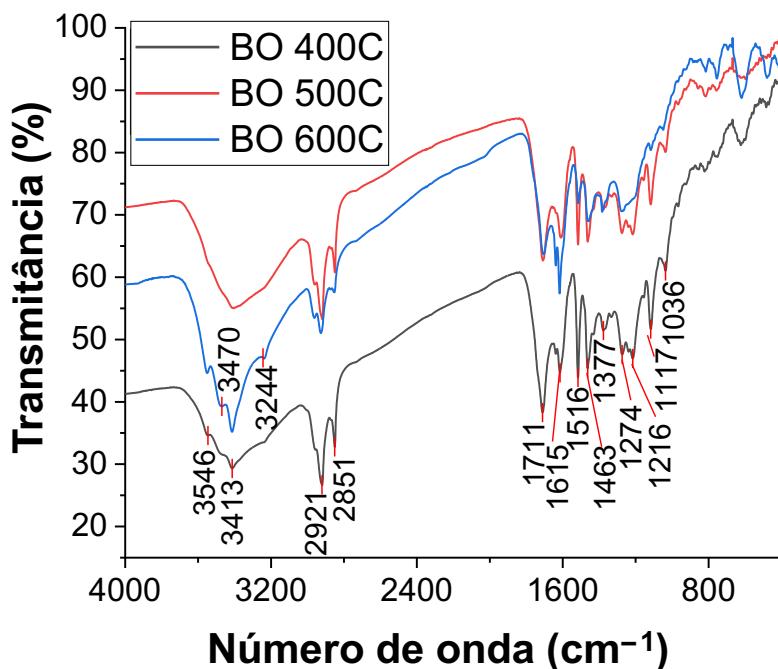
De modo geral, foi observado que os bio-óleos de SCM apresentaram teores de fenólicos totais superiores aos da literatura aos quais foram comparados. No entanto, não é possível utilizar o teor de fenólicos totais obtido pelo método de Folin-Ciocalteu (FC) como um número absoluto, para fazer a comparação entre bio-óleos provenientes de diferentes biomassas, devido aos diferentes fatores de resposta entre compostos fenólicos com estruturas diferentes [139]. No entanto, o resultado desse método pode servir melhor como um bom indicador da capacidade antioxidante do bio-óleo, visto que, outros

compostos além dos fenóis também podem reagir com o reagente FC [141]. Desse modo, é possível concluir que o bio-óleo produzido a 500 °C apresenta uma maior quantidade de compostos com capacidade antioxidante, o que pode ser de interesse da indústria química.

4.6.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A determinação das funções orgânicas presentes nos principais constituintes dos bio-óleos brutos provenientes de diferentes condições de pirólise, foi realizada por meio de análises por FTIR. Os espectros obtidos são apresentados na **Figura 18**.

Figura 18 – Espectros de FTIR dos bio-óleos do SCM produzidos a 400, 500 e 600 °C.



Nos espectros de todos os bio-óleos nota-se a presença de uma banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} , referentes a estiramento O–H de funções hidroxilas de fenóis, ácidos carboxílicos e água presente nas amostras [6,142]. Com o aumento da temperatura de pirólise foi observado o aumento da intensidade dessa banda, além da intensificação das bandas em 3546, 3470 e 3244 cm^{-1} em BO600C. dentre as quais, as bandas em 3470 e 3244 cm^{-1} podem

ser atribuídas a estiramentos assimétricos e simétricos de O–H de água totalmente ligada por ligações de hidrogênio a outras moléculas de água [143]. Enquanto a banda em 3546 cm⁻¹ pode ser correlacionada ao estiramento simétrico da ligação O–H de moléculas de água parcialmente ligadas por ligação de hidrogênio [144].

Em 2921 e 2851 cm⁻¹ nota-se a presença de duas bandas resultantes de estiramentos simétricos e assimétricos de C–H alifáticos de grupos metil e metíleno [6,142]. A diminuição desses estiramentos em BO600C e aumento da intensidade das bandas de estiramento da água corrobora os dados de análise elementar, que indicou uma diminuição no teor de carbono com o aumento relativo no percentual de oxigênio, e com a proposta de uma maior quantidade de água no bio-óleo produzido a 600 °C.

O sinal em 1711 cm⁻¹ é referente ao estiramento de C=O, qual pode ser atribuído a carbonila de ácidos carboxílicos, que corrobora com a acidez elevada dos bio-óleos, o qual teve sua intensidade reduzida em temperaturas mais altas, indicando diminuição da presença de compostos pertencentes a essas classes químicas nos bio-óleos. As bandas em 1615 e 1516 cm⁻¹ são associadas a vibrações de estiramentos de ligações C=C de aromáticos [6,123], provenientes dos compostos fenólicos presente nas amostras.

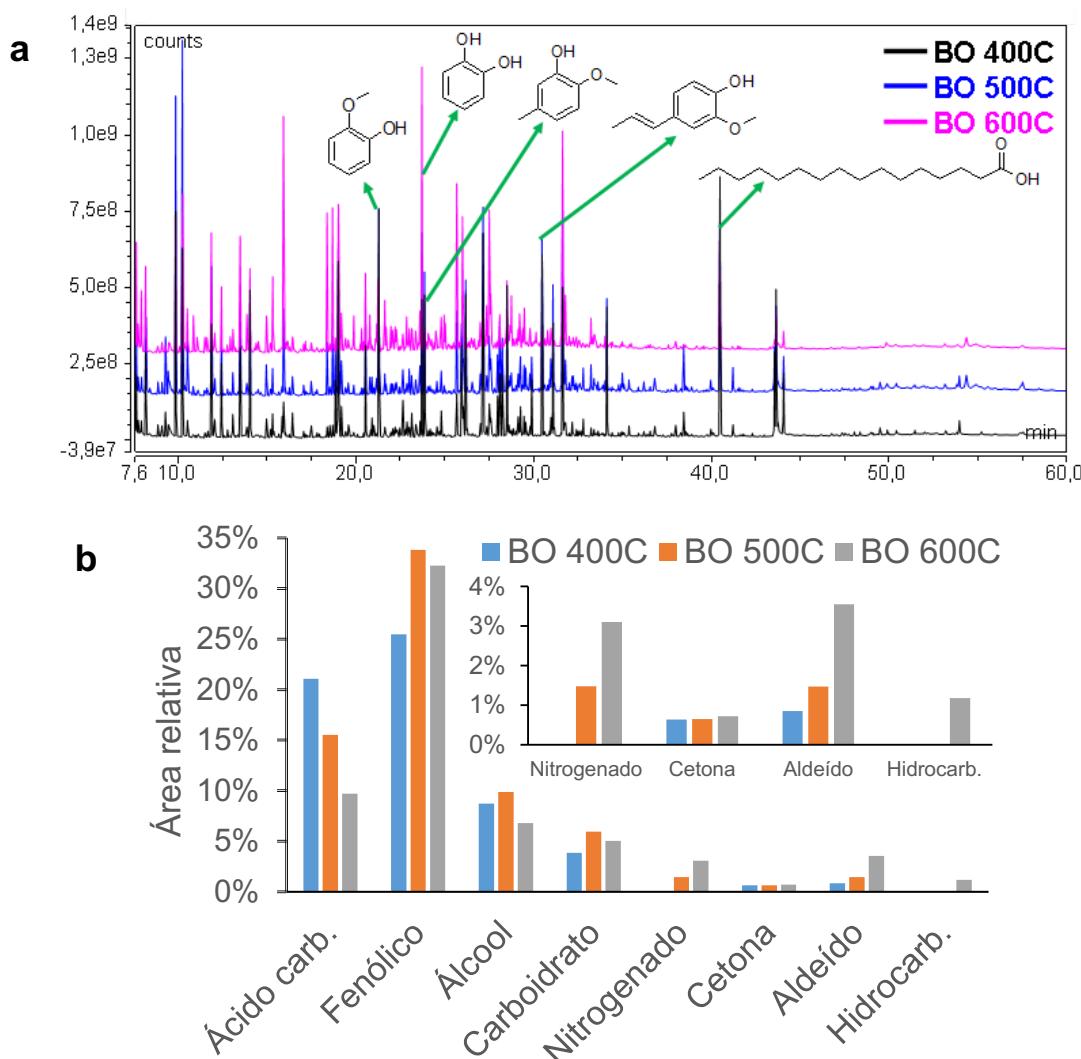
As bandas em 1377 cm⁻¹ e 1463 cm⁻¹ podem ser atribuídas a dobramentos de grupos CH₃ e CH₂ [145], o que está coerente com as bandas de estiramento de grupos metila e metíleno, respectivamente, observados no espectro. Por fim, os sinais entre 1300 e 1000 cm⁻¹ são resultantes de estiramentos C–O, sendo a banda em 1274 cm⁻¹ decorrente de éteres fenilalquilaicos e em 1117 cm⁻¹ de éteres alifáticos [123,145], tais como, derivados de carboidratos, podendo ser encontrados também estiramentos de ésteres nessa região de número de onda.

4.6.4 Caracterização química da fração orgânica volátil do bio-óleo

A caracterização química dos bio-óleos, feita por meio da identificação dos componentes volatilizáveis presentes nas amostras, foi realizada através da análise das amostras por GC/MS. Na **Figura 19**, são apresentados a

comparação dos cromatogramas das correntes totais de íons (do inglês *Total Ion Current Chromatogram – TICC*) e o gráfico da composição química dos bio-óleos de SCM produzidos na três temperaturas de pirólise, no qual os componentes foram distribuídos de acordo com as classes químicas dos compostos identificados.

Figura 19 – Comparação dos cromatogramas dos bio-óleos produzidos a 400, 500 e 600 °C (a) e gráfico de composição química (b).



Foi observado nos TICCs dos bio-óleos do SCM na **Figura 19(a)**, que as amostras apresentaram perfis qualitativos semelhantes, com muitos compostos em comum, principalmente aqueles com maior área relativa, tais como, catecol, etilenoglicol, deoxiribopiranose, ácido sórbico e ácido palmítico, conforme pode ser observado no **Apêndice E**. Além disso, nota-se o aparecimento e desaparecimento de picos de compostos com menor área nos cromatogramas.

Isso indica uma composição química semelhante entre as amostras com variações na intensidade e, consequentemente, na área dos picos cromatográficos dos compostos. Essa variação reflete a alteração da concentração relativa dos constituintes nos bio-óleos produzidos nas diferentes condições de temperatura de pirólise.

Feita a integração dos picos e identificação dos compostos, foi possível caracterizar cerca de 61%, 69% e 62% da área total dos cromatogramas de BO400C, BO500C e BO600C, respectivamente. Os compostos identificados foram agrupados com base em suas principais funções orgânicas, as quais incluem: ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, cetonas, hidrocarbonetos, compostos fenólicos e nitrogenados, conforme o histograma de classes apresentado na **Figura 19(b)**. Os compostos identificados estão listados na tabela do **Apêndice E**, os quais foram agrupados de acordo com sua classificação química.

Na composição química dos bio-óleos foram identificados, majoritariamente, compostos pertencentes às classes dos fenólicos, seguido dos ácidos carboxílicos e álcoois, os quais são derivados da degradação térmica dos constituintes da biomassa, sendo a classe mais abundante em todos os bio-óleos (fenólicos) derivada principalmente da degradação da lignina. Enquanto as outras duas classes majoritárias, no caso dos ácidos carboxílicos de cadeia curta, são provenientes principalmente da fragmentação dos polímeros de carboidratos, celulose e hemicelulose da biomassa [6], ao passo que os ácidos de cadeia longa provêm da degradação de triacilgliceróis presentes na biomassa. Considerando BO500C como referência, os compostos majoritários, com relação à área relativa percentual, pertencentes a essas classes são: o guaiacol, com área de 4,92%, na classe de compostos fenólicos; o ácido palmítico, com área de 4,47%, nos ácidos carboxílicos; e o butanol, com 6,45% de área na classe dos álcoois.

A composição química dos bio-óleos apresentados nesse trabalho está de acordo com o que foi reportado na literatura para bio-óleos de outras biomassas, tais como, de madeira de *Populus* e abeto [146]; pinho, bordo, álamo e bagaço de cana [147], em relação aos compostos fenólicos identificados. Com relação à presença de ácidos carboxílicos, eles são comuns em bio-óleos

provenientes de biomassas que possuem lipídios, tais como triacilgliceróis, em sua composição, como é o caso de grãos defeituosos de café [148]. No entanto, até o momento da publicação do artigo desta tese não haviam dados na literatura da caracterização do bio-óleo bruto do sistema caulinar da planta da mandioca, rizomas ou caules [149]. Alguns estudos realizaram apenas a produção e caracterização simples de bio-óleo como determinações de pH, teor de água, teor de sólidos, viscosidade e estabilidade, juntamente com análise FTIR [12,150].

Com relação à variação da área dos compostos de acordo com o aumento da temperatura em que o bio-óleo foi produzido, observou-se um aumento seguindo de uma redução na área relativa das classes dos fenólicos, álcoois e carboidratos. Esse comportamento é atribuído ao aumento do craqueamento da biomassa e produção de vapores condensáveis ao elevar a temperatura do processo de 400 para 500 °C. Além disso, o aumento da temperatura de pirólise para 600 °C não apenas favorece o craqueamento dos constituintes da biomassa e a formação de vapores condensáveis, mas também induz reações secundárias de degradação térmica dos compostos produzidos presentes nos vapores.

As reações secundárias resultam na redução da concentração de alguns compostos nos bio-óleos e na produção de outros, conforme também observado por Gao *et al.*, 2017 [103], como foi o caso dos compostos nitrogenados, aldeídos e hidrocarbonetos, que tiveram suas áreas aumentadas em temperaturas mais elevadas de pirólise.

Por último, diferentemente do comportamento das classes citadas anteriormente, a classe das cetonas, compreendida unicamente pelo maltol, praticamente não apresentou variação em sua área relativa. Enquanto a classe dos ácidos carboxílicos teve sua área reduzida de acordo com o aumento da temperatura do processo de pirólise, o que se deu principalmente devido à diminuição da concentração dos ácidos graxos presentes nas amostras, os quais apresentaram maiores concentrações no bio-óleo produzido a 400 °C. Por conta da maior concentração de ácidos carboxílicos, os bio-óleos produzidos em temperaturas mais baixas costumam ter maior acidez [103], o que foi observado nos bio-óleos do SCM neste trabalho, conforme mostrado na **Tabela 7**.

De modo geral, de acordo com a caracterização das amostras, todos os bio-óleos tiveram os compostos fenólicos como principais constituintes em sua composição química, além de ácidos carboxílicos de cadeia longa, o que sugere um alto potencial de aplicação como fonte de insumos para a indústria farmacêutica, agroquímica e de química fina [6].

4.6.5 Caracterização química abrangente dos bio-óleos por FT-Orbitrap MS

Visto que o GC/MS está limitado à determinação dos componentes volatilizáveis à temperatura de trabalho do equipamento, foi empregada a técnica de espectrometria de massas por transformada de Fourier com analisador de massas tipo Orbitrap para especiação molecular abrangente dos constituintes dos bio-óleos produzidos nas diferentes temperaturas de pirólise. Foram utilizadas duas fontes de ionização à pressão atmosférica, HESI, para caracterização dos compostos polares, e APPI, para caracterização dos compostos de média e baixa polaridade presentes nos bio-óleos, com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura sobre a composição molecular da fração de compostos semivoláteis e não voláteis nos bioproductos líquidos. Os espectros de massas dos bio-óleos brutos analisados nos modos positivo e negativo de análise em ambas as fontes de ionização são apresentados na **Figura 20**.

Figura 20 – Espectros de massas dos bio-óleos do SCM analisados por HESI e APPI no modo positivo (a) e negativo (b) de ionização.

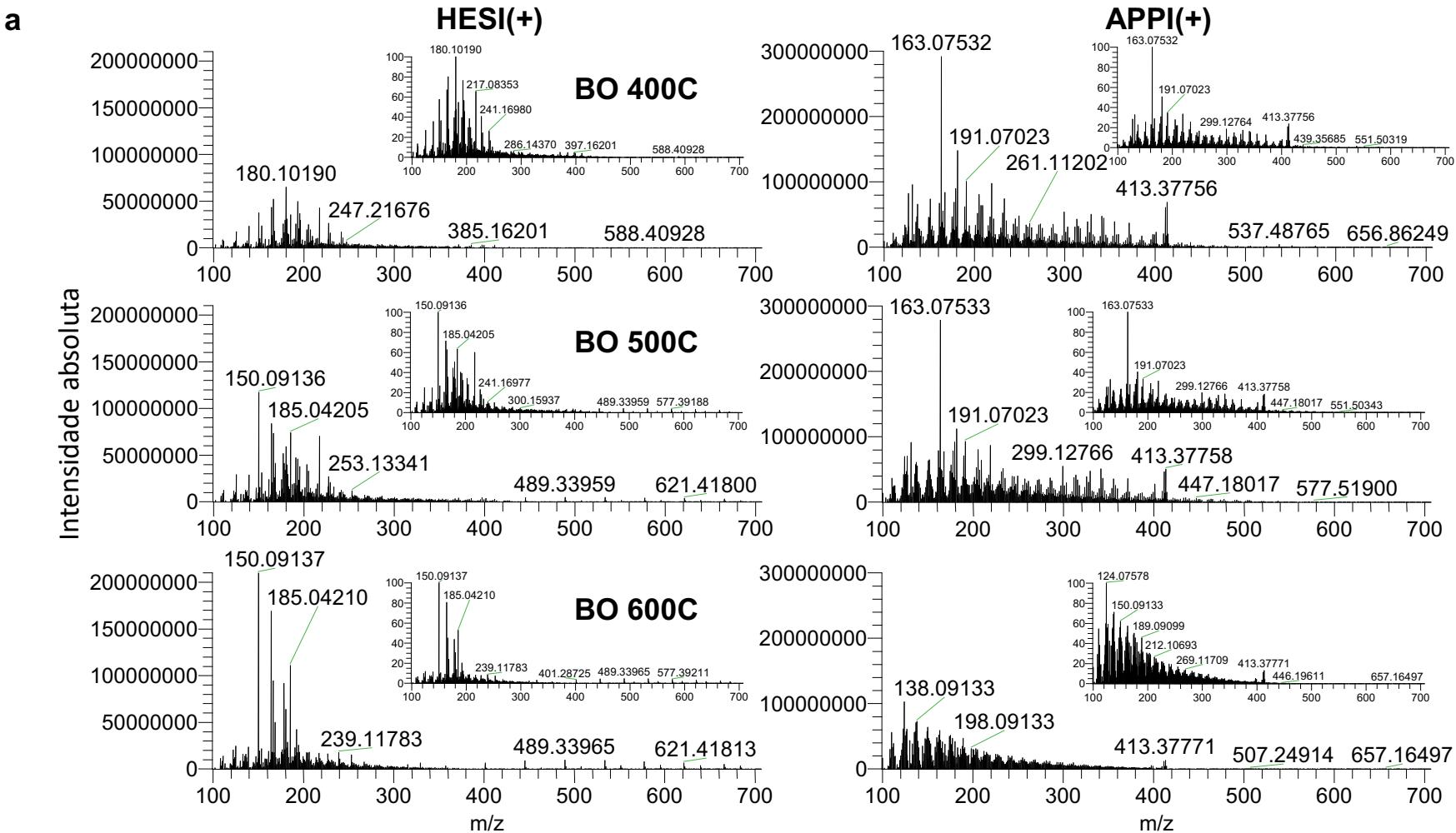
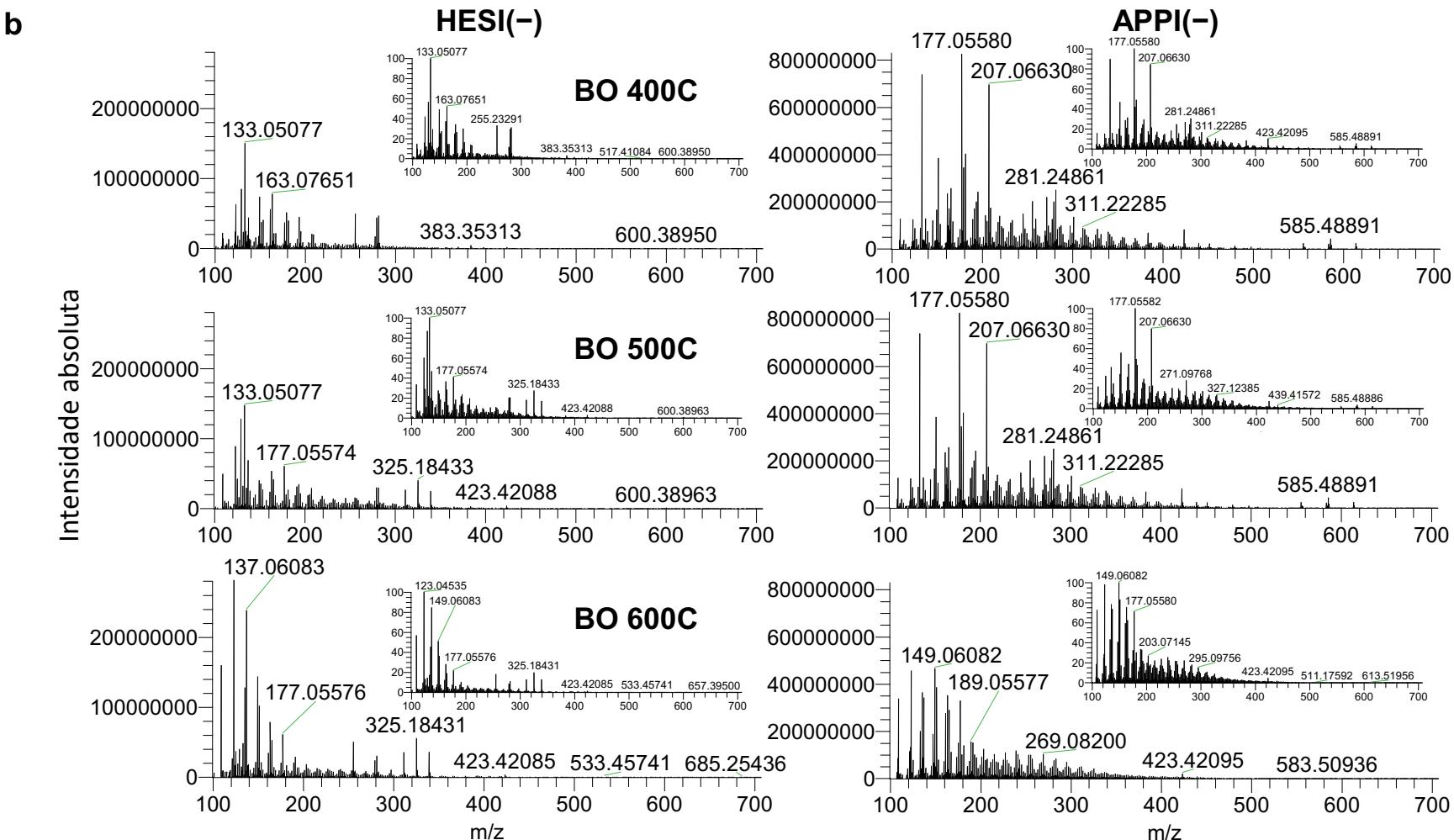


Figura 20 – Continuação.



Nos espectros da **Figura 20(a)** das análises realizadas por HESI(+), foi observado o favorecimento do aumento gradual da intensidade dos íons de *m/z* 150,09136, 164,10701, 166,08626 e 185,04205 de acordo com o aumento da temperatura de pirólise, ao passo que os demais íons tiveram suas intensidades relativas reduzidas. No caso dos espectros de massas das análises realizadas por APPI(+), foi observada a redução da intensidade do íon 163,07532 e daqueles com *m/z* maior que 150, ao passo que os íons de menor relação massa/carga mantiveram suas intensidades aparentemente inalteradas.

Nos espectros das análises no modo negativo de ionização foi observado por APPI(–) a redução da intensidade dos íons com *m/z* superior a 200, além dos íons mais intensos do espectro, ao passo que os íons com *m/z* inferior a 150 apresentaram aumento em suas intensidade. Nas análises por HESI(–) também foi visualizado o aumento da intensidade dos íons de menor massa, em especial os com *m/z* 109,02960, 123,04535, 137,06083 e 149,06083. Tais observações podem ser tanto devido ao aumento da degradação da matriz orgânica da biomassa, produzindo compostos de baixa massa molecular, quanto indicativo de que as reações secundárias de degradação térmica podem ter agido sobre os compostos de maior massa, degradando-os a compostos menores, que, dessa forma, tiveram suas intensidades aumentadas em temperaturas de pirólise mais altas.

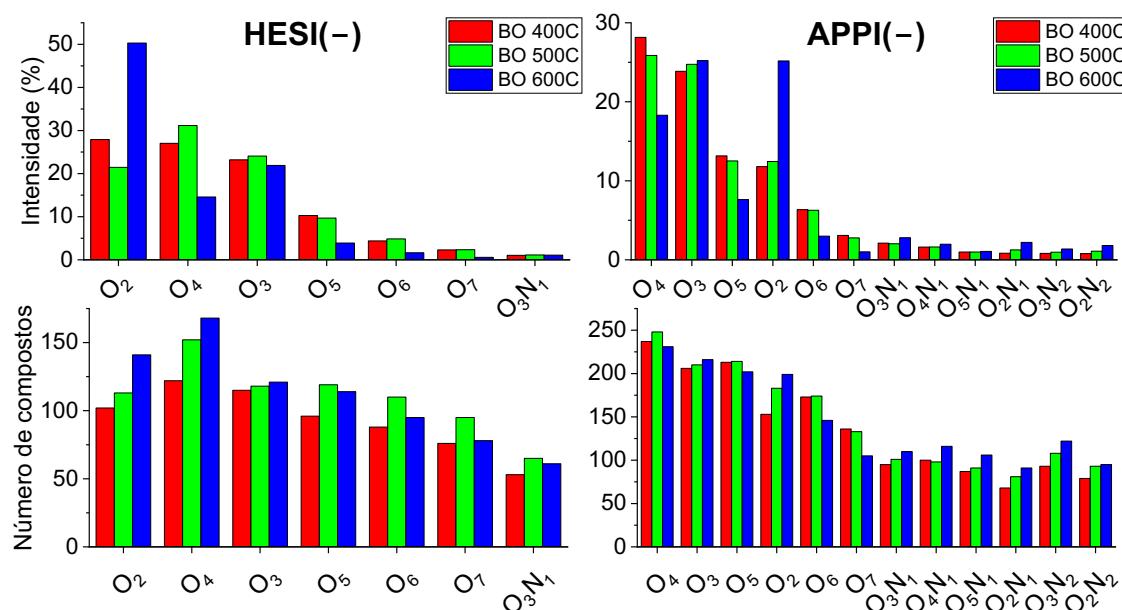
De modo geral, foram detectados em torno de 3235 a 3506 íons com razão S/R (sinal/ruído) igual ou superior a 3, tanto utilizando HESI(+) quanto APPI(+), dentre os quais cerca de 82–89% tiveram fórmula molecular atribuída e aproximadamente 72 a 80% do total de íons atribuídos apresentaram erro de atribuição menor ou igual a 1 ppm, conforme apresentado no **Apêndice F**. No modo de ionização negativo, o quantitativo de íons detectados utilizando a fonte HESI(–) decresceu para a faixa de 1502–1797 (dos quais 75 a 79% tiveram fórmula molecular atribuída), e empregando APPI(–) foram detectados 3096–3186 (dos quais 94–95% tiveram fórmula molecular atribuída), conforme apresentado no **Apêndice G**.

Com relação às análises realizadas no modo negativo, o maior quantitativo de íons detectados com a fonte de fotoionização se deu por conta do menor efeito de supressão iônica quando comparada à HESI(–), pois a

APPI(–) ioniza preferencialmente moléculas de média e baixa polaridade em detrimento das mais polares, que são preferencialmente ionizadas por eletronebulização [151]. Com relação às atribuições de fórmula molecular, em média 73% e 82% do total de íons detectados nas análises empregando HESI(–) e APPI(–), respectivamente, apresentaram erro menor ou igual a 1 ppm, o que proporciona a caracterização de grande parte dos compostos presentes nas amostras com um alto nível de confiabilidade.

Os compostos detectados no modo de análise negativo, que tiveram suas fórmulas moleculares atribuídas, foram agrupados em diferentes classes químicas, que diferentemente da classificação biossintética das moléculas orgânicas, aqui elas foram classificadas de acordo com o tipo e quantitativo de heteroátomos (N e O) presentes em suas respectivas fórmulas moleculares. Foi considerado como critério para formação de uma classe de compostos, o número mínimo de 50 moléculas e soma da intensidade relativa dos íons maior ou igual a 1% em pelo menos uma das três amostras de bio-óleo. Os histogramas de classes em função da intensidade relativa e quantidade de moléculas por classe são apresentadas na **Figura 21**.

Figura 21 – Histogramas de classes dos constituintes químicos dos bio-óleos de SCM analisados por HESI(–) e APPI(–).



Nos histogramas das análises por HESI(-), foi observado que as amostras são constituídas principalmente por moléculas pertencentes às classes dos compostos oxigenados (O_{2-7}), os quais são característicos de bio-óleos lignocelulósicos analisados por UHRMS [22,65]. Além disso, foram identificados também compostos do tipo O_3N_1 . Entre os oxigenados, as classes O_2 , O_3 e O_4 destacaram-se como as representativas nos bio-óleos em termos de intensidade relativa. Nos histogramas obtidos por APPI(-), além das classes já identificadas por HESI(-), foram observadas também as classes $O_{2-5}N_1$ e $O_{2-3}N_2$. Apesar do maior número de classes nitrogenadas detectadas empregando a fonte APPI(-), as oxigenadas se mantiveram mais abundantes, tanto em termos de intensidade relativa quanto em número de moléculas.

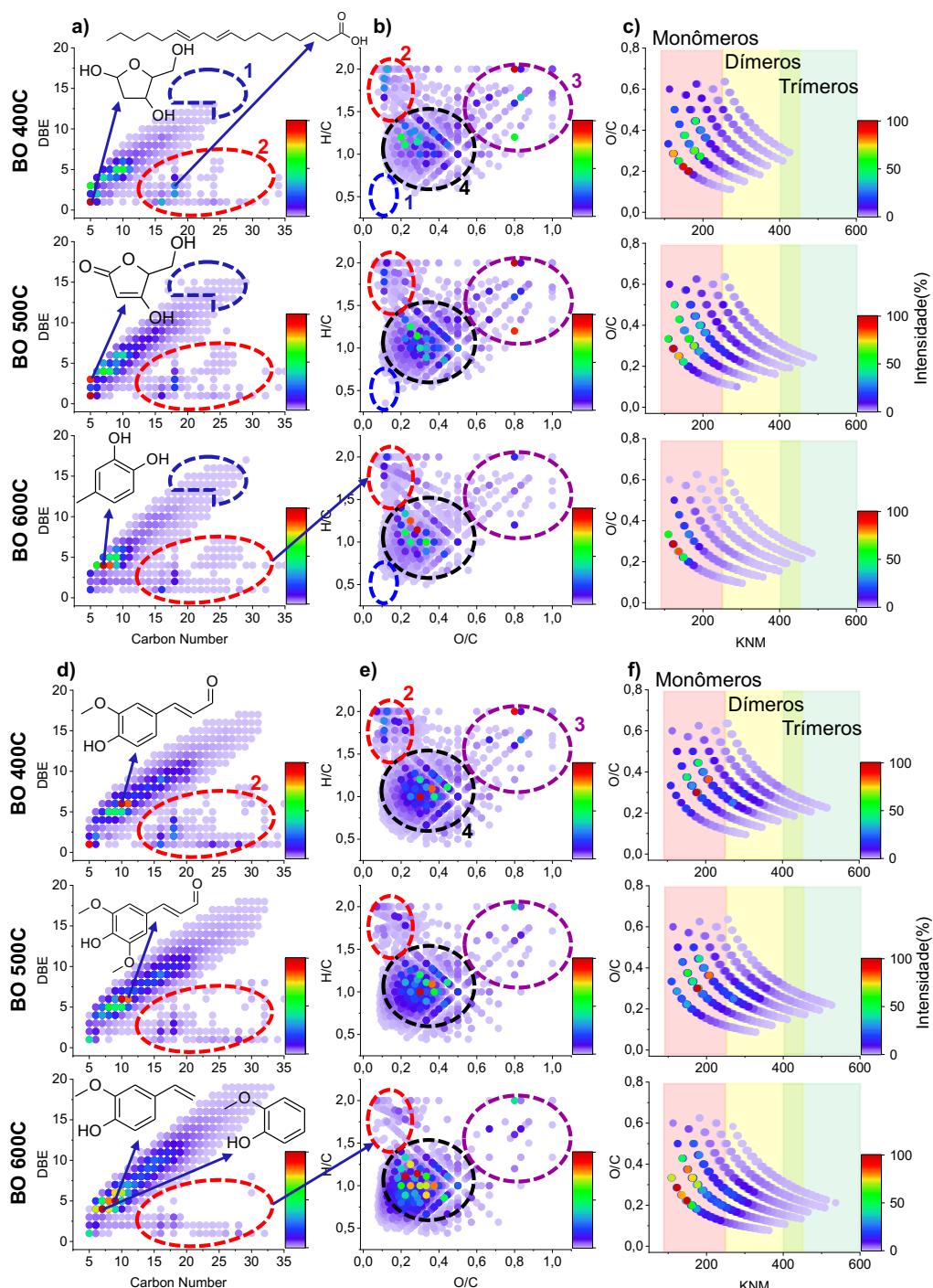
Comparando a composição dos bio-óleos produzidos nas diferentes temperaturas, foi observado o aumento da intensidade relativa e do número de moléculas na classe O_2 , de acordo com o aumento da temperatura de pirólise, nos histogramas de ambas as fontes de ionização. A classe O_3 se manteve estável, sem variação na intensidade e número de moléculas. Ao passo que, para as demais classes oxigenadas foi observada redução tanto da intensidade relativa quanto do número de moléculas por classe nas análises por APPI(-). Enquanto nas análises por HESI(-), apesar da redução das intensidades relativas, foi observado o aumento seguido da redução do número de compostos por classe em O_{5-7} , ao passo que O_4 seguiu uma tendência de aumento de número de moléculas de acordo com o aumento da temperatura de pirólise.

Tais comportamentos observados nos histogramas podem ser associados, principalmente, ao aumento da ocorrência de reações de degradação primária na pirólise a 500 °C quando comparada com a de 400 °C, levando ao aumento da contagem de moléculas em BO500C. Em BO600C as reações secundárias de degradação térmica podem ter levado à diminuição do número de moléculas quando comparada com BO500C [152]. Como observado nos histogramas, essas reações favoreceram a degradação de moléculas mais oxigenadas e produção de compostos menos oxigenados em temperaturas mais elevadas de pirólise.

Dessa forma, com o objetivo de avaliar o grau de insaturação, estrutura base dos compostos e predizer o grau de polimerização das moléculas

pertencentes às classes oxigenadas dos bio-óleos, foram construídos gráficos de número de carbonos (nº C) por DBE, O/C por H/C (diagrama de van Krevelen) e O/C por KNM em função da intensidade relativa dos compostos analisados, os quais são apresentados na **Figura 22**.

Figura 22 – Gráficos de nº C por DBE, O/C por H/C e KNM por O/C em função da intensidade relativa dos compostos das classes O₂₋₇ analisados por (a, b, c) HESI(–) e (d, e, f) APPI(–).



Nos gráficos de nº C por DBE da amostra BO400C analisado por HESI(–), **Figura 22a**, a maioria das moléculas possuem de 5 a 24 carbonos em sua fórmula molecular e DBE variando de 1 a 13. Com o aumento da temperatura de pirólise, foi observado na região em que essas moléculas estão distribuídas (região 1), com distribuição desses compostos se estendendo a 28 carbonos por moléculas e DBE 16, o que pode ser atribuído a reações secundárias em fase gasosa de aromatização de compostos intermediários a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos [152], o que se relaciona com as análises dos bio-óleos por GC/MS (**Figura 19b**), visto que em BO600C foi observado o aparecimento de hidrocarbonetos aromáticos, principalmente o naftaleno e derivados.

Além disso, foi observado o aumento da população de moléculas na região 2, DBE menor ou igual a 7 e nº C superior a 13, que corresponde a compostos que possuem grandes cadeias carbônicas e baixo grau de insaturação, por exemplo, compostos lipídicos, dentre eles, os ácidos graxos, que são provenientes da degradação de compostos menos polares, como diacil e triacilgliceróis.

Ainda no gráfico de nº C por DBE (**Figura 22a**), foi observado que os compostos mais intensos das classes O₂₋₇ (intensidade relativa igual ou superior a 40%) se encontram na faixa nº C de 5 a 10 e DBE de 1 a 5 em BO400C. Com o aumento da temperatura de pirólise, os compostos mais intensos se restringiram à faixa nº C de 6 a 9 e DBE de 4 a 6, na amostra BO600C, que corresponde a compostos fenólicos com um anel aromático. Considerando apenas a molécula mais intensa em cada bio-óleo, as fórmulas moleculares atribuídas foram C₅H₁₀O₄, C₅H₆O₄ e C₇H₈O₂ em BO400C, BO500C e BO600C, respectivamente. As estruturas propostas para cada fórmula molecular são apresentadas na **Figura 22a**.

Nos gráficos de nº C por DBE das análises realizadas por APPI(–), **Figura 22d**, observou-se que as moléculas no BO400C possuem de 5 a 31 carbonos em sua fórmula molecular e estão distribuídas na faixa de DBE entre 1 a 17. Com o aumento da temperatura de pirólise foi observado também o aumento da faixa de número de carbonos e do grau de insaturação em que as moléculas estão distribuídas, que se estenderam a nº C igual a 33 e DBE 19, em BO600C.

Apesar do aumento na faixa de distribuição dos compostos nos gráficos de BO500C e BO600C, foi constatado o desaparecimento de moléculas com número de carbonos superior a 13 e DBE igual ou inferior a 8, região destacada na **Figura 22d**, os quais podem ser correlacionados a compostos lipídicos devido ao elevado número de carbonos e baixo grau de insaturação das moléculas.

Além disso, com o aumento da temperatura de pirólise, principalmente de 500 para 600 °C, foi observado o aumento da abundância de compostos com nº C igual a 6–8 e DBE 4–5. Tais observações podem ser correlacionadas a reações de degradação que podem ter favorecido tanto a quebra de compostos lipídicos, principalmente aqueles com cadeias carbônicas maior que C25, quanto a eliminação de substituintes de compostos aromáticos, favorecendo a formação de estruturas fenólicas mais simples a exemplo das estruturas propostas na **Figura 22d**.

Nos diagramas de van Krevelen da **Figura 22b**, os compostos das classes O_{2–7} analisados por HESI(–) estão distribuídos em três regiões principais do gráfico, H/C >1,3 e O/C <0,2 (região 2), atribuídas a compostos lipídicos, H/C >1,2 e O/C >0,5 (região 3), atribuídos a açúcares e derivados de carboidratos, e por último, a região com maior quantidade de compostos em O/C 0,1–0,6 e H/C 0,6–1,5 (região 4), atribuída a compostos derivados de lignina (fenólicos) [34,153]. Avaliando o efeito da temperatura sobre a abundância dos compostos, foi observado que em temperaturas mais elevadas ocorre a diminuição tanto da intensidade quanto da população de compostos que ocupam a região 3, de derivados de carboidratos, e elevação da abundância de compostos na região 4, referente aos fenólicos.

No caso das análises realizadas empregando APPI(–), no diagrama de van Krevelen de BO400C, as moléculas ocuparam principalmente a região de compostos fenólicos, região 3 nos gráficos de O/C por H/C da **Figura 22e**, e a região 1 de compostos lipídicos, além de algumas poucas moléculas na região 2, correspondente a açúcares e derivados de carboidratos. Nas amostras BO500C e BO600C foi observado o desaparecimento gradual de moléculas das regiões de compostos lipídicos e carboidratos do gráfico. Além disso, foi observado também a elevação da intensidade relativa de vários compostos na região dos derivados de lignina, o que mostra que as temperaturas mais

elevadas favoreceram o aumento da abundância de compostos fenólicos nos bio-óleos do SCM.

Com o objetivo de extrair maiores informações sobre a estrutura das moléculas presentes na região de compostos fenólicos no diagrama de van Krevelen, foi construído o gráfico de KNM por O/C, no qual é possível observar a distribuição dos compostos em 6 linhas de tendência, nas quais o valor de O/C diminui de acordo com o aumento da massa dos compostos. Cada linha de tendência corresponde a uma classe de compostos oxigenados, que da esquerda para a direita correspondem às classes O₂, O₃, O₄, O₅, O₆ e O₇, respectivamente.

De acordo com a faixa de massa na qual esses compostos estão distribuídos, eles podem ser classificados em monômeros (de 100 a 250 Da), dímeros (de 250 a 450 Da) e trímeros (de 400 a 600 Da). Tais intervalos foram propostos com base nos trabalhos de Asare *et al.*, 2019 [154], e Prothmann *et al.*, 2018 [155], que identificaram oligômeros de lignina por meio da fragmentação e análise desses oligômeros empregando a técnica de UHRMS, a partir da qual identificaram dímeros com massa variando de 243 a 436 Da e trímeros com massa de 395 a 639 Da.

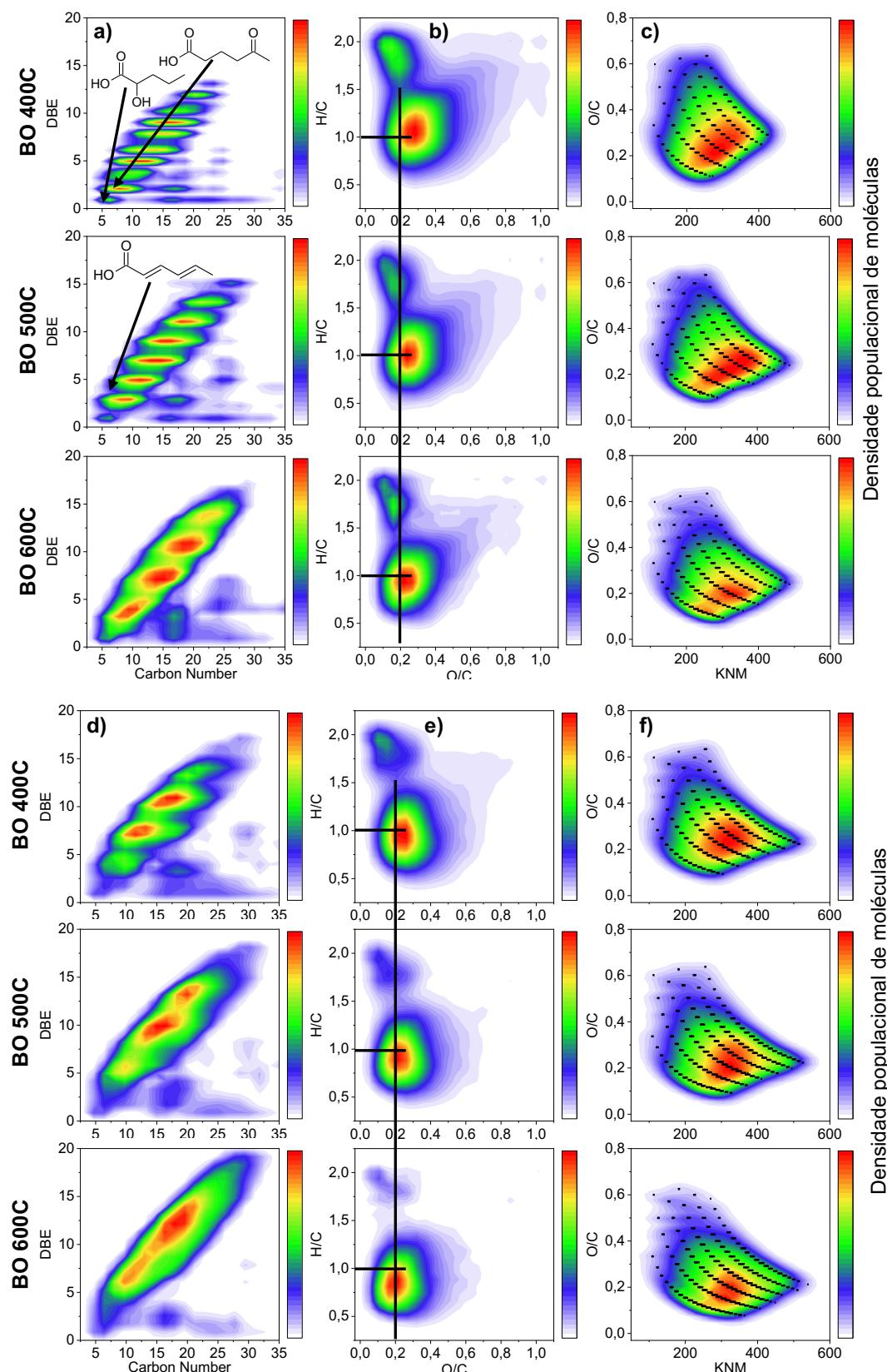
Em BO400C analisado por HESI(-), **Figura 22c**, foi observado que as moléculas estão distribuídas até a faixa de massa nominal de aproximadamente 430 Da, enquanto nas demais amostras, a distribuição chega próximo a 490 Da. Desse modo, é possível inferir que, apesar da possibilidade da presença de trímeros nas três amostras, em especial em BO500C e BO600C, os bio-óleos de SCM em geral são constituídos principalmente por monômeros e dímeros fenólicos, dos quais, os mais abundantes em termos de intensidade relativa, correspondem a monômeros das classes O₂₋₄ em BO400C e BO500C, e da classe O₂ em BO600C. Tal observação pode ser atribuída a reações de degradação térmica, favorecidas em temperaturas mais elevadas, que levaram a um maior grau de desfuncionalização de monômeros fenólicos mais oxigenados.

Nos gráficos de KNM por O/C das análises realizadas por APPI(-), **Figura 22f**, também foram observadas 6 linhas de tendências correspondentes às classes O₂ a O₇, da esquerda para a direita, respectivamente. Os compostos

estão distribuídos na faixa de 100 a 516–537 Da em todos os produtos, abrangendo desde monômeros a trímeros fenólicos. Dentre eles, os compostos com massa nominal até 250 Da, correlacionados a monômeros fenólicos, se apresentam como os mais intensos nos três bio-óleos. Dentre os quais BO400C e BO500C possuem O₃ e O₄ como as classes de compostos mais intensos em ambas as amostras. Ao passo que BO600C exibe uma maior predominância de compostos com maiores intensidades relativas nas classes O₂ e O₃, com destaque para a classe O₂. Isso reforça a hipótese de que a pirólise de SCM em temperaturas mais elevadas, pode favorecer reações secundárias de degradação térmica, promovendo a produção de fenóis mais simples por meio da desfuncionalização de estruturas mais complexas.

Objetivando realizar uma caracterização ainda mais abrangente dos produtos, além dos gráficos já apresentados em função da intensidade relativa, foram construídos também gráficos de nº C por DBE, diagramas de van Krevelen e gráficos de KNM por O/C em função da estimativa de densidade de Kernel. Diferentemente dos gráficos por intensidade relativa, que destacam apenas os compostos mais intensos, a densidade de Kernel fornece informações sobre qual região do gráfico apresenta uma maior densidade populacional de moléculas, a partir da qual pode-se obter uma maior compreensão sobre a composição da amostra. Desse modo, os gráficos em função da densidade de Kernel da distribuição molecular dos compostos das classes O₂₋₇ dos bio-óleos analisados por HESI(–) e APPI(–) são apresentados na **Figura 23**.

Figura 23 – Gráficos de n° C por DBE, O/C por H/C e O/C por KNM em função da densidade de Kernel para as classes O₂₋₇ dos compostos analisados por (a, b, c) HESI(–) e (d, e, f) APPI(–).



Nos gráficos de nº C por DBE dos bio-óleos analisados por HESI(-), na **Figura 23a**, foram observados diferentes padrões de densidade de kernel em todas as amostras, indicativo de variação da densidade populacional de moléculas em determinados regiões de DBE de acordo com o aumento da temperatura de pirólise. No bio-óleo produzido a 400 °C, as maiores densidades de moléculas, regiões em amarelo e vermelho, encontram-se em DBE 2, 5, 6, 8 e 9. Em BO500C, as regiões com maior densidade populacional se encontram em DBE 3, 5, 7, 9 e 11. Ao passo que, no bio-óleo produzido a 600 °C, as regiões com maiores densidades de moléculas se encontram em DBE 3–5, 7–8, 11–12 e 14.

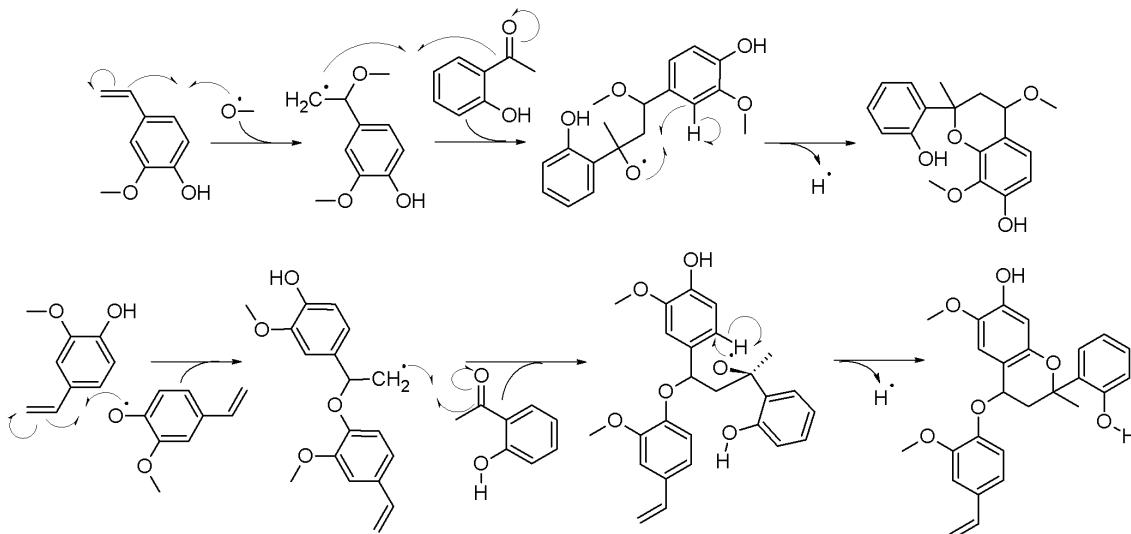
Analizando as fórmulas moleculares dos compostos com DBE 2 no produto BO400C, as moléculas com baixos números de oxigênio, O₂ e O₃, podem ser correlacionados principalmente a ácidos carboxílicos de cadeia curta. Tais compostos podem ser tanto derivados de ácidos graxos quanto resultantes da degradação carboidratos, podendo apresentar estruturas conforme as propostas na **Figura 23a**, as quais se assemelham a estruturas de ácidos identificados por GC/MS (**Apêndice E**). Tais correlações podem ser estendidas para os compostos com DBE 3, que apresentaram maior densidade populacional nas amostras BO500 e BO600, quando comparados aos de DBE 2.

Quanto aos demais valores de DBE, foi observado que a elevação da temperatura de pirólise levou ao aumento na densidade de moléculas com DBE mais elevado, as quais podem ser correlacionados a oligômeros fenólicos. Na amostra BO600C há 4 regiões bem definidas de densidade de moléculas, as quais podem ser associados a monômeros (DBE 4–5) ou a oligômeros fenólicos com duas (DBE 8–10), três (DBE 12–15) ou quatro unidades aromáticas (DBE 16–19) [1], ou seja, dímeros, trímeros ou tetrâmeros fenólicos, respectivamente.

O aumento da população de oligômeros de maior massa molecular em temperaturas mais elevadas pode ser atribuído a dois fatores. Primeiramente, ao maior grau de degradação do material sólido durante a pirólise, visto que, partículas pequenas em temperaturas elevadas favorecem a formação de grandes sistemas de anéis aromáticos [152], o que é suportado pela diminuição do rendimento gravimétrico do biocarvão obtido a 600 °C. O segundo fator pode ser atribuído a reações secundárias de acoplamento de radicais fenólicos e

radicais metoxila [1], conforme os mecanismos propostos na **Figura 24**. Dessa forma, em ambos os casos ocorre a contribuição para o aumento da população de oligômeros, principalmente dímeros e trímeros em BO600C.

Figura 24 – Proposta de mecanismos de polimerização de monômeros fenólicos.



No caso dos gráficos das análises por APPI(–) representados na **Figura 23d**, foi observado que BO400C apresentou duas principais regiões com maior densidade de moléculas, localizadas em valores de DBE 7–8 e 10–11. Em BO500C as regiões com maior população de moléculas se encontram em valores de DBE mais elevados, 9–11 e 13–14, além de uma elevação na densidade populacional em DBE 5–6. Em BO600C a maior densidade populacional de moléculas se estende continuamente de DBE 6 até 15, com maior destaque para a faixa com maior grau de insaturações, de 10–15.

O aumento populacional de moléculas com maior grau de aromaticidade nos bio-óleos produzidos em temperaturas mais elevadas é concordante com os observados nas análises por HESI(–). No entanto, nas análises por APPI(–) nota-se que em cada faixa de DBE a região de maior densidade está deslocada para a esquerda, moléculas com menor número de carbonos, mas com o mesmo grau de insaturação, ou seja, moléculas com característica mais aromática.

Com relação aos diagramas de van Krevelen, todos os bio-óleos apresentam maior densidade de moléculas na região de compostos fenólicos. No entanto, com o aumento da temperatura de pirólise, foi observado o

deslocamento da região de maior densidade de moléculas para regiões com menores valores de O/C e H/C, o que pode ser correlacionado ao aumento da produção de moléculas maiores, mais aromáticas e menos substituídas, conforme observado nos gráficos de DBE. Esse comportamento foi observado nas análises utilizando as duas fontes de ionização, **Figura 23b e e**, porém, foi mais acentuado no diagrama obtido nas análises por APPI(–). Além disso, com o aumento da temperatura de pirólise foi constatado a diminuição populacional de moléculas na região de compostos lipídicos e derivados de carboidratos nos diagramas das análises por HESI(–).

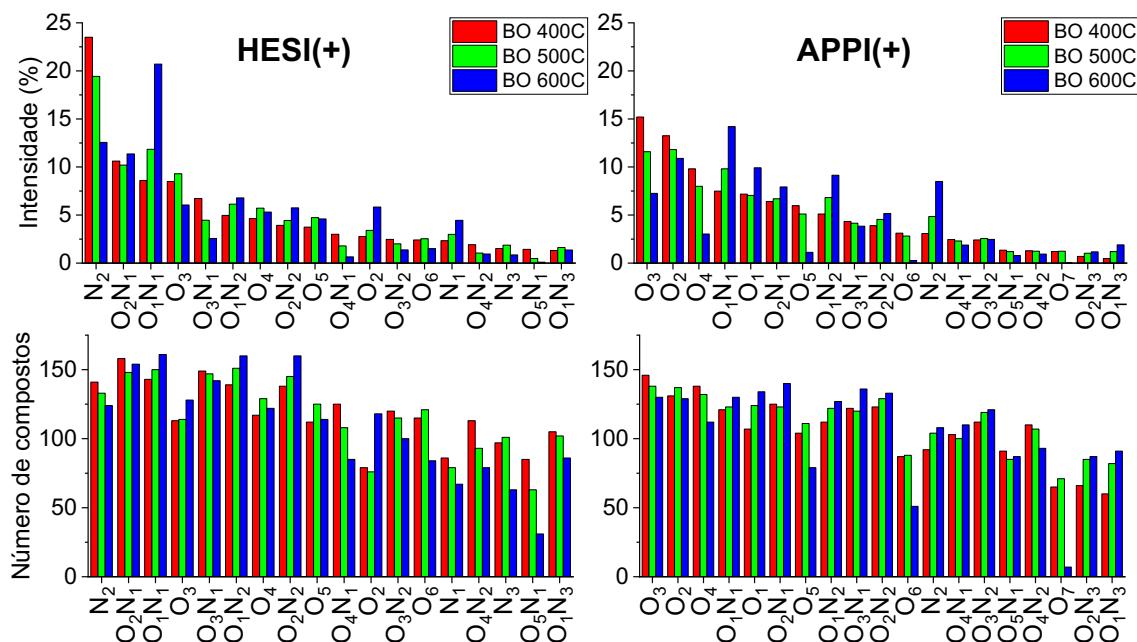
Nos gráficos de KNM por O/C das análises por HESI(–), apresentados na **Figura 23c**, construídos com as moléculas da região de fenólicos do diagrama de van Krevelen, a maior densidade de moléculas se encontra na faixa de massa de aproximadamente 200 a 380 e O/C de ~0,15–0,4 em BO400C, o que compreende principalmente compostos das classes O_{3–6}. Com o aumento da temperatura de pirólise para 500 °C, a faixa de massa dessa região se estendeu até valores superiores a 400 Da e posteriormente foi reduzida para valores de massa em torno de 395 Da em BO600C. No entanto a razão O/C reduziu continuamente até valores de O/C ~0,1–0,28, que correspondem a compostos das classes O_{2–4} e, em valores de massa próximo a 400 Da, à classe O₅. Desse modo, foi observada a tendência de produção de compostos O_{2–3} com massa entre 200 e 300 Da e O_{4–5} com massa entre 300 e 400 Da nos processos de pirólise em temperaturas mais elevadas.

No caso dos compostos analisados por APPI(–), independente do bio-óleo, a densidade populacional está distribuída até massas nominais em torno de 500 Da, conforme visualizado na **Figura 23f**. No entanto, a região de maior densidade de moléculas se encontra na faixa de massa de ~240 a 400 Da e valores máximos de O/C superiores a 0,3 em BO400C, essa região corresponde a compostos pertencentes principalmente às classes O_{4–6}. Com o aumento da temperatura de pirólise, foi observada a diminuição dessa região de densidade, ficando dentro da faixa de ~260 a 380 Da e O/C entre 0,11 e 0,28, que corresponde principalmente a compostos das classes O₃ e O₄. Desse modo, constatou-se a tendência de produção de compostos de baixa polaridade menos oxigenados em BO600C.

Por fim, apesar dos gráficos de n °C por DBE, diagramas de van Krevelen e gráficos de KNM por O/C em função da intensidade relativa dos compostos exibirem uma maior abundância de compostos fenólicos simples, monômeros, os mesmos gráficos em função da densidade de Kernel mostram que, apesar de menos intensos, a maior densidade populacional de moléculas compreende de dímeros fenólicos, principalmente em temperaturas mais elevadas.

Da mesma forma que no modo negativo, os íons detectados no modo positivo, que tiveram fórmula molecular atribuída, foram agrupados em diferentes classes químicas de acordo com o tipo e quantitativo de heteroátomos presentes em suas respectivas fórmulas moleculares. Para a formação de uma classe de compostos foi considerado um número mínimo de 50 moléculas, em pelo menos uma das três amostras de bio-óleo analisadas, dentre as quais foram consideradas apenas aquelas com intensidade relativa igual ou superior a 1%. Os histogramas de classes em função da intensidade relativa e quantidade de moléculas por classe são apresentadas na **Figura 25**.

Figura 25 – Histogramas de classes em função da intensidade relativa e n° de moléculas dos bio-óleos de SCM analisados por HESI(+) e APPI(+).



Nas análises no modo de ionização positivo foram obtidas um total de 21 classes de compostos, distribuídas em O_x , N_y e O_xN_y , dentre as quais, 16 classes são comuns a ambas as fontes de ionização, sendo elas, O_{2-6} , N_2 , O_1N_{1-3} ,

O_2N_{1-2} , O_3N_{1-2} , O_4N_{1-2} e O_5N_1 , duas classes pertencentes apenas ao HESI(+), N_1 e N_3 , e três classes pertencentes apenas ao APPI(+), O_1 , O_7 e O_2N_3 . A grande quantidade de classes nitrogenadas pode ser explicada devido ao teor de nitrogênio no bio-óleo, que está em torno de 0,7 a 1,3%, e por seu caráter básico, o que torna compostos nitrogenados facilmente ionizáveis no modo de ionização positivo, principalmente na fonte HESI(+).

Observando a **Figura 25**, verificou-se que as classes nitrogenadas apresentaram maior intensidade nas análises de BO400C por HESI(+), ao passo que as oxigenadas apresentaram maior intensidade nas análises por APPI(+). Isso ocorre devido o método de ionização por eletronebulização exibir uma tendência de ionizar preferencialmente compostos com características básicas mais acentuadas, por exemplo, compostos contendo nitrogênio, que são normalmente encontrados em concentrações mais baixas nos bio-óleos. Dessa forma, a HESI(+) pode ser empregada especificamente para caracterizar espécies contendo nitrogênio em bio-óleos, as quais podem permanecer indetectáveis por outras técnicas de ionização [65].

A presença de compostos nitrogenados no bio-óleo não é desejada caso seja objetivada sua aplicação como biocombustível, pois a queima dessas espécies produz gases poluentes do tipo NO_x . No entanto, compostos contendo nitrogênio podem ser de interesse da indústria farmacêutica e/ou química, visto que, muitos produtos utilizam moléculas nitrogenadas como reagente em sua síntese, como é o caso de inseticidas sintéticos [156].

Analizando o histograma da amostra BO400C na **Figura 25**, a classe N_2 apresentou a maior intensidade relativa na análise por HESI(+). No entanto, com o aumento da temperatura de pirólise do SCM foi observada tanto a redução de sua intensidade relativa quanto do número de moléculas. Por outro lado, a classe O_1N_1 apresentou comportamento inverso, para a qual foi observado tanto a elevação da intensidade relativa quanto do número de moléculas, tornando-se a classe mais intensa em BO600C.

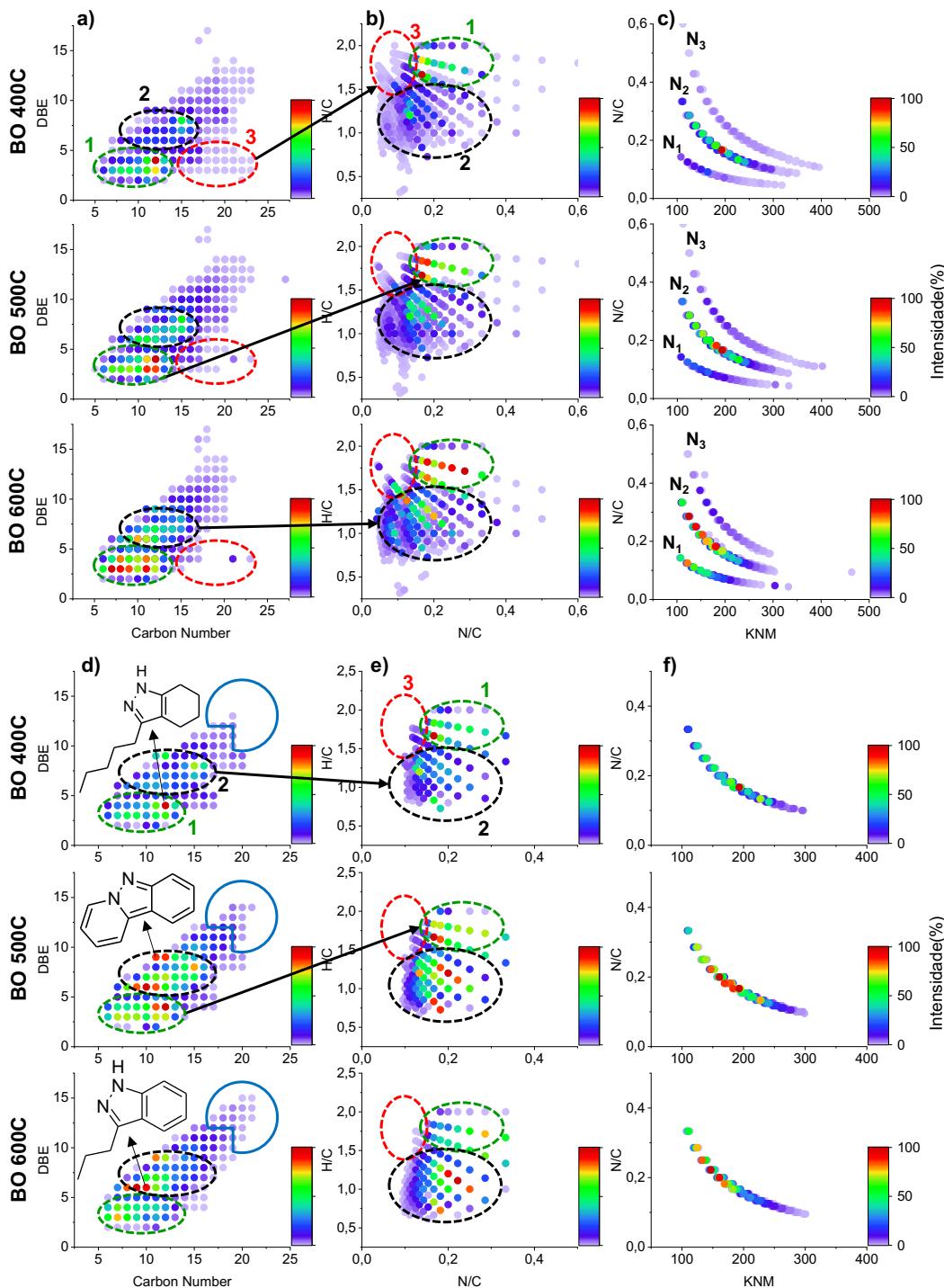
Esse comportamento pode ser resultado tanto da degradação dos compostos da classe N_2 em temperaturas mais elevadas, quanto do aumento da produção de íons da classe O_1N_1 a partir de reações secundárias de degradação térmica de compostos de outras classes. De modo geral, foi observado a redução

da intensidade relativa e número de moléculas em classes nitrogenadas com maior número de oxigênio, a exemplo das classes O₃₋₅N₁ e O₃₋₄N₂, e aumento da intensidade e número de moléculas nas classes nitrogenadas com menor quantidade de oxigênio, O₁N₁ e O₁₋₂N₂, o que pode ser resultado de perdas de funcionalizações oxigenadas dos compostos em temperaturas mais elevadas.

Nas análises por APPI(+), o comportamento da classe N₂ foi o inverso do que foi visto no HESI(+), pois foi observado o aumento tanto da intensidade relativa quanto do número de íons da classe N₂, indicativo de um crescimento da produção de compostos nitrogenados menos polares. Ao passo em que foi verificada redução na intensidade das classes O₃, O₂ e O₅, majoritárias em BO400C, além da redução no número de moléculas das classes O₃ e O₄. Enquanto as classes O₁N₁ e O₁N₂ apresentaram os maiores aumentos na intensidade relativa, além da elevação da quantidade de moléculas de acordo com o aumento da temperatura de pirólise.

De modo geral, foi observada a diminuição da intensidade relativa e número de moléculas nas classes oxigenadas nas análises por APPI(+), ao passo que foi notado a elevação da intensidade relativa e número de moléculas das classes nitrogenadas contendo até 2 oxigênios e da classe N₂. Dessa forma, o efeito da temperatura de pirólise sobre a estrutura molecular dos compostos passíveis de ionização no modo positivo foi avaliado em termos de grau de insaturaçāo, estrutura base da molécula (esqueleto) e faixa de massa nominal das moléculas nitrogenadas. Para isso, foram construídos gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C para as classes de compostos N₁₋₃ analisados por HESI(+) e N₂ por APPI(+). Os gráficos elaborados em função da intensidade relativa dos compostos analisados são apresentados na **Figura 26**.

Figura 26 – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C em função da intensidade relativa das classes N₁₋₃ de compostos analisados por (a, b, c) HESI(+) e N₂ por (d, e, f) APPI(+).



Nos gráficos de DBE apresentados na **Figura 26a** os compostos das classes N₁₋₃ em BO400C estão distribuídos principalmente na faixa de número de carbonos de 6 a 23 e DBE de 2 a 14, região 1. Com o aumento da temperatura de pirólise do SCM, foi observado o desaparecimento de compostos com baixo

grau de insaturação e elevado número de carbonos, região 3. Foi constatado também a redução da faixa de carbonos na qual os compostos estão distribuídos, chegando a um número máximo de 20 carbonos, conforme observado no bio-óleo produzido a 600 °C. Além disso, houve o aumento da intensidade relativa de compostos com DBE 3–4, região 1 do gráfico, e DBE 6–8, região 2, os quais podem ser correlacionados a compostos heterocíclicos aromáticos com um e dois anéis aromáticos condensados, respectivamente.

Correlacionando os gráficos de DBE com os diagramas de van Krevelen de N/C por H/C, **Figura 26b**, os compostos das classes N_{1–3} estão distribuídos em três regiões principais, que compreendem desde compostos do tipo lipídicos nitrogenados, com grandes cadeias carbônicas e baixo grau de insaturação, N/C na faixa de ~0,05 a 0,15 e H/C > 1,5 (região 3). Compostos heterocíclicos aromáticos, distribuídos principalmente na faixa de N/C de 0,5 a 0,4 e H/C de 0,75 a 1,5 (região 2), podendo apresentar um ou mais nitrogênios em seu esqueleto, tais como estruturas piridínicas com substituintes nitrogenados ou pirazinas, os quais são resultantes principalmente da degradação térmica das proteínas da biomassa [157]. A região destacada em verde, N/C ~0,15 a 0,4 e H/C de ~1,5 a 2,0, pode ser atribuída a compostos heterocíclicos aromáticos de 5 ou 6 membros com substituintes saturados, dado seu baixo grau de insaturação com DBE 3 e 4 e elevados valores de H/C, conforme as estruturas propostas na **Figura 26b**.

Com o aumento da temperatura de pirólise foi observado o aumento da intensidade dos compostos na região 2 no diagrama de van Krevelen, que ao plotar nos gráficos de KNM por N/C na **Figura 26c**, nota-se que tais compostos são pertencentes às classes N₁ e N₂. Além disso, foi observado também o aumento da intensidade dos compostos na região 1, os quais são pertencentes à classe N₂ e possuem DBE 3 e 4. Dessa forma, essas moléculas podem ser correlacionadas principalmente a estruturas com esqueletos imidazólicos, provenientes da degradação da histidina presente nas proteínas da biomassa [157], e pirazínicos com substituintes saturados. Ademais, foi constatada a tendência de elevação da intensidade relativa de compostos da classe N₂ com menor massa molecular, o que pode ser resultado do aumento do grau de degradação de compostos de maior massa em temperaturas mais elevadas.

Com relação aos compostos da classe N₂ analisados por APPI(+), as moléculas estão distribuídas principalmente na região de número de carbonos 6–19 e DBE 2–12 em BO400C, **Figura 26d**. Em BO600C os valores máximos de DBE e número de carbonos se estenderam, chegando a 15 e 21, respectivamente, região destacada em azul. Além disso, foi observado também o aumento da intensidade relativa dos compostos de duas faixas distintas de DBE, de 3 a 4 e de 6 a 9, regiões 1 e 2, respectivamente. A esses compostos podem ser atribuídas estruturas aromáticas com um anel aromático (DBE 3 a 4), dois ou três (DBE 6 a 9) anéis aromáticos, conforme as estruturas propostas apresentadas na **Figura 26d**.

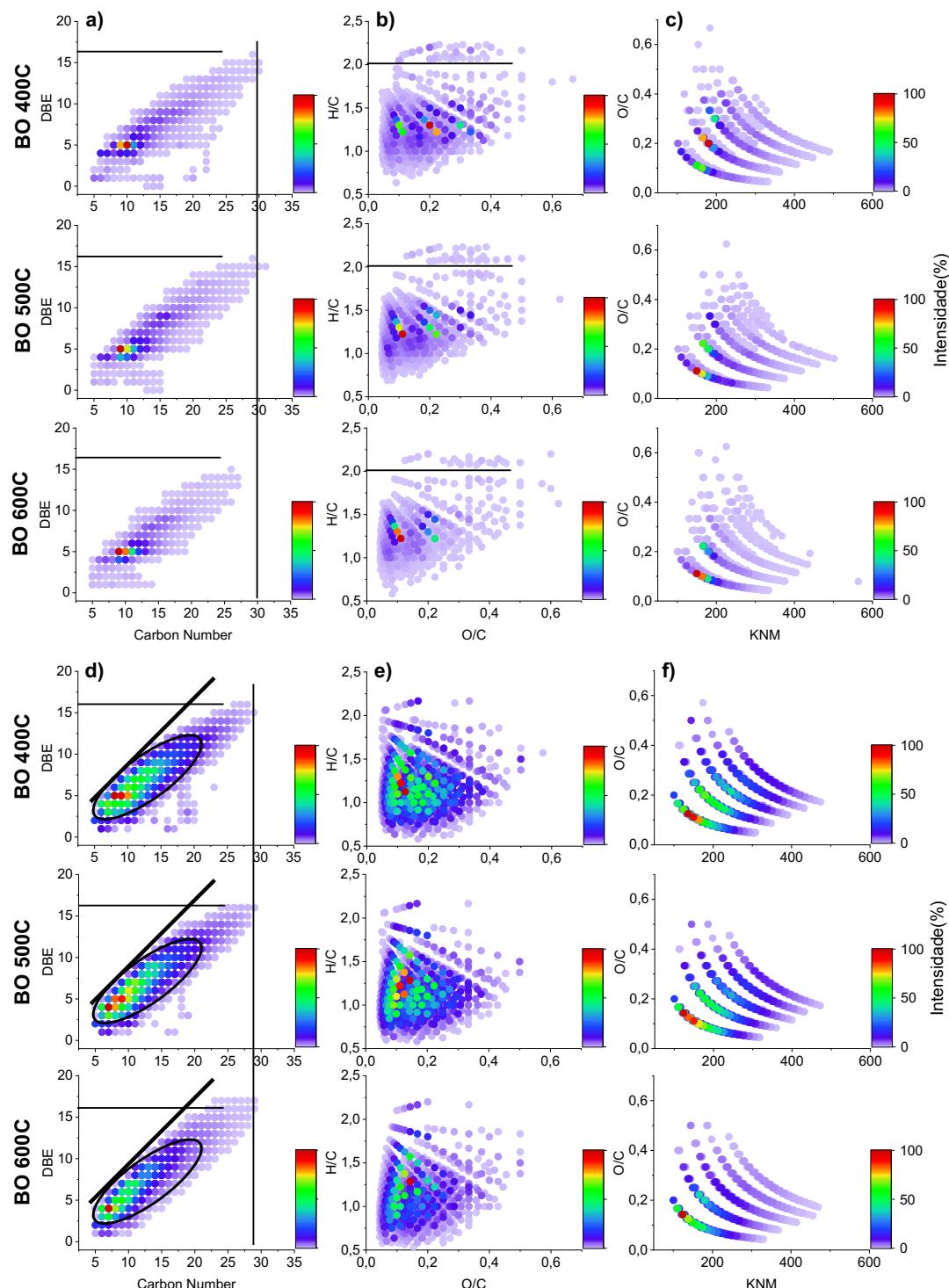
No diagrama de van Krevelen (**Figura 26e**), os compostos da classe N₂ estão distribuídos principalmente nas regiões de compostos heterocíclicos aromáticos (região 1) e de compostos heterocíclicos aromáticos com substituintes saturados (região 2) em todos os bio-óleos. Por fim, foi observado nos gráficos de KNM por N/C (**Figura 26f**) a tendência de aumento da intensidade relativa de compostos com menor massa molecular em temperaturas mais elevadas, que ao correlacionar com os diagramas de van Krevelen, nota-se que correspondem a compostos aromáticos. Desse modo, pode-se inferir que maiores temperaturas no processo de pirólise favorecem o aumento da abundância de compostos heterocíclicos aromáticos nos bio-óleos, principalmente no produto obtido a 600 °C.

Nos gráficos construídos em função da densidade de kernel, **Apêndice H**, foi observada uma região única e homogênea de densidade populacional de moléculas no gráfico de n° C por DBE. A qual, nas análises por HESI(+), apresentou uma pequena redução da área de densidade de moléculas nos bio-óleos produzidos em temperaturas mais elevadas, ao passo que foi observado o aumento da área de distribuição dos compostos nas análises por APPI(+). Nos diagramas de van Krevelen a densidade populacional variou apenas no eixo H/C, indício do aumento da produção de compostos com maior grau de aromaticidade. Nos gráficos de KNM por N/C a maior densidade populacional ficou concentrada em valores de massa entre 200 e 300 Da.

O efeito da temperatura de pirólise sobre os compostos das classes O_xN_y também foi avaliado. Os gráficos de n° C por DBE, diagramas de van Krevelen

e gráficos de KNM por O/C foram construídos para as classes O₁₋₅N₁ analisadas por HESI(+) e APPI(+). Os gráficos elaborados em função da intensidade relativa são apresentados na **Figura 27**.

Figura 27 – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C em função da intensidade relativa dos compostos das classes O₁₋₅N₁ analisados por (a, b, c) HESI(+) e (d, e, f) APPI(+).



Nos gráficos de n° C por DBE (**Figura 27a**) foi observado uma pequena redução na faixa de distribuição dos compostos. Em BO400C estão distribuídos na faixa de DBE 0–15 e n° C de 5–30, ao passo que, com a elevação da temperatura de pirólise, em BO600C as moléculas se encontram na região de carbonos de 5 a 27 e valor de DBE máximo igual a 14. A região de compostos com maior intensidade relativa se manteve a mesma nos bio-óleos produzidos nas diferentes temperaturas.

Nos diagramas de van Krevelen foi observada a presença de compostos com valores de H/C > 2,0, os quais correspondem a compostos com baixo grau de insaturação e/ou estruturas cíclicas saturadas. Os demais compostos estão concentrados na região de O/C 0,03–0,4 e H/C 0,75–1,5, que, devido à presença de oxigênio e nitrogênio em suas fórmulas moleculares, há a possibilidade dos compostos dessas classes apresentarem estruturas aromáticas com heteroátomos de nitrogênio ou esqueleto fenólico com substituinte nitrogenado, visto que estão distribuídos na região do diagrama comumente atribuída a compostos do tipo fenólicos [34,153].

Em temperaturas mais elevadas, foi observado o desaparecimento de compostos com valores de H/C > 2,0 e o desaparecimento de moléculas na faixa de O/C 0,23–0,4, que no segundo caso, é indício de reações secundárias de degradação térmica de compostos mais oxigenados. O que é visualizado também nos gráficos de KNM por O/C, nos quais observou-se tanto o desaparecimento quanto redução da intensidade relativa de compostos pertencentes principalmente às classes O_{3–5}N₁, o que pode ser atribuído a reações de desoxigenação.

No caso dos gráficos dos compostos analisados por APPI(+), a faixa de n° C em que as moléculas estão distribuídas não variou com o aumento da temperatura, conforme observado na **Figura 27d**. Os compostos se mantiveram na faixa entre 5 e 29 carbonos, enquanto houve o aparecimento de moléculas mais insaturadas, com número de carbonos maior que 15 e DBE superior a 13 (próximas à linha preta diagonal) em BO600C, resultado da produção de compostos com maior grau de insaturação. Além disso, ocorreu a redução da região de distribuição de compostos mais abundantes (circulada na **Figura 27d**).

Esses compostos se distribuem principalmente na região de aromáticos no diagrama de van Krevelen, O/C 0,03–0,4 e H/C 0,75–1,5, na **Figura 27e**.

Nos gráficos de KNM por O/C (**Figura 27f**) os compostos de maior intensidade relativa encontram-se distribuídos entre as classes O_{1–3}N₁ em BO400C, enquanto em BO600C os compostos mais intensos pertencem principalmente à classe O₁N₁, comportamento indicativo de reações secundárias de degradação que levaram à eliminação de substituintes oxigenados, ocasionando o aumento da abundância de compostos menos oxigenados no bio-óleo produzido a 600 °C. O efeito da temperatura sobre a distribuição de densidade populacional das moléculas nos gráficos também foi avaliado. Os gráficos em função da densidade de kernel são apresentados na **Figura 28**.

Figura 28 – Gráficos de n° C por DBE, O/C por H/C e KNM por O/C em função da densidade de kernel para as classes O_{1–5}N₁ de compostos analisados por (a, b, c) HESI(+) e (d, e, f) APPI(+).

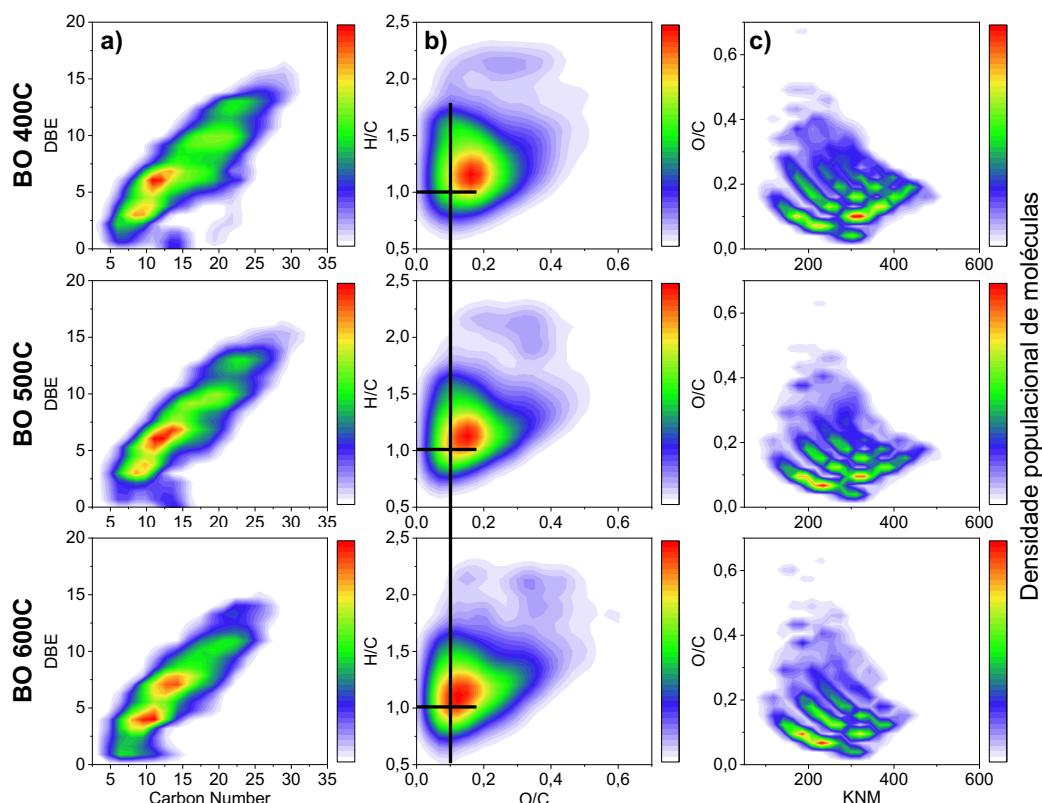
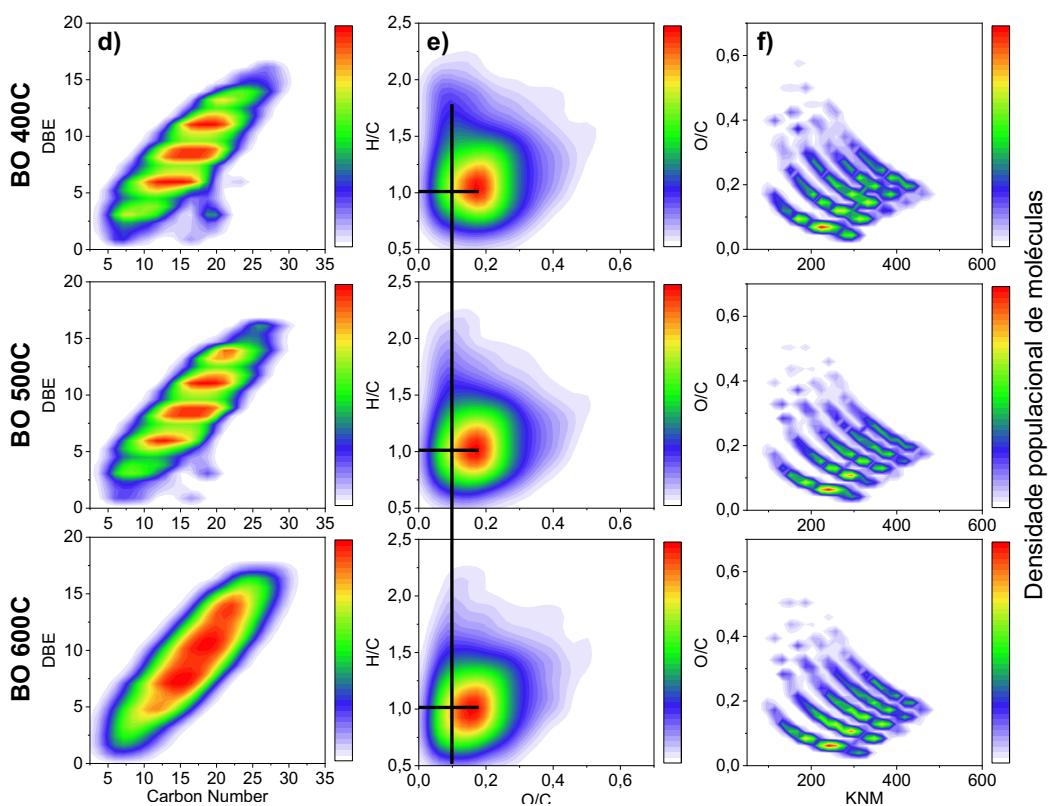


Figura 28 – Continuação.



Nos gráficos de nº C por DBE das análises por HESI(+), os bio-óleos apresentaram duas regiões principais de densidade populacional, conforme observado na **Figura 28a**. Em BO400C e BO500C essas regiões encontram-se em DBE 3 e 6–7, ao passo que em BO600C essas regiões de densidade se deslocaram para valores de DBE centrados em 4 e 7.

Comportamento semelhante foi observado nos gráficos de DBE das análises por APPI(+), **Figura 28d**, no qual BO400C apresentou três regiões com maior densidade populacional de moléculas em DBE 6, 8–9 e 11. Com o aumento da temperatura de pirólise foi observado o surgimento de região de maior densidade de kernel em valores de DBE mais elevados na amostra BO500C, DBE 13–14, além da formação de uma região de densidade contínua na faixa de DBE de 5 a 14 em BO600C. Tal comportamento que pode ser interpretado como resultado do aumento de produção de compostos aromáticos condensados.

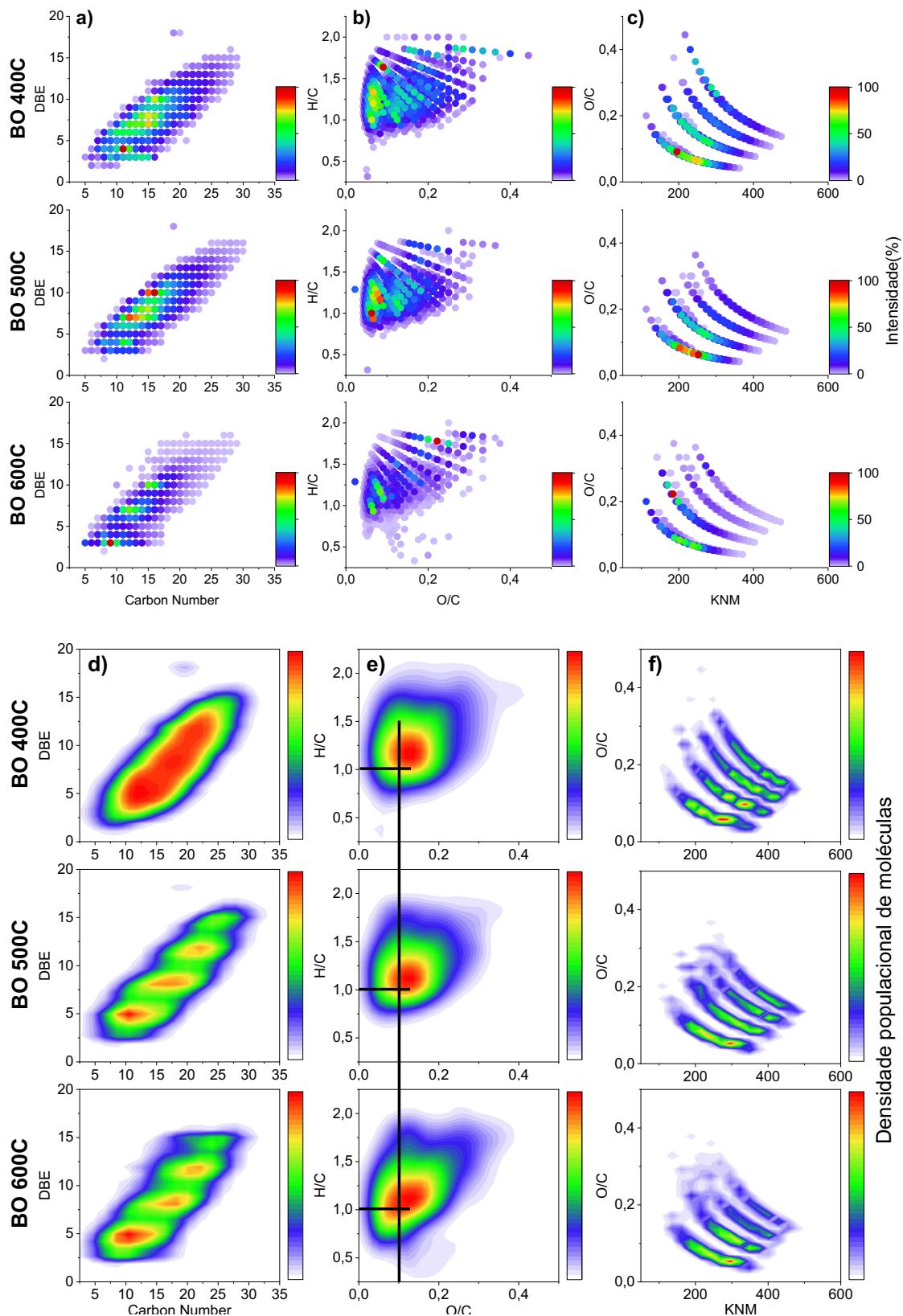
Nos diagramas de van Krevelen das análises por HESI(+), **Figura 28b**, foi observado que as moléculas estão distribuídas principalmente na região de O/C 0,05 a 0,28 e H/C 0,85 a ~1,70, na amostra BO400C. Em BO600C a razão O/C

apresentou uma ampliação da faixa para valores entre 0,03 e 0,32, ao passo que a razão H/C se deslocou para valores mais baixos, ~0,75 a 1,60. Com relação à região de maior densidade de moléculas, foi observado um leve deslocamento diagonal para valores mais baixos de O/C e H/C, comportamento também observado nos diagramas de van Krevelen das análises por APPI(+), **Figura 28e**, para os quais a redução de H/C foi mais acentuada, tal comportamento pode ser resultado de uma maior produção de compostos com grau de aromaticidade mais elevado em altas temperaturas.

Por fim, nos gráficos de KNM por O/C das análises por HESI(+), **Figura 28c**, foi observado a diminuição da densidade de moléculas das classes O₄N₁ e O₅N₁ com massas nominais superiores a 300 Da nos bio-óleos produzidos em temperaturas mais elevadas. De modo inverso, houve um aumento da densidade de moléculas das classes menos oxigenadas, principalmente O₁N₁, e com massa entre 120 e 370 Da, o que reforça a proposta de favorecimento de reações de eliminação de oxigênio dos compostos. Nos gráficos de KNM por O/C das análises por APPI(+), **Figura 28f**, as mudanças foram mais sutis, mas foi possível notar uma diminuição da densidade de kernel para todas as classes na região de maior massa, acima de 300 Da, e elevação da densidade na faixa de menores massas moleculares.

Com relação às classes O₁₋₄N₂ de compostos analisados por APPI(+), foram observados comportamentos semelhantes aos das classes O₁₋₅N₁ analisadas empregando a mesma fonte de ionização, tanto nos gráficos por intensidade relativa quanto por densidade de kernel, os quais são apresentados no **Apêndice I**. O efeito da temperatura de pirólise sobre os compostos das classes O₁₋₄N₂, analisados por HESI(+), será avaliado a partir dos gráficos apresentados na **Figura 29**.

Figura 29 – Gráficos de nº C por DBE, O/C por H/C e KNM por O/C em função (a, b, c) intensidade relativa e (d, e, f) densidade de Kernel para os compostos das classes O_{1–4}N₂ analisados por HESI(+).

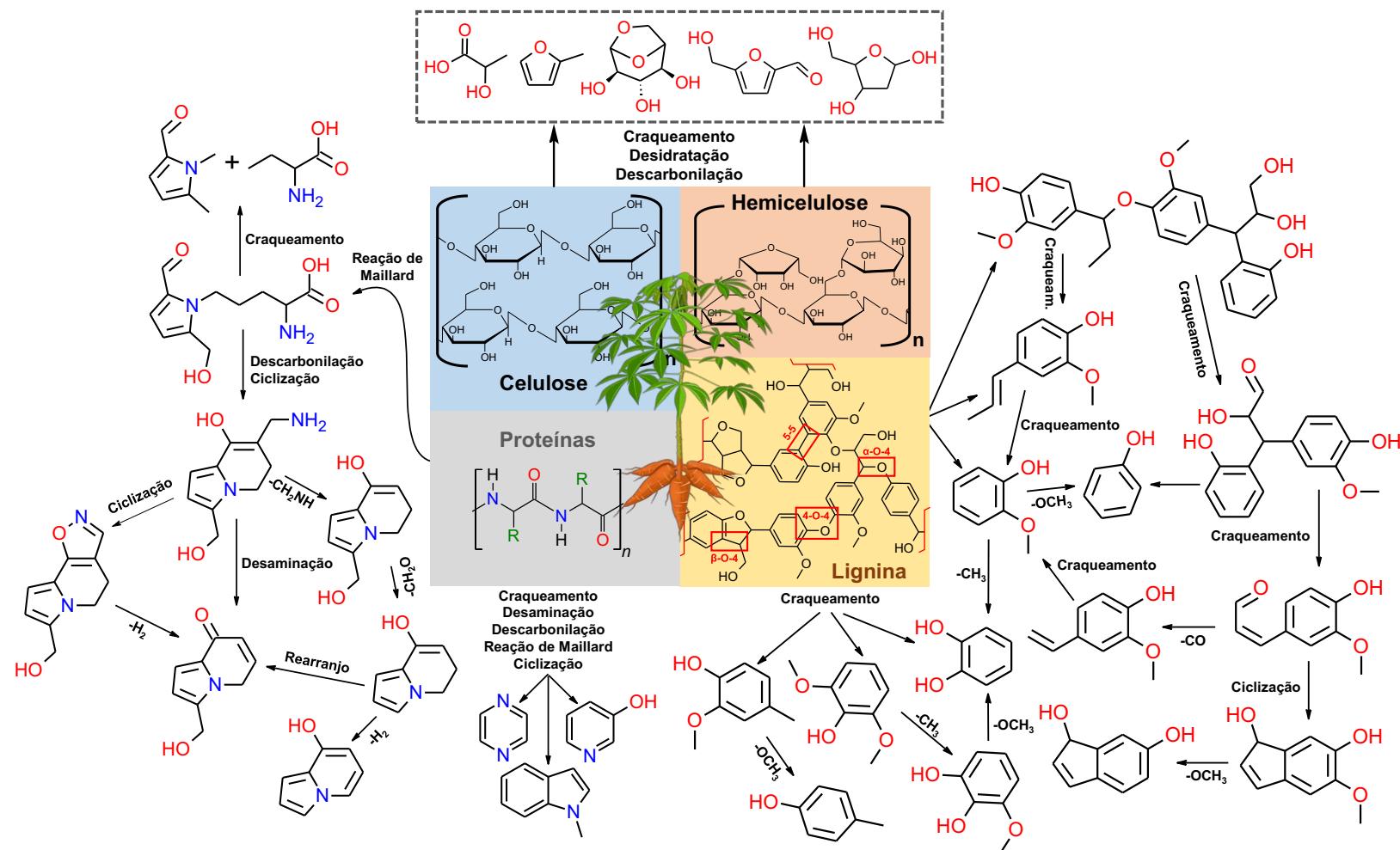


As moléculas das classes O_{1–4}N₂ estão distribuídas numa ampla região dos gráficos de n° C por DBE em BO400C, tanto nos gráficos em função da intensidade relativa quanto da densidade de kernel. Os compostos com maiores intensidades relativas encontram-se na faixa de DBE de 3 a 11, **Figura 29a**, e a região com maior densidade populacional de moléculas está localizada na faixa de DBE de 4 a 14, **Figura 29d**.

Com o aumento da temperatura de pirólise ocorreu uma redução da região de compostos com maior intensidade relativa e da região de maior densidade de moléculas. Em BO600C foi observado a presença de compostos com maior abundância em DBE 3, 7 e 10, enquanto, as regiões de maior densidade de kernel estão centradas em valores de DBE 4–5, 8 e 12, os quais correspondem a compostos com um, dois e três anéis aromáticos, respectivamente.

Nos diagramas de van Krevelen, os compostos dos bio-óleos estão distribuídos principalmente na região de O/C ~0,04–0,20 e H/C 0,85–1,50, dentre os quais foi observada redução da intensidade relativa, em especial daqueles com maiores valores de O/C em temperaturas de pirólise mais elevadas, conforme pode ser observado na **Figura 29b**. Esse comportamento pode ser atribuído a reações secundárias de descarbonilação e descaboxilação. Nos diagramas em função da densidade de kernel, **Figura 29e**, foi observado o deslocamento diagonal da região de maior densidade de compostos para valores mais baixos de O/C e H/C, no qual o descolamento do eixo H/C foi mais acentuado, indicando a ocorrência de reações secundárias de degradação térmica dos compostos, com predomínio de reações de demetoxilação [94]. A **Figura 30** demonstra propostas de mecanismos de degradação secundária dos compostos presentes nos bio-óleos.

Figura 30 – Mecanismos propostos para os produtos de degradação primária e secundária dos compostos nitrogenados e fenólicos da pirólise da biomassa do SCM.



A proposta de reações de desoxigenação pode ser suportada pelos gráficos de KNM por O/C, nos quais foi observado tanto a diminuição da intensidade relativa quanto da densidade populacional das classes mais oxigenadas, O_3N_2 e O_4N_2 , conforme visualizado nos gráficos da **Figura 29c e f**, respectivamente. Os comportamentos descritos para as classes $O_{1-2}N_2$ de compostos analisados por HESI(+) também foram observados nos gráficos dos compostos da classe O_1N_3 analisados com a mesma fonte de ionização, ao passo que nos gráficos por densidade de kernel a alteração mais significativa foi a diminuição da região de maior densidade populacional no gráfico de nº C por DBE. Os gráficos por intensidade relativa para essa classe são apresentados na figura do **Apêndice J**.

Os gráficos das classes $O_{1-2}N_3$ dos compostos analisados por APPI(+) (**Apêndice K**) apresentaram a mesma tendência dos compostos das classes $O_{1-5}N_1$ visto na **Figura 27d, e e f**. No geral os compostos das classes $O_{1-2}N_3$ com maiores intensidades relativas se concentraram na região de O/C $\sim 0,05$ – $0,30$ e H/C $0,75$ – $1,75$ nos diagramas de van Krevelen, dentre os quais, os compostos com maiores valores de O/C e H/C tiveram suas intensidades relativas reduzidas com o aumento da temperatura de pirólise. Além disso, nos gráficos de KNM por O/C foi observada a diminuição da intensidade relativa dos compostos O_2N_3 . Nos diagramas de van Krevelen em função da densidade de kernel, a região de maior densidade populacional de moléculas foi deslocada para valores de menor razão H/C.

Por fim, com relação às classes oxigenadas O_{1-7} detectadas no modo de ionização positivo, **Apêndice L**, a distribuição dos compostos nos gráficos se assemelha àquelas observadas nos gráficos de distribuição dos compostos detectados no modo de análise negativo, principalmente nos diagramas de van Krevelen. Desse modo, a discussão dos gráficos das classes O_{1-7} não será detalhada no texto, visto que a caracterização e interpretação do modo negativo pode ser estendida para esse caso.

4.6.6 Proposta de aplicação dos bio-óleos com base em sua caracterização química

As caracterizações químicas dos bio-óleos de SCM mostraram produtos ricos em compostos fenólicos, chegando a ~51% de EAG, conforme observado na análise de fenólicos totais, sendo 2-metoxi fenol, catecol, 2-metoxi-4-metil fenol e isoeugenol os principais representantes dessa classe em BO500C, conforme visualizado nas análises por GC/MS. Os gráficos de FT-MS mostraram a presença de milhares de compostos fenólicos presentes nesses bio-óleos.

Com base nisso, vale ressaltar que embora esses produtos possam ser utilizados como combustível para caldeiras ou para a produção de biocombustíveis de transporte, através dos processos de reforma a vapor e síntese de *Fischer-Tropsch*, a produção de biocombustíveis avançados requer a utilização de catalisadores e condições de temperatura elevada ($\geq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) [84]. Isso resulta em processos não apenas caros, mas também complexos [158], que, em última análise, não conseguem aproveitar todo o potencial da diversificada gama de compostos presentes nesses bio-óleos. Desse modo, a melhor forma da aplicação do bio-óleo rico em compostos fenólicos como o de SCM é como fonte de matéria-prima para a indústria de química fina a partir do refino desse produto.

Atualmente, a principal forma de separação de misturas complexas em escala industrial é a partir do processo de destilação a pressão atmosférica, a qual também pode ser empregada no isolamento de compostos químicos de óleo pirolítico em baixas temperaturas (80–250 °C). No entanto, esse processo apresenta limitações para o bio-óleo, visto que parte dos compostos volatilizam em temperaturas mais elevadas e a utilização de condições acima de 250 °C promove reações de polimerização entre os constituintes do bio-óleo, resultando na formação de um resíduo de destilação que compreende de cerca de metade da massa inicial do bio-óleo [158].

Desse modo, uma alternativa para melhorar a eficiência de destilação do bio-óleo seria a realização de destilação reativa ou integração com processos prévios de melhoramento de bio-óleo, tais como hidrotratamento ou tratamento por fluidos supercrítico, os quais possuem capacidade de desoxigenar, diminuir

a viscosidade e a acidez dos bio-óleos, que em conjunto podem contribuir para o aumento da estabilidade desse produto, diminuindo a possibilidade de reações de polimerização durante posteriores processos de refino [84].

Além disso, considerando a seletividade de alguns catalisadores, o processo de melhoramento pode ser direcionado para obtenção de determinado composto de interesse no bio-óleo tratado. Por fim, apesar do alto custo dos processos de melhoramento, devido a necessidade de utilização de catalisadores, pressão e energia, o maior valor agregado dos compostos fenólicos na indústria de química fina pode justificar o direcionamento do bio-óleo de SCM para essa finalidade.

Desse modo, considerando as possíveis aplicabilidades dos compostos derivados do bio-óleo, destaca-se a indústria de resinas fenólicas como uma das áreas mais promissoras. Na China, a produção desse tipo de resina alcançou 1,43 milhão de toneladas em 2020, com estimativa de consumo de 1,85 milhão de toneladas desse produto em 2025. Em escala global, o mercado de resinas fenólicas gerou uma movimentação financeira estimada em US\$ 13 bilhões em 2020, com expectativa de alcançar um valor total de US\$ 17,9 milhões no ano de 2027 [159].

Visto que os principais reagentes empregados são fenol e formaldeído, com ambos podendo ser substituídos por compostos com menor toxicidade e provenientes de fontes renováveis, como é o caso de compostos encontrados nos bio-óleos. Entre os quais, destacam-se o Catecol, guaiacol, hidroquinona, vanilina, eugenol, isoeugenol, dentre outros compostos fenólicos, além do furfural, hidroximetil furfural, benzaldeído e outros tipos de aldeídos [160]. Todos esses compostos podem ser obtidos a partir do bio-óleo, o que o torna uma fonte promissora de insumos para a indústria química.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto a aplicação do processo de pirólise ao SCM, uma biomassa residual da colheita de mandioca, de modo a obter produtos que possam ser reintegrados à produção agrícola ou utilizados como insumo para a indústria química. A caracterização do SCM mostrou que a biomassa possui

potencial como matéria-prima para aplicação no processo de pirólise devido aos seus teores de carbono e material volátil. Além disso, a biomassa apresentou um pico de perda de massa abaixo de 400 °C (perda de massa acima de 50%) na análise termogravimétrica, indicativo de alto grau de conversão termoquímica mesmo na temperatura mais baixa empregada no processo de termoconversão. Quando submetida à pirólise, os maiores rendimentos de bio-óleo e gás pirolítico foram obtidos na temperatura de 600 °C, ao passo que o maior rendimento de biocarvão foi em 400 °C.

Com relação à caracterização química dos produtos pirolíticos, as análises dos biocarvões mostraram que temperaturas de pirólise mais elevadas favoreceram a obtenção de produtos com maior grau de aromatização, além da diminuição do teor de oxigênio e, consequentemente, uma redução na presença de funcionalizações oxigenadas. A depender da aplicação, biocarvões mais funcionalizados são mais indicados, como é o caso do uso como adsorvente, devido à maior presença de funções orgânicas que podem interagir com contaminantes. Portanto, o biocarvão produzido a 400 °C seria mais indicado para esse tipo de aplicação.

Quanto à aplicação do biocarvão como condicionador de solo, tanto a temperatura de produção quanto a taxa de aplicação alteraram significativamente as características do solo. O biocarvão de SCM, em especial o BC600C na taxa de aplicação de 50 ton ha⁻¹, melhorou as propriedades do solo aumentando os níveis de pH e melhorando a capacidade de retenção de água. Nos experimentos de cultivo de milho em vaso, nenhum efeito adverso foi observado durante a germinação, além disso a presença de biocarvão no solo reduziu os efeitos adversos da escassez de água para as plantas. Com relação à produção de fertilizantes a partir dos biocarvões do SCM, foram obtidos grânulos de biocarvão com até 12% de ureia, os quais apresentaram uma retenção de mais de 20% da ureia inicial após 48 h de exposição à água, nos testes de liberação controlada. Quando aplicados ao solo, as plantas de milho cultivadas com os grânulos com ureia apresentaram um maior desenvolvimento vegetal devido ao fornecimento adequado de nutrientes, em especial quando utilizado GU-BC500C, o que estimulou o crescimento das plantas.

Relativo à caracterização química dos bio-óleos, os resultados mostraram a diminuição da acidez de acordo com o aumento da temperatura de pirólise, resultado do maior grau de degradação térmica dos ácidos carboxílicos, o que pode ser observado tanto pela diminuição da intensidade da banda referente ao estiramento de carbonila de ácidos nos bio-óleos, quanto pela diminuição da área desses compostos nas análises por GC/MS. A caracterização por GC/MS também mostrou que BO500C possui uma maior carga de derivados fenólicos (33,8% da área total do TICC), seguido por BO600C (32,3%). Nas análises por FT-Orbitrap MS, foi confirmada a predominância de compostos fenólicos nos bio-óleos de SCM, os quais pertencem principalmente às classes O₂₋₇, e com a elevação da temperatura de pirólise foi observado o favorecimento da produção de compostos menos oxigenados.

Por fim, os resultados obtidos nesse trabalho mostraram a influência da temperatura sobre os rendimentos e composição química dos produtos de pirólise do SCM, a biomassa residual da colheita da mandioca. Dentre os produtos da conversão termoquímica, o biocarvão mostrou ter potencial para uso no melhoramento do solo, de modo a aumentar sua qualidade e a disponibilidade de água, bem como uma potencial matéria-prima para a produção de fertilizante de liberação controlada. Os bio-óleos produzidos a 500 e 600 °C se apresentaram como fontes promissoras para a recuperação de fenólicos renováveis, os quais apresentam uma aplicação prática na indústria de resinas fenólicas. Com base no exposto, a termoconversão do SCM a 500 °C apresentou melhor condição de processamento dessa biomassa para a produção de bio-óleo e biocarvão. Além disso, o aproveitamento dos resíduos da colheita da mandioca no processo de pirólise oferece uma alternativa eficaz de gerenciamento de resíduos agrícolas a partir da obtenção de produtos com valor agregado para a indústria química e para agricultura.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Qiu, Y.; Zhong, D.; Zeng, K.; Li, J.; Yang, H.; Chen, H. Evolution of lignin pyrolysis heavy components through the study of representative lignin monomers. *Fuel Process. Technol.*, **2023**, 250, 107910.
- [2] Kabir, G.; Hameed, B.H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 70, 945–967.
- [3] FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Crops and livestock products. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (accessed ago 5, 2024).
- [4] IBGE. ESTADO DE SERGIPE: Safra das principais culturas 2020 e previsão em dez 2021 <https://www.emdagro.se.gov.br/wp-content/uploads/2022/01/SERGIPE-Safra-2020-x-previsao-em-dez-2021.pdf> (accessed out 13, 2022).
- [5] Veiga, J.P.S.; Valle, T.L.; Feltran, J.C.; Bizzo, W.A. Characterization and productivity of cassava waste and its use as an energy source. *Renew. Energy*, **2016**, 93, 691–699.
- [6] Kabir, G.; Mohammed, I.Y.; Abakr, Y.A.; Hameed, B.H. Intermediate pyrolysis of desert date shell for conversion to high-quality biomaterial resources. *Chem. Eng. Technol.*, **2022**, 45, 1998–2007.
- [7] de Carvalho, G.R.; Marques, G.S.; de Matos Jorge, L.M.; Jorge, R.M.M. Effect of the addition of cassava fibers on the properties of cassava starch composite films. *Brazilian J. Chem. Eng.*, **2021**, 38, 341–349.
- [8] Photharin, Y.; Wangngae, S.; Ngivprom, U.; Chansaenpak, K.; Kamkaew, A.; Lai, R.-Y. Extract of cassava waste as a lixiviant for gold leaching from electronic waste. *Green Chem. Lett. Rev.*, **2022**, 15, 437–448.
- [9] Johnravindar, D.; Elangovan, N.; Gopal, N.O.; Muthaiyan, A.; Fei, Q. Biobutanol production from cassava waste residue using *Clostridium sp.* AS3 in batch culture fermentation. *Biofuels*, **2021**, 12, 1259–1266.
- [10] Viveka, R.; Varjani, S.; Ekambaram, N. Valorization of cassava waste for

- pullulan production by *Aureobasidium pullulans* MTCC 1991. *Energy Environ.*, **2021**, 32, 1086–1102.
- [11] Jaro, R.H.; Icalina, M.A.A.; Talemporos, R.T.; Napiñas, P.M.; Potato, D.N.C.; Manuel, L.G.; Cubio, G.M.; Ido, A.L.; Arazo, R.O. Biogas production from waste pulps of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) via anaerobic digestion. *Energy, Ecol. Environ.*, **2021**, 6, 204–212.
 - [12] Rueangsan, K.; Kraisoda, P.; Heman, A.; Tasarod, H.; Wangkulangkool, M.; Trisupakitti, S.; Morris, J. Bio-oil and char obtained from cassava rhizomes with soil conditioners by fast pyrolysis. *Heliyon*, **2021**, 7, e08291.
 - [13] Rueangsan, K.; Suwapaet, N.; Pattiya, A. Bio-oil production by fast pyrolysis of cassava residues in a free-fall reactor using liquid media-assisted condensation. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, **2018**, 40, 615–622.
 - [14] Kelkar, S.; Saffron, C.M.; Chai, L.; Bovee, J.; Stuecken, T.R.; Garedew, M.; Li, Z.; Kriegel, R.M. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor. *Fuel Process. Technol.*, **2015**, 137, 170–178.
 - [15] Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, **2012**, 38, 68–94.
 - [16] Zhang, Y.; Liang, Y.; Li, S.; Yuan, Y.; Zhang, D.; Wu, Y.; Xie, H.; Brindhadevi, K.; Pugazhendhi, A.; Xia, C. A review of biomass pyrolysis gas: Forming mechanisms, influencing parameters, and product application upgrades. *Fuel*, **2023**, 347, 128461.
 - [17] Kumar, A.; Bhattacharya, T. Biochar: a sustainable solution. *Environ. Dev. Sustain.*, **2021**, 23, 6642–6680.
 - [18] Li, W.; Amin, F.R.; Fu, Y.; Zhang, H.; He, Y.; Huang, Y.; Liu, G.; Chen, C. Effects of temperature, heating rate, residence time, reaction atmosphere, and pressure on biochar properties. *J. Biobased Mater. Bioenergy*, **2019**, 13, 1–10.
 - [19] Karan, S.K.; Woolf, D.; Azzi, E.S.; Sundberg, C.; Wood, S.A. Potential for biochar carbon sequestration from crop residues: A global spatially explicit assessment. *GCB Bioenergy*, **2023**, 15, 1424–1436.

- [20] Zadeh, Z.E.; Abdulkhani, A.; Aboelazayem, O.; Saha, B. Recent insights into lignocellulosic biomass pyrolysis: A critical review on pretreatment, characterization, and products upgrading. *Processes*, **2020**, *8*, 799.
- [21] Shahbeik, H.; Shafizadeh, A.; Gupta, V.K.; Lam, S.S.; Rastegari, H.; Peng, W.; Pan, J.; Tabatabaei, M.; Aghbashlo, M. Using nanocatalysts to upgrade pyrolysis bio-oil: A critical review. *J. Clean. Prod.*, **2023**, *413*, 137473.
- [22] Hertzog, J.; Garnier, C.; Mase, C.; Mariette, S.; Serve, O.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P.; Barrère-Mangote, C. Fractionation by flash chromatography and molecular characterization of bio-oil by ultra-high-resolution mass spectrometry and NMR spectroscopy. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2022**, *166*, 105611.
- [23] Qiu, J.; Lü, F.; Zhang, H.; Shao, L.; He, P. Data mining strategies of molecular information for inspecting wastewater treatment by using UHRMS. *Trends Environ. Anal. Chem.*, **2021**, *31*, e00134.
- [24] Abou-Dib, A.; Aubriet, F.; Hertzog, J.; Vernex-Loset, L.; Schramm, S.; Carré, V. Next challenges for the comprehensive molecular characterization of complex organic mixtures in the field of sustainable energy. *Molecules*, **2022**, *27*, 8889.
- [25] Santos, J.M.; dos Santos, L.O.; Silva, F.F.; Eberlin, M.N.; Wisniewski, A. Comprehensive characterization of second-generation biofuel from invasive freshwater plants by FT-ICR MS. *BioEnergy Res.*, **2015**, *8*, 1938–1945.
- [26] Staš, M.; Auersvald, M.; Kejla, L.; Vrtiška, D.; Kroufek, J.; Kubička, D. Quantitative analysis of pyrolysis bio-oils: A review. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2020**, *126*, 115857.
- [27] Santos, T.M.; da Silva, W.R.; Carregosa, J. de C.; Schmitt, C.C.; Moreira, R.; Raffelt, K.; Dahmen, N.; Wisniewski, A. Thermal conversion of sugarcane bagasse coupled with vapor phase hydrotreatment over nickel-based catalysts: A comprehensive characterization of upgraded products. *Catalysts*, **2022**, *12*.
- [28] Yang, Y.; Xu, X.; He, H.; Huo, D.; Li, X.; Dai, L.; Si, C. The catalytic

- hydrodeoxygenation of bio-oil for upgradation from lignocellulosic biomass. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, *242*, 124773.
- [29] Jha, S.; Nanda, S.; Acharya, B.; Dalai, A.K. A review of thermochemical conversion of waste biomass to biofuels. *Energies*, **2022**, *15*, 6352.
- [30] Inyang, V.; Laseinde, O.T.; Kanakana, G.M. Techniques and applications of lignocellulose biomass sources as transport fuels and other bioproducts. *Int. J. Low-Carbon Technol.*, **2022**, *17*, 900–909.
- [31] Lee, H. V; Hamid, S.B.A.; Zain, S.K. Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *Sci. World J.*, **2014**, *2014*, 1–20.
- [32] Chio, C.; Sain, M.; Qin, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2019**, *107*, 232–249.
- [33] Vuppaldadiyam, A.K.; Varsha Vuppaldadiyam, S.S.; Sikarwar, V.S.; Ahmad, E.; Pant, K.K.; S, M.; Pandey, A.; Bhattacharya, S.; Sarmah, A.; Leu, S.-Y. A critical review on biomass pyrolysis: Reaction mechanisms, process modeling and potential challenges. *J. Energy Inst.*, **2023**, *108*, 101236.
- [34] Staš, M.; Chudoba, J.; Kubička, D.; Blažek, J.; Pospíšil, M. Petroleomic characterization of pyrolysis bio-oils: A review. *Energy & Fuels*, **2017**, *31*, 10283–10299.
- [35] Xu, K.; Liu, C.; Kang, K.; Zheng, Z.; Wang, S.; Tang, Z.; Yang, W. Isolation of nanocrystalline cellulose from rice straw and preparation of its biocomposites with chitosan: Physicochemical characterization and evaluation of interfacial compatibility. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, *154*, 8–17.
- [36] Monteros-Altamirano, Á.; Tapia, C.; Paredes, N.; Alulema, V.; Tacán, M.; Roura, A.; Lima, L.; Sørensen, M. Morphological and ecogeographic study of the diversity of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) in Ecuador. *Agronomy*, **2021**, *11*, 1844.
- [37] Nizzy, A.M.; Kannan, S. A review on the conversion of cassava wastes into

- value-added products towards a sustainable environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2022**, 29, 69223–69240.
- [38] Teixeira, E. de M.; Pasquini, D.; Curvelo, A.A.S.; Corradini, E.; Belgacem, M.N.; Dufresne, A. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. *Carbohydr. Polym.*, **2009**, 78, 422–431.
 - [39] Gundersen, E.; Christiansen, A.H.C.; Jørgensen, K.; Lübeck, M. Production of leaf protein concentrates from cassava: Protein distribution and anti-nutritional factors in biorefining fractions. *J. Clean. Prod.*, **2022**, 379, 134730.
 - [40] Latif, S.; Romuli, S.; Barati, Z.; Müller, J. CFD assisted investigation of mechanical juice extraction from cassava leaves and characterization of the products. *Food Sci. Nutr.*, **2020**, 8, 3089–3098.
 - [41] Moreira, G.L.P.; Prates, C.J.N.; Oliveira, L.M.; Viana, A.E.S.; Cardoso Júnior, N. dos S.; de Figueiredo, M.P. Composição bromatológica de mandioca (*Manihot esculenta*) em função do intervalo entre podas. *Rev. Ciências Agrárias*, **2017**, 40, 144–153.
 - [42] Pattiya, A.; Titiloye, J.O.; Bridgwater, A.V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2008**, 81, 72–79.
 - [43] Kumar Gedela Santhosh; Aggarwal Mohit; Bhagath Singh, G.V.P. Effect of torrefaction on the physiochemical and fuel properties of major Indian waste biomasses. *Sustain. Energy Technol. Assessments*, **2025**, 76, 104277.
 - [44] Awadakkam, S.; Chaudhary, V.; Borugadda, V.B.; Dalai, A.K. Production of biocrude via the hydrothermal liquefaction of woody biomass and upgrading into sustainable transportation fuels: A comprehensive review. *Fuel*, **2025**, 395, 135062.
 - [45] Badu, P.O.; Debal, M.; Girods, P.; Aubert, S.; Rogaume, Y. Biomass gasification in an autothermal semi-industrial fluidized bed gasifier: Syngas characterization and energy balance. *Biomass and Bioenergy*, **2025**, 197, 107831.

- [46] Vuppaldadiyam, A.K.; Varsha Vuppaldadiyam, S.S.; Sikarwar, V.S.; Ahmad, E.; Pant, K.K.; S, M.; Pandey, A.; Bhattacharya, S.; Sarmah, A.; Leu, S.-Y. A critical review on biomass pyrolysis: Reaction mechanisms, process modeling and potential challenges. *J. Energy Inst.*, **2023**, *108*, 101236.
- [47] Oriaku, J.C.; Mong, O.O.; Onyeocha, C.E.; Kalu P. N.; Ndubuisi C. O.; Srinivasan, G.R.; Onwukwe I. E. Experimental study of biochar production process using a pilot carbonization kiln as a biofuel's properties improvement module. *Asian J. Environ. Ecol.*, **2023**, *22*, 133–140.
- [48] Amenaghawon, A.N.; Anyalewechi, C.L.; Okieimen, C.O.; Kusuma, H.S. Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review. *Environ. Dev. Sustain.*, **2021**, *23*, 14324–14378.
- [49] Barahmand, Z.; Wang, L.; Holm-Nielsen, J.B.; Eikeland, M. Significance of pyrolysis in the circular economy: An integrative review of technologies, potential chemicals, and separation techniques. *Fuel*, **2025**, *398*, 135539.
- [50] Al Arni, S. Comparison of slow and fast pyrolysis for converting biomass into fuel. *Renew. Energy*, **2018**, *124*, 197–201.
- [51] Igliński, B.; Kujawski, W.; Kiełkowska, U. Pyrolysis of waste biomass: technical and process achievements, and future development—A review. *Energies*, **2023**, *16*, 1829.
- [52] Sabaini, P.S.; Boateng, A.A.; Schaffer, M.; Mullen, C.A.; Elkasabi, Y.; McMahan, C.M.; Macken, N. Techno-economic analysis of guayule (*Parthenium argentatum*) pyrolysis biorefining: Production of biofuels from guayule bagasse via tail-gas reactive pyrolysis. *Ind. Crops Prod.*, **2018**, *112*, 82–89.
- [53] Wang, Y.; Han, Y.; Hu, W.; Fu, D.; Wang, G. Analytical strategies for chemical characterization of bio-oil. *J. Sep. Sci.*, **2020**, *43*, 360–371.
- [54] Khosravanipour Mostafazadeh, A.; Solomatnikova, O.; Drogui, P.; Tyagi, R.D. A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading. *Biomass Convers. Biorefinery*, **2018**, *8*, 739–773.
- [55] Mase, C.; Hubert-Roux, M.; Afonso, C.; Giusti, P. Contribution of

- atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for the characterization of bio-oils from lignocellulosic biomass: Comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2022**, 167, 105694.
- [56] Staš, M.; Auersvald, M.; Vozka, P. Two-dimensional gas chromatography characterization of pyrolysis bio-oils: A review. *Energy & Fuels*, **2021**, 35, 8541–8557.
- [57] Konermann, L.; Ahadi, E.; Rodriguez, A.D.; Vahidi, S. Unraveling the mechanism of electrospray ionization. *Anal. Chem.*, **2013**, 85, 2–9.
- [58] Li, L.; Wang, Q.; Li, W.; Yao, Y.-N.; Wu, L.; Hu, B. Comprehensive comparison of ambient mass spectrometry with desorption electrospray ionization and direct analysis in real time for direct sample analysis. *Talanta*, **2019**, 203, 140–146.
- [59] Gross, J.H. *Mass Spectrometry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [60] Kondyli, A.; Schrader, W. Evaluation of the combination of different atmospheric pressure ionization sources for the analysis of extremely complex mixtures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2020**, 34, 1–9.
- [61] Chen, S.; Zeng, J.; Zhang, Z.; Xu, B.; Zhang, B. Recent advancements in nanoelectrospray ionization interface and coupled devices. *J. Chromatogr. Open*, **2022**, 2, 100064.
- [62] Kebarle, P.; Verkerk, U.H. Electrospray: From ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass Spectrom. Rev.*, **2009**, 28, 898–917.
- [63] Gross, J.H. Electrospray Ionization. In *Mass Spectrometry*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2011**; p. 561–620.
- [64] Neumann, A.; Tiemann, O.; Hansen, H.J.; Rüger, C.P.; Zimmermann, R. Detailed comparison of xenon APPI (9.6/8.4 eV), krypton APPI (10.6/10.0 eV), APCI, and APLI (266 nm) for gas chromatography high resolution mass spectrometry of standards and complex mixtures. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2023**, 34, 1632–1646.
- [65] Staš, M.; Chudoba, J.; Auersvald, M.; Kubička, D.; Conrad, S.; Schulzke,

- T.; Pospíšil, M. Application of orbitrap mass spectrometry for analysis of model bio-oil compounds and fast pyrolysis bio-oils from different biomass sources. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2017**, *124*, 230–238.
- [66] Benés, M.; Bilbao, R.; Santos, J.M.; Alves Melo, J.; Wisniewski, A.; Fonts, I. Hydrodeoxygenation of lignocellulosic fast pyrolysis bio-oil: characterization of the products and effect of the catalyst loading ratio. *Energy & Fuels*, **2019**, *33*, 4272–4286.
- [67] Visser, E.D.; Seroka, N.S.; Khotseng, L. Catalytic properties of biochar as support material potential for direct methanol fuel cell: A review. *ACS Omega*, **2023**, *8*, 40972–40981.
- [68] Marcińczyk, M.; Ok, Y.S.; Oleszczuk, P. From waste to fertilizer: Nutrient recovery from wastewater by pristine and engineered biochars. *Chemosphere*, **2022**, *306*, 135310.
- [69] Marcińczyk, M.; Oleszczuk, P. Biochar and engineered biochar as slow- and controlled-release fertilizers. *J. Clean. Prod.*, **2022**, *339*, 130685.
- [70] Wang, Q.; Yuan, J.; Yang, X.; Han, X.; Lan, Y.; Cao, D.; Sun, Q.; Cui, X.; Meng, J.; Chen, W. Responses of soil respiration and C sequestration efficiency to biochar amendment in maize field of Northeast China. *Soil Tillage Res.*, **2022**, *223*, 105442.
- [71] Kumar, M.; Xiong, X.; Sun, Y.; Yu, I.K.M.; Tsang, D.C.W.; Hou, D.; Gupta, J.; Bhaskar, T.; Pandey, A. Critical review on biochar-supported catalysts for pollutant degradation and sustainable biorefinery. *Adv. Sustain. Syst.*, **2020**, *4*, 1–20.
- [72] Zhou, X.; Jin, H.; Ma, Z.; Li, N.; Li, G.; Zhang, T.; Lu, P.; Gong, X. Biochar sacrificial anode assisted water electrolysis for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, *47*, 36482–36492.
- [73] Kan, T.; Strezov, V.; Evans, T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2016**, *57*, 1126–1140.
- [74] Allohverdi, T.; Mohanty, A.K.; Roy, P.; Misra, M. A review on current status of biochar uses in agriculture. *Molecules*, **2021**, *26*, 5584.

- [75] Jeffery, S.; Abalos, D.; Prodana, M.; Bastos, A.C.; van Groenigen, J.W.; Hungate, B.A.; Verheijen, F. Biochar boosts tropical but not temperate crop yields. *Environ. Res. Lett.*, **2017**, *12*, 053001.
- [76] Wang, J.; Xiong, Z.; Kuzyakov, Y. Biochar stability in soil: meta-analysis of decomposition and priming effects. *GCB Bioenergy*, **2016**, *8*, 512–523.
- [77] Cheng, Y.; Wu, M.; Lu, J.; Zhang, Y.; Lu, R.; Li, Y.; Cai, Y.; Xiang, H.; Zhuang, Z.; Qiu, Z.; Yu, B. Optimizing fabrication of coated fertilizers integrated with biochar for enhanced slow-release properties: Mechanisms and cost-effectiveness analysis. *Ind. Crops Prod.*, **2024**, *222*, 120077.
- [78] Zhang, H.; Xing, L.; Liang, H.; Liu, S.; Ding, W.; Zhang, J.; Xu, C. Preparation and characterization of biochar-based slow-release nitrogen fertilizer and its effect on maize growth. *Ind. Crops Prod.*, **2023**, *203*, 117227.
- [79] Skrzypczak, D.; Gersz, A.; Gil, F.; Izydorczyk, G.; Mironiuk, M.; Hoppe, V.; Moustakas, K.; Lale, D.; Chojnacka, K.; Witek-Krowiak, A. Innovative uses of biochar derived from tannery waste as a soil amendment and fertilizer. *Biomass Convers. Biorefinery*, **2024**, *14*, 7057–7073.
- [80] Baia, L. V.; Luna, A.S.; Leitão, J.P.S.; Carvalho de Souza, W.; Figueiredo, M.A.G.; Carvalho, A.P. Investigation of biomass waste biochar production to act as matrix for urea. *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **2022**, *24*, 606–617.
- [81] Rombel, A.; Krasucka, P.; Oleszczuk, P. Sustainable biochar-based soil fertilizers and amendments as a new trend in biochar research. *Sci. Total Environ.*, **2022**, *816*, 151588.
- [82] Alkhoori, S.; Khaleel, M.; Vega, L.F.; Polychronopoulou, K. Deoxygenation of vegetable oils and fatty acids: How can we steer the reaction selectivity towards diesel range hydrocarbons? *J. Ind. Eng. Chem.*, **2023**, *127*, 36–61.
- [83] Galadima, A.; Masudi, A.; Muraza, O. Energy crops valorization: current state and missing technologies. *Waste and Biomass Valorization*, **2023**.
- [84] Osman, A.I.; Farghali, M.; Ihara, I.; Elgarahy, A.M.; Ayyad, A.; Mehta, N.;

- Ng, K.H.; Abd El-Monaem, E.M.; Eltaweil, A.S.; Hosny, M.; Hamed, S.M.; Fawzy, S.; Yap, P.-S.; Rooney, D.W. Materials, fuels, upgrading, economy, and life cycle assessment of the pyrolysis of algal and lignocellulosic biomass: a review. *Environ. Chem. Lett.*, **2023**, *21*, 1419–1476.
- [85] Chan, Y.H.; Loh, S.K.; Chin, B.L.F.; Yiin, C.L.; How, B.S.; Cheah, K.W.; Wong, M.K.; Loy, A.C.M.; Gwee, Y.L.; Lo, S.L.Y.; Yusup, S.; Lam, S.S. Fractionation and extraction of bio-oil for production of greener fuel and value-added chemicals: Recent advances and future prospects. *Chem. Eng. J.*, **2020**, *397*, 125406.
- [86] Pinheiro Pires, A.P.; Arauzo, J.; Fonts, I.; Domine, M.E.; Fernández Arroyo, A.; Garcia-Perez, M.E.; Montoya, J.; Chejne, F.; Pfromm, P.; Garcia-Perez, M. Challenges and opportunities for bio-oil refining: A review. *Energy & Fuels*, **2019**, *33*, 4683–4720.
- [87] Huang, A.-N.; Hsu, C.-P.; Hou, B.-R.; Kuo, H.-P. Production and separation of rice husk pyrolysis bio-oils from a fractional distillation column connected fluidized bed reactor. *Powder Technol.*, **2018**, *323*, 588–593.
- [88] ASTM - American Society for Testing and Materials. *Standard test method for chemical analysis of wood charcol - D1762-84*; **2013**; Vol. 84, p. 1–2.
- [89] Huang, Y.-F.; Lo, S.-L. Predicting heating value of lignocellulosic biomass based on elemental analysis. *Energy*, **2020**, *191*, 116501.
- [90] Gezahegn, A.; G. Selassie, Y.; Agegnehu, G.; Addisu, S.; Asargew Mihretie, F.; Kohira, Y.; Sato, S. Pyrolysis temperature changes the physicochemical characteristics of water hyacinth-based biochar as a potential soil amendment. *Biomass Convers. Biorefinery*, **2025**, *15*, 3737–3752.
- [91] Kome, G.K.; Enang, R.K.; Yerima, B.P.K.; Lontsi, M.G.R. Models relating soil pH measurements in H_2O , KCl and $CaCl_2$ for volcanic ash soils of Cameroon. *Geoderma Reg.*, **2018**, *14*, e00185.
- [92] Araújo Santos, J.; Isidoria Silva Gonzaga, M.; Melo dos Santos, W.; José da Silva, A. Water retention and availability in tropical soils of different textures amended with biochar. *CATENA*, **2022**, *219*, 106616.

- [93] ASTM - American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration - D974-22. **2023**.
- [94] Stankovikj, F.; McDonald, A.G.; Helms, G.L.; Garcia-Perez, M. Quantification of bio-Oil functional groups and evidences of the presence of pyrolytic humins. *Energy & Fuels*, **2016**, *30*, 6505–6524.
- [95] Foong, S.Y.; Abdul Latiff, N.S.; Liew, R.K.; Yek, P.N.Y.; Lam, S.S. Production of biochar for potential catalytic and energy applications via microwave vacuum pyrolysis conversion of cassava stem. *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2020**, *3*, 728–733.
- [96] Santos, C.M.; de Oliveira, L.S.; Alves Rocha, E.P.; Franca, A.S. Thermal conversion of defective coffee beans for energy purposes: Characterization and kinetic modeling. *Renew. Energy*, **2020**, *147*, 1275–1291.
- [97] Meili, L.; Godoy, R.P.S.; Soletti, J.I.; Carvalho, S.H. V.; Ribeiro, L.M.O.; Silva, M.G.C.; Vieira, M.G.A.; Gimenes, M.L. Cassava (*Manihot esculenta Crantz*) stump biochar: Physical/chemical characteristics and dye affinity. *Chem. Eng. Commun.*, **2019**, *206*, 829–841.
- [98] Mohamed Noor, N. Slow pyrolysis of cassava wastes for biochar production and characterization. *Iran. J. Energy Environ.*, **2012**, *3*, 60–65.
- [99] Silva, J.L. da; Gomes, S.D.; Coelho, S.R.M.; Evarini, J.; Ferri, P.; Cereda, M.P.; Lucas, S.D.M. Obtenção de concentrado protéico de folhas e parte aérea da mandioca (*Manihot esculenta Crantz*). *Semin. Ciências Agrárias*, **2012**, *33*, 2279–2288.
- [100] Tzvetkov, G.; Mihaylova, S.; Stoitchkova, K.; Tzvetkov, P.; Spassov, T. Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications. *Powder Technol.*, **2016**, *299*, 41–50.
- [101] Aup-Ngoen, K.; Noipitak, M. Effect of carbon-rich biochar on mechanical properties of PLA-biochar composites. *Sustain. Chem. Pharm.*, **2020**, *15*, 100204.
- [102] He, X.; Liu, Z.; Niu, W.; Yang, L.; Zhou, T.; Qin, D.; Niu, Z.; Yuan, Q. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of gas and

- biochar obtained from pyrolysis of crop residues. *Energy*, **2018**, *143*, 746–756.
- [103] Gao, Y.; Wang, X.; Chen, Y.; Li, P.; Liu, H.; Chen, H. Pyrolysis of rapeseed stalk: Influence of temperature on product characteristics and economic costs. *Energy*, **2017**, *122*, 482–491.
- [104] Deng, H.; Yu, H.; Chen, M.; Ge, C. Sorption of atrazine in tropical soil by biochar prepared from cassava waste. *BioResources*, **2014**, *9*, 6627–6643.
- [105] Sharifzadeh, M.; Sadeqzadeh, M.; Guo, M.; Borhani, T.N.; Murthy Konda, N.V.S.N.; Garcia, M.C.; Wang, L.; Hallett, J.; Shah, N. The multi-scale challenges of biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading: Review of the state of art and future research directions. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2019**, *71*, 1–80.
- [106] Wang, H.; Wang, X.; Cui, Y.; Xue, Z.; Ba, Y. Slow pyrolysis polygeneration of bamboo (*Phyllostachys pubescens*): Product yield prediction and biochar formation mechanism. *Bioresour. Technol.*, **2018**, *263*, 444–449.
- [107] Gonsalvesh, L.; Marinov, S.P.; Gryglewicz, G.; R.Carleer; J.Yperman. Preparation, characterization and application of polystyrene based activated carbons for Ni(II) removal from aqueous solution. *Fuel Process. Technol.*, **2016**, *149*, 75–85.
- [108] Chai, X.; Takayuki, S.; Cao, X.; Guo, Q.; Zhao, Y. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic substances extracted from refuse in a landfill. *Chemosphere*, **2007**, *69*, 1446–1453.
- [109] Oasmaa, A.; Solantausta, Y.; Arpiainen, V.; Kuoppala, E.; Sipilä, K. Fast pyrolysis bio-oils from wood and agricultural residues. *Energy and Fuels*, **2010**, *24*, 1380–1388.
- [110] Tomczyk, A.; Sokołowska, Z.; Boguta, P. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology*, **2020**, *19*, 191–215.
- [111] Li, S.; Harris, S.; Anandhi, A.; Chen, G. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. *J. Clean. Prod.*, **2019**, *215*, 890–902.

- [112] Chen, X.; Chen, G.; Chen, L.; Chen, Y.; Lehmann, J.; McBride, M.B.; Hay, A.G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, **2011**, *102*, 8877–8884.
- [113] Brewer, C.E.; Chuang, V.J.; Masiello, C.A.; Gonnermann, H.; Gao, X.; Dugan, B.; Driver, L.E.; Panzacchi, P.; Zygourakis, K.; Davies, C.A. New approaches to measuring biochar density and porosity. *Biomass and Bioenergy*, **2014**, *66*, 176–185.
- [114] Hien, T.T.T.; Tsubota, T.; Taniguchi, T.; Shinogi, Y. Enhancing soil water holding capacity and provision of a potassium source via optimization of the pyrolysis of bamboo biochar. *Biochar*, **2021**, *3*, 51–61.
- [115] Frolova, L.; Kharytonov, M.; Klimkina, I.; Kovrov, O.; Koveria, A. Investigation of the adsorption of ions chromium by mean biochar from coniferous trees. *Appl. Nanosci.*, **2022**, *12*, 1123–1129.
- [116] Hamissou, I.G.M.; Appiah, K.E.K.; Sylvie, K.A.T.; Ousmaila, S.M.; Casimir, B.Y.; Benjamin, Y. kouassi. Valorization of cassava peelings into biochar: Physical and chemical characterizations of biochar prepared for agricultural purposes. *Sci. African*, **2023**, *20*, e01737.
- [117] Grabovskyi, M.; Kucheruk, P.; Pavlichenko, K.; Roubík, H. Influence of macronutrients and micronutrients on maize hybrids for biogas production. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2023**, *30*, 70022–70038.
- [118] Xiu, L.; Gu, W.; Sun, Y.; Wu, D.; Wang, Y.; Zhang, H.; Zhang, W.; Chen, W. The fate and supply capacity of potassium in biochar used in agriculture. *Sci. Total Environ.*, **2023**, *902*, 165969.
- [119] Carregosa, I.S.C.; Carregosa, J. de C.; Silva, W.R.; Santos, T.M.; Wisniewski Jr, A. Thermochemical conversion of aquatic weed biomass in a rotary kiln reactor for production of bio-based derivatives. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2023**, *173*, 106048.
- [120] Lin, H.; Xie, J.; Dong, Y.; Liu, J.; Meng, K.; Jin, Q. A complete review on the surface functional groups in pyrolyzed biochar and its interaction mechanism with heavy metal in water. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2025**, *13*,

- 116681.
- [121] Zhang, H.; Wang, T.; Sui, Z.; Zhang, Y.; Sun, B.; Pan, W.-P. Enhanced mercury removal by transplanting sulfur-containing functional groups to biochar through plasma. *Fuel*, **2019**, 253, 703–712.
 - [122] Zhao, Y.; Feng, D.; Zhang, Y.; Huang, Y.; Sun, S. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. *Fuel Process. Technol.*, **2016**, 141, 54–60.
 - [123] Li, X.; Strezov, V.; Kan, T. Energy recovery potential analysis of spent coffee grounds pyrolysis products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2014**, 110, 79–87.
 - [124] Hussain, R.; Ravi, K.; Garg, A. Influence of biochar on the soil water retention characteristics (SWRC): Potential application in geotechnical engineering structures. *Soil Tillage Res.*, **2020**, 204, 104713.
 - [125] Lustosa Carvalho, M.; Tuzzin de Moraes, M.; Cerri, C.E.P.; Cherubin, M.R. Biochar amendment enhances water retention in a tropical sandy soil. *Agriculture*, **2020**, 10, 62.
 - [126] Wei, B.; Peng, Y.; Lin, L.; Zhang, D.; Ma, L.; Jiang, L.; Li, Y.; He, T.; Wang, Z. Drivers of biochar-mediated improvement of soil water retention capacity based on soil texture: A meta-analysis. *Geoderma*, **2023**, 437, 116591.
 - [127] Gul, S.; Whalen, J.K. Biochemical cycling of nitrogen and phosphorus in biochar-amended soils. *Soil Biol. Biochem.*, **2016**, 103, 1–15.
 - [128] Curtin, D.; Peterson, M.E.; Anderson, C.R. pH-dependence of organic matter solubility: Base type effects on dissolved organic C, N, P, and S in soils with contrasting mineralogy. *Geoderma*, **2016**, 271, 161–172.
 - [129] Wu, C.; Wu, Z.; Wang, Y.; Yang, Y. Effect of soil crust on the prediction of soil organic matter based on soil colour. *CATENA*, **2025**, 251, 108818.
 - [130] Khan, M.; Zhang, B.; Zhang, H.; Wu, J.; Gao, P.; Li, J. Ureases in nature: Multifaceted roles and implications for plant and human health - A review. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2025**, 306, 141702.
 - [131] Coelho, A.M. *Manejo da Adubação Nitrogenada na Cultura do Milho*; Sete

Lagoas - MG, 2007.

- [132] Sangui, L.; Ernani, P.R.; Bianchet, P. Desenvolvimento inicial do milho em função de doses e fontes de nitrogênio aplicadas na semeadura. *Biotemas*, **2009**, 22, 53–58.
- [133] Sabri, N.; Shafekah Kassim, N.; Ibrahim, S.; Roslan, R.; Mangshor, N.N.A.; Ibrahim, Z. Nutrient deficiency detection in Maize (*Zea mays L.*) leaves using image processing. *IAES Int. J. Artif. Intell.*, **2020**, 9, 304.
- [134] Yang, L.; Nazari, L.; Yuan, Z.; Corscadden, K.; Xu, C.C.; He, Q.S. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. *Biomass and Bioenergy*, **2016**, 86, 191–198.
- [135] Lim, S.R.; Kim, S.J.; Um, B.H. Characteristic analysis of fractionized light and heavy oil derived from Korean native kenaf via hydrothermal liquefaction. *Biomass and Bioenergy*, **2022**, 167, 106606.
- [136] Bhatnagar, A.; Barthen, R.; Tolvanen, H.; Konttinen, J. Bio-oil stability through stepwise pyrolysis of groundnut shells: Role of chemical composition, alkali and alkaline earth metals, and storage conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2021**, 157, 105219.
- [137] Azargohar, R.; Jacobson, K.L.; Powell, E.E.; Dalai, A.K. Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained from Canadian waste biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, 104, 330–340.
- [138] Santos, J.; Ouadi, M.; Jahangiri, H.; Hornung, A. Valorisation of lignocellulosic biomass investigating different pyrolysis temperatures. *J. Energy Inst.*, **2020**, 93, 1960–1969.
- [139] Rover, M.R.; Brown, R.C. Quantification of total phenols in bio-oil using the Folin–Ciocalteu method. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2013**, 104, 366–371.
- [140] Wang, L.; Yi, W.; Zhang, A.; Li, Z.; Cai, H.; Li, Y. Catalytic fast pyrolysis of corn stalk for phenols production with solid catalysts. *Front. Energy Res.*, **2019**, 7, 1–9.
- [141] Everette, J.D.; Bryant, Q.M.; Green, A.M.; Abbey, Y.A.; Wangila, G.W.; Walker, R.B. Thorough study of reactivity of various compound classes toward the folin-Ciocalteu reagent. *J. Agric. Food Chem.*, **2010**, 58, 8139–

- 8144.
- [142] Elkasabi, Y.; Mullen, C.A.; Jackson, M.A.; Boateng, A.A. Characterization of fast-pyrolysis bio-oil distillation residues and their potential applications. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2015**, *114*, 179–186.
 - [143] Wu, P.; Siesler, H.W. Water diffusion into epoxy resin: a 2D correlation ATR-FTIR investigation. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, *374*, 74–78.
 - [144] Verma, D.; Katti, K.; Katti, D. Nature of water in nacre: A 2D Fourier transform infrared spectroscopic study. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2007**, *67*, 784–788.
 - [145] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. *Introdução à espectroscopia - Tradução da 5^a edição norte-americana*; 2^a; Cengage Learning, **2016**.
 - [146] Echresh Zadeh, Z.; Abdulkhani, A.; Saha, B. A comparative production and characterisation of fast pyrolysis bio-oil from *Populus* and Spruce woods. *Energy*, **2021**, *214*, 118930.
 - [147] Struhs, E.; Sotoudehnia, F.; Mirkouei, A.; McDonald, A.G.; Ramirez-Corredores, M.M. Effect of feedstocks and free-fall pyrolysis on bio-oil and biochar attributes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2022**, *166*, 105616.
 - [148] Silva, W.R.; Carregosa, J. de C.; Almeida-Couto, J.M.F.; Cardozo-Filho, L.; Wisniewski, A. Management of de-oiled coffee beans biomass through pyrolysis process: Towards a circular bioeconomy. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2022**, *168*, 105763.
 - [149] Silva, W.R.; Santos, R.M.; Wisniewski, A. Continuous rotary kiln pyrolysis of cassava plant shoot system and wide speciation of oxygenated and nitrogen-containing compounds in bio-oil by HESI and APPI-Orbitrap MS. *Bioresour. Technol.*, **2024**, *404*, 130915.
 - [150] Rueangsan, K.; Heman, A.; Kraisoda, P.; Tasarod, H.; Duanguppama, K.; Trisupakitti, S.; Morris, J. Bio-oil production via fast pyrolysis of cassava residues combined with ethanol and volcanic rock in a free-fall reactor. *Cogent Eng.*, **2023**, *10*.
 - [151] Hertzog, J.; Carré, V.; Le Brech, Y.; Mackay, C.L.; Dufour, A.; Mašek, O.;

- Aubriet, F. Combination of electrospray ionization, atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization Fourier transform ion cyclotronic resonance mass spectrometry for the investigation of complex mixtures – Application to the petroleomic analysis . *Anal. Chim. Acta*, **2017**, 969, 26–34.
- [152] Ranzi, E.; Debiagi, P.E.A.; Frassoldati, A. Mathematical modeling of fast biomass pyrolysis and bio-Oil formation. Note II: Secondary gas-phase reactions and bio-Oil formation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2017**, 5, 2882–2896.
- [153] Xiong, Z.; Han, H.; Azis, M.M.; Hu, X.; Wang, Y.; Su, S.; Hu, S.; Xiang, J. Formation of the heavy tar during bio-oil pyrolysis: A study based on Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Fuel*, **2019**, 239, 108–116.
- [154] Asare, S.O.; Huang, F.; Lynn, B.C. Characterization and sequencing of lithium cationized β -O-4 lignin oligomers using higher-energy collisional dissociation mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **2019**, 1047, 104–114.
- [155] Prothmann, J.; Spégel, P.; Sandahl, M.; Turner, C. Identification of lignin oligomers in Kraft lignin using ultra-high-performance liquid chromatography/high-resolution multiple-stage tandem mass spectrometry (UHPLC/HRMSn). *Anal. Bioanal. Chem.*, **2018**, 410, 7803–7814.
- [156] Schroeder, P.; Pereira, V.B.; Ventura, A.; Andrade, J.; Figueiredo, M.K.-K.; das Chagas, E.F.; de Almeida Azevedo, D.; Romeiro, G.A.; da Silva, R.V.S. Chemical evaluation via high-resolution techniques and biopesticide potential of bio-oil and aqueous phase from slow pyrolysis of passion fruit seed cake. *Waste and Biomass Valorization*, **2022**.
- [157] Cole, D.P.; Smith, E.A.; Dalluge, D.; Wilson, D.M.; Heaton, E.A.; Brown, R.C.; Lee, Y.J. Molecular characterization of nitrogen-containing species in switchgrass bio-oils at various harvest times. *Fuel*, **2013**, 111, 718–726.
- [158] Lachos-Perez, D.; Martins-Vieira, J.C.; Missau, J.; Anshu, K.; Siakpebru, O.K.; Thengane, S.K.; Morais, A.R.C.; Tanabe, E.H.; Bertuol, D.A. Review on biomass pyrolysis with a focus on bio-Oil upgrading techniques. *Analytica*, **2023**, 4, 182–205.

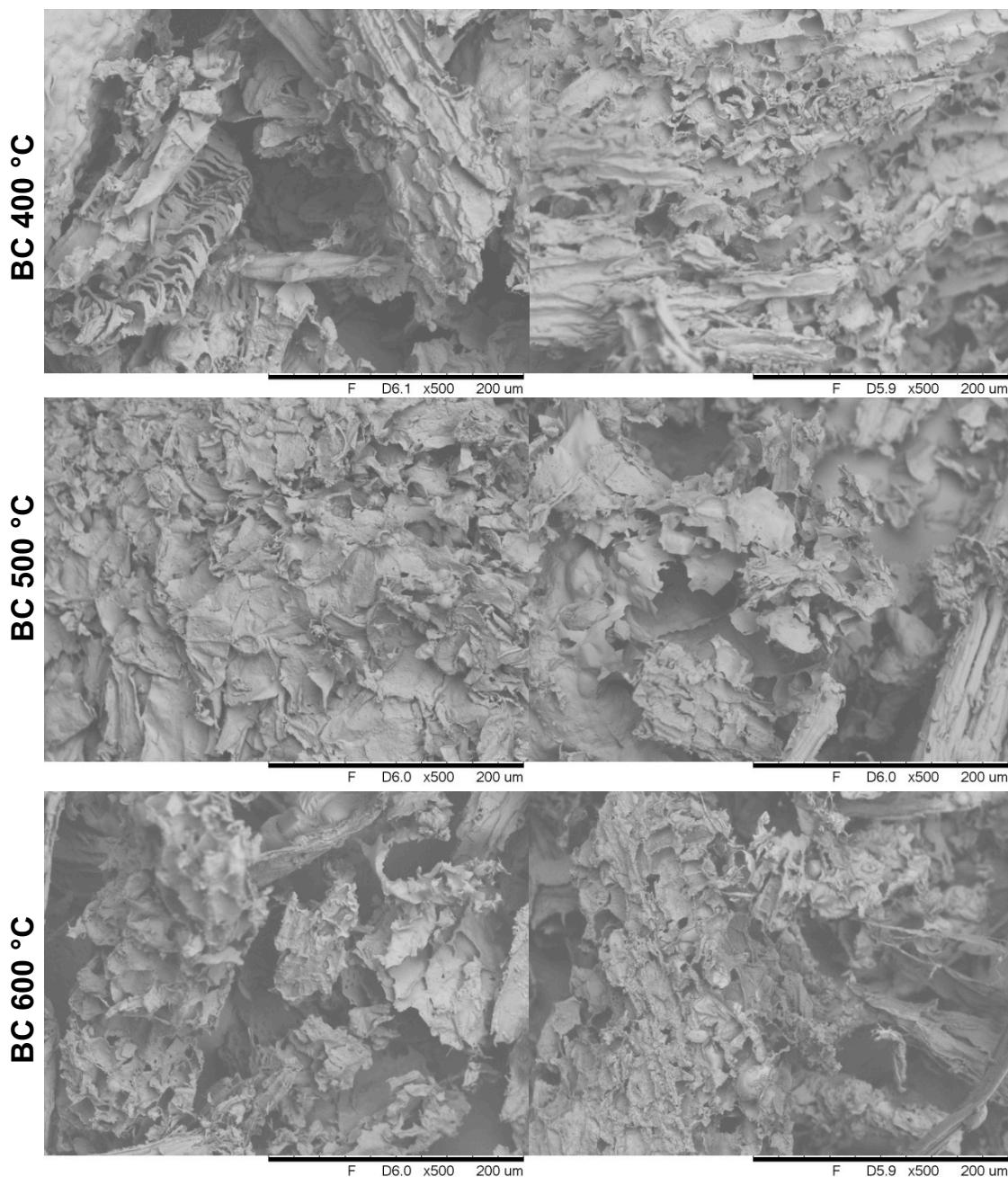
- [159] Zhu, B.; Jiang, X.; Li, S.; Zhu, M. An overview of recycling phenolic resin. *Polymers (Basel)*., **2024**, *16*, 1255.
- [160] Briou, B. Phenol and formaldehyde alternatives for novel synthetic phenolic resins: state of the art. *Green Mater.*, **2025**, *13*, 37–54.

7 APÊNDICES

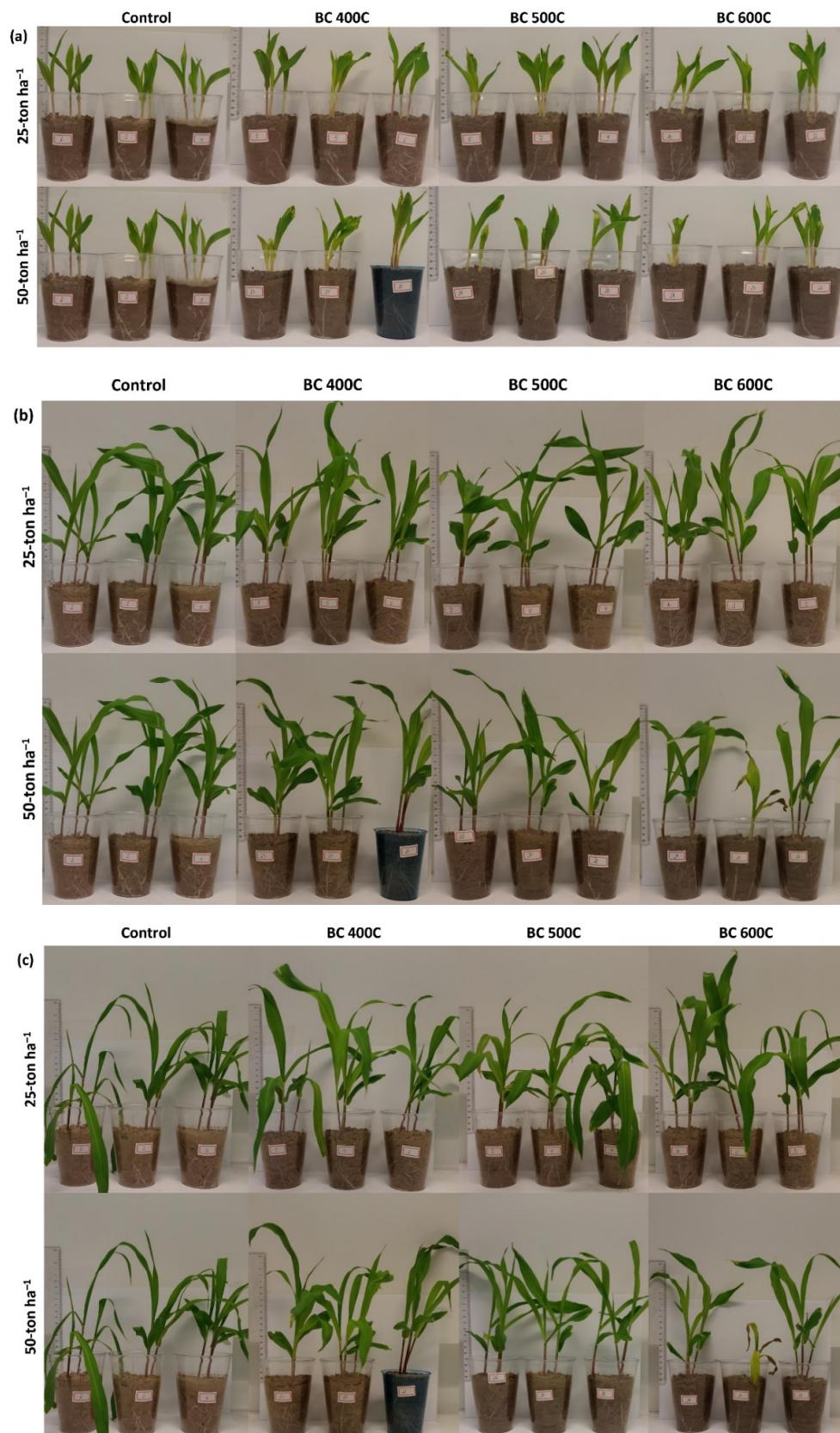
Apêndice A – Características químicas e nutricionais do solo coletado no município de Campo do Brito – SE.

Parâmetro	Resultado	Unidade
pH em água	6.03	---
Cálcio	1.24	cmolc dm ⁻³
Magnésio	0,71	cmolc dm ⁻³
Alumínio	< 0.08	cmolc dm ⁻³
Hidrogênio + Alumínio	1,43	cmolc dm ⁻³
Sódio	11.2	mg dm ⁻³
Sódio	0,049	cmolc dm ⁻³
Potássio	104	mg dm ⁻³
Potássio	0,27	cmolc dm ⁻³
Fósforo	51.0	mg dm ⁻³
Ferro	134.9	mg dm ⁻³
Cobre	0.69	mg dm ⁻³
Manganês	11.40	mg dm ⁻³
Zinco	4.19	mg dm ⁻³
Matéria orgânica	19.6	g dm ⁻³
Soma de bases trocáveis	2,27	cmolc dm ⁻³
Capacidade de troca catiônica	3.70	cmolc dm ⁻³
Sódio trocável	1,32	%
Índice de saturação de bases	61,4	%

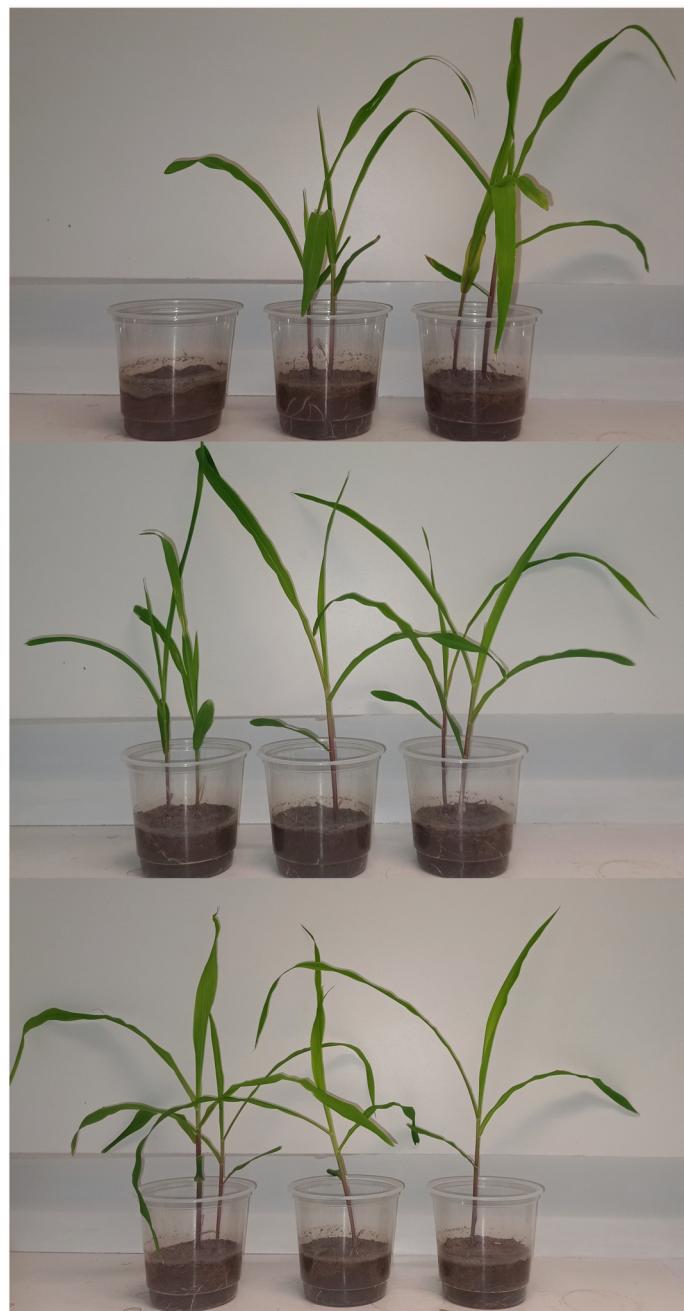
Apêndice B – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos biocarvões de SCM.



Apêndice C – Registro fotográfico do crescimento das plantas de milho após 3 dias de germinação (a), comparação de plantas após 6 dias de germinação e 2 dias sem rega (b), 7 dias de germinação e 3 dias sem rega (c).



Apêndice D – Registro fotográfico das plantas de milhos antes da aplicação dos grânulos de biocarvão na proporção correspondente a 100 kg de N ha⁻¹.



Apêndice E – Tabela de compostos identificados nos bio-óleos da pirólise do SCM analisados por GC/MS.

Compostos	Tempo de retenção (min)	Área (%)		
		400 °C	500 °C	600 °C
Fenol	15,93	0,72	1,94	4,68
2-Metil fenol	18,38	0,31	1,36	2,75
Etil fenol (Isômero I)	20,33	---	---	0,39
Dimetil fenol (Isômero I)	20,79	---	---	0,7
Etil fenol (Isômero II)	21,12	---	0,28	0,51
Dimetil fenol (Isômero II)	21,17	---	0,40	---
Dimetil fenol (Isômero III)	21,18	---	---	0,54
Dimetil fenol (Isômero IV)	21,24	---	0,67	1,43
2-Metoxi fenol	21,29	5,75	4,92	0,64
Etil fenol (Isômero III)	21,59	---	---	0,17
Etil fenol (Isômero IV)	21,63	---	---	1,06
Dimetil fenol (Isômero V)	21,70	---	---	0,49
Dimetil fenol (Isômero VI)	21,98	---	---	0,54
2-Metoxi-5-metilfenol	23,61	0,39	0,71	0,83
Catecol	23,72	3,20	4,07	6,09
2-Metoxi-4-metil fenol	23,87	3,66	3,24	0,57
4-Metil catecol	25,68	0,98	2,04	3,49
3-Metil catecol	26,00	0,60	1,76	3,69
Hidroquinona	26,05	0,82	0,93	---
Dimetoxi fenol (Isômero I)	26,18	3,28	2,69	0,31
Dimetoxi fenol (Isômero II)	26,25	---	---	0,12
4-Hidroxi feniletanol	27,59	---	1,09	1,28
Eugenol	29,26	0,58	0,86	0,12
Vanilina	29,80	0,27	0,47	0,43
Isoeugenol	30,48	4,35	3,83	0,48
Propenil hidroxifenol (Isômero I)	30,80	---	---	0,29
Propenil hidroxifenol (Isômero II)	31,79	---	0,77	0,97

Coniferol	38,44	0,54	1,18	---
Álcool sinapílico	41,22	---	0,59	---
Fenólicos	24,45	33,80	32,26	
Ácido acrílico	7,93	---	---	0,99
Ácido propanóico	8,18	1,64	1,95	1,59
Ácido 2-Metil propanóico	9,09	---	0,26	---
Ácido 2-propenoíco	10,53	0,51	1,50	0,96
Ácido 2-metil butanóico	11,66	---	---	0,14
Ácido 4-pentenoíco	13,14	---	---	0,11
Ácido hexanoíco	15,40	0,16	---	---
Ácido láctico	15,86	0,47	---	---
Ácido glicólico	16,44	0,65	0,57	0,38
Ácido sórbico	20,54	2,15	2,34	1,57
Ácido 2-hexenoíco	20,91	0,46		0,11
Ácido palmítico	40,48	6,48	4,47	2,22
Ácido linoleico (Isômero I)	43,56	1,90	1,07	0,27
Ácido linoleico (Isômero II)	43,64	3,80	2,24	0,93
Ácido oleico (Isômero I)	43,68	1,07	0,31	0,13
Ácido oleico (Isômero II)	43,76	0,33	---	---
Ácido esteárico	44,07	1,44	0,83	0,32
Ácidos carboxílicos	21,06	15,54	9,72	
Butanol	10,24	4,81	6,45	---
Isobutanol	10,25	---	1,00	4,21
Etilenoglicol	14,04	3,69	2,44	1,75
Glicerol	22,21	---	---	0,41
Álcoois	8,50	9,89	6,37	
Deoxiribopiranose	31,63	3,85	5,41	4,51
Levoglucosano	33,23	---	0,56	0,53
Carboidratos	3,85	5,97	5,04	
Maltol	23,15	0,64	0,65	0,72
Cetonas	0,64	0,65	0,75	

3-Hidroxipiridina	18,69	---	1,48	3,10
Nitrogenados	0,00	1,48	3,10	
3,4-Dihidroxibenzaldeído	27,51	0,85	1,47	3,55
Aldeídos	0,85	1,47	3,55	
Tolueno	7,52	---	---	0,55
Indeno	16,12	---	---	0,19
Naftaleno	20,71	---	---	0,20
2-Metil naftaleno	23,95	---	---	0,24
Hidrocarbonetos	0,00	0,00	1,18	

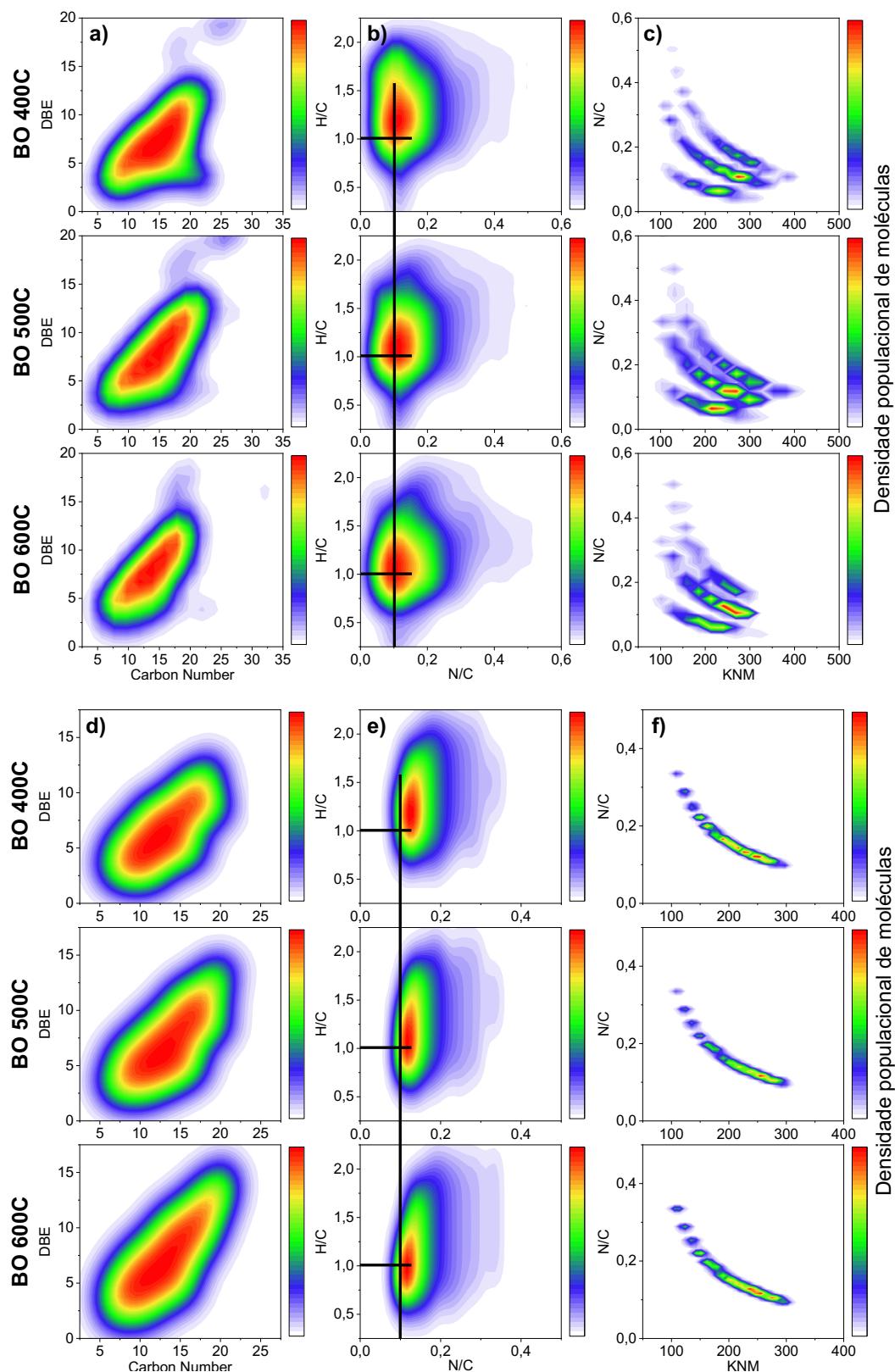
Apêndice F – Quantitativo de compostos detectados e fórmulas atribuídas nas análises dos bio-óleos por HESI(+) e APPI(+).

Amostras	BO400C		BO500C		BO600C	
	HESI(+)	APPI(+)	HESI(+)	APPI(+)	HESI(+)	APPI(+)
Detetados	14553	10874	13227	10353	13811	10672
Detetados (S/N ≥ 3)	3506	3384	3348	3461	3235	3285
Atribuídos	3136 (89,4%)	2785 (82,3%)	2984 (89,1%)	2896 (83,7%)	2663 (82,3%)	2807 (85,4%)
Erro ≤ 1 ppm	2776 (79,9%)	2530 (74,8%)	2521 (75,3%)	2624 (75,8%)	2329 (72,0%)	2556 (77,8%)
Erro ≤ 2 ppm	314 (10,0%)	205 (7,4%)	422 (14,1%)	202 (7,0%)	250 (9,4%)	193 (6,9%)

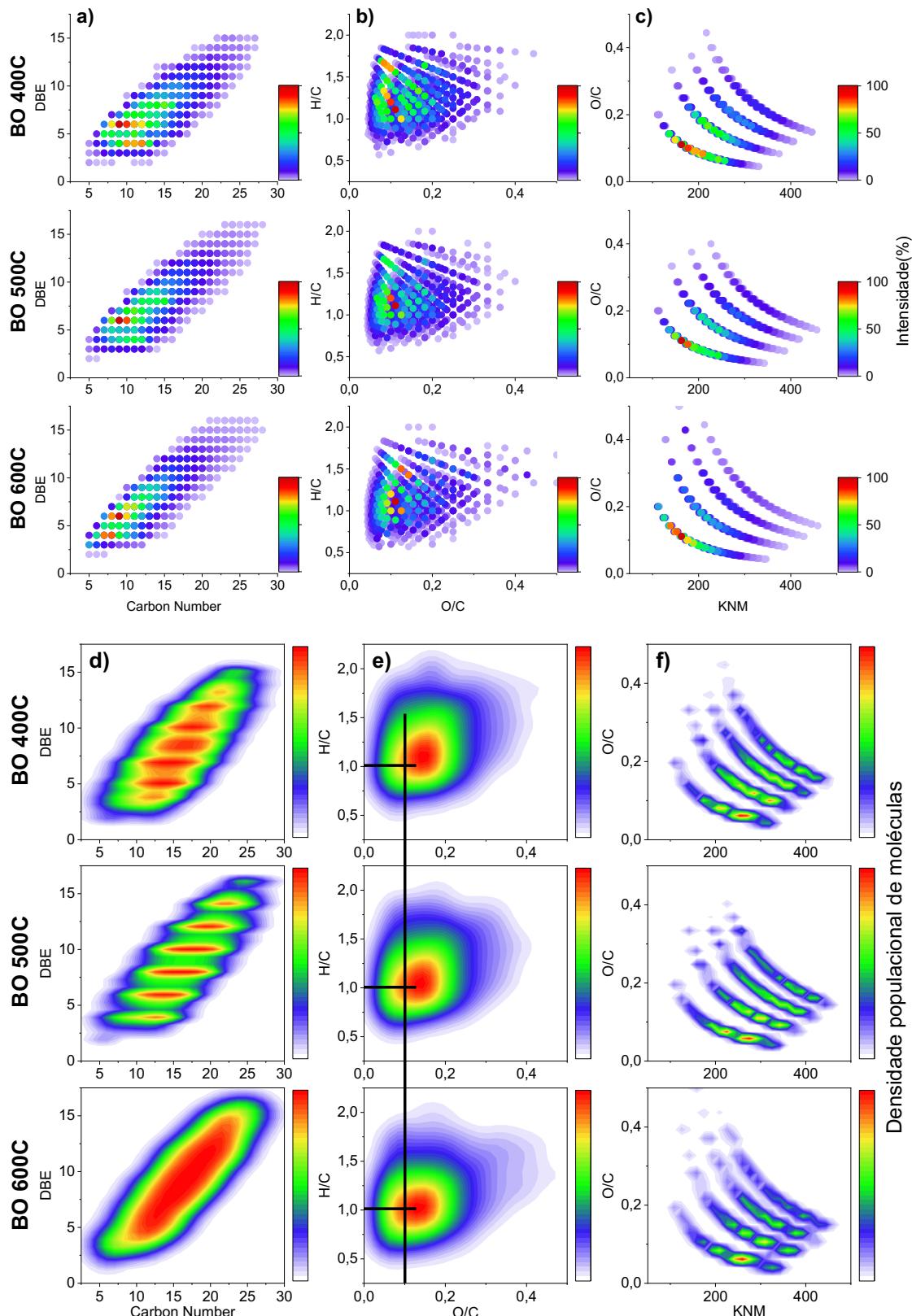
Apêndice G – Quantitativo de compostos detectados e fórmulas atribuídas nas análises dos bio-óleos por HESI(–) e APPI(–).

Amostras	BO400C		BO500C		BO600C	
	HESI(–)	APPI(–)	HESI(–)	APPI(–)	HESI(–)	APPI(–)
Detectados	8207	10673	9025	10395	10382	10627
Detectados (S/N ≥ 3)	1502	3097	1797	3186	1629	3096
Atribuídos	1127 (75,0%)	2923 (94,4%)	1357 (75,5%)	3030 (95,2%)	1291 (79,3%)	2930 (94,6%)
Erro ≤ 1 ppm	1081 (72,0%)	2618 (84,5%)	1286 (71,6%)	2626 (82,5%)	1232 (75,6%)	2470 (79,8%)
Erro ≤ 2 ppm	20 (1,8%)	250 (8,6%)	37 (2,7%)	311 (10,3%)	21 (1,6%)	332 (11,3%)

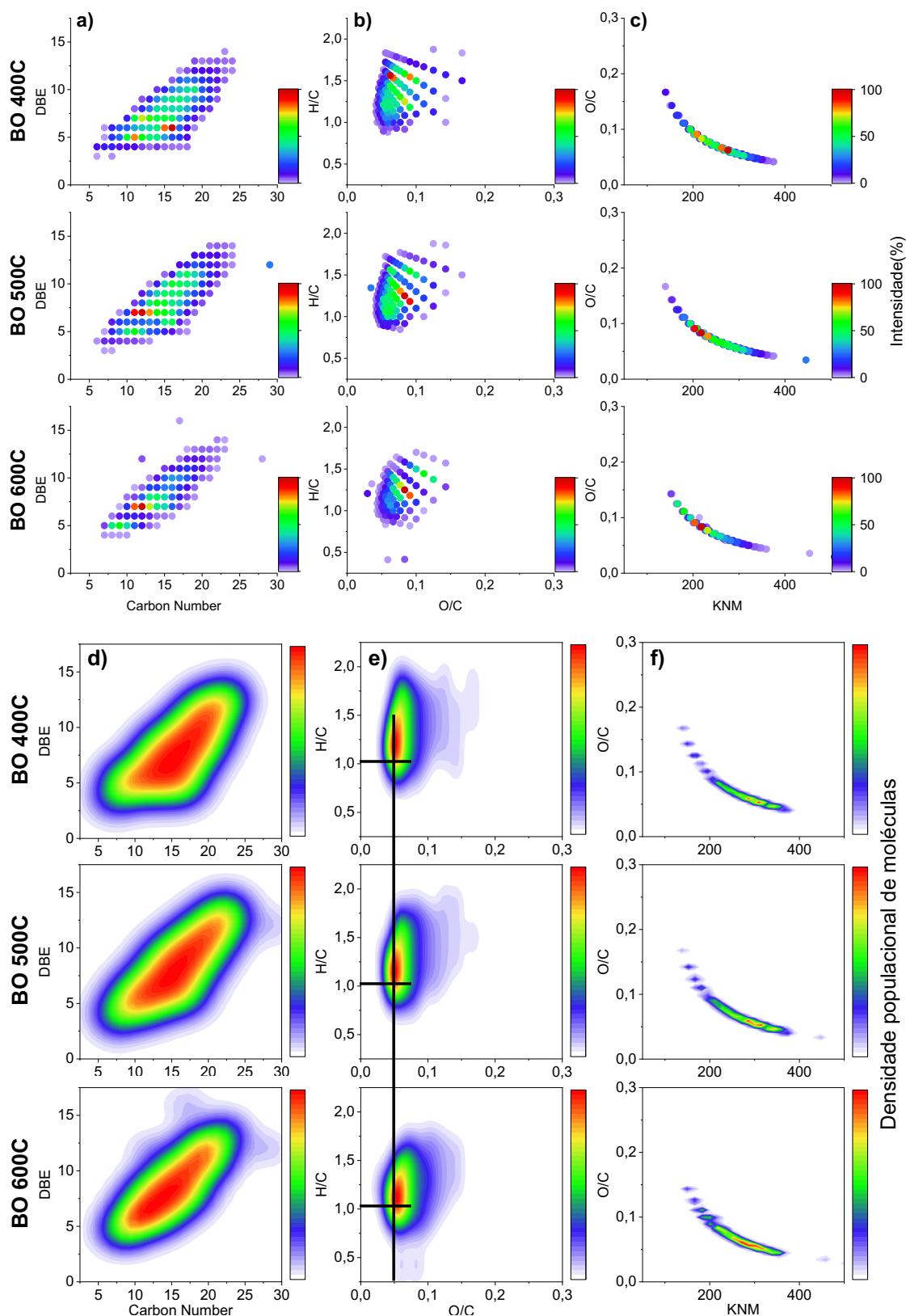
Apêndice H – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C em função da densidade de Kernel para os compostos N_{1–3} analisados por (a, b, c) HESI(+) e (d, e, f) N₂ por APPI(+).



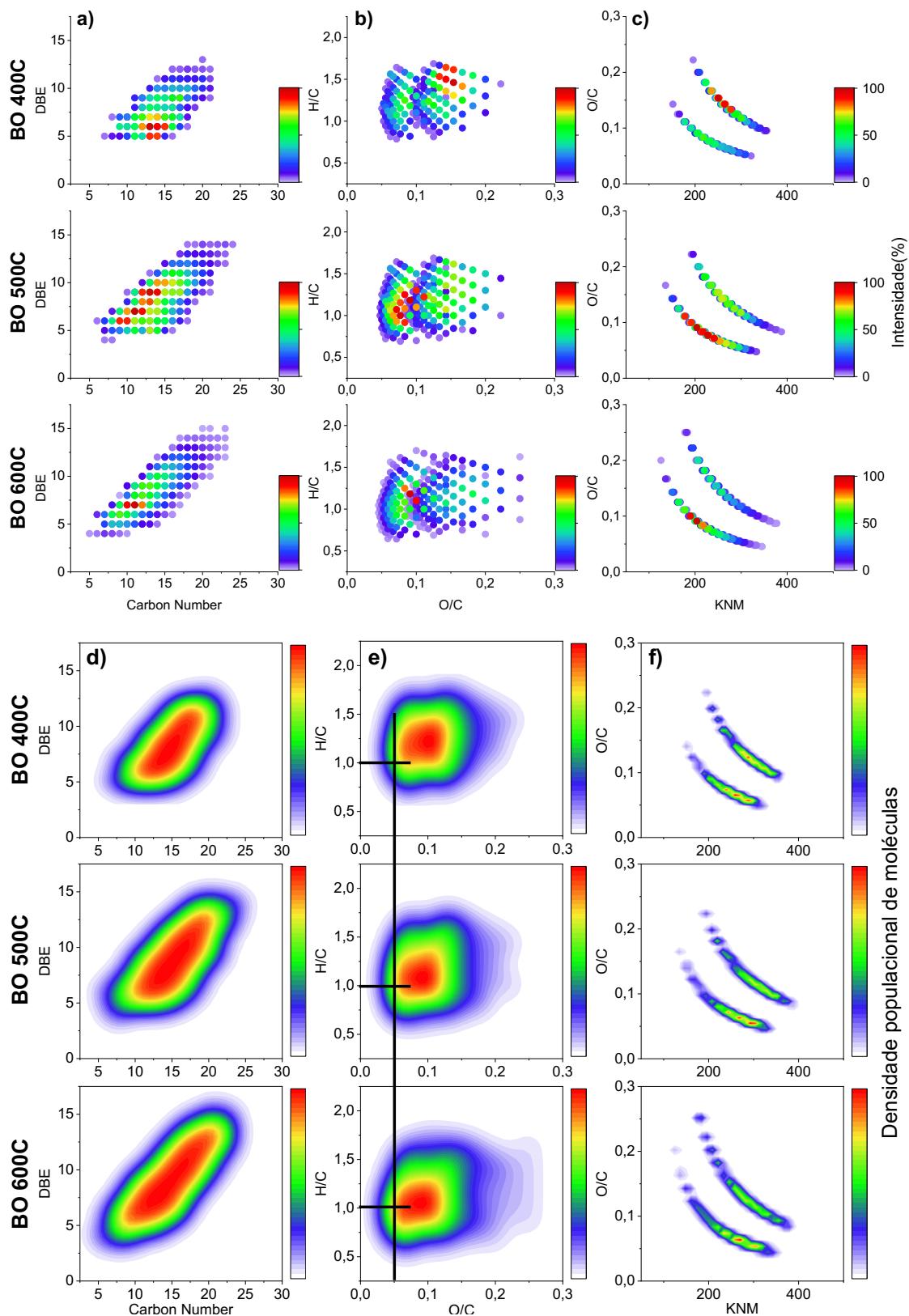
Apêndice I – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C elaborados em função da (a, b, c) intensidade relativa e (d, e, f) densidade de Kernel para os compostos das classes O₁₋₄N₂ analisados por APPI(+).



Apêndice J – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C elaborados em função da (a, b, c) intensidade relativa e (d, e, f) densidade de Kernel para os compostos das classes O₁N₃ analisados por HESI(+).



Apêndice K – Gráficos de n° C por DBE, N/C por H/C e KNM por N/C elaborados em função da (a, b, c) intensidade relativa e (d, e, f) densidade de Kernel para os compostos das classes O₁₋₂N₃ analisados por APPI(+).



Apêndice L – Gráficos de n° C por DBE, O/C por H/C e KNM por O/C em função da intensidade relativa dos compostos das classes O_{2–6} analisados por (a, b, c) HESI(+) e O_{1–7} analisados por (d, e, f) APPI(+).

