





AVALIAÇÃO DO BIOCHAR DE RESÍDUOS DE CACAU PARA APLICAÇÃO NA AGRICULTURA

Palavras-Chave: biofertilizante, bioenergia, pirólise

Autores/as:

TZYY SHYUAN YANG [FEAGRI/UNICAMP]
Prof. Dr. DANIEL ALBIERO (coautor) [FEAGRI/UNICAMP]
PÂMELA SANTAGUITA BETIN (coorientadora) [FEAGRI/UNICAMP]
Profa Dra JULIANA APARECIDA FRACAROLLI (orientadora) [FEAGRI/UNICAMP]

INTRODUÇÃO

Os maiores produtores de fruta no mundo são China (265 milhões de toneladas), Índia (93 milhões de toneladas) e Brasil (43 milhões de toneladas), segundo o Anuário Brasileiro de Horti&Fruti (2019). Nesse contexto, sabe-se que a maioria das frutas são consumidas *in natura*, como também partes são destinadas para a indústria, onde são processadas e usadas para a produção de outros alimentos, crescendo assim o seu valor econômico (ARAÚJO, 2017).

No entanto, um problema recorrente no setor agrícola e agroindustrial são os resíduos gerados por conta do processamento ou das limitações na maturação, transporte e na pós-colheita que geralmente não são descartados nem reaproveitados adequadamente, causando assim poluição de solo, ar e água, prejuízo à saúde humana e impacto no ecossistema (IPEA, 2012). No Brasil, por exemplo, são produzidas aproximadamente 79 milhões de toneladas de lixo orgânico por ano, sendo que 40,5% deste montante, despejados em lugares inadequados (ABRELPE, 2018).

Segundo IBGE (2010), o Nordeste brasileiro é responsável por 63% da produção de cacau no país e, sendo gerado também, apenas na Bahia, cerca de 52 mil toneladas de resíduos originados da agroindústria de cacau. A partir disso, a cada hectare de cacau cultivado, são produzidas em média 6 toneladas de casca (SODRÉ et al., 2012).

Nesse sentido, a fim dos países se desenvolverem com sustentabilidade, a aplicação de tecnologias ambientalmente corretas e a busca por soluções sobre os riscos e problemas gestacionais e ambientais são fundamentais (CONZ, 2015). Dessa maneira, o uso de biomassa para geração energética indica uma excelente alternativa para aumentar a cadeia de produção de biocombustível de forma sustentável, como o reaproveitamento do bagaço de cana de açúcar para a produção de etanol (RODRIGUES FILHO & JULIANI, 2013).

Dentre as principais técnicas de termoconversão de biomassa, tem-se o processo da pirólise, que possui grande potencial em realizar a conversão termoquímica da biomassa com baixo custo e grande eficiência para fornecer combustíveis sintéticos (BALDASSIN JÚNIOR, 2015). O processo consiste em converter a biomassa em bioenergia, isto é, os produtos característicos estão em fração gasosa (biogás), sólida (biocarvão ou biochar) e líquida (bio-óleo) (ALVES et al., 2020) e pode ser aplicada de diversas maneiras de acordo com a variação de temperatura, atmosfera e/ou tempo (VERHEIJEN et al., 2010).

No processo da pirólise, existem vários métodos e o tipo escolhido é definido por meio das condições de temperatura, pressão, taxa de aquecimento, tempo de residência ou dos produtos de interesse (sólido, líquido e gasoso) (BRIDGWATER, 2012). Em geral, quanto maior a temperatura, maior será a geração de produto gasoso, enquanto que quanto menor a temperatura, maior será a produção de sólidos (CANTRELL et al., 2012; PARK et al., 2012).

Nesse sentido, na pirólise rápida a taxa de aquecimento é alta, com temperatura acima de 500°C, tempo de residência típico menor que 2 segundos e rendimentos respectivos de 75% de produto líquido, 25% de sólido e 25% de gás. Na pirólise lenta (carbonização), por sua vez, a taxa de aquecimento é baixa (até 10°C por minuto), a temperatura se mantém entre 300°C a 600°C, o tempo de residência típico é entre 15 minutos a 1 hora e produção de aproximadamente 35% de produto sólido, 30% de líquido e 35% gasoso (BRIDGWATER, 2003).

Além disso, os produtos advindos da pirólise de resíduos agrícolas são uma alternativa ao uso de combustíveis fósseis, atendendo à crescente demanda de energia e reduzindo as mudanças climáticas (COSTA, 2017). O biochar (produto sólido da pirólise) apresenta pH alcalino, alta concentração de matéria-orgânica e é constituído por grande quantidade de elementos como cálcio, magnésio, potássio, zinco e cobre, e essas características variam, conforme o tipo de resíduo utilizado para sua produção. Quando aplicado ao solo, reduz os gases de efeito estufa e aumenta a quantidade de carbono retido no solo (BASU, 2013), sendo responsável ainda por realizar correções em solos intemperizados (TEIXEIRA et al., 2009), visto que eleva a retenção e disponibilidade de nutrientes, melhora infiltração de água e atividades microbianas, garante maior capacidade de troca iônica, reduz a taxa de degradação e aumenta o armazenamento de carbono no solo (MENA, 2014).

Diante do apresentado, o objetivo deste trabalho é realizar um levantamento bibliográfico de todos os trabalhos realizados sobre pirólise de cacau, desde 1989 a 2021, a partir de uma revisão sistemática quantitativa e qualitativa, e com os dados levantados analisar as potencialidades do biochar de cacau para aplicação na agricultura como fertilizante.

METODOLOGIA

Nesse projeto, por meio do processo de revisão sistemática foram selecionadas pesquisas na área de aproveitamento de

resíduos de cacau na pirólise.

Para realizar a revisão (Figura 1), inicialmente definiu-se o objetivo da pesquisa, foram escolhidas as bases de dados, definidas as palavras chaves e estratégias de busca, estabelecidos os critérios para a seleção das pesquisas de interesse como ano (1989 a 2021) e idioma (inglês e português). A partir da pesquisa e levantamento, analisamos e selecionamos quais produções científicas entram para a revisão final, em seguida registra-se os dados resumidamente nas tabelas de revisão, contendo informações como: título, autor, ano da publicação, idioma, localidade, palavras-chave, período da pesquisa, fonte/base de dados, ideia-chave/objetivo e link). Por fim é realizada uma comparação, avaliação e análise crítica de dados.

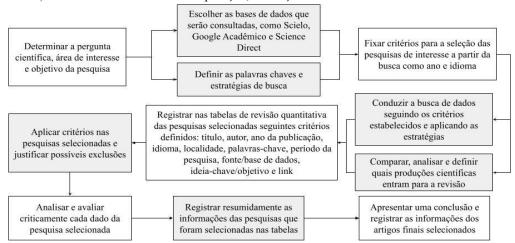


Figura 1: Etapas da revisão.

Em seguida, foi realizada uma avaliação por meio dos dados de caracterização se os biochars gerados a partir dos resíduos de cacau possuem características para potencial aplicação na agricultura como fertilizante, como por exemplo, altos teores de nutrientes/compostos minerais (fósforo, potássio, magnésio, silício, entre outros), alta porosidade, pH alcalino, alto teor de carbono fixo, etc. (COLANTONI et al., 2016; FERJANI et al., 2019; MENA, 2014; PEHLIVAN et al., 2017). Por último, foi realizada uma comparação com as características tanto de outras biomassas quanto dos biofertilizantes disponíveis no mercado, consultando no SISLEGIS (Sistema de Consulta a Legislação) na seção de Fertilizantes e Condicionadores de Solo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A revisão de literatura sistemática permitiu identificar que a produção de artigos científicos relacionados ao biochar originados de casca de cacau na pirólise é extremamente escassa, como também de dissertações e teses entre 1989 e 2021. De 25 artigos, teses e dissertações encontrados sobre uso de resíduos de cacau na pirólise, 82,14% estão em inglês e 17,86% em português, sendo que foram encontradas somente 1 tese em inglês e 4 dissertações em português, ambos dos últimos 32 anos. A partir das revisões, é possível notar que o ramo do presente projeto ainda é pouco explorado, sendo um forte indicativo da importância de estudo nesta área.

Nesse sentido, é perceptível que dentre as plataformas de pesquisas utilizadas, o Google Acadêmico apresentou mais resultados quantitativos do que as bases Science Direct e Scielo, como também, o Brasil foi o país que mais publicou pesquisas relacionadas ao assunto do projeto. Além disso, nos últimos anos, de 2010 até 2021, as pesquisas sobre reaproveitamento de resíduos de cacau na pirólise vem crescendo, portanto, conclui-se que para futuras atualizações do banco de dados desta pesquisa sobre o tema tenderá a crescer também.

Com o propósito de realizar a caracterização do biochar originado dos resíduos de cacau, foi realizado o levantamento de dados da caracterização física das partículas, caracterização mineral,química elementar, estrutural e imediata a partir de experimentos feitos por autores da literatura.

A caracterização física das partículas tem como objetivo determinar diâmetro médio, massa específica aparente e real, poder calorífico superior e inferior, tamanho e esfericidade e avaliar o poder energético da biomassa. Os diâmetros médio das partículas maiores tendem a elevar o número de espaços vazios, indicando um volume superior ao original e em consequência interferem na massa específica real (COUTINHO, 2018).

Já o poder calorífico superior (PCS) indica o potencial da biomassa como fonte de energia, como para produção de bio-óleo, o PCS deve estar no intervalo de 12 a 21 MJ/kg (TITILOYE; BAKAR; ODETOYE, 2013). Além disso, o fator que influencia o poder calorífico tanto superior quanto inferior é a composição elementar, pois quanto maior o teor de O e H,menor é a quantidade de C, e consequentemente, menor será a produção energética na combustão (MCKENDRY, 2002). Através dos dados encontrados na literatura, o PCS varia de 17,21 MJ/kg à (colocar aqui o maior valor) para o cacau, estando na faixa ideal tanto para produção de bio-óleo quanto de biochar.

À caracterização mineral tem como finalidade apresentar a quantidade de minerais e metais presentes na composição da biomassa e serve como indicativo ao teor de cinzas na amostra, ou melhor, quanto maior é a fração de minerais, maior é a porção de cinzas geradas (VASSILEV et al., 2010). Por meio dos dados encontrados, os minerais mais predominantes são: potássio K (em torno de 3,21%), magnésio Mg (0,57%), cálcio Ca (0,57%), fósforo P (0,65%) e enxofre S (0,21%). Portanto, em relação a baixa quantidade de cinzas apresentado na Tabela 7, considera-se baixo o teor de minerais e metais.

Nesse contexto, para cada amostra, encontra-se resultados diferentes na caracterização mineral (SANTOS & ÁVILA, 2017) em razão das origens geográficas de cada amostra, variação do método de análise aplicada (VRIESMANN et al., 2011), diferentes condições ambientais, como tipo de solo, disponibilidade de luz solar, água, nutrientes minerais e quantidade de fertilizante recebido durante o processo de crescimento da cultura agrícola (VASSILEV et al., 2010).

A caracterização química elementar constitui bases para a análise de processos de combustão, visto que é determinada a %C, %H, %N, %O, %S e outros elementos essenciais tanto para o cálculo do volume de ar utilizado para a combustão, quanto para a determinação da quantidade de gases gerados e o poder calorífico do combustível, permitindo avaliar o impacto ambiental da queima.

A partir disso, nota-se que o teor de carbono em sua composição química média (50,83%) é maior em comparação a oxigênio (38,60%), hidrogênio (5,03%), nitrogênio (2,11%) e enxofre (0,31%). Isso porque conforme MCKENDRY (2002), quanto menor é a quantidade de oxigênio e hidrogênio, maior é o teor de carbono o que acarreta o aumento do valor energético do combustível, visto que a ligação intermolecular entre carbono-carbono gera mais energia e é mais forte do que ligações carbono-oxigênio e carbono-hidrogênio.

No entanto, há casos em que o teor de carbono é considerado menor por apresentar alto teor de enxofre, sendo que este deve estar no intervalo ideal de 0,01 e 2,3% (VARGAS-MORENO et al., 2012). Assim, quanto menor é a quantidade de carbono, maior é o teor de enxofre nos combustíveis, mais indesejável é a aplicação da biomassa no processo da produção energética em razão da geração de gases de dióxido de enxofre SO₂ e óxido sulfúrico SO₃ (PAULA, 2011), os quais podem causar grandes prejuízos no ecossistema. O mesmo vale para o N que é convertido para nitrogênio N₂ e NO_x, sendo este último outro gás poluente, por isso, quanto menor for a quantidade de N na biomassa, melhor é a sua aplicação no processo da produção energética (GARCIA et al., 2014). Além disso, o intervalo ideal deste elemento é entre 0,1 e 12% para garantir a proteção ambiental (VARGAS-MORENO et al., 2012). Portanto, como podemos observar a partir dos dados, a média dos valores de C, H, N, S e O indica que são adequados para conversão energética de forma sustentável por meio do uso de resíduos de cacau como biomassa.

A caracterização química estrutural tem como propósito avaliar as biomassas lignocelulósicas por meio da decomposição de celulose, hemicelulose e lignina principalmente. A celulose apresenta fortes ligações de hidrogênio inter e intramoleculares em suas cadeias, as quais ocasionam maior dificuldade de hidrolisar e indicam alta resistência da matéria (SULLIVAN; BALL, 2012). Já a hemicelulose (contrário da celulose) apresenta pouca força e mais facilidade de ser hidrolisada com a adição de ácido solúvel ou base na solução (BASU, 2010). Por fim, a lignina possui ligações carbono-carbono (BASU, 2010), expressa tanto a impermeabilidade quanto a resistência e rigidez da biomassa (SAIDUR et al., 2011).

Conforme GÓMEZ (2002), de forma geral, espera-se encontrar nos diferentes tipos de materiais lignocelulósicos 40 a 60% de celulose, 15 a 50% de hemicelulose e 10 a 30% de lignina. Assim, nota-se que a hemicelulose (18,29%) e lignina (22,25%) estão dentro dos parâmetros da literatura, exceto a celulose (34,07%) que está abaixo do intervalo esperado. Dessa forma, conclui-se que a celulose do cacau apresenta menor resistência, mais fácil de ser hidrolisada e com pouca ligação de hidrogênio em suas cadeias, como resultado, há maior teor de carbono fixo e gera mais energia durante a conversão.

A caracterização química imediata tem por objetivo determinar o teor de umidade (%W), materiais voláteis (%V), cinzas (%A) e o carbono fixo (%F). A umidade é um fator importante na conversão de energia, isso porque de acordo com GARCIA et al. (2014), quanto maior a umidade, mais energia é consumida para realizar vaporização, em consequência, isso acarreta na queda da qualidade e eficiência da produção do biocombustível. Além disso, segundo MCKENDRY (2002), para processos de conversão energética, o teor da umidade deve ser abaixo de 50%.

Os materiais voláteis presentes nas biomassas referem-se a quantidade de matéria que é convertida em vapor quando colocados em temperaturas altas e na ausência de oxigênio, isto é, quanto maior é o teor de material volátil, maior é a produção de bio-óleo e menor é a fração de sólidos e de gás (DUKU, 2014), pois há maior reatividade do processo de combustão (GARCIA et al., 2014). De acordo com GARCIA et al. (2014), as cinzas são os resíduos restantes da biomassa após a combustão completa e, quanto maior o teor de cinzas, maior é o custo do processo ou do recolhimento, pois necessita de manutenções por gerar grandes depósitos resistentes a transferência de calor que dificultam a conversão energética. O alto valor de cinzas indica também que há alta quantidade de compostos inorgânicos na biomassa (TITILOYE; BAKAR; ODETOYE, 2013), como minerais e metais. Segundo GARCIA et al. (2014), o carbono fixo é o teor de matéria adquirido assim que o material volátil é vaporizado e quanto maior é a quantidade de carbono fixo, menor é a dificuldade no processo de conversão e menor tempo de residência para atingir a combustão completa. Em suma, pode-se concluir que a média do teor de umidade (7,46%) é baixa, portanto, o uso de resíduos de cacau como biomassa possui potencial para conversão de energia. Como também, pelos valores do material volátil (65,5%) e da quantidade de carbono fixo (20,54%) e baixo teor de cinzas (11,94%), conclui-se que há uma grande quantidade de compostos orgânicos na biomassa, assim, é um agente de melhoramento do solo na agricultura.

Parâmetro	Dados do biochar na literatura*	VitaPlan Rosa do Deserto ¹	Yes, we grow Nutrição Básica ²	Vita Plan Nutri Plantas ³	Forth Hortaliças ⁴	Forth Frutas ⁵	Forth Flores ⁶	Forth Plantio ⁷
Potássio (%)	2,680 ~ 8,080	12	-	10	10	15	12	-
Magnésio (%)	0,020 ~ 2,240	-	5,4	-	2,5	1	2,4	6,7
Cálcio (%)	0,240 ~ 1,660	6	0,5	9	2,5	1	3,4	22
Enxofre (%)	0,160 ~ 0,250	5	-	7	9	13	6	3
Fósforo (%)	0,110 ~1,950	20	-	15	15	5	18	12
Zinco (%)	0,004 ~ 0,04	0,5	8,2	0,5	0,2	0,2	0,2	0,18
Ferro (%)	0,003 ~0,210	-	3	-	0,22	0,22	1	0,2
Manganês (%)	0,002 ~ 0,020	0,1	3,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Cobre (%)	0,001 ~0,020	0,05	3,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07
Molibdênio (%)	0,001	-	0,03	-	0,005	0,005	0,005	0,005
Nitrogênio (%)	0,510 ~ 4,280	4	-	2	9	12	6	-

^{*}Vários autores levantados na revisão bibliográfica.

Tabela 1:Dados caracterização de biochar de cacau originados da pirólise coletados na literatura e especificações de biofertilizantes comerciais.

De acordo com Tabela 1, os dados do biochar originados de casca de cacau coletados da literatura variam bastante, como exemplo, há potássio (2,68-8,08%), fósforo (0,11-0,95%), nitrogênio (0,51-4,28%), magnésio (0,02-2,24%), cálcio (0,24-1,66%), enxofre (0,16-0,25%), zinco (0,004-0,04%), ferro (0,003-0,21%), manganês (0,002-0,02%), cobre (0,001-0,02%) e molibdênio (0,001%). Em relação ao SISLEGIS, o teor mínimo de nutrientes presente em fertilizantes devem ser da seguinte forma: potássio (>1%), fósforo (>1%), nitrogênio (>1%), magnésio (>1%), cálcio (>1%), enxofre (>1%), níquel (>0,005%), selênio (>0,003%), silício (>0,05%), zinco (>0,1%), ferro (>0,02%), manganês (>0,02%), cobre (>0,02%), molibdênio (>0,005%), boro (>0,01%), cloro (>0,1%) e cobalto (>0,005%).

A partir dos dados da revisão sistemática, nota-se que a média dos dados de potássio, magnésio, cálcio, ferro, manganês, cobre e nitrogênio cumprem às exigências da Instrução Normativa n°61, de 8 de julho de 2020 do SISLEGIS que regulamenta fertilizantes orgânicos e biofertilizantes destinados à agricultura. No entanto, o valor de enxofre, fósforo, zinco e molibdênio possui teores abaixo do mínimo necessário. Ainda assim, analisando os biofertilizantes disponíveis no mercado que possuem inúmeros nutrientes, cujos valores variam de acordo com as marcas, por exemplo, potássio (10-12%), magnésio (1,0-6,7%), cálcio (0,5-22%), enxofre (3-13%), fósforo (5-20%), zinco (0,18-8,2%), ferro (0,2-3%), manganês (0,1-3,1%), cobre (0,05-3,5%), molibdênio (0,005%), nitrogênio (2-12%), entre outros. A partir disso, entretanto, nota-se que há produtos que não cumpriram os requisitos do SISLEGIS e ainda assim estão presentes no mercado. Exemplificando, é necessário ter no mínimo 1% de cálcio, no entanto, o fertilizante Yes, We Grow Nutrição Básica possui apenas 0,5% de cálcio.

Nesse contexto, o Artigo 9 b) 4. afirma que para as misturas exclusivas de macronutrientes secundários (Cálcio, Magnésio e Enxofre) com micronutrientes (Boro, Cloro, Cobalto, Cobre, Ferro, Manganês, Molibdênio, Níquel, Selênio, Silício e Zinco), o somatório mínimo dos nutrientes deve ser igual a 5% (cinco por cento). Nesse contexto, de acordo com as informações dos fertilizantes comerciais coletados apresentados na Tabela 1, todos possuem tanto macronutrientes secundários quanto micronutrientes que quando somados estão dentro da porcentagem exigida. No caso do fertilizante Yes, We Grow Nutrição Básica, mesmo que os valores de cálcio não tenham atingido o teor mínimo, a soma dos nutrientes presente ultrapassa os 5%, fazendo com que fosse aprovado para circular no comércio. Sendo assim, o mesmo vale para os dados do biochar proveniente de casca de cacau, que apesar de apresentar média dos valores de enxofre, fósforo, zinco e molibdênio abaixo dos requisitos mínimos, possui a soma dos nutrientes presentes ultrapassando os 5%, e portanto, o biochar estudado no presente projeto tem potencial para tornar um fertilizante que poderá ser aplicado na agricultura.

Além disso, nota-se que durante a revisão sistemática, os dados de biochar da literatura variaram bastante. Isso porque sabe-se que há diferentes processos de pirólise, os quais variam a taxa de aquecimento, tempo de residência, tamanho das partículas, temperatura e tipo de leito, em consequência, rendimento final de cada subproduto. Além disso, a variedade da biomassa também interfere na qualidade do biochar produzido.

Da mesma forma, ao avaliar individualmente a caracterização do biochar de um dos trabalhos selecionados na revisão, Milian-Luperón et al. (2020), por exemplo, avaliou o potencial de uso como fertilizante do biochar do cacau, e no seu trabalho observa-se que na pirólise lenta a 190°C, a caracterização resultou em N (2,44%), K (8,08%), P (1,95%), Mg (2,24%), Ca (1,66%), S (0,25%), Ni (0,01%), Si (0,3%), Cl (0,07%), Zn (0,04%), Fe (0,21%), Mn (0,02%) e Cu (0,02%). Mesmo que o valor de enxofre e zinco não possuam teor mínimo, ainda assim, o somatório mínimo dos nutrientes equivale a 5%, conforme a norma do SINGELIS. Portanto, os dados experimentais adquiridos por Milian-Luperón et al. (2020) em relação ao biochar de casca de cacau indica potencial de uso como fertilizante, assim como os dados gerais resultantes da revisão sistemática aqui realizada.

CONCLUSÕES

Devido a pandemia, não foi possível realizar experimentos nos laboratórios da UNICAMP, portanto, o projeto foi desenvolvido de forma teórica, por meio de revisão bibliográfica sistemática para novas discussões e análises.

Após o término da coleta de informações da literatura, foi realizado um estudo por meio dos dados de caracterização se os biochars gerados a partir dos resíduos de cacau possuem características para potencial aplicação na agricultura como fertilizante. Nesse sentido, ao comparar os dados coletados com as características dos biofertilizantes disponíveis no mercado, consultando no SISLEGIS (Sistema de Consulta a Legislação) na seção de Fertilizantes e Condicionadores de Solo as normativas destinadas ao produto, conclui-se que o biochar proveniente de cacau possui teor mínimo de nutrientes e atende às exigências do SISLEGIS.

Dessa forma, em relação ao método da pirólise, além de atender à demanda por uso de energia e reduzir impactos climáticos, o biochar produzido traz benefícios diversos benefícios como: aumento da retenção e disponibilidade de macro e micronutrientes, melhora da infiltração de água e atividades microbianas, maior capacidade de troca iônica, redução da taxa de degradação e aumento do armazenamento de carbono no solo.

Por fim, o presente projeto atingiu o objetivo, ou seja, com inúmeros estudos e avaliações, o biochar proveniente da casca de cacau possui potencial como fertilizante aplicado na agricultura, visto que as características atendem a maior parte das exigências do mercado e a legislação sobre fertilizante disponível no Ministério da Agricultura. No entanto, ainda é necessário realizar mais estudos para atender totalmente às exigências e garantir maior eficiência na produção e aplicação do produto no mercado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] VitaPlan Rosa do Deserto. Disponível em: https://nutriplan.com.br/ptb/produtos/vitaplan/adubos-e-fertilizantes/fertilizante-mineral-misto-rosa-do-deserto
- [2] Yes, we grow Nutrição Básica. Disponível em: https://yeswegrow.com.br/products/nutricao-basica-concentrado-150ml
- [3] VitaPlan NutriPlantas. Disponível em: https://nutriplan.com.br/ptb/produtos/vitaplan/adubos-e-fertilizantes/fertlizante-nutriplantas-premium
- [4] Forth Hortaliças. Disponível em: https://forthjardim.com.br/produto/forth-hortalicas
- [5] Forth Frutas. Disponível em: https://forthjardim.com.br/produto/forth-frutas
- [6] Forth Flores. Disponível em: https://forthjardim.com.br/produto/forth-flores
- [7] Forth Plantio. Disponível em: https://forthjardim.com.br/produto/forth-plantio
- ADEYI, O. Proximate composition of some agricultural wastes in Nigeria and their potential use in activated carbon production. J. Appl. Sci. Environ. Manage, v. 14, 2010.

ADJIN-TETTEH et al. Thermochemical conversion and characterization of cocoa pod husks a potential agricultural waste from Ghana. Gana, 2018. ALMEIDA, Priscila de Souza. Análise de fluidodinâmica da casca de cacau em leito de jorro - Estudo experimental e simulação via CFD. Espírito Santo, 2016. Dissertação.

ALVES, J. L. F. et al. Exploring Açaí Seed (Euterpe oleracea) Pyrolysis Using Multi-component Kinetics and Thermodynamics Assessment Towards Its Bioenergy Potential. Bioenerg. Res. 2020.

ARAÚJO, I. M. C. Caracterização Bioativa de Resíduos de Frutas Tropicais. Departamento de Nutrição, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal,

BALDASSIN JUNIOR, R. Pirólise rápida de cana-de-açúcar integral em reator piloto de leito fluidizado. Campinas, SP: [s.n.], 2015

BASU, P. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction - Practical Design and Theory. 2ªed. 2013. ISBN: 978-0-12-396488-5.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Academic press, 2010.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chemical Engineering Journal, v. 91, n. 2, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. Biomass and bioenergy, v. 38, p. 68-94, 2012.

CANTRELL, K. B. et al. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. Bioresource technology, v. 107, p. 419-428, 2012.

CARVALHO, C. et al. Anuário Brasileiro de Horti&Fruti 2020. Santa Cruz do Sul: Ed. Gazeta Santa Cruz, 96 p.:il. 2019.

COLANTONI, A.; EVIC, N.; SENHOR, R.; RETSCHITZEGGER, S.; PROTO, A. R., GALLUCCI, F.; MONARCA, D. Characterization of biochars produced from pyrolysis of pelletized agricultural residues. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Volume 64, October 2016, Pages 187-194

CONZ, R. F. Caracterização de matérias primas e biochars para aplicação na agricultura. Dissertação. ESALQ/USP. Piracicaba, 2015.

COSTA, J. E. B. Zeólitas HZSM-5 sintetizadas a partir de fontes alternativas de sílica e alumínio para desoxigenação dos produtos da pirólise catalítica da fibra de coco. Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

COUTINHO, Brunela Azeredo. Aspectos fundamentais da pirólise da casca de cacau: análise da cinética do processo e dos efeitos de condições operacionais sobre os produtos. Dissertação (Mestrado em Energia). Universidade Federal de Espírito Santo. Espírito Santo, 2018.

DUKU, M. S. Bio-oil production from lignocellulosic biomass using fast pyrolysis in a fluidized-bed reactor. Tese (Doutorado em Madeira, Ciência e Tecnologia). Universidade de Ciência e Tecnologia Kwame Nkrumah, Gana, 2014.

FERJANI, A. I; JEGUIRIMA, M.; JELLALIC, S.; LÍMOUŚYA, L.; COURSOND, C.; AKROUTC, H.; THEVENINE, N.; RUIDAVETSE, L.; MULLERE, A.; BENNICIA, S. **The use of exhausted grape marc to produce biofuels and biofertilizers: Effect of pyrolysis temperatures on biochars properties.** Renewable and Sustainable Energy Reviews 107 (2019) 425–433.

FORERO-NUÑEZ, C., JOCHUM, J., SIERRA, F., 2015. Effect of particle size and addition of cocoa pod husk on the properties of sawdust and coal pellets. Ingeniería e Investigación 35, 17–23.

GĂRCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part I: Ultimate analysis data. Fuel, v. 117, p. 1130-1138, 2014.

GARCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. Fuel, v. 117, p. 1139-1147, 2014.

GHYSELS, Stef; ACOSTA, Nayaret; ESTRADA, Adriana; PALA, Mehmet; VRIEZE, Jo De; RONSSE, Frederik; RABAEY, Korneel. Integrating anaerobic digestion and slow pyrolysis improves the product portfolio of a cocoa waste biorefinery. Sustainable Energy & Fuels, 2020.

GOMÉZ, E. O. Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

IBĞE – INSTÍTUTO BRAŠILEIRO DE GEOGRÁFIA E EŠTATÍSTIČA. Informações das culturas permanentes e temporárias do Brasil. [s.l.]: IBGE, 2010.

Instrução Normativa n°61, de 8 de julho de 2020. Disponível em: https://www.in.gov.br/web/dou/-/instrucao-normativa-n-61-de-8-de-julho-de-2020-266802148

IPEA. Diagnóstico dos Resíduos Orgânicos do Setor Agrossilvopastoril e Agroindústrias Associadas. Relatório de Pesquisa. Brasília, 2012. 134 p.

LUPERÓN, Lorelis Milian; RODRÍGUEZ, Mónica Hernández; HERNÁNDEZ, José Falcón; CALVIS, Alexis Otero. Obtenção de bioprodutos por pirólise lenta de cascas de café e cacau para possível uso como fontes de energia e fertilizantes. Applied and Analytical Chemistry. Cuba, 2020.

MARCEL, B. K. G.; ANDRE, K. B.; THEODORE, D.; SERAPHIN, K. Waste and byproducts of cocoa in breeding: Research synthesis. Int. J. Agr. & Agri. R., v. 1, p. 9-19, 2011.

MÂRTINEZ-ÁNGEL, J. D. VILLAMAR-GALHARDO, R. A.; ORTÍZ-RODRÍGUEZ, O. O. Characterization and evaluation of cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk as a renewable energy source. Agrociência. v. 49, p. 329-345, 2015.

MARQUES et al. Análise da velocidade do ar em leito de jorro operando com misturas de areia e biomassa. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Carlos-SP. Brasil. 2017.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource technology, v. 83, n. 1, p. 37-46, 2002.

MENA, L. E. H. Estudo Experimental da Pirólise Lenta de Bambu (Dendrocalamus giganteus Munro) e Caracterização do Carvão Vegetal. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

Panorama dos Resíduos Sólidos no Brasil 2018/2019. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (Abrelpe).

PARK, Y. K. et al. Effects of operation conditions on pyrolysis characteristics of agricultural residues. Renewable Energy, v. 42, p. 125-130, 2012.

PATNAIK, Abhishek S.; GOLDFARB, Jillian L. Continuous activation energy representation of the arrhenius equation for the pyrolysis of cellulosic materials: feed corn stover and cocoa shell biomass. Cellulose Chemistry and Technology. Massachusetts - USA, 2016.

PAULA, L. E. de R. et al. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. Cerne, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

PEHLIVAN, E.; OZBAY, N.; YARGIÇ, A.S.; SAHIN, R.Z. Production and characterization of chars from cherry pulp via pyrolysis. J. of Environmental Management 203, 2017.

TEIXEIRA, W.G.; KERN, D.C.; MADARI, B.E.; LIMA, H.N.; WOODS, W. As terras pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2009. p. 62-71.

TITILOYE, J. O.; BAKAR, M. S. Abu; ODETOYE, T. E. Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa. Ind. crops and products, v. 47, p. 199-203, 2013.

RÓDRIGUES FILHO, S.; JULIANI, A. J. Sustentabilidade da produção de etanol de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. Estudos avançados 27 (78), 2013. SANTOS, G. F. de L.; ÁVILA, J. A. M. de. Caracterização físico-química da biomassa da casca do café. 2017.

SAIDUR, R. et al. A review on biomass as a fuel for boilers. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 15, n. 5, p. 2262-2289, 2011.

SODRÉ, G. A.; VENTURI, M. T.; RIBEIRO, D. O.; MARROCOS, P. C. L. Extrato de casca do fruto do cacaueiro como fertilizante potássico no crescimento de mudas de cacaueiro. Rev. Bras. Frutic., v.34, n. 3, p. 881-887, 2012.

SULLIVAN, A. L.; BALL, R. Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. Atmospheric Environment, v. 47, p. 133-141, 2012.

SYAMSIRO, M. et al. A preliminary study on use of cocoa pod husk as a renewable source of energy in Indonesia. Energy for Sustainable development, v. 16, n. 1, p. 74-77, 2012.

TSAI, Chi-Hung; TSAI, Wen-Tien; LIU, Sii-Chew; LIN, Yu-Quan. Thermochemical characterization of biochar from cocoa pod husk prepared at low pyrolysis temperature. Biomass Conv. Bioref. Taiwan, 2018.

VARGAS-MORENO, J. M. et al. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. Renewable and sustainable energy reviews, v. 16, n. 5, p. 3065-3083, 2012.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. Fuel, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VERHEIJEN, F.; JEFFERY, S.; BASTOS, a C.; VAN DER VELDE, M.; DIAFAS, I. Biochar application to soils: a critical review of effects on soil properties, processes and functions. Luxenbourg, Union, Publications Office of the 40 European, 2010, p 149.

VRIESMANN, L. C.; AMBONI, R. D. M. C.; PETKOWICZ, C. L. O. Cacao pod husks (Theobroma cacao L.): Composition and hot-water-soluble pectins. Industrial Crops and Products, v. 34, p. 1173–1181, 2011.