

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

NÍVEL MESTRADO

GUILHERME BAMPI RIGHETO

**AVALIAÇÃO DO BIOCARVÃO DE CASCA DE BANANA OBTIDO VIA PIRÓLISE
PARA APLICAÇÃO EM SOLOS AGRÍCOLAS**

GUILHERME BAMPI RIGHETO

**AVALIAÇÃO DO BIOCARVÃO DE CASCA DE BANANA OBTIDO VIA PIRÓLISE
PARA APLICAÇÃO EM SOLOS AGRÍCOLAS**

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Mecânica, pelo Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade do Vale do Rio dos Sinos
- UNISINOS

Orientadora: Profa. Dra. Regina Célia Espinosa Modolo

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Wander

São Leopoldo

2021

- R571a Righeto, Guilherme Bampi.
Avaliação do biocarvão de casca de banana obtido via pirólise para aplicação em solos agrícolas / Guilherme Bampi Righeto. – 2021.
126 f. : il. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2021.
“Orientadora: Profa. Dra. Regina Célia Espinosa Modolo
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Wander.”
1. Casca de banana. 2. Biocarvão. 3. Solos agrícolas. 4. Simulação de conversões termoquímicas. 5. Resíduos agrícolas. I. Título.
- CDU 621

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

GUILHERME BAMPI RIGHETO

**AVALIAÇÃO DO BIOCARVÃO DE CASCA DE BANANA OBTIDO VIA PIRÓLISE
PARA APLICAÇÃO EM SOLOS AGRÍCOLAS**

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Mecânica, pelo Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade do Vale do Rio dos Sinos
- UNISINOS

Aprovada em 23 de Fevereiro de 2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luís António da Cruz Tarelho – Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Rodolfo Rodrigues – UNIPAMPA

Prof. Dr. Carlos Alberto Mendes Moraes – UNISINOS

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao pessoal da secretaria do PPGEM, sempre disponível para qualquer auxílio que se fazia necessário à conclusão deste trabalho. Da mesma maneira, ao pessoal do LCVMat, Alini e Marluci, pela paciência e apoio prestado nestes dois anos de mestrado.

Aos professores do PPGEM que tive o prazer de ser aluno, de maneira geral, através dos quais pude ampliar as áreas de conhecimento que levaram ao produto final desta pesquisa e evolução deste aluno que vos escreve.

À Genyr e Débora, colegas do PPG os quais estavam sempre à disposição para somar no trabalho por meio da troca de sua experiência na área de concentração deste trabalho.

À banca de qualificação, em nome do Prof. Carlos Moraes e Prof. Rodolfo Rodrigues que apontaram as melhores direções para o aperfeiçoamento desta pesquisa.

Ao meu coorientador, Prof. Paulo Wander, pela confiança e atenção durante todo processo de desenvolvimento desde a ideia inicial até o tema final.

À minha namorada e Prof. Fernanda Restelatto, que sempre ao meu lado, fez parte de toda a trajetória, nos maus e nos bons momentos.

E a minha orientadora, Prof. Regina, por todo o comprometimento, incentivo, cobrança, confiança, alegria e amizade, exemplo de professora e ser humano, sem a qual esse trabalho não seria o que é.

RESUMO

RIGHETO, G. B. Avaliação do biocarvão de casca de banana obtido via pirólise para aplicação em solos agrícolas. São Leopoldo, 2021. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2021.

A geração de resíduos pelo setor agrícola impulsionada pelo aumento da população tem sido um desafio no que se refere ao seu gerenciamento, visto a grande quantidade de biorresíduos produzidos, podendo chegar a 40 % somente no ramo da fruticultura. A casca de banana, resíduo do consumo da banana, é composta basicamente pelas estruturas lignocelulósicas encontradas na maioria das biomassas agrícolas: celulose, hemicelulose, ligninas, extrativos e outros elementos como o K, encontrado em grande quantidade na fruta e um dos macronutrientes necessários à fertilidade do solo. A conversão da casca de banana por meio da pirólise lenta pode formar estruturas mais estáveis e que quando incorporadas ao solo podem promover uma melhora na sua qualidade e possível aumento nos rendimentos das lavouras. Nesse sentido, este trabalho procurou avaliar as características do biocarvão formado a partir da pirólise da casca de banana em dois perfis de aquecimento na temperatura de pirólise de 370 °C em taxas de aquecimento de 11 °C/min e 35 °C/min determinados com o auxílio de um modelo computacional para uma potencial aplicação em solos agrícolas. Os biocarvões produzidos foram caracterizados de modo a se determinar o potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica (CTC), morfologia, área superficial, razões atômicas C/N, H/C e O/C. Os resultados mostraram uma estrutura altamente alcalina, com o valor de pH de em média 12,60; assim como um CTC de 511 mmol/kg que sugere um bom potencial para aplicação como condicionador de solos. Foi possível concluir que, o aumento de temperatura até as faixas de aquecimento dos perfis das pirólises realizadas formou um biocarvão estável considerando-se suas razões atômicas mais baixas, ao ponto que foi possível observar um aumento de sua área superficial e quantidade de poros em sua estrutura.

Palavras-chave: Casca de banana. Biocarvão. Solos agrícolas. Simulação de conversões termoquímicas. Resíduos agrícolas

ABSTRACT

RIGHETO, G. B. Evaluation of banana peel biochar obtained through pyrolysis for application in agricultural soils. São Leopoldo, 2021. 133 f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) - Postgraduate Program in Mechanical Engineering, Unisinos, São Leopoldo. 2021.

The generation of waste by the agricultural sector, driven by the increase in population, has been a challenge in terms of its management, given the large amount of bio-waste produced, which can reach 40% only in the fruit industry. Banana peel, residue from banana consumption, is basically composed of the lignocellulosic structures found in most agricultural biomasses: cellulose, hemicellulose, lignins, extracts and other elements such as K, found in large quantities in the fruit and one of the macronutrients necessary for soil fertility. The conversion of banana peels through slow pyrolysis can form more stable structures and which, when incorporated into the soil, can promote an improvement in their quality and possible increase in crop yields. In this sense, this work sought to evaluate the characteristics of the biochar formed from the pyrolysis of banana peel in two heating profiles at the pyrolysis temperature of 370 °C at heating rates of 11 °C/min and 35 °C/min determined with the aid of a computational model for a potential application in agricultural soils. The biochars produced were characterized in order to determine the hydrogen potential (pH), electrical conductivity (EC), cation exchange capacity (CEC), morphology, surface area, atomic ratios C/N, H/C and O/C. The results showed a highly alkaline structure, with an average pH value of 12.60; as well as a CTC of 511 mmol/kg which suggests a good potential for application as a soil conditioner. It was possible to conclude that, the temperature increases until the heating bands of the profiles of the pyrolysis performed formed a stable biochar considering its lower atomic ratios, to the point that it was possible to observe an increase in its surface area and amount of pores in its structure.

Key-words: Banana peel. Biochar. Agricultural soils. Simulation of thermochemical conversions. Agricultural waste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fontes de biomassa disponíveis para uso energético.....	20
Figura 2 – Parcela dos tipos de energia primária no Mundo.	21
Figura 3 - Parcela dos tipos de energia primária no Brasil.	22
Figura 4 – Composição da parede vegetal nas biomassas.	26
Figura 5 – Inter-relação entre o desenvolvimento do biocarvão, a economia, o meio ambiente e a sociedade.	28
Figura 6 – Processos para obtenção de produtos de determinada conversão termoquímica e suas aplicações.	29
Figura 7 – Decomposição das estruturas lignocelulósicas de casca de banana a partir do TGA/DTG.	33
Figura 8 – Diagrama de <i>Van Krevelen</i>	40
Figura 9 – Relação da quantidade de cinzas com a temperatura e tipo de biomassa.	42
Figura 10 – Relação entre o pH e a temperatura de pirólise.	44
Figura 11 – Relação entre a temperatura e a área superficial do biocarvão.	47
Figura 14 – Partes da bananeira.	55
Figura 15 - Estrutura física da casca de banana antes da pirólise.	59
Figura 16 - Estrutura da Casca de banana após pirólise	60
Figura 17 - Amostra da casca de banana utilizada no trabalho.....	64
Figura 17 - Fluxograma das etapas detalhadas da metodologia.....	66
Figura 19 – Cascas de banana secas.	67
Figura 20 – Casca de banana seca <i>in natura</i> moída em tamanhos abaixo de 1 mm.	67
Figura 21 – Casca de banana <i>in natura</i> triturada em tamanhos entre 3,35 mm e 4,75 mm.	68
Figura 22 - Composição elementar dos componentes da biomassa e misturas de referência usadas na determinação das estruturas lignocelulósicas da biomassa. ..	75
Figura 23 – Layout gráfico do ANSYS CHEMKIN e tipo de reator.	76
Figura 24 - Esquema de funcionamento do reator.	79
Figura 25 – Biomassa dentro do reator.	80
Figura 26 – Vista afastada: biomassa dentro do reator.	80
Figura 27 – Comportamento térmico da casca <i>in natura</i> (TGA/DTGA).....	83

Figura 28 – Degradação das estruturas primárias simuladas.	86
Figura 29 – Comparação simulação/experimento do TGA/DTGA.....	87
Figura 30 – Simulação da influência da temperatura na fração sólida final da pirólise.	89
Figura 31 – Simulação da influência da taxa de aquecimento na pirólise à 370 °C. .	90
Figura 32 – Comportamento das curvas de degradação da biomassa em 11 e 35 °C/min.	91
Figura 33 – Resultado dos produtos da pirólise nas condições definidas.	92
Figura 34 – Biocarvão produzido.....	93
Figura 35 – Perfis da temperatura da amostra dentro do reator nas duas condições.	94
Figura 36 – Resultados de pH e CE.....	96
Figura 37 – Resultados de massa específica e área de superfície.	98
Figura 38 – Morfologia da casca de banana e biocarvão.	100
Figura 39 – Diagrama de <i>Van Krevelen</i> com resultados das razões H/C – O/C.	103
Figura 40 – Razão C/N.....	104

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos condicionadores de solo quanto suas matérias primas de origem, de acordo com a IN nº 35 do MAPA.....	52
Quadro 2 – Relação do método/equipamento para cada propriedade da biomassa/biocarvão.	69
Quadro 3 – Variáveis simuladas no <i>software</i>	78
Quadro 4 - Resultados das análises elementar, imediata e PCS da biomassa <i>in natura</i>	82
Quadro 5 – Composição elementar da biomassa e misturas de referência.	84
Quadro 6 – Fração mássica das estruturas aproximadas na biomassa <i>in natura</i>	84
Quadro 7 – Resultados de pH, CE e CTC.....	97
Quadro 8 – Análise elementar, razões C/N, H/C, O/C e rendimento.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estimativa da geração de resíduos no mundo.	23
Tabela 2 - Tolerâncias para comercialização de fertilizantes e condicionadores de solo.....	53
Tabela 3 - Composição físico-química da casca de banana em base mássica segundo alguns autores.....	57
Tabela 4 – Propriedades encontradas para o solo, resíduos de casca de banana e biocarvão.....	62
Tabela 5 – Alterações no solo devido aos tratamentos.....	63
Tabela 6 – Estrutura química dos componentes/espécies químicas.....	73

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
ASE	Área Superficial Específica
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CE	Condutividade Elétrica
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CT	Carbono Total
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
FEPAGRO	Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária
FRX	Fluorescência de Raio X
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IBI	<i>Internacional Biochar Initiative</i>
IBI	Internacional Biochar Initiative
IN	Instrução Normativa
KD	Potássio Disponível
LCVMat	Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEA	Massa Específica aparente
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MR	Massa Específica real
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
NT	Nitrogênio Total
PCS	Poder Calorífico Superior
PD	Fósforo Disponível
pH	Potencial de hidrogênio

PO	Porosidade
SDA	Secretaria de Defesa Agropecuária
CELL	Celulose
HCELL	Hemicelulose
LIGC	Lignina rica em carbono
LIGH	Lignina rica em hidrogênio
LIGO	Lignina rica em oxigênio
TANN	Espécies fenólicas da biomassa em geral
TGL	Extrativos hidrofóbicos da biomassa em geral

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA.....	19
1.3 OBJETIVOS	19
1.3.1 Objetivo Geral	19
1.3.2 Objetivos Específicos	19
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1 O PANORAMA DA BIOMASSA NO CENÁRIO MUNDIAL E NO BRASIL	20
2.1.1 Potencial de Resíduos Agrícolas como Biomassa para Produção de Energia	23
2.2 DEFINIÇÕES E FUNDAMENTOS DO BIOCARVÃO	24
2.3 PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO	28
2.3.1 Pirólise de Biomassa para a Produção de Biocarvão	32
2.3.1.1 Teoria da Cinética da Pirólise.....	34
2.3.1.2 Ferramentas Computacionais para Simulação de Conversões Termoquímicas	35
2.3.2 Características Químicas, Físicas e Morfológicas do Biocarvão	36
2.3.2.1 Análise imediata	37
2.3.2.2 Carbono total e carbono orgânico	38
2.3.2.3 Razão de C/N.....	39
2.3.2.4 Razões de H/C versus O/C	40
2.3.2.5 Conteúdo mineral das cinzas	41
2.3.2.6 pH do biocarvão	42
2.3.2.7 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	44
2.3.2.8 Condutividade Elétrica (CE)	45
2.3.2.9 Massa específica.....	46
2.3.2.10 Área superficial específica.....	46
2.3.2.11 Porosidade	47
2.3.3 Efeitos do Biocarvão na Fertilidade do Solo, Ciclo de Nutrientes e como Mitigação das Mudanças Climáticas	49
2.3.3.1 Portarias nº 35 e nº 25 do MAPA: Normas para aplicação do biocarvão em solos no Brasil	51

2.4 CARACTERÍSTICAS DA BANANA COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO	53
2.4.1 Composição e Propriedades	56
2.4.2 Aplicação da Casca de Banana como matéria prima para produção de biocarvão	61
3 MATERIAIS E MÉTODOS	64
3.1 MATERIAIS	64
3.2 MÉTODOS	65
3.2.1 Coleta e Processamento.....	67
3.2.2 Caracterização da casca de banana <i>in natura</i> e do biocarvão.....	68
3.2.2.1 Análise Imediata	69
3.2.2.2 Poder Calorífico Superior	70
3.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).....	70
3.2.2.4 Massa específica real.....	70
3.2.2.5 Análise Elementar	71
3.2.2.6 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	71
3.2.2.7 pH e Condutividade Elétrica	71
3.2.2.8 Morfologia e Porosidade.....	72
3.2.2.9 Área de Superfície.....	72
3.2.2.10 Fotometria de Chama (Emissão Atômica).....	Erro! Indicador não definido.
3.2.3 Determinação dos parâmetros de pirólise via simulação	72
3.2.3.1 Determinação de CELL, HCELL, LIGC, LIGH, LIGO, TGL e TANN.....	72
3.2.3.2 Aplicação no <i>software</i> ANSYS CHEMKIN®	75
3.2.4 Conversão termoquímica da biomassa no reator	78
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	81
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE BANANA <i>IN NATURA</i>	81
4.1.1 Análise elementar, análise imediata e poder calorífico superior	81
4.1.2 Análise térmica (TGA/DTGA).....	82
4.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO	83
4.2.1 Determinação das concentrações de CELL, HCELL, LIGC, LIGH, LIGO, TGL e TANN	83
4.2.2 Comparação simulação/experimento entre o comportamento da degradação térmica das estruturas.....	84

4.2.3 Influência da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência/imersão nos produtos finais da pirólise	87
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO PRODUZIDO	92
4.3.1 Perfis de temperatura no forno	93
4.3.2 pH, condutividade elétrica e CTC.....	94
4.3.3 Massa específica, área superficial e morfologia	97
4.3.4 Razão C/N, H/C versus O/C e rendimento dos biocarvões	101
5 CONCLUSÕES	105
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
REFERÊNCIAS.....	107
ANEXO A – REAÇÕES QUÍMICAS E DADOS TERMODINÂMICOS ENVOLVIDOS NA PIRÓLISE DE BIOMASSA SEGUNDO DEBIAGI <i>ET AL.</i> (2018).....	118

1 INTRODUÇÃO

A banana é uma das frutas mais consumidas do mundo, inclusive, segundo Cordeiro (2010), seu consumo no Brasil pode chegar a 60 kg per capita por ano (FAO, 2019a). Quando se trata de sua produção à nível global, embora seja de difícil contabilização devido à grande quantidade de pequenos produtores informais, sua área plantada é de aproximadamente 5,4 milhões de hectares e tem uma produção de 114 milhões de toneladas anualmente (FAO, 2017; EMBRAPA, 2017). O Brasil, um dos maiores produtores da fruta, produziu quase 7 milhões de toneladas em 2017, tendo como os principais estados produtores: São Paulo, Bahia e Santa Catarina (EMBRAPA, 2017).

No estado de Santa Catarina a fruta tem enorme expressão no que se refere ao número de produtores, em torno de 1.075, área ocupada, de aproximadamente 12.790 hectares e produção total, ficando em primeira dentre as frutas produzidas no estado (LIVRAMENTO; NEGREIROS, 2017).

Consequentemente, a geração de resíduos de seu consumo/produção (assim como em outras culturas) tem se mostrado como uma fonte crítica de bioresíduos nas comunidades humanas, e sua disposição se torna um desafio em relação ao gerenciamento (LAM *et al.*, 2018; SIAL *et al.*, 2018). No geral, considerando a fruticultura, em média, 30-40 % da produção é desperdiçada durante a fase da colheita e pós-colheita (LAM *et al.*, 2018; CORDEIRO, 2010).

As cascas de banana, resíduos deste consumo/produção pela indústria, nas lavouras e no consumo doméstico, são geralmente dispostas em aterros sanitários, lixões ou então para compostagem. Ainda que a decomposição da casca de banana por microrganismos seja natural e faça parte do ciclo de carbono rápido da terra, esse processo gera gases como o CH₄ e CO₂, que atuam no controle de temperatura e manutenção do clima no planeta, aumentando dessa maneira as suas concentrações alavancadas pela avançada combustão de combustíveis de origem fóssil (BU *et al.*, 2014; LAM *et al.*, 2018).

Estas cascas, geradas em grande quantidade, têm aparecido como uma fonte de biomassa, alternativa de valorização tecnológica, ambiental e econômica destes resíduos, que podem ser recuperadas por tratamentos termoquímicos adequados em formas mais estáveis e de maior valor agregado, podendo ser utilizados para diversos fins, como na geração de energia, obtenção de metano e hidrogênio a partir da

hidrólise, tratamento de efluentes, condicionadores de solo, sequestradores de carbono, entre outros (VAN LOO e KOPPEJAN, 2008; LAM *et al.*, 2018; SIAL *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2012; BEDIAKO *et al.*, 2019; NATHOA *et al.*, 2014).

O solo contém uma quantia apreciável de todo o carbono terrestre, esta quantia exerce grande influência no balanço global de carbono, regulando a dinâmica, processos biogeoquímicos e a troca de gases de efeito estufa com a atmosfera (MEENA *et al.*, 2020). Quantitativamente, os estoques de carbono orgânico no solo chegam quase ao dobro do carbono atmosférico, encontrado como CO₂. Contudo, as concentrações de CO₂ atmosféricas estão altas o suficiente para alterar o clima do planeta, problema este que foi provavelmente causado pela avançada expansão da indústria no uso de combustíveis fósseis (principal fonte de carbono antropogênico), o uso da terra e alteração da cobertura do solo, que inclui a agricultura (MEENA *et al.*, 2020; DATTA *et al.*, 2020; REICHARDT, 2020).

Esses estoques de carbono na camada superior do solo (0-40 cm) são particularmente sensíveis e receptivos às mudanças devido ao seu uso e gerenciamento, influenciando de certa maneira o CO₂ atmosférico (MEENA *et al.*, 2020). Outros fatores negativos relevantes incluem a salinização, erosão, depleção de nutrientes devido às práticas agrícolas exaustivas e contaminação por íons metálicos tóxicos e agroquímicos, reduzindo a atividade de micróbios no solo. Além disso, a má gestão do solo também diminui a sua fertilidade. As políticas e estratégias de recuperação são determinantes na manutenção da vida na terra e por isso tão relevantes para a pesquisa (MEENA *et al.*, 2020).

Neste contexto, existe um potencial real para o biocarvão a partir de biomassas agrícolas para criar um círculo agrônomo por meio da melhoria de rendimentos (estimulação microbiana na rizosfera), redução na aplicação de energia total (menos aplicação de fertilizantes), emissões de carbono minimizadas (sequestro de carbono) e menor demanda de irrigação (melhoria da capacidade de retenção de água do solo), (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; OK *et al.*, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016). Levando-se em consideração a grande produção de banana no estado de Santa Catarina e seus potenciais impactos ambientais e econômicos, não há motivo para não explorar a valorização tecnológica, ambiental e econômica desta matéria-prima.

Seguindo essa linha, este trabalho visa avaliar o biocarvão obtido por meio do processo de pirólise a partir do resíduo de biomassa, casca de banana, para fins de

aplicação em solos agrícolas. Para tanto, as condições de pirólise devem ser determinadas de modo a otimizar as propriedades do biocarvão produzido, para que este tenha as características esperadas para um condicionador de solo/fertilizante.

1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

A etapa experimental deste trabalho foi realizado em um período de restrições devido à pandemia, por este motivo o cronograma experimental teve que ser achatado de maneira que replicações e ensaios não puderam ser realizados.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o biocarvão obtido em processo de pirólise a partir do resíduo de biomassa, casca de banana, para fins de aplicação em solos agrícolas.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Determinar por meio de simulação computacional os parâmetros de operação para obtenção do biocarvão;
- b) Avaliar o produto sólido do processo de pirólise da casca de banana quanto a influência das condições de operação pré-determinadas em suas características químicas, físicas e morfológicas; e
- c) Analisar as características físico-químicas e morfológicas do biocarvão quanto ao seu potencial de utilização em solos agrícolas.

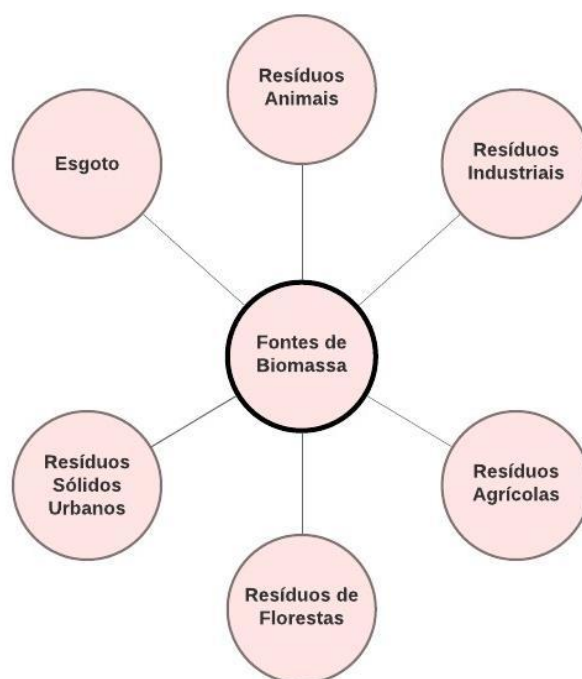
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O PANORAMA DA BIOMASSA NO CENÁRIO MUNDIAL E NO BRASIL

Há um reconhecimento quanto ao potencial oferecido pela biomassa em resolver alguns problemas energéticos e ambientais no mundo, em consonância com outras fontes de energia limpa. A energia contida na biomassa pode ser usada por meio de uma conversão termoquímica com a finalidade de se obter produtos com maior valor agregado, como gases e líquidos combustíveis, matéria-prima para a indústria química e biocarvão, objeto deste trabalho (BRIDGEWATER, 2001; VAN LOO; KOPPEJAN, 2008; ROSENDAHL, 2013; BASU, 2013).

A biomassa inclui vários tipos de materiais que são derivados direta ou indiretamente de reações de fotossíntese contemporâneas, como matéria vegetal e seus derivados (Figura 1), incluindo subprodutos agrícolas e da agroindústria (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008).

Figura 1 – Fontes de biomassa disponíveis para uso energético.



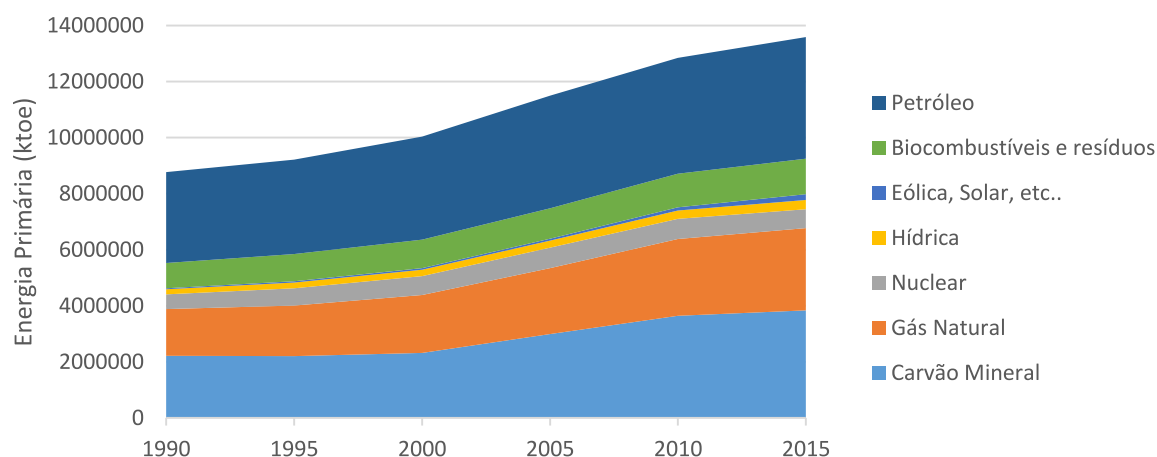
Fonte: O Autor.

Do ponto de vista energético, o planeta terra armazena uma elevada quantidade de biomassa em diferentes áreas, desde oceanos até mesmo florestas.

Tursi (2019) descreve que a quantidade total de biomassa nas reservas em terra e aquáticas é de cerca de 1,8 trilhões de toneladas e 4 bilhões de toneladas, respectivamente. Ainda, que este total corresponde a um potencial de geração de energia de 33.000 EJ ($E = 10^{17}$), suficiente para suprir a demanda de energia em todo o mundo por aproximadamente 5.800 anos (IEA, 2020). Esta é uma estimativa referente a todos os recursos disponíveis na natureza. Em relação ao montante que efetivamente pode ser utilizada para fins energéticos, embora difícil de ser contabilizada, tem potencial para suprir a demanda de energia primária mundial em 14 %, podendo chegar a 60 % somente na África (ANEEL, 2005).

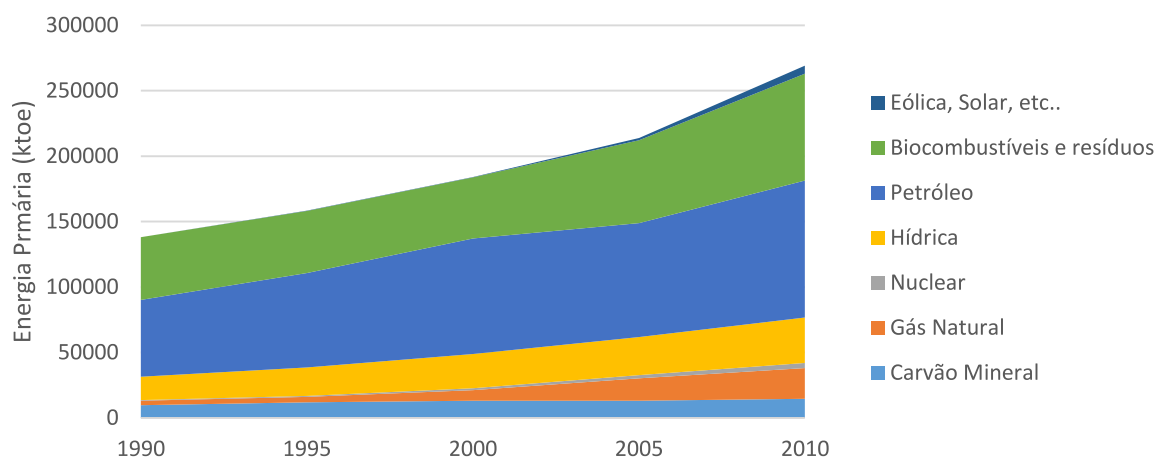
Devido ao seu extenso território, quase todo em clima tropical e chuvoso, o Brasil oferece excelentes condições para a produção de biomassa e aproveitamento para utilizações energéticas. Inclusive, segundo IEA (2019), nos dados referentes a fonte de energia primária em ktoe (tonelada equivalente de petróleo, aproximadamente 42 GJ) entre os anos 1990 e 2010, é possível observar no Brasil uma grande parcela proveniente de biocombustíveis, enquanto a média mundial indica uma elevada dependência do petróleo e carvão mineral (Figura 2 e Figura 3).

Figura 2 – Parcela dos tipos de energia primária no Mundo.



Fonte: adaptado de IEA (2019).

Figura 3 - Parcela dos tipos de energia primária no Brasil.



Fonte: adaptado de IEA (2019).

Um dos principais aspectos relacionados ao uso da biomassa como combustível é relativo ao processo de combustão, pois este material não contribui de modo significativo com o aumento da concentração de CO₂ atmosférico. Esse fato se deve a renovação da biomassa por meio do plantio, o que promove o aumento da absorção do CO₂, fazendo com que o balanço do ciclo de carbono rápido global permaneça equilibrado, diferentemente da combustão de combustíveis fósseis (BRIDGEWATER, 2001; VAN LOO; KOPPEJAN, 2008; ROSENDAHL, 2013; BASU, 2013).

Contudo, a biomassa apresenta algumas limitações quando comparada a outros tipos de matéria-prima para a geração de energia. Estas limitações são caracterizadas pela baixa eficiência termodinâmica em plantas de geração termelétrica e custos relativamente altos de produção e transporte (BRIDGEWATER, 2001; VAN LOO; KOPPEJAN, 2008; ROSENDAHL, 2013; BASU, 2013). Também, existe uma necessidade de um manejo mais eficiente do uso e ocupação do solo, devido às peculiaridades desse tipo de produção, sendo elas, a sazonalidade, a prática da monocultura, a perda de diversidade, entre outras.

2.1.1 Potencial de Resíduos Agrícolas como Biomassa para Produção de Energia

Segundo WBA (2019), o resíduo agrícola é uma das mais promissoras opções de biomassa disponíveis, embora estes correspondam a somente 3 % do total da bioenergia produzida. Este potencial se deve ao fato de os resíduos ainda apresentarem um problema em sua disposição inadequada, e a valorização destes pode indicar uma solução local quanto ao gerenciamento de resíduos e seus impactos socioambientais (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008; KALTSCHMITT, 2019).

A Tabela 1 mostra uma estimativa da quantidade dos principais resíduos, segundo banco de dados de FAO (2019) e WBA (2019).

Tabela 1 – Estimativa da geração de resíduos no mundo.

Resíduos	Milho	Arroz	Trigo	Sementes de Soja	Cana-de-açúcar
Quantidade (milhões de toneladas)	4.540	2.041	1.235	1.389	368

Fonte: adaptado de FAO (2019) e WBA (2019).

Diversos estudos vêm sendo realizados no Brasil de modo a estudar soluções para seus problemas relacionados aos resíduos agrícolas, de maneira a adequá-los para inseri-los a algum ciclo produtivo local.

Estudos têm sido desenvolvidos visando à produção de biocarvão a partir de resíduos agrícolas. Primaz *et al.* (2018) utilizou borra residual do café e semente de algodão para a produção de bio-óleo e biocarvão por meio de pirólise rápida em leito fixo. Os resultados foram positivos tanto na aplicação do bio-óleo com fins ao aproveitamento energético, gerando um combustível tanto com apreciável poder calorífico, podendo chegar a 26,21 MJ/Kg no biocarvão de borra de café, quanto na qualidade do biocarvão obtido via pirólise. O biocarvão ativado quimicamente por K_2CO_3 , resultou em biocarvões alta capacidade de adsorção de íons, tendo valores como o parâmetro de Q_0 de Langmuir, relacionado com a saturação do adsorvente e eficiência entre diferentes adsorventes, de 34,36 mg/g para o biocarvão ativado da borra residual de café e 24,87 mg/g para o biocarvão da semente de algodão.

Silva (2017) explorou a palha de café e casca de eucalipto produzidos a 350 °C e 600 °C como condicionadores do solo e chegou à conclusão que independentemente do material utilizado como matéria-prima e temperatura de pirólise, as concentrações de P, K, Ca e, Mg aumentaram em 107,9; 152,9; 16,6 e 33,7 %, respectivamente, e ainda a CTC aumentou em 20,7 % em relação ao solo sem a aplicação de biocarvão.

Já Souza (2019) avaliou as propriedades do biocarvão obtido por carbonização a partir de cascas de arroz em três temperaturas diferentes (350, 450 e 550 °C), visando sua aplicação em solos agrícolas. Os resultados mostraram que há viabilidade de aplicação em solos agrícolas para obtenção de melhoria na fertilidade, tendo bons resultados quanto ao potencial hidrogeniônico do biocarvão, com valores de 6,4; 7,7; 8,7 para as temperaturas de 350, 450 e 550 °C, respectivamente, e agente aerador no solo, apresentando resultados, quanto a massa específica real, de 1,4203 g cm⁻³, 1,4784 g cm⁻³ e 1,5415 g cm⁻³, para aquelas três temperaturas, respectivamente.

2.2 DEFINIÇÕES E FUNDAMENTOS DO BIOCARVÃO

O biocarvão é definido pelo IBI (2015) como: “material sólido obtido por meio da conversão termoquímica de biomassa em um ambiente limitado em oxigênio”. Já Novotny *et al.* (2015) descreve o biocarvão como sendo carbono pirogênico para utilização na agricultura. Ralebitso-Senior e Orr (2016) têm ainda uma definição mais completa para o biocarvão: “é um produto sólido, rico em carbono, obtido a partir da carbonização de biomassa, como a madeira, o esterco, ou folhas, aquecidos a temperaturas entre 300 °C e 1000 °C em um ambiente com baixa concentração de oxigênio”. Sohi *et al.* (2010) destaca que o termo biocarvão (*biochar* no inglês) é considerado como o carvão derivado da biomassa, destinado especificamente para aplicação no solo, isto é, de acordo com sua finalidade.

Embora não seja uma descoberta recente, o biocarvão está entre um dos assuntos que mais predominam em pesquisas acerca do solo, devido as suas características favoráveis referentes a mitigação de impactos ambientais e climáticos, segurança alimentar e de energia e redução das taxas de poluição. Adicionalmente, efeitos como a melhora nas qualidades do solo e aumento de produção na colheita; retenção de água e controle de contaminantes no solo têm aumentado ainda mais o

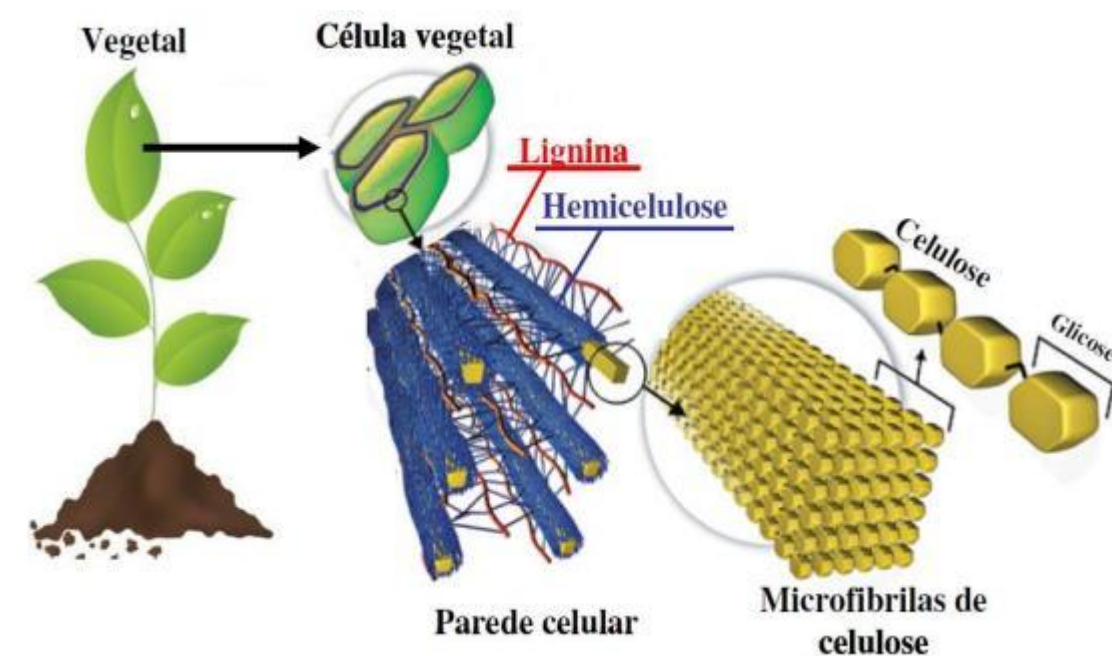
interesse no biocarvão (BRUCKMAN *et al.*, 2016; NOVOTNY *et al.*, 2015; OK *et al.*, 2016; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

A composição química do biocarvão tem influência direta do tipo de biomassa e das condições de pirólise utilizadas na conversão, tais como temperatura, taxa de aquecimento, tipo de reator e tempo de residência, sendo este último definido como sendo o tempo de forno decorrido quando a biomassa atinge a temperatura de pirólise final. Biocarvões são compostos em grande parte por carbono, principalmente na sua porção orgânica, enquanto na inorgânica é comum a ocorrência de minerais e carbonatos inorgânicos que podem ultrapassar em 40 % de sua massa em base seca (OK *et al.*, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016; VASSILEV, 2010).

A biomassa, de modo geral, é composta por três elementos químicos básicos: carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Particularmente, para este trabalho, o foco estará nas biomassas lignocelulósicas que são principalmente madeiras ou resíduos agrícolas (DUFOUR, 2016; KALTSCHMITT, 2019).

As principais estruturas encontradas nas biomassas lignocelulósicas, como a casca de banana, são a lignina, a hemicelulose e a celulose, formando estes, os componentes da parede celular vegetal (Figura 4), sendo que a quantidade de cada componente depende de vários fatores, tais como a idade da planta, espécie e região/período da colheita (MARAFON, 2016; OGATA, 2013). As porções de cada componente nas biomassas variam de 10% a 25 % de lignina, 20 % a 30 % de hemicelulose e 40 % a 50 % de celulose (ANWAR; GULFRAZ; IRSHAD, 2014).

Figura 4 – Composição da parede vegetal nas biomassas.



Fonte: adaptado de Ritter (2008).

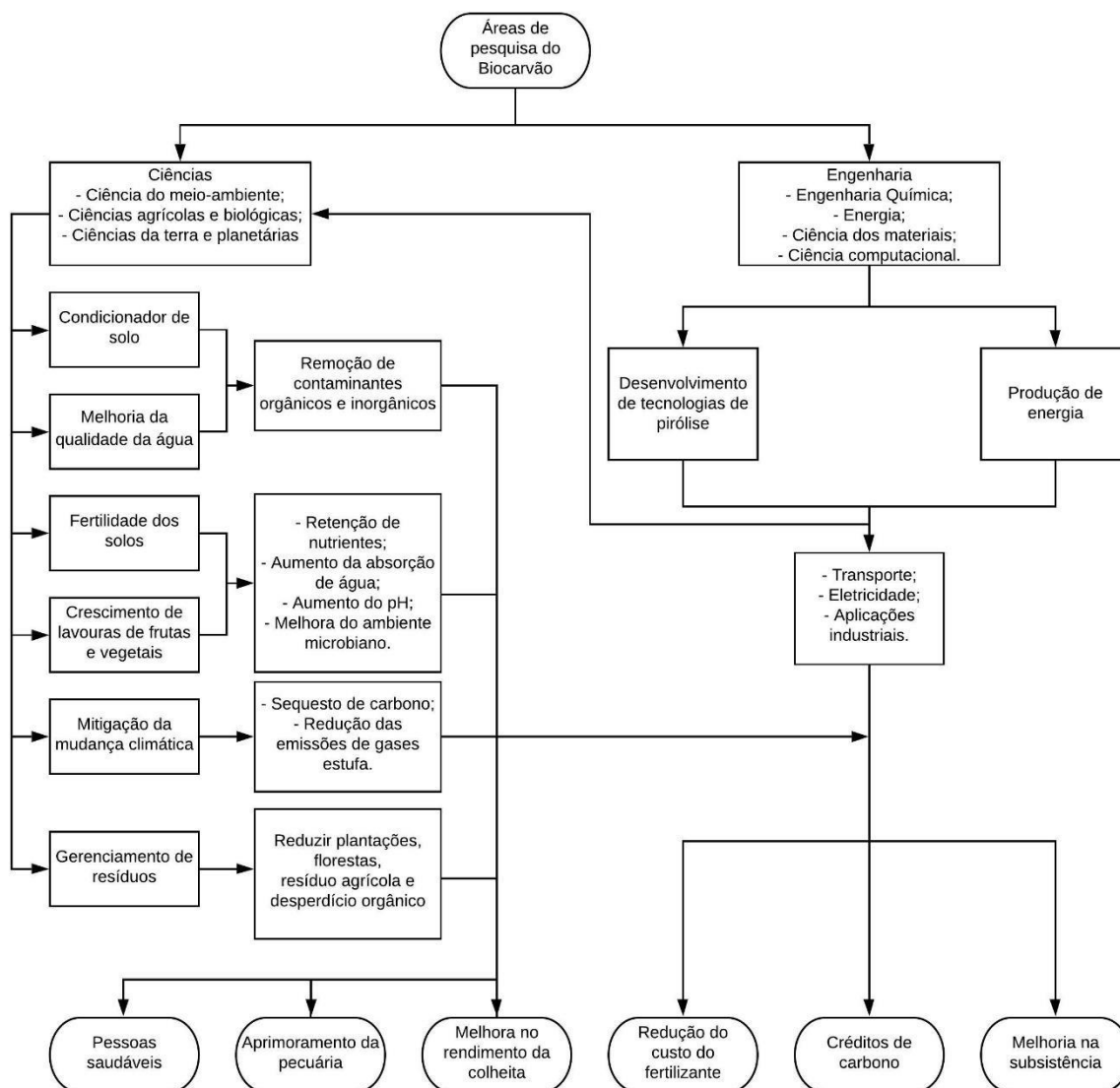
A celulose é um polissacarídeo não-ramificado muito estável constituído por unidades de glicose-D conectadas via ligações β -1.4, e é o composto orgânico mais comum que pode ser encontrado na terra (ZHANG, 2010). Além disso, ela possui uma estrutura cristalina de milhares de unidades, as quais são arranjadas a partir de moléculas de glucose (BASU, 2013). Este mecanismo dá a ela força, permitindo que se tenha a estrutura “esquelética” da maioria das biomassas terrestres (KLASS, 1998, p. 82; ZHANG, 2010). Relacionada à celulose está a hemicelulose, porém, menos estável. Estas substâncias são polissacarídeos heterogêneos estruturados principalmente de hexoses e pentoses, dispostas em cadeias mais curtas e ramificadas (ZHANG, 2010). Diferentemente da celulose que possui uma estrutura cristalina e é resistente à hidrólise, a hemicelulose é composta por uma estrutura amorfa com pouca resistência (BASU, 2013; NOVOTNY *et al.*, 2015). A lignina, por outro lado, é um biopolímero mais complexo que os polissacarídeos e muito resistente à degradação térmica. Esta estrutura é composta de polifenol formado aparentemente por unidades de fenilpropano organizadas aleatoriamente, unidas por fortes ligações covalentes (NOVOTNY *et al.*, 2015). De certa maneira, esta estrutura funciona como

o agente ligante que conecta as fibras adjacentes de celulose umas às outras (BASU, 2013; NOVOTNY *et al.*, 2015; ZHANG, 2010).

Para a produção de biocarvão, é essencial que se conheça a composição bioquímica da biomassa (celulose, hemicelulose, lignina, cinzas e extrativos) pois o processo de degradação térmica depende disto. De acordo com alguns estudiosos, parece haver uma relação proporcional entre a quantidade de lignina e a porção de biocarvão formada nos produtos da pirólise. De outro modo, o processo de pirólise é mais rápido em biomassas que possuem maiores quantidades de celulose em comparação à lignina (LEE *et al.*, 2013, BASU, 2013).

Ok *et al.* (2016) descreve que o início das pesquisas acerca do biocarvão começou entre os anos 1980 e 1990, partindo da Terra-Preta da Amazônia, tipo de solo escuro, fértil e antropogênico de origem pré-colombiana encontrado na região Amazônica. Nesse período os pesquisadores começam a vislumbrar novas aplicações para o biocarvão, aplicações estas que solucionariam alguns problemas locais, em vista dos aspectos positivos da adição do biocarvão em diferentes lavouras. Especialmente, nas respostas a curto prazo no início do crescimento do cultivo em termos de biomassa vegetal e rendimento das culturas (OK *et al.*, 2016). A Figura 5 mostra a relação entre a pesquisa do biocarvão e as áreas econômicas, do meio ambiente e da sociedade.

Figura 5 – Inter-relação entre o desenvolvimento do biocarvão, a economia, o meio ambiente e a sociedade.

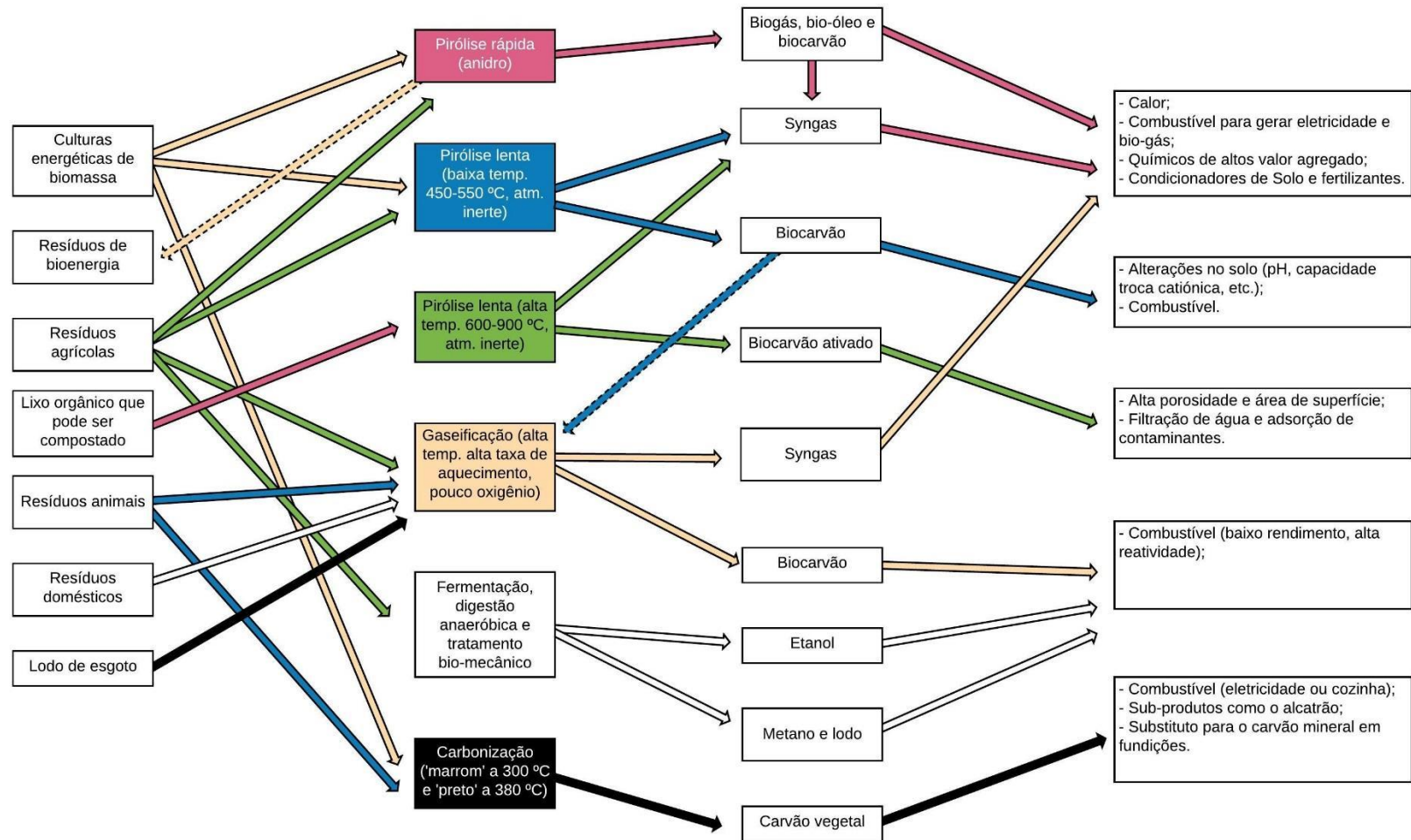


Fonte: adaptado de Ok *et al.* (2016).

2.3 PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO

De maneira geral, três processos principais podem dar origem ao biocarvão nos produtos das reações químicas de conversão termoquímica, tanto como produto principal ou como um co-produto: pirólise lenta e rápida, e a gaseificação (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016). A Figura 6 apresenta os processos de cada tipo de biomassa enquanto passa por diferentes conversões termoquímica e suas respectivas aplicações.

Figura 6 – Processos para obtenção de produtos de determinada conversão termoquímica e suas aplicações.



Fonte: adaptado de Ralebitso-Senior e Orr (2016).

No processo de pirólise, a decomposição térmica de seus componentes ocorre em uma atmosfera inerte, ou seja, onde não há oxigênio para reagir com o combustível. Desta maneira, o material orgânico da biomassa é decomposto e forma três frações nos produtos (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; OK *et al.*, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016):

1. Vapores ou produtos condensáveis, que formam produtos líquidos após trocarem calor com o ambiente mais frio;
2. Produtos não-condensáveis, ou gases permanentes;
3. Porção sólida, como sendo o carvão obtido do processo.

Os três principais processos termoquímicos necessitam de uma matéria-prima seca, isso significa que a umidade da biomassa deve estar abaixo de 30 % em massa, embora valores inferiores a 10 % sejam preferíveis (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; OK *et al.*, 2016). O problema da umidade elevada na biomassa é justamente o fato de que a conversão termoquímica necessitará de mais energia para ocorrer, pois parte desta será usada para evaporar a água contida na biomassa (ROSENDAHL, 2013). Inclusive, a quantidade de água tem influência direta no poder calorífico dos produtos gasosos, de forma a reduzi-lo, situação negativa para processos de gaseificação, por exemplo (OK *et al.*, 2016).

Em relação aos três processos principais que dão origem ao biocarvão, eles podem ser diferenciados basicamente com a alteração da taxa de aquecimento da biomassa na conversão e a atmosfera em que ela está inserida (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

A pirólise rápida, ocorre por meio de altas taxas de aquecimento (centenas de °C/min) e como o nome sugere, com tempos de residência os mais baixos possíveis. Este tipo de processo deve ser selecionado sempre que o interesse seja maximizar a porção de bio-óleo nos produtos e minimizar a quebra de vapores secundários indesejados (BRUCKMAN *et al.*, 2016; BRIDGEWATER, 2001). A pirólise rápida, embora não haja uma taxa de aquecimento a qual a defina, pode formar porções de bio-óleo entre 60-70 % em massa (com base na matéria-prima) enquanto as porções sólidas variam entre 12-15 % em massa (BRUCKMAN *et al.*, 2016).

Já a pirólise lenta, diferentemente da rápida, é caracterizada por baixas taxas de aquecimento e tempos de contato entre vapor-sólidos maiores, o que dá origem a uma maior quantidade de sólidos nos produtos (BRUCKMAN *et al.*, 2016; BRIDGEWATER, 2001). Em alguns trabalhos, o termo carbonização pode ser usado para denotar a pirólise lenta, mas Bruckman *et al.* (2016) escreve em seu livro que o termo carbonização é mais amplo e se refere a completa conversão pirolítica da biomassa em carvão e é a base da produção do carvão vegetal.

Por último, a gaseificação difere dos dois processos anteriores por ser caracterizada por altas temperaturas (superiores a 700 °C) e possuir uma pequena quantidade O₂, CO₂, vapor ou misturas destes nos reagentes. O objetivo da gaseificação é formar nos produtos uma mistura de gases combustíveis como o CO, H₂, CO₂, CH₄ e hidrocarbonetos mais leves que podem ser posteriormente usados em motores de combustão interna e turbinas a gás e na síntese de produtos químicos com alto valor agregado. Outra característica é a baixa quantidade de sólidos nos produtos, geralmente abaixo de 10 % em massa (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; OK *et al.*, 2016).

Os produtos líquidos condensados, chamados comumente como óleo da pirólise, bio-óleo ou alcatrão, são obtidos via pirólise lenta ou carbonização, sendo que sua porção nos produtos depende das condições de pirólise e da matéria-prima (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

No que concerne a produção de biocarvão, ele é produzido basicamente pela pirólise lenta, com taxa de aquecimento entre 1-20 °C/min e tipicamente em temperaturas entre 350-700 °C (NOVOTNY *et al.*, 2015; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; OK *et al.*, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016). As propriedades finais do biocarvão podem ser alteradas por meio da mudança de parâmetros da pirólise, sejam elas: temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência e matéria-prima. Temperaturas mais altas (maiores que 550 °C) conduzem a produção de biocarvões mais estáveis e altamente aromáticos, com grandes áreas superficiais (maiores que 400 m²/g). Em oposição, em temperaturas abaixo daquela, embora diminuam o custo de produção, produzem estruturas menos condensadas e são mais biodegradáveis que os primeiros (BRUCKMAN *et al.*, 2016; BASU, 2013).

Quando a matéria-prima possui alta quantidade de cinzas, uma temperatura mais alta produz um biocarvão extremamente alcalino (pH~10), ainda assim, alterações feitas por esse biocarvão, no que se refere ao pH, podem ser atenuadas

selecionando-se matéria-prima apropriada, bem como condições de pirólise controladas (NOVAK *et al.*, 2009). Também, temperaturas altas tendem a aumentar a estabilidade do biocarvão quanto a degradação microbiana e abiótica (que resulta na liberação de CO₂) (BRUCKMAN *et al.*, 2016).

2.3.1 Pirólise de Biomassa para a Produção de Biocarvão

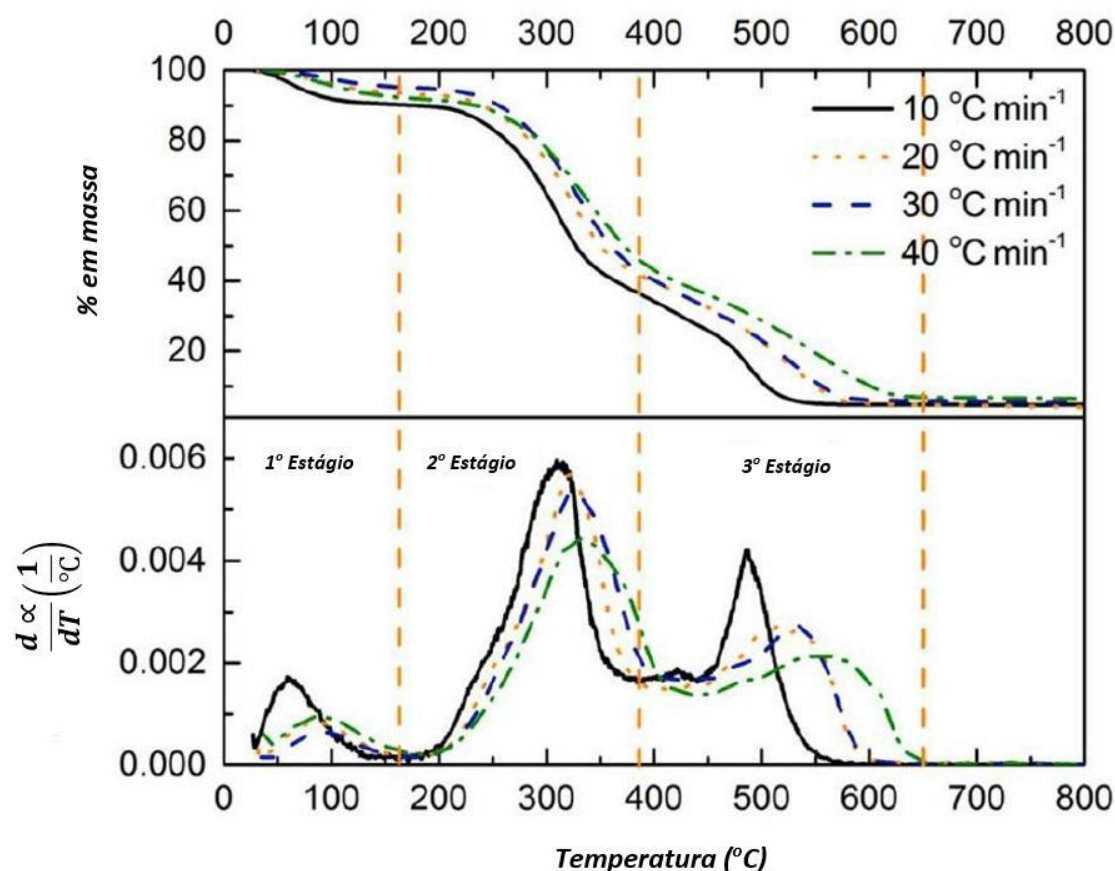
A decomposição de cada estrutura da biomassa é dependente de sua estabilidade decorrente de suas ligações químicas e intimamente ligada a temperatura do processo. Quando se dá início ao aquecimento da matéria-prima, o primeiro componente a ser removido é a água, livre ou ligada, em temperaturas até 160 °C. Quando a temperatura chega em aproximadamente 220 °C é a vez dos extrativos. Em temperaturas entre 220 °C e 315 °C, a primeira das três principais estruturas da biomassa é decomposta, a hemicelulose, que conforme referido anteriormente, é um biopolímero menos estável que a celulose e a lignina. A celulose, estrutura mais estável e cristalina que a hemicelulose, se decompõe em maiores temperaturas (315 e 400 °C). Finalmente, a lignina, com estrutura mais complexa que os dois primeiros, possui um comportamento também mais complexo: sua decomposição começa a 160 °C e continua gradualmente até sua completa conversão em torno de 900-1000 °C (TAHIR *et al.*, 2019; BRUCKMAN *et al.*, 2016; BRANCA; DI BLASI, 2015).

A Figura 7 descreve a decomposição destas estruturas na biomassa casca de banana, de acordo com o trabalho proposto por Tahir *et al.* (2019). A curva da derivada da TGA (na curva de 10 °C/min), apresenta claramente três picos definidos: o primeiro corresponde a evaporação da água e alguns voláteis leves, tendo o seu pico em 59 °C. O segundo pico deve-se a decomposição combinada de hemicelulose e celulose, entre 163 °C e 386 °C, com pico em 309 °C, aproximadamente. O terceiro e último, corresponde a decomposição da lignina, que ocorre entre as temperaturas de 386 °C e 650 °C, tendo como pico a temperatura de 485 °C (TAHIR *et al.*, 2019).

As reações nas quais esses biopolímeros são decompostos, junto com a liberação de gases e voláteis, são conhecidas como reações primárias e são compreendidas pela despolimerização, fragmentação e reações de rearranjo (BRANCA; DI BLASI, 2015). Estas reações primárias, aceitas como altamente endotérmicas, dão origem a um “carvão primário” que consiste em uma estrutura aromática policíclica (BRUCKMAN *et al.*, 2016). A fase vapor originada das reações

primárias não são estáveis e por isso, dado tempo de residência suficiente, irá formar reações tipicamente exotérmicas, estas reações incluem a quebra, a recombinação ou a repolimerização, sendo esta última a razão da ocorrência do “carvão secundário” (BRUCKMAN *et al.*, 2016; BRANCA E DI BLASI, 2015).

Figura 7 – Decomposição das estruturas lignocelulósicas de casca de banana a partir do TGA/DTG.



Fonte: Adaptado de Tahir *et al.* (2016).

As reações primárias e secundária explicam o funcionamento dos dois principais processos da pirólise, lenta e rápida. Isto se deve ao fato de que na pirólise rápida não há tempo para que as reações secundárias ocorram, pois a taxa de aquecimento é muito elevada, e também se deve a retirada e resfriamento dos condensáveis, que ocorre de maneira rápida, maximizando a porção de vapores condensáveis (bio-óleo) (OK *et al.*, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016). Consequentemente, a porção sólida nos produtos é muito baixa (10-15 % em massa) e somente o “carvão primário” ocorre nos produtos. Ao contrário do primeiro processo,

a pirólise lenta promove uma reação secundária lenta, maximizando o produto sólido final, que consiste tanto no carvão primário quanto o secundário.

2.3.1.1 Teoria da Cinética da Pirólise

Entender a cinética do processo de pirólise juntamente com os fenômenos de transporte pode ajudar a entender as complicadas interações químicas das estruturas lignocelulósicas quando aquecidas, e adicionalmente no projeto de reatores térmicos (BRUCKMAN *et al.*, 2016).

A teoria cinética da pirólise da biomassa é descrita mais detalhadamente por Tahir *et al.* (2019). Esta teoria está relacionada com a taxa de reação da decomposição térmica sob condições dinâmicas. A taxa de reação pode ser descrita conforme Eq. (2.1):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) f(\alpha) \quad (2.1)$$

- Onde α é o grau de conversão da pirólise expressa por $(m_0 - m_t)/(m_0 - m_f)$, com m_0 sendo a massa seca inicial;
- m_t e m_f a massa real no instante t e a massa ao final do processo de pirólise, respectivamente;
- $d\alpha/dt$ é a taxa de reação do processo de pirólise;
- β é a taxa de aquecimento linear;
- A é o fator pré-exponencial (min^{-1});
- E_a é a energia de ativação aparente;
- R é a constante universal dos gases perfeitos;
- T é a temperatura da reação; e
- $f(\alpha)$ a função de conversão que depende principalmente do mecanismo de controle.

O método proposto por Friedman (1964) prevê o comportamento da reação mais complicada do processo descrevendo a cinética da pirólise como função da temperatura para determinar a energia de ativação aparente. Para isso, aplica-se o

logaritmo natural em cada lado da Eq. (2.1). Neste caso, essa aplicação resulta na Eq. (2.2):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right] = \ln[Aexp] - \frac{E_a}{RT} \quad (2.2)$$

Então, dado um grau de conversão fixo, primeiro plota-se $\ln(d\alpha/dt)$ versus $1/T$ em diversas taxas de aquecimento e resolve-se E_a a partir das inclinações das retas resultantes. A média dos valores de E_a é considerada o parâmetro da reação geral. Este tipo de modelo matemático, embora não determine as quantidades exatas das espécies químicas nos produtos, pode prever as porções de gases permanentes, condensáveis e biocarvão.

2.3.1.2 Ferramentas Computacionais para Simulação de Conversões Termoquímicas

Modelos computacionais podem ajudar na aplicação dos modelos matemáticos e a entender as interações e permitir que se façam comparações entre cenários diferentes de um determinado sistema para obtenção de biocarvão. Este tipo de modelo pode, por exemplo, prever um caminho na conversão termoquímica que seja eficiente para chegar a alterações de propriedades dos solos, por meio de relações entre uma base de dados de referência e um conjunto de ferramentas traduzidas em algoritmos que simulam as condições reais de operação (OK *et al.*, 2016).

Como visto, a biomassa é praticamente decomposta em biocarvão, bio-óleo, gases permanentes e água por meio de sua decomposição térmica. Um modelo computacional pode ser desenvolvido para prever o rendimento de cada componente dos produtos que são liberados, assim como a quantidade relativa de bio-óleo e biocarvão (BRUCKMAN *et al.*, 2016).

Debiagi *et al.* (2015) coletaram informações físico-químicas de mais 600 amostras de biomassas de bancos de dados disponíveis na literatura (NREL, 2015; IEA, 2015; ECN, 2015; REISINGER *et al.*, 1996). Eles notaram que menos de 20 % dos trabalhos dispunham de informações das estruturas principais da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina, estruturas das quais decorrem a maioria das decomposições térmicas. Propuseram, portanto, um método que caracterizasse

aquelas por meio das composições elementares da biomassa (C, H e O) via regressão não-linear e linear, chegando nos seguintes componentes substitutos:

- Para representar o polímero de celulose (CELL), assumiram o monômero de glucose (com a subtração da água intramonomericamente ligada), $(C_6H_{10}O_5)_n$;
- O monômero de xilose (com a subtração da água intramonomericamente ligada), $(C_5H_8O_4)_n$, para representar a hemicelulose (HCELL);
- Por razão da sua estrutura irregular, a lignina foi caracterizada por três componentes de referência: LIGC, LIGH e LIGO (rica em C, H, e O, respectivamente);
- Para descrever as espécies fenólicas, o TANN, $(C_{15}H_{12}O_7)$, com baixo H, polímero de galotequina; e
- Para representar os extrativos hidrofóbicos, o TGL, $(C_{57}H_{100}O_7)$.

Portanto, os produtos da pirólise da biomassa são assumidos como sendo a combinação linear dos produtos da pirólise destes sete componentes de referência.

2.3.2 Características Químicas, Físicas e Morfológicas do Biocarvão

Com base nos trabalhos e estudos utilizados como referência nessa dissertação, não se percebe um entendimento coletivo quanto a definição em relação ao biocarvão com base no método de produção, sejam eles: temperatura do processo, temperatura máxima de conversão, tempo de residência, pressão e a presença ou ausência de oxigênio na reação (OK *et al.*, 2016). Existe uma grande variabilidade na matéria-prima usada na produção do biocarvão e no produto após o processo de pirólise. O biocarvão apresenta uma heterogeneidade constitucional, isso significa que fragmentos ou partículas não têm uma composição física ou/e química estritamente idênticas (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017). Também, devido a ambiguidade na classificação do biocarvão, existe uma variedade de protocolos de caracterização desenvolvidos para outros materiais (por exemplo o carvão mineral, carvão vegetal, compostos e solo) e que foram adaptados para análise de biocarvão (OK *et al.*, 2016). Este tipo de inconsistência tratou de criar alguns problemas quando se refere a comparações entre literaturas diferentes.

Neste sentido, houve uma facilitação por iniciativa de alguns órgãos, como o *Internacional Biochar Initiative* (IBI) que trataram de definir o biocarvão e padronizar alguns métodos para sua caracterização. De modo geral, as características do biocarvão são determinadas por três principais fatores: composição de elementos constituintes, considerações agronômicas e caracterização superficial (OK *et al.*, 2016; NOVOTNY *et al.*, 2015; IBI, 2015). Basicamente, dentro destes grupos existem caracterizações pertinentes a cada área, são elas:

- 1) Composição de elementos constituintes:
 - a) Análise imediata: porções de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo;
 - b) Carbono total e carbono orgânico;
 - c) Razão de C/N;
 - d) Razão de H/C versus O/C;
- 2) Considerações agronômicas:
 - a) Conteúdo mineral das cinzas;
 - b) pH do biocarvão;
 - c) Capacidade de troca catiônica;
 - d) Condutividade elétrica;
 - e) Massa específica; e
- 3) Caracterização superficial:
 - a) Área superficial;
 - b) Porosidade;
 - c) Morfologia;
 - d) Conteúdo do grupo funcional.

2.3.2.1 Análise imediata

A análise imediata fornece as composições da biomassa em termos de componentes como a umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo.

A umidade é um importante fator na biomassa, visto que ela pode drenar certa quantidade de energia em um processo de conversão termoquímico, por meio da absorção de calor para evaporação da água (livre ou ligada). Este é um parâmetro que deve ser levado em consideração quanto aos custos de transporte e perdas energéticas no processo de secagem (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008).

A matéria volátil de um combustível diz respeito aos vapores condensáveis e não-condensáveis liberados quando a biomassa é aquecida, sua quantidade depende da taxa de aquecimento e a temperatura a qual a biomassa é submetida (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008; BASU, 2013).

As cinzas são o sólido inorgânico residual, produto da combustão completa do combustível. Sua quantidade é geralmente pequena nas biomassas, mesmo assim ela tem um papel significativo na utilização da biomassa como combustível visto que contêm alguns metais alcalinos como potássio e/ou cloro (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008). Estes elementos são prejudiciais aos reatores e trocadores de calor por provocarem problemas como a aglomeração, incrustação e corrosão (BASU, 2013; ROSENDAHL, 2013). De outra maneira, os minerais das cinzas podem afetar várias propriedades do solo como o pH e a nutrição mineral de planta e micróbios (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016). Por se tratar de um elemento importante no estudo no biocarvão para aplicações no solo, as cinzas terão um item específico para tratar de suas peculiaridades.

Já o carbono fixo, obtido via diferença entre os outros elementos é elemento essencial no contexto geral da biomassa, sendo descrito mais detalhadamente no próximo item.

2.3.2.2 Carbono total e carbono orgânico

O carbono encontrado nas biomassas pode ocorrer em espécies orgânicas, ligadas organicamente, ou como componente mineral em estruturas de carbonatos como o CaCO_3 , MgCO_3 , etc. (TEIXEIRA *et al.*, 2019). Uma das características mais importantes do biocarvão é justamente a quantidade relativamente alta de carbono orgânico na sua estrutura, principalmente armazenada em anéis aromáticos condensados recalcitrantes com alguns grupos funcionais (XU *et al.*, 2012). Esta característica é fundamental no conceito do biocarvão quando se trata da mitigação da mudança climática. Nesse sentido existe uma provável hipótese de que o biocarvão, quando aplicado com a finalidade de alteração da composição dos solos, atua como um “aprisionador” de carbono, reduzindo a porção de carbono disponível na atmosfera no ciclo de carbono rápido da terra (OK *et al.*, 2016). Ok *et al.* (2016) ainda destacam um ponto referente à diferença entre o carbono total e o carbono orgânico, sendo este último uma melhor medida para estimar características como a

aromaticidade (razão de H/C), estabilidade (razão de O/C) e o potencial de imobilização de N (razão de C/N). A quantidade de carbono na estrutura do biocarvão geralmente gira em torno de 36-94 % em massa seca dependendo da biomassa, tendo um acréscimo conforme a temperatura de pirólise se eleva, ainda, o conteúdo de carbono orgânico que será armazenado no biocarvão está diretamente relacionado as condições de pirólise e à matéria-prima (OK *et al.*, 2016; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016).

Em outro aspecto, estima-se que cerca da metade do carbono da biomassa vegetal possa ser convertida através da pirólise em formas químicas que são biologicamente e quimicamente recalcitrantes (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

Ok *et al.* (2016) ressalta que, embora exista essa classificação de característica recalcitrante do biocarvão, este pode se decompor ao longo do tempo, tendo cada biocarvão sua estabilidade própria. Inclusive, esta estabilidade não só está relacionada ao biocarvão propriamente, mas também a maneira como ele interage com o solo e seus minerais, o clima da região e outros organismos que afetam a durabilidade do biocarvão no solo.

2.3.2.3 Razão de C/N

A razão entre Carbono e Nitrogênio (C/N) é um parâmetro muito importante dentro das qualidades procuradas em um biocarvão usado para alterações de solo. Isso se justifica pelo fato desta razão ser usada para prever a mineralização e a liberação de N para o solo (OK *et al.*, 2016; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016). Altas razões de C/N indicam uma alta capacidade de imobilização de N por micróbios e geralmente uma razão próxima de 12:1 é ideal para aumentar a disponibilidade de N na lavoura (OK *et al.*, 2016). Tendo em conta a variedade de biomassas, a razão de C/N dos biocarvões pode ir de aproximadamente 8 para 1500, dependendo da biomassa, sugerindo um alto potencial para o aumento de N nos solos. Embora a biomassa utilizada tenha influência nesta razão, a temperatura de pirólise também a influencia, tendo relação diretamente proporcional entre os dois parâmetros (OK *et al.*, 2016).

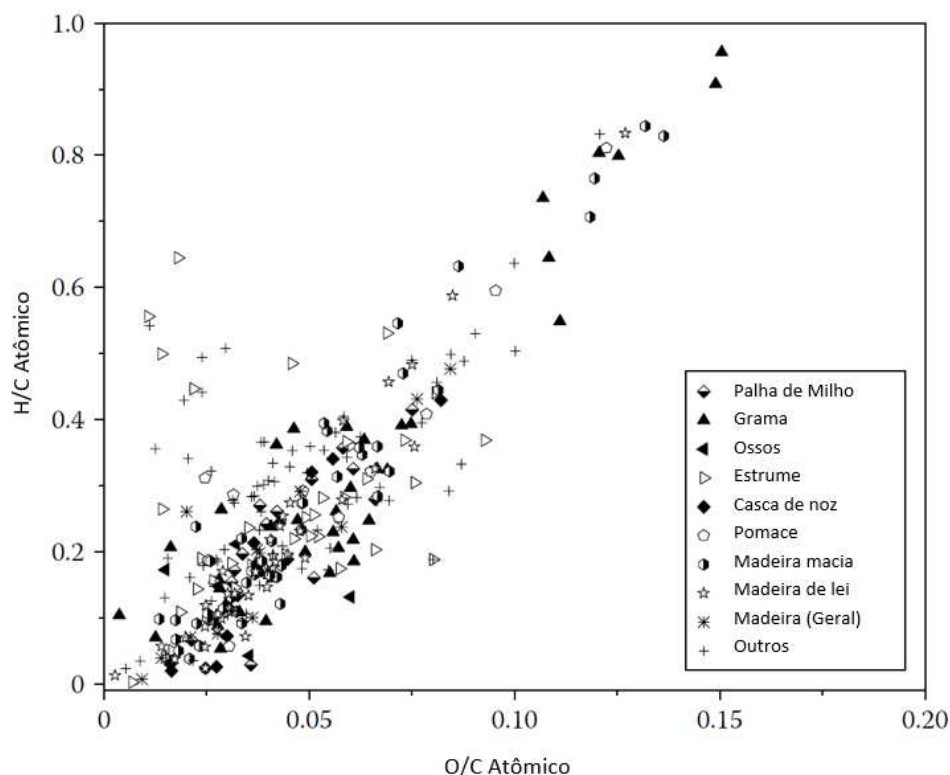
2.3.2.4 Razões de H/C versus O/C

A combinação destes três elementos (C, H e O) na relação H/C versus O/C, podem ser usadas como interpretação para prever certas características químicas dos biocarvões (OK *et al.*, 2016).

Separadamente, Hammes *et al.* (2008) e Krull *et al.* (2009) sugerem que a razão H/C pode ser usada para prever a aromaticidade do biocarvão e como um indicador de sua habilidade em ser mineralizada. Muito embora, Han *et al.* (2020) sugiram que esta razão explique somente 21 % da variação de estabilidade do biocarvão, devendo a outros fatores a contribuição no restante. Já a razão de O/C pode ser usada para prever a estabilidade do biocarvão no solo (OK *et al.*, 2016).

Quando usadas em conjunto, podem ser uma boa ferramenta de comparação entre biocarvões por meio de digramas H/C versus O/C, chamados de diagrama de Van Krevelen (OK *et al.*, 2016). Neste tipo de diagrama, as posições dos biocarvões não são ditados pelo tipo de matéria-prima, mas sim pela temperatura de pirólise, em que as maiores temperaturas produzem pontos perto da origem do diagrama (Figura 8), representando os materiais mais recalcitrantes (OK *et al.*, 2016).

Figura 8 – Diagrama de Van Krevelen.



Fonte: Adaptado de Ok *et al.* (2016).

2.3.2.5 Conteúdo mineral das cinzas

A quantidade de cinzas, é questão importante na pesquisa acerca das modificações das propriedades do solo por meio da aplicação do biocarvão. Elas são a medida da parte inorgânica dos macro- e micronutrientes do biocarvão que restam após a decomposição da porção orgânica e da água através da combustão. De fato, estes elementos restantes são um reflexo da parte inorgânica da biomassa original (OK *et al.*, 2016; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

Durante a pirólise e a gaseificação, a matéria volátil (geralmente composta de ligações entre C, H, O, N e S) gradualmente vai sendo liberada, permanecendo nos produtos uma maior quantidade de minerais dependendo do tipo de biomassa e das condições do processo (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008). A temperatura e o método de produção são dois fatores que determinam o residual mineral que inclui elementos como o fósforo (P), enxofre (S), cálcio (Ca), manganês (Mn), sódio (Na), ferro (Fe) e zinco (Zn), sendo que a quantidade de cada um varia dependendo da matéria-prima (OK *et al.*, 2016; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

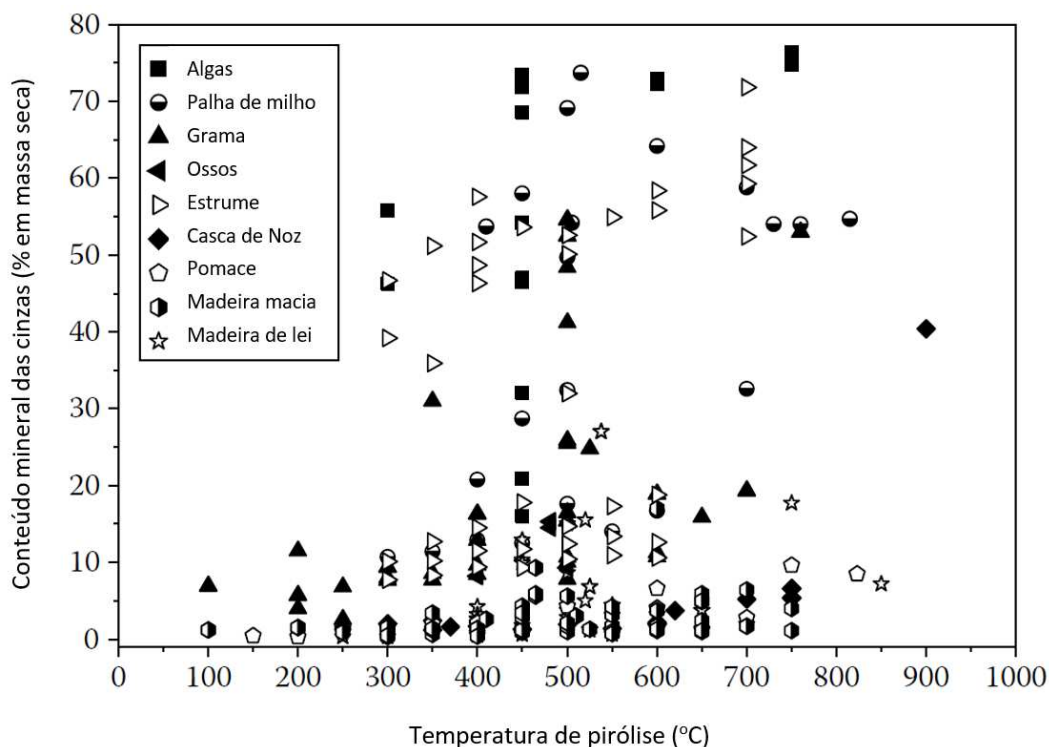
Como consequência desta variedade de elementos nas cinzas, existe uma correlação entre estes e certas propriedades do biocarvão como o pH, condutividade elétrica e a composição mineral (OK *et al.*, 2016). Como resultado, os efeitos do biocarvão podem ser vantajosos ou desvantajosos ao solo, dependendo de suas propriedades originais e taxas de aplicação (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

O conhecimento da maneira como as cinzas irão interagir com o solo é muito importante dentro das considerações agronômicas. Nas atividades agrícolas, no que se refere ao manuseio do biocarvão, há de se tomar um cuidado especial devido a possibilidade de existência de partículas das cinzas que podem causar danos à saúde (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016). De outro modo, após a aplicação do biocarvão no solo, alguns efeitos como o aumento da hidrofobicidade do solo podem causar retenção potencial de agroquímicos hidrofóbicos como o grupo herbicida de fenilureias (SOPEÑA *et al.*, 2012). Da mesma maneira, a atividade microbiana normal pode ser alterada devido às características das cinzas do biocarvão (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016).

De fato, embora a temperatura tenha certa influência da quantidade de cinzas do biocarvão, vê-se um maior impacto nesta concentração devido as diferentes

biomassas, principalmente as derivadas da madeira (menor quantidade de cinzas) em oposição aos resíduos agrícolas (maiores quantidades de cinzas).

Figura 9 – Relação da quantidade de cinzas com a temperatura e tipo de biomassa.



Fonte: Adaptado de Ok *et al.* (2016).

2.3.2.6 pH do biocarvão

Compreender as influências do pH do biocarvão sobre o solo é fundamental. O pH é a medida de alcalinidade ou acidez, e pode ser definido como o logaritmo negativo de base 10 da atividade iônica do hidrogênio (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017).

Enquanto o efeito do biocarvão possa ser benéfico para aplicação em alguns solos ácidos, de modo a alcalinizá-lo, de outro modo um aumento grande no pH do solo também pode ser associado a deficiência em micronutrientes e redução de rendimento em algumas lavouras (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; OK *et al.*, 2016).

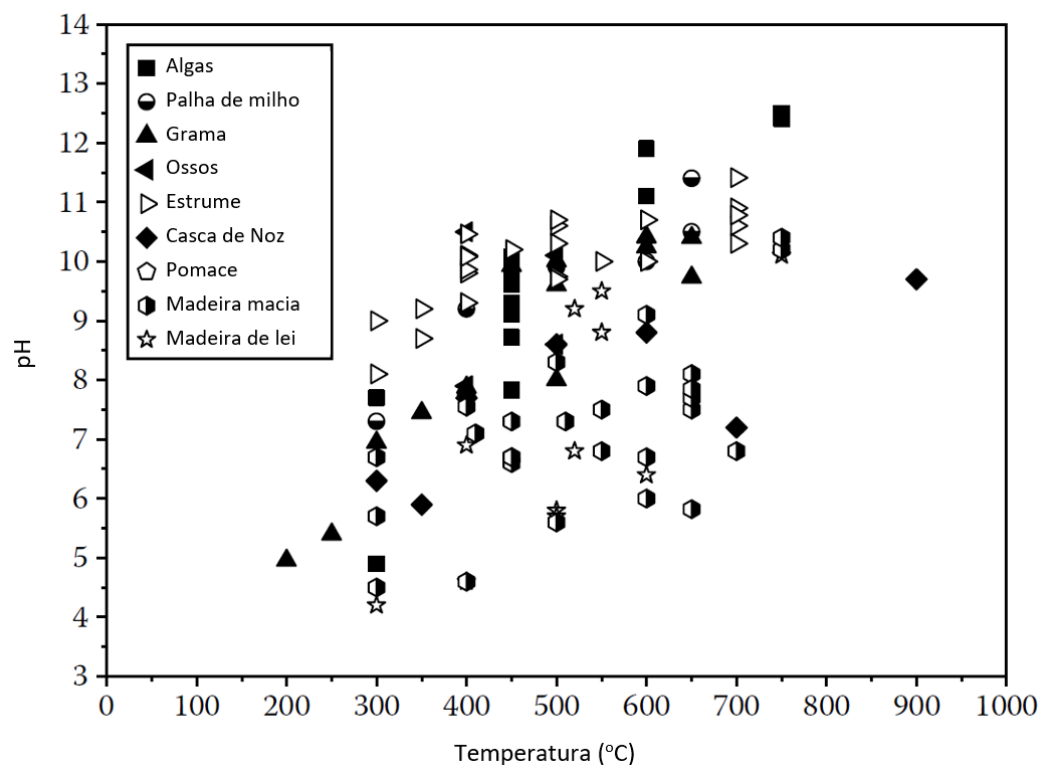
A maioria dos biocarvões usados para aplicações no solo são de natureza alcalina ($\text{pH} > 7$), e seu uso frequentemente está ligado ao aumento da acidez do solo, também chamado efeito calante, e afeta o trânsito de íons no solo (LEHMANN *et al.*,

2009). Muito embora possam ocorrer biocarvões ácidos, neste sentido, a variedade de biomassas produz biocarvões que permanecem com valor de pH entre 3,1 e 12,0 (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; OK *et al.*, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016).

O pH do biocarvão tende a aumentar com o acréscimo da temperatura de operação, sendo este aumento no pH consequência da porção de cinzas da biomassa. Durante o processo de pirólise, grupos funcionais ácidos são decompostos, deixando o biocarvão mais rico em sais de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. Estes sais aumentam consideravelmente a alcalinidade do biocarvão, embora isso dependa também da matéria-prima e da tecnologia de produção. De certo modo, o pH é mais dependente da matéria-prima do que da temperatura propriamente. Consequentemente, biocarvões com um baixo teor de cinzas geralmente têm valores de pH menores que biocarvões com maior teor de cinzas (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; OK *et al.*, 2016; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

A Figura 10 ilustra esta influência da matéria-prima e da temperatura e é possível observar que a maiores temperaturas ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), o biocarvão tende a ter maior pH do que comparados à mesma matéria-prima produzida em menores temperaturas (OK *et al.*, 2016).

Figura 10 – Relação entre o pH e a temperatura de pirólise.



Fonte: Adaptado de Ok *et al.* (2016).

Em outro aspecto, a variação de pH no solo, resultado da aplicação do biocarvão, pode ocasionar alterações na biomassa microbiana e a composição desta comunidade, as quais regulam a taxa e o grau de rotatividade de O-C (HAN *et al.*, 2020). Han *et al.* (2020) ainda explicam que esta biomassa microbiana corresponde a 90 % do total e é composta por bactérias e fungos, responsáveis pelas decomposições de carbono e oxigênio, em outras palavras, a alteração do pH do solo pode implicar em mudanças negativas nas taxas de perda de C dos solos.

2.3.2.7 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

O CTC do biocarvão é uma referência da quantidade de locais carregados negativamente na sua superfície que pode reter íons com carga positiva (cátions), isso significa que esta propriedade no biocarvão facilita a troca de íons como o Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} com os cátions do solo (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016). De acordo com Lehmann, Gaunt e Rondon (2006), os valores de CTC podem variar de quase zero até 40 cmol/g.

Além de sua capacidade em relação ao armazenamento de C-O no solo, outras propriedades como o CTC do biocarvão surtem efeitos positivos no aumento da produtividade do solo (COOPER *et al.*, 2020). Este aumento na capacidade de troca catiônica, promovido pelo biocarvão, possui um potencial de desenvolvimento a longo prazo de sua capacidade de armazenar e suprir nutrientes essenciais ao solo, muito embora a sua duração e efetividade continuem pouco compreendidas (COOPER *et al.*, 2020; OK *et al.*, 2016).

A temperatura de pirólise não parece ter muita influência nos resultados de CTC no biocarvão, de outro modo, parece haver uma relação entre o aumento de CTC e uma maior área superficial do biocarvão, assim como a presença de grupos carboxílicos na sua superfície. Também, a pirólise rápida, em comparação à lenta e a gaseificação, mostrou maior CTC que estas últimas (OK *et al.*, 2016).

2.3.2.8 Condutividade Elétrica (CE)

A condutividade elétrica diz respeito a capacidade do biocarvão em conduzir corrente elétrica, e pode-se relacionar esta capacidade com a quantidade de sais solúveis no biocarvão. Esta premissa se baseia no fato de que soluções salinas têm uma maior habilidade em conduzir corrente elétrica (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017).

Partindo disso, a correlação entre o CE do biocarvão e os parâmetros de produção parece estar mais ligada à matéria-prima do que a temperatura de pirólise, pois assim como o pH, existe uma dependência entre a quantidade de cinzas da biomassa/condições de operação (tempo de residência e taxa de aquecimento) e o CE (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; OK *et al.*, 2016).

Da mesma maneira que o pH pode alterar as características do solo, uma alta salinidade afeta os micro-organismos do solo e pode impactar alguns processos importantes, como a nitrificação e a decomposição da matéria orgânica (OK *et al.*, 2016). Outros efeitos negativos dizem respeito a inibição do crescimento da planta por razão da toxicidade e desbalanceamento de íons (GONG *et al.*, 2010).

2.3.2.9 Massa específica

A massa específica, de modo geral, pode ser apresentada de duas maneiras: massa específica aparente e massa específica real. A massa específica aparente, a mais comumente utilizada em trabalhos científicos, é definida como a massa de matéria do biocarvão em razão do seu volume aparente, sendo este último compreendido pelo volume das partículas sólidas, os poros permeáveis e impermeáveis e os vazios entre as partículas constituintes (AMIDON; MEYER; MUDIE, 2017). De outro modo, a massa específica real é a medida que exclui os poros e os vazios intraparticulares.

Assim como outras propriedades, a massa específica do biocarvão parece ter mais impacto sobre o tipo de matéria-prima do que outros fatores como a temperatura de pirólise (OK *et al.*, 2016).

Ok *et al.* (2016) ainda comentam que a aplicação de biocarvão no solo pode diminuir a massa específica do solo, e com isso promover uma maior retenção de água e melhorar a respiração das raízes e dos micróbios.

2.3.2.10 Área superficial específica

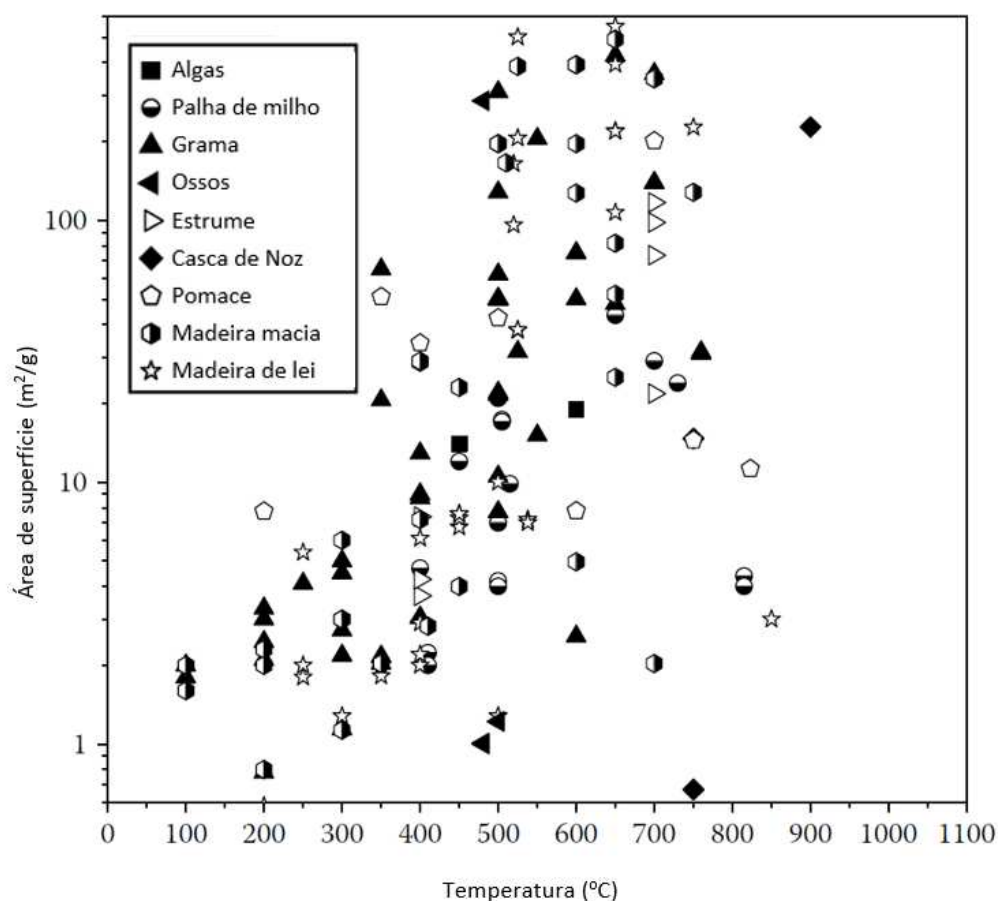
Dentre as alterações que acontecem na biomassa durante a conversão termoquímica, vale ressaltar a área superficial, mais conhecida como área superficial *Brunauer–Emmett–Teller* (BET), é definida como a área por grama de amostra e pode ser medida por meio do uso de um gás (gás nitrogênio N₂ ou CO₂) na superfície do biocarvão à temperatura do nitrogênio líquido (77 K) (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

Durante o processo de pirólise, a porosidade e então a área superficial específica aumentam consideravelmente. Um efeito positivo desse aumento, que promove ao biocarvão uma capilaridade adicional, é o favorecimento da retenção de água pelo solo (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; OK *et al.*, 2016).

Existe também uma relação entre esta área e a temperatura de pirólise como mostrado na Figura 11. De outra maneira, em algumas biomassas, essa relação não pode ser observada, provavelmente devido à perda de estruturas microporosas por meio da deformação plástica, fusão ou sinterização (RALEBITSO-SENIOR; ORR,

2016; SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; OK *et al.*, 2016; BRUCKMAN *et al.*, 2016).

Figura 11 – Relação entre a temperatura e a área superficial do biocarvão.



Fonte: Adaptado de Ok *et al.* (2016).

2.3.2.11 Porosidade

Poros são definidos pela presença de canais, cavidades ou interstícios no material. A porosidade de um biocarvão é um elemento essencial que influencia seu movimento no ambiente assim como sua ecologia e serviços hidrológicos (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017).

O biocarvão é geralmente um material muito poroso, com poros que vão desde nanômetros (nm) até micrômetros (μm). Estes poros podem ser divididos em duas categorias: macroporos e microporos (OK *et al.*, 2016). Os macroporos, maiores que

2 nm em tamanho, derivam da estrutura em formas de veios de algumas matérias-primas, e os microporos, mais abundantes, vêm de bolhas de gás que são formados nas reações químicas da pirólise como resultado das taxas de aquecimento, temperaturas e tempos de residência (RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016; SINGH, CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; OK *et al.*, 2016).

Os microporos são responsáveis pelo alta capacidade de sorção (de água, gases, metais pesados, orgânicos e nutrientes) na maioria dos biocarvões (BRUCKMAN *et al.*, 2016). Além disso, ele pode ser usado como micro-habitat de micro-organismos, fornecendo proteção e promovendo a biodiversidade através da provisão de diferentes nichos ambientais (BRUCKMAN *et al.*, 2016).

Esta microporosidade do biocarvão é afetada pelo tipo de biomassa e as condições de processo, a temperaturas mais altas e maiores tempos de residência maiores áreas podem ser obtidas por meio da formação de mais microporos (BRUCKMAN *et al.*, 2016; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017).

2.3.2.12 Morfologia

A morfologia do biocarvão é uma medida do seu tamanho, forma e estrutura. Essas características podem ser observadas por meio de um exame visual por meio de equipamentos de ampliação como o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Ok *et al.* (2016) indica que existem grandes diferenças nos tamanhos dos poros do biocarvão conforme a temperatura aumenta no processo. Este fator resulta em maior porosidade e área superficial no biocarvão final.

2.3.2.13 Conteúdo do grupo funcional

Conhecer a respeito da química envolvida nos grupos funcionais do biocarvão é importante de modo a prever e entender como o biocarvão irá reagir em determinado solo. A aplicação do biocarvão no solo tende a aumentar a capacidade de sorção na gama de metais pesados, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (OK *et al.*, 2016).

Geralmente, para descobrir as interações químicas e assim as ligações entre os elementos do biocarvão, é necessário fazer uso de ferramentas espectroscópicas analíticas como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR). Este tipo de conhecimento serve para que se entenda como o biocarvão adicionado ao solo irá

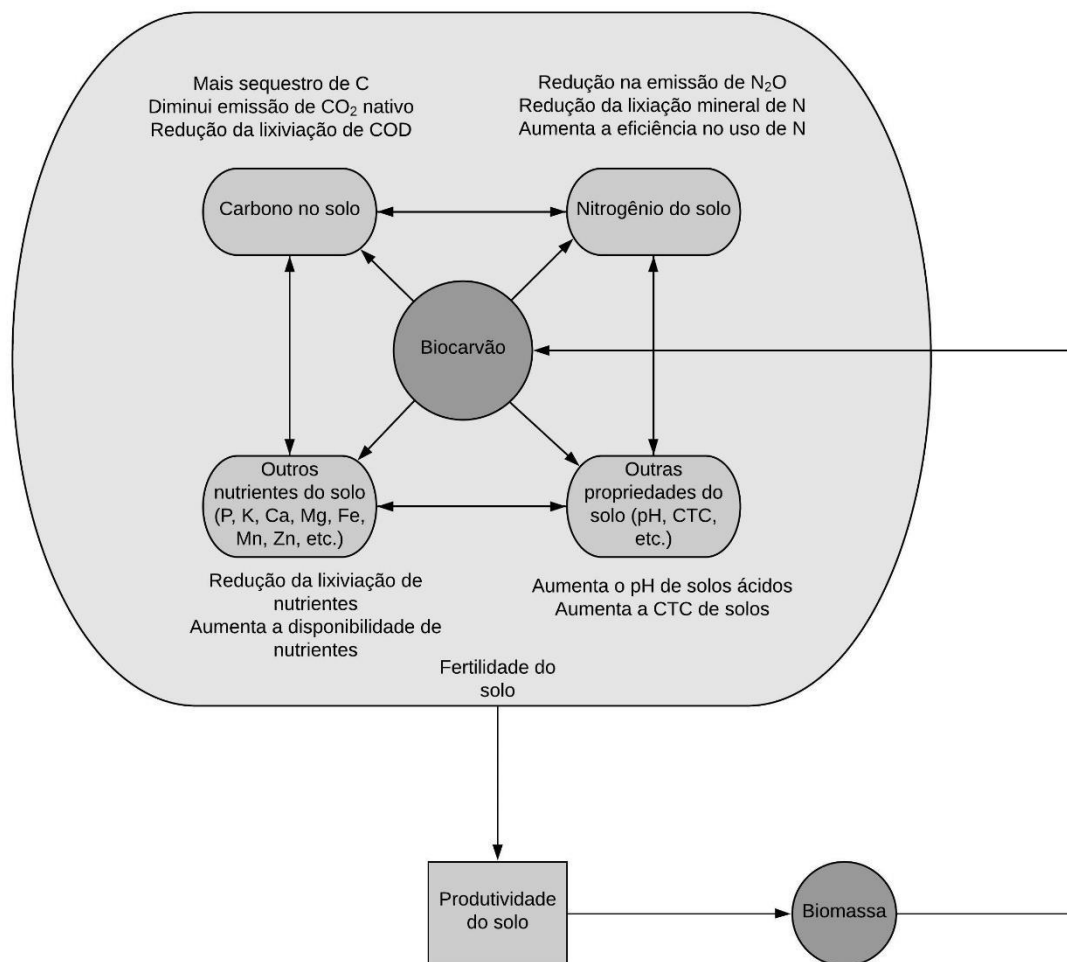
impactar no pH e como irá interagir com os componentes orgânicos e inorgânicos do solo (OK *et al.*, 2016). Como exemplo, biocarvões com quantidade significativa de grupos carboxílicos e hidroxílicos tendem a possuir altas CTC e alta capacidade de sorção de cátions e metais (OK *et al.*, 2016). Da mesma forma, biocarvões altamente aromáticos serão mais hidrofóbicos e terão grande afinidade com muitos compostos orgânicos, principalmente aqueles com baixa solubilidade aquosa. Também, em função do conteúdo do grupo funcional existente no biocarvão será determinado como o H^+ irá impactar no pH do solo (OK *et al.*, 2016).

2.3.3 Efeitos do Biocarvão na Fertilidade do Solo, Ciclo de Nutrientes e como Mitigação das Mudanças Climáticas

A fertilidade do solo está ligada intrinsecamente com a disponibilidade de nutrientes e as condições favoráveis do ambiente para que a planta cresça adequadamente. Estes nutrientes necessários incluem os macronutrientes (C, H, O, N, P, K, S, Ca e Mg) e os micronutrientes (B, Mn, Cu, Zn, Fe, Mo e Cl), e eles são essenciais para que a condição do solo seja suportada e a produtividade promovida (CHINTALA *et al.*, 2014).

Embora a realidade das lavouras seja da utilização de seus próprios resíduos para estimular a fertilidade do solo e promover a disponibilidade de nutrientes, o biocarvão vem aparecendo como sendo uma alternativa sustentável e atrativa (OK *et al.*, 2016). A Figura 12 mostra um esquema com o ciclo completo da aplicação do biocarvão na lavoura.

Figura 12 – Ciclo produzido pela aplicação do biocarvão no solo.



Fonte: Adaptado de Ok *et al.* (2016).

Entre as vantagens da aplicação do biocarvão, pode-se citar a mitigação das mudanças climáticas promovidas pelo desequilíbrio nas emissões de carbono produzidas pelo desenvolvimento da indústria nos últimos anos. Isso ocorre por meio do armazenamento de carbono na estrutura estável do biocarvão, formada geralmente a partir de um processo de pirólise (OK *et al.*, 2016).

A maioria dos nutrientes como o Ca, Mg, K e P e cerca da metade de N e S disponíveis na matéria-prima do biocarvão podem ser particionadas de modo permanecerem no biocarvão final (OK *et al.*, 2016).

De maneira geral, a concentração de P no solo é menor que as porções de N e K, muito embora a sorção de P pelo solo seja um mecanismo dominante, induzindo a sua permanência. A aplicação do biocarvão no solo se mostrou positivo de modo a

aumentar a retenção de P e a disponibilidade de P e K no solo, sendo este aumento devido à taxa de aplicação do biocarvão. Também, o efeito do biocarvão nas concentrações daqueles dois elementos está intimamente ligada a quantidade de P e K presentes no biocarvão e sua disponibilidade no solo, com aumento da sorção e redução da lixiviação levando a maiores valores de P e K retidos e beneficiando a fertilidade do solo (OK *et al.*, 2016).

Kappler *et al.* (2019) destacam que a quantidade de cinzas encontradas em biocarvões produzidos a partir de biomassas agrícolas são maiores que às aquelas provenientes de madeira, por exemplo. Contudo, estas cinzas podem significar uma maior disponibilidade de nutrientes para as plantas, favorecendo a fertilidade do solo. Ainda, em seu trabalho, produziram um biocarvão a partir da biomassa casca de arroz com uma porção sólida de 40 % e indicam que, considerando a produção brasileira de arroz em 2018, pode-se gerar um total de 0,5 t/ha de biocarvão para aplicação em solos, viabilizando um ciclo de nutrientes sustentável para o setor agrícola.

2.3.3.1 Portarias nº 35 e nº 25 do MAPA: Normas para aplicação do biocarvão em solos no Brasil

A Instrução Normativa MAPA nº 35 de 4 de julho 2006 (BRASIL, 2006) trata das normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade, de sodicidade dos condicionadores de solo, destinados à agricultura no Brasil. Esta mesma instrução normativa define como condicionador de solo: “o produto que promove a melhoria das propriedades físicas, físico-químicas ou atividade biológica do solo, podendo recuperar solos degradados ou desequilibrados nutricionalmente”. São classificados de A até F, de acordo com a matéria prima de origem, conforme Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação dos condicionadores de solo quanto suas matérias primas de origem, de acordo com a IN nº 35 do MAPA.

Classe	Origem da matéria prima
A	Vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria. No processo não pode ser utilizado Na ⁺ e compostos orgânicos sintéticos com potencial tóxico.
B	Do processamento de atividade industrial ou da agroindústria. Na ⁺ , metais pesados, compostos orgânicos sintéticos com potencial tóxico são usados no processo.
C	Proviniente de lixo domiciliar. O produto deve ser de utilização segura na agricultura.
D	Proviniente de tratamento de despejos sanitários. O produto de ser de utilização segura na agricultura.
E	De origem exclusiva mineral ou química.
F	Qualquer proporção das mistura de matérias-primas dos produtos das Classes A e E.

Fonte: Brasil (2006).

Para o fim deste trabalho, a matéria-prima utilizada está inserida na Classe “A” de acordo com a sua origem vegetal.

De outro modo, o decreto nº 4.954 de janeiro de 2004 junto à IN nº 25 de 2009, define o fertilizante orgânico, natural ou sintético, fornecedor de um ou mais nutrientes de plantas, como sendo fertilizante orgânico simples ou composto:

O produto obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, a partir de matéria-prima de origem industrial, urbana ou rural, animal ou vegetal, isoladas ou misturadas, podendo ser enriquecido de nutrientes minerais, princípio ativo ou agente capaz de melhorar suas características físicas, químicas ou biológicas. (BRASIL, 2004, p. 3).

A IN nº 25 de 2009, diferente da IN nº 35 dispõe sobre normas sobre as especificações, garantias e tolerâncias dos fertilizantes orgânicos simples e compostos (BRASIL, 2009; BRASIL, 2006). Nestes mesmos documentos estão determinados alguns limites para sua comercialização, tanto no caso do fertilizante quanto do condicionador de solo, como segue na Tabela 2:

Tabela 2 - Tolerâncias para comercialização de fertilizantes e condicionadores de solo.

Aplicação fertilizante							
Propriedade	U máx. (%)	C org. mín. (%)	N mín. (%)	CTC mín. (mmol/kg)	N, P, K, ou NP, NK, PK, NPK (%)	Macronutrientes secundários (%)	Micronutrientes (%)
Fertilizante organomineral	30	8	0,5	80	10	5	4

Aplicação como condicionador de solo						
Propriedade	U máx. (%)	pH	C org. (%)	N (%)	CTC (mmol/kg)	Capacidade de Retenção de Água (%)
Norma (Valores min.)	*	*	*	*	200	60

*Valores não determinados pela norma.

Fonte: O Autor, com base em Brasil (2006) e Brasil (2009).

2.4 CARACTERÍSTICAS DA BANANA COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO

Não há dúvidas de que a banana é umas das frutas mais populares do mundo, para Cordeiro (2010) a banana é a fruta mais consumida no Brasil, podendo chegar a um consumo per capita de 60 kg por ano (FAO, 2019c). Sem contar seu impacto comercial do mundo, considerando a fruticultura, sua área plantada é de aproximadamente 5,4 milhões de hectares e tem uma produção de 114 milhões de toneladas, anualmente (FAO, 2017). O Brasil, um dos maiores produtores da fruta, produziu quase 7 milhões de toneladas em 2017, tendo como os principais estados produtores: São Paulo, Bahia e Santa Catarina (EMBRAPA, 2017).

Com uma produção média de 700 mil toneladas de banana por ano, Santa Catarina é o terceiro maior produtor da fruta no Brasil, principalmente com os grupos Cavendish e Prata (EMBRAPA, 2017; LIVRAMENTO e NEGREIROS, 2017). No estado, a fruta tem enorme expressão no que se refere ao número de produtores

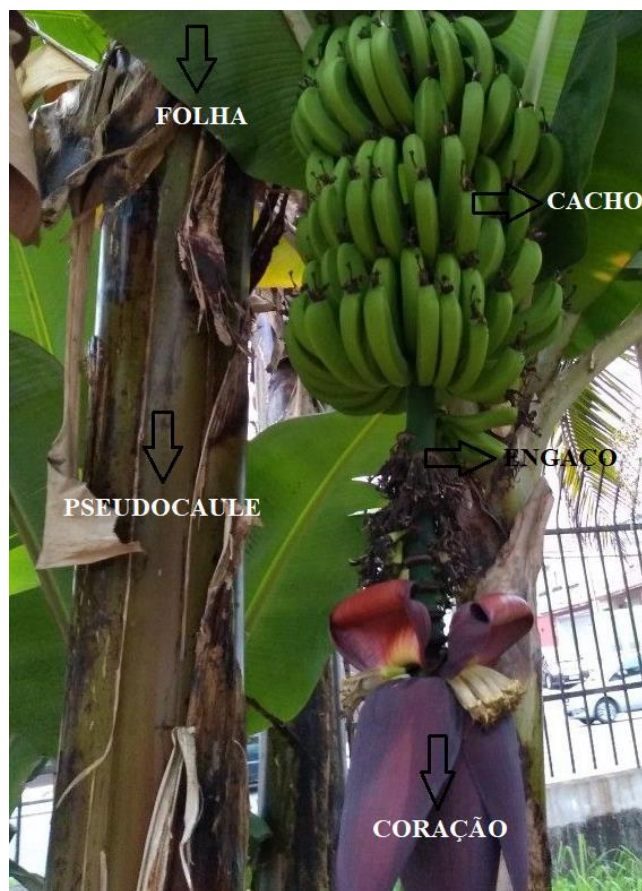
(1075), área ocupada (12790 hectares) e produção total, ficando em primeira dentre as frutas produzidas em Santa Catarina (LIVRAMENTO e NEGREIROS, 2017).

A maioria das cultivares da banana surgiram a partir do Sudoeste do Continente Asiático tendo as espécies classificadas como *Musa acuminata* Colla e a *Musa balbisiana* Colla como as principais participantes da mutação em outras espécies, de modo que cada cultivar deve conter combinações variadas de genomas completos destas espécies.

Embora o Brasil seja grande produtor e consumidor da banana, existem muitos problemas nas fases de produção e pós-colheita, podendo chegar a 40 % de perda da produção apenas na fase de pós-colheita, principalmente nas regiões Norte e Nordeste do país (CORDEIRO, 2010). Isso se caracteriza, principalmente, pelo baixo nível técnico empregado nos cultivos, relacionados às práticas de manejo da produção ineficientes e tratamento pós-colheita (CORDEIRO, 2010).

Estes problemas ocasionam a geração de elevadas quantidades de resíduos para descarte. Fernandes *et al.* (2013) dizem que para cada tonelada de banana colhida, 100 kg de fruta são dispostos em aterro e 4 toneladas de resíduos são gerados, sendo 3 toneladas de pseudocaule, 160 kg de engaço, 480 kg de folhas e 440 kg de casca (Figura 14).

Figura 13 – Partes da bananeira.



Autor: Imagem do Google e Cordeiro (2010).

Livramento e Negreiros (2017) compilaram a média dos preços mensais da caixa de banana-caturra de 22 kg no litoral norte de Santa Catarina entre os anos de 2009 e 2014, chegando numa média geral de R\$7,84. Se for estimada uma produção anual de 700 mil toneladas de Banana e considerar uma perda de 40 % da produção na fase de colheita e pós-colheita, quase 13 milhões de reais são desperdiçados todo o ano devido à falta de gerenciamento de produção, sem contar os impactos ambientais gerados pela disposição incorreta dos resíduos.

Neste sentido, alguns estudos veem sendo realizados de modo a valorizar os resíduos da produção de banana. Tahir *et al.* (2019) analisou os produtos da pirólise da casca de banana em relação ao seu potencial energético. Seus resultados mostraram um grande potencial na obtenção de espécies químicas com alto valor agregado como aromáticos, aldeídos, cetonas e outros grupos funcionais, além de indicar a porção de gás condensável como alternativa viável à produção de energia.

TOCK *et al.* (2010) discutiram a utilização dos resíduos das lavouras de banana na Malásia como alternativa para geração de energia e encontrou resultados de potencial de geração de energia de cerca de 80,52 MW oriundos da combustão direta e 869,13 MW da digestão anaeróbica, totalizando 949,65 MW. Estes resultados levaram a conclusão de uma solução local viável quanto as alternativas de energia renovável.

SOUZA *et al.* (2012) utilizaram polpa e a casca da banana *Musa cavendishii*, conhecida como nanica para a produção de bioetanol como alternativa para produção de energia. Os resultados de rendimento e a produtividade em bioetanol da fermentação da polpa e das cascas de banana madura em comparação a outros resíduos se mostraram promissores em relação a outras biomassas que já participam do setor energético, como a cana-de-açúcar. Bediako *et al.* (2019), por outro lado, estudaram o efeito adsorvente do resíduo da casca de banana de espécies catiônicas e aniônicas de metais em ambientes aquáticos. Os desempenhos da biomassa se mostraram excelentes, conforme conclusão dos próprios autores, onde uma mistura de polissacarídeos e lignocelulose exibiram as melhores capacidades de adsorção para espécies catiônicas, enquanto a biomassa sem lipídios mostrou melhor captação de ânions.

Nathoa *et al.* (2014) exploraram a produção de metano e hidrogênio a partir da fermentação em duas fases da casca de banana e analisaram o desempenho e recuperação total de energia entre o processo bifásico (fermentação sequencial de hidrogênio e metano) e um processo de fase (fermentação de metano). A conclusão foi que o processo em duas etapas se mostrou viável para tratar e extrair hidrogênio e metano de resíduos agrícolas que contêm compostos orgânicos de alta complexidade.

2.4.1 Composição e Propriedades

A composição da casca de banana se altera ligeiramente durante a maturação, portanto há de se saber quais são os fatores que podem se alterar nesse processo (NERIS *et al.*, 2018; EMAGA *et al.*, 2007). Emaga *et al.* (2007) define três estágios de maturação da casca da banana, sendo o primeiro (estágio 1) estágio com a casca verde, o segundo (estágio 5) com mais amarelo do que verde e o terceiro (estágio 7) com a casca amarela com pequenas manchas marrons. Estudos apontam que a

quantidade de matéria inorgânica varia entre 9-13 % em base seca, assim como os maiores componentes são o potássio (K), fósforo (P), magnésio (Mg) e cálcio (Ca), enquanto o ferro (Fe), zinco (Zn), manganês (Mn) e cobre (Cu) estão presentes em baixas quantidades (EMAGA *et al.*, 2007; ANHWANGE *et al.*, 2009; TAHIR *et al.*, 2019). Mais precisamente, o potássio (valores entre 45,8-78,1 mg/g em base seca é o mais abundante, seguido do fósforo, cálcio e magnésio (ANHWANGE *et al.*, 2009; TAHIR *et al.*, 2019. Além disso, traços de enxofre e cloro também podem ser encontrados na casca de banana (ARCHIBALD, 1949). A Tabela 3 descreve as propriedades da casca de banana encontrados na literatura quanto as suas características físico-químicas.

Tabela 3 - Composição físico-química da casca de banana em base mássica segundo alguns autores.

Propriedade	Tahir <i>et al.</i> (2019)	Omulo <i>et al.</i> (2018)	Leobet (2016)	Bediako <i>et al.</i> (2019)
C (%m b.s.)	45,43	35,65	n/d	45,89
H (%m b.s.)	5,67	6,19	n/d	6,02
O (%m b.s.)	36,4	45,95	n/d	36,96
N (%m b.s.)	2,31	1,94	n/d	1,53
S (%m b.s.)	0,35	n/d	n/d	n/d
Carbono Fixo (%m b.s.*)	20,55	2,70	26,12	n/d
Matéria Volátil (%m b.s.*)	66,79	88,02	65,68	n/d
Cinzas (%m b.s.*)	4,13	9,28	9,87	n/d
Umidade (%)	8,53	11,56	81,53	88,30
Poder Calorífico Superior (MJ/kg, b.s.)	18,87	n/d	16,73	n/d

*b.s.= base seca.

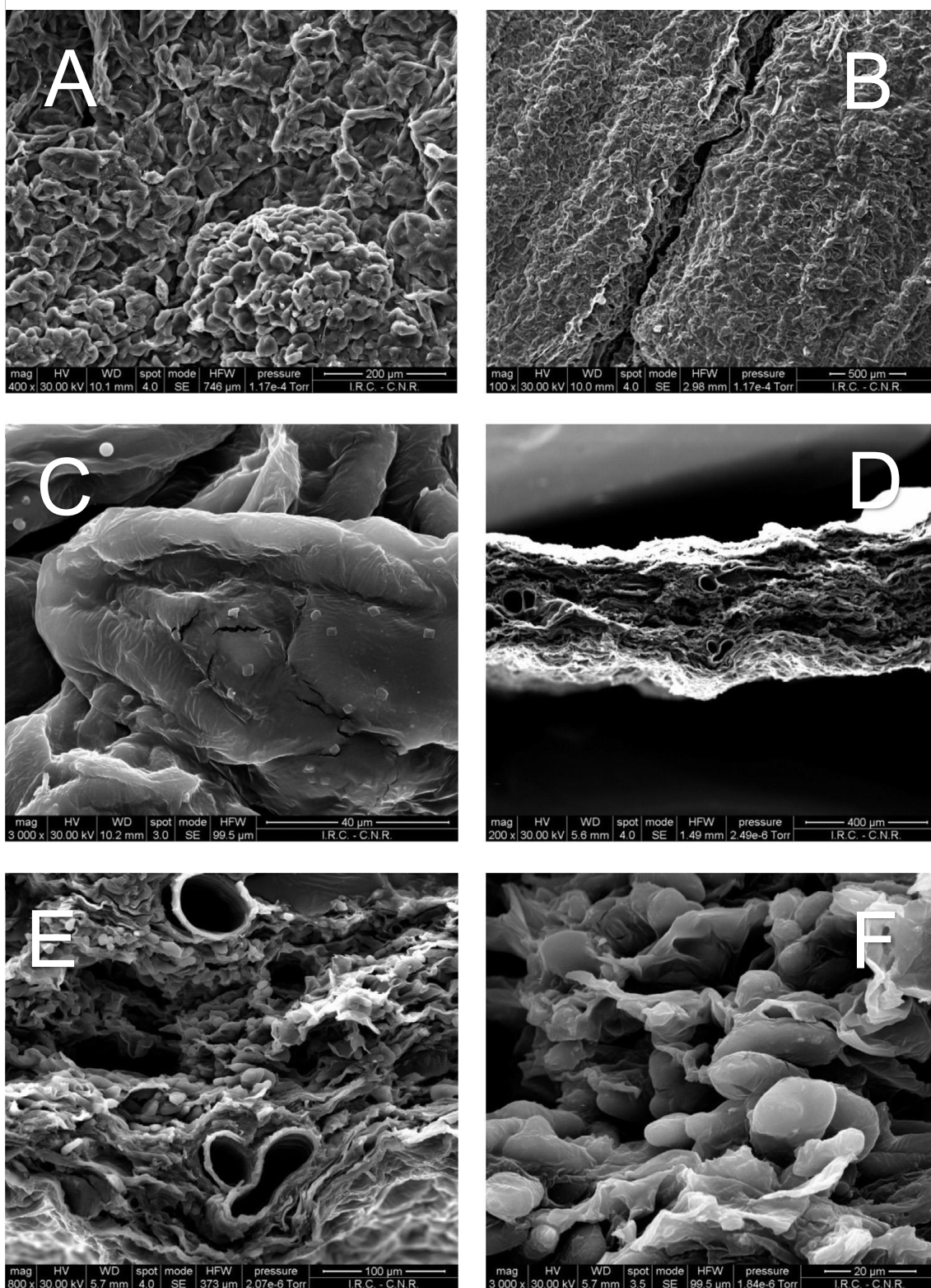
Fonte: O autor.

No total, Branca e Di Blasi (2015) estimaram que a quantidade de fibras dietéticas na casca da banana gira em torno de 40–50%, seguido da celulose (7.5%), hemicelulose (6–8%) e lignina (7-12%), menor que a maioria das biomassas lignocelulósicas, enquanto Sial *et al.* (2019) indicou uma quantidade muito maior de celulose (60-65 %). A maior porção da parte solúvel em água das fibras dietéticas é

constituída na maior parte por pectina (10–13%). O conteúdo total de açúcar aumenta com o nível de maturação (glucose 1–14%, frutose 1–18% e sucrose 0.5-1.5%) essencialmente pela redução de amido que se transforma em açúcar (3-11%). A quantidade de vitaminas brutas e gorduras também aumentam com o nível de maturação (6–10% e 4–11%, respectivamente) (BRANCA e DI BLASI, 2015). A umidade da casca também pode se alterar devido ao nível de maturação, variando entre 60-90 % (NERIS *et al.*, 2018). Neris *et al.* (2018) analisaram diferentes cultivares nos três estágios de maturação (1, 5 e 7) e encontraram para a casca da banana da terra uma redução de 85,82 % para 63,67 % de umidade, devido a transferência de água da casca para a polpa no processo de quebra do amido para a transformação em açúcar na polpa (NERIS *et al.*, 2018; FOLEGATTI e MATSUURA, 2019). Do ponto de vista energético, o poder calorífico superior (PCS) encontrado nas literaturas foi de 16,73-18,87 MJ/kg (TAHIR *et al.*, 2019; LEOBET, 2016).

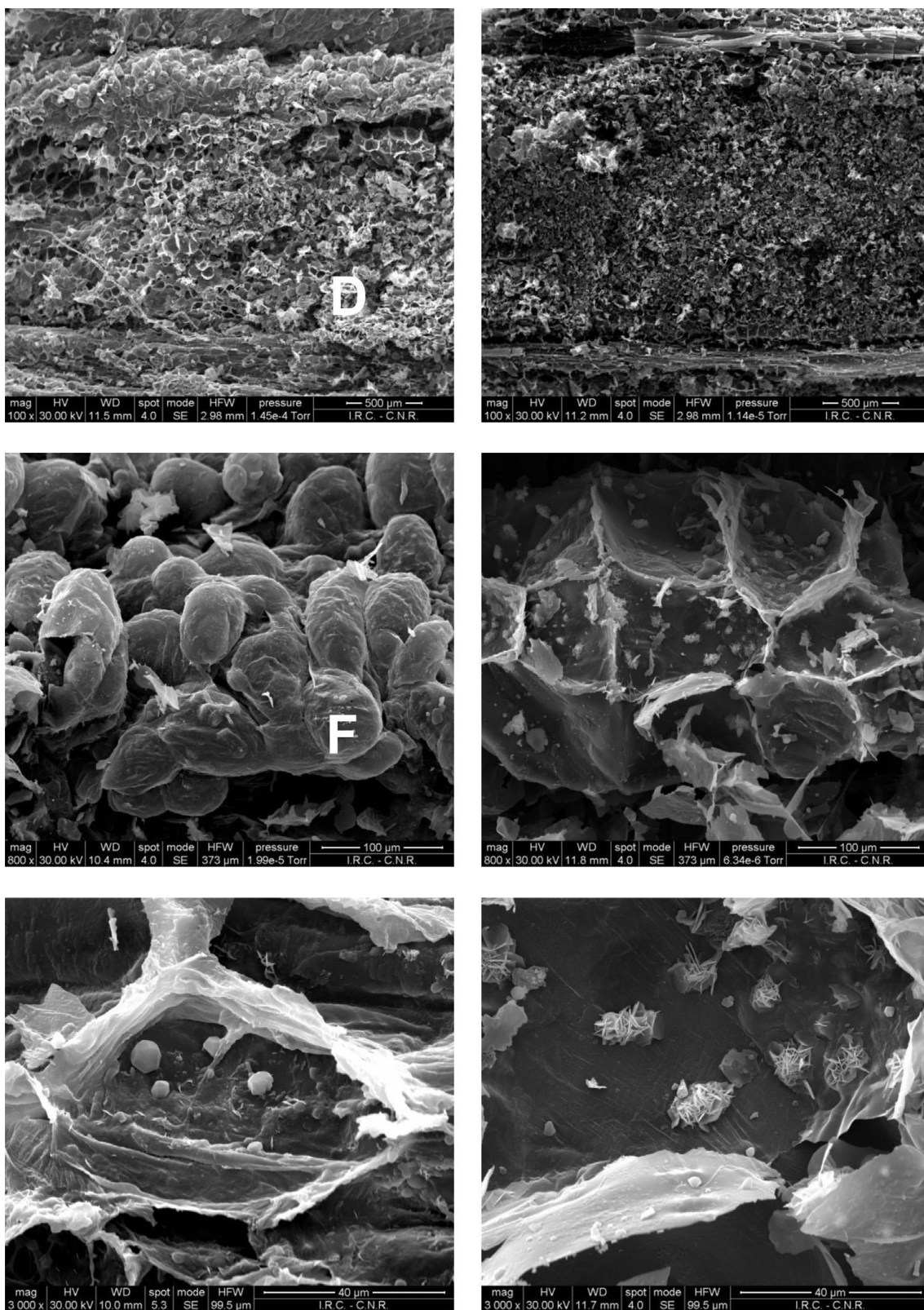
Branca e Blasi (2015) salientam que, pode-se perceber na seção transversal da casca antes de ser pirolisada, com espessura em torno de 300-500 µm, a presença de canais largos (Figura 15 – imagem E), com diâmetros entre 50-90 µm, distribuídos aleatoriamente ao longo da superfície, formadas com células vazias e células que alocam elementos em forma de grãos. Também no trabalho de Branca e Blasi (2015), é possível observar que houve pouca variação na estrutura após o processo de pirólise, inclusive evidenciando ainda mais a estrutura em forma de colmeia da biomassa (Figura 15).

Figura 14 - Estrutura física da casca de banana antes da pirólise.



Fonte: Branca e Blasi (2015).

Figura 15 - Estrutura da Casca de banana após pirólise



Fonte: Branca e Blasi (2015).

2.4.2 Aplicação da Casca de Banana como matéria prima para produção de biocarvão

De acordo com as referências da literatura, poucos estudos foram realizados no que diz respeito à interação de um biocarvão de casca de banana no solo para alteração de suas características. Alguns trabalhos como de Rashid (2016), Tan e So (2018) e Sial *et al.* (2018), trataram mais diretamente do assunto em questão, sendo este último o mais completo, motivo o qual justifica seu maior detalhamento a seguir.

Rashid (2016) analisou os efeitos da adição do biocarvão de casca de banana na performance de crescimento de culturas aeróbicas de arroz na Malásia. Este estudo retornou respostas positivas no que concerne a aplicação deste biocarvão nas lavouras de arroz aeróbicas, como a maior altura da planta após o fim das observações e o impacto do efeito calante devido ao aumento do pH promovido pelo biocarvão no solo.

Tan e So (2018) ao estudar a interação do biocarvão de casca de banana pirolisada em diferentes temperaturas (300, 400, 500 e 700 °C) em culturas de manjerição e pimenta, encontrou resultados promissores a temperaturas menores (300 – 500 °C) nas duas culturas em comparação às maiores.

Sial *et al.* (2018) estudaram os efeitos da adição da casca de banana e seu biocarvão no solo, com relação as emissões de gases de efeito estufa e suas respectivas alterações nas propriedades bioquímicas do solo.

O biocarvão foi produzido a partir da pirólise da casca de banana na temperatura de 350 °C e taxa de aquecimento em 7 °C/min, com tempo de residência de 3 horas.

A partir deste co-produto, uma pesquisa de incubação no solo em escala laboratorial foi realizada tomando-se como base cinco tratamentos de referência: sem adição nenhuma, 1 % de resíduos de casca de banana (P1, 10 g de casca de banana em 1 kg de solo), 2 % de resíduos de casca de banana (P2, 20 g de casca de banana em 1 kg de solo), 1 % de biocarvão (B1, 10 g de biocarvão em 1 kg de solo) e 2 % de biocarvão (B2, 20 g de biocarvão em 1 kg de solo). Estas misturas representam taxas de campo equivalentes (20 e 40 toneladas por hectare) incorporadas a uma camada de 0-20 cm (SIAL *et al.*, 2018).

O experimento foi implementado em uma incubadora a 25 °C por 90 dias, após este período, as amostras de solo foram analisadas em relação as suas atividades

enzimáticas e microbiais e de nitrogênio mineral. Também, após completamente seco, as propriedades físico-químicas de cada tratamento foram comparadas. A Tabela 4 mostra os valores encontrados por Sial *et al.* (2018) referentes as propriedades do solo, resíduos de casca de banana e biocarvão.

Tabela 4 – Propriedades encontradas para o solo, resíduos de casca de banana e biocarvão.

Parâmetros	Solo	Resíduos de casca de banana	Biocarvão (350 °C)
Argila	32 %	-	
Silte	52 %	-	
Areia	16 %	-	
pH (1:2.5)(H₂O)	8,2 ± 0,8	4,7 ± 0,03 (1:10)	10,88 ± 0,8 (1:10)
CE (1:2.5) (μS.cm⁻¹)(H₂O)	181 ± 4,3	1225 ± 8	2052 ± 12
Carbono orgânico (g.kg⁻¹)	8,89 ± 0,8	42,33 ± 3	55,4 ± 3
N % Total	1,01 ± 0,0	1,36 ± 0,02	1,9 ± 0,03
C:N	9,57 ± 0,7	31 ± 2	29,4 ± 1,5
Umidade	-	7,4 ± 0,8	5,2 ± 0,4
Matéria Volátil	-	55,1 ± 4,3	26,5 ± 2,5
Carbono fixo	-	30,1 ± 2	58,5 ± 3,4
Cinzas	-	7,4 ± 0,7	9,8 ± 0,5
P Total (g.kg⁻¹)	1,54 ± 0,05	0,68 % ± 0,01	1,26 ± 0,04
K Total (g.kg⁻¹)	34,65 ± 2	0,16 % ± 0,0	0,42 ± 0,01
P de Olsen (mg.kg⁻¹)	21,95 ± 1	-	-
K trocável (mg.kg⁻¹)	165 ± 3	-	-
Rendimento	-	-	40 %

Fonte: Adaptado de Sial *et al.* (2018).

A primeira característica alterada pela adição de P1, P2, B1 e B2 foi a alteração dos valores de pH do solo. O resíduo da casca de banana reduziu o valor de pH (0,28 e 0,94 unidades para P1 e P2, respectivamente) e seu biocarvão o aumentou (0,1 e 0,45 unidades para B1 e B2, respectivamente) comparado ao solo sem nenhum controle (SIAL *et al.*, 2018). A seguir, o carbono orgânico dissolvido (COD) e a quantidade total de N também foram afetadas significativamente pelos resíduos de casca de banana e seu biocarvão. O COD teve um aumento de 21,2 % (P1), 32,4 % (P2), 45,6 % (B1) e 59,4 % (B2), respectivamente, comparados ao solo com nenhum controle. Da mesma maneira, o N total aumentou conforme se aumentava a taxa de aplicação tanto com a adição de resíduos da casca de banana (30,3 % e 33,2 % para

o P1 e P2, respectivamente) quanto seu biocarvão (38,2 % e 39 % para o B1 e B2, respectivamente) comparados ao solo sem nenhum controle (SIAL *et al.*, 2018).

Todas as propriedades alteradas estão dispostas na Tabela 5, referentes aos efeitos da adição dos resíduos de casca de banana e seu biocarvão nas características bioquímicas do solo a 25 °C após 90 dias de incubação. Os parâmetros analisados são carbono orgânico dissolvido (COD), nitrogênio total (NT), disponibilidade de NH_4^+ e NO_3^- , fósforo disponível (PD) e potássio disponível (KD).

Tabela 5 – Alterações no solo devido aos tratamentos.

	pH	COD (g.kg ⁻¹)	NT (g.kg ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg.kg ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg.kg ⁻¹)	PD (mg.kg ⁻¹)	KD (mg.kg ⁻¹)
SA	8,22 ± 0,04	9,11 ± 0,36	1,09 ± 0,02	1,91 ± 0,02	4,50 ± 0,66	21,05 ± 1,66	175 ± 4,48
P1	7,95 ± 0,06	11,48 ± 0,05	1,56 ± 0,05	1,49 ± 0,2	2,61 ± 0,41	28,61 ± 0,36	273 ± 3,27
P2	7,41 ± 0,03	13,30 ± 0,28	1,63 ± 0,03	2,97 ± 0,31	4,29 ± 0,26	37,58 ± 0,71	525 ± 4,72
B1	8,32 ± 0,03	16,53 ± 0,78	1,67 ± 0,02	1,10 ± 0,01	24,96 ± 0,95	55,78 ± 0,80	629 ± 3,64
B2	8,67 ± 0,06	21,99 ± 0,82	1,80 ± 0,01	0,93 ± 0,04	17,55 ± 1,02	70,60 ± 1,40	1627 ± 4,66

Fonte: Adaptado de Sial *et al.* (2018).

As emissões de CO₂ foram bastante influenciadas pelos tratamentos com os resíduos e seu respectivo biocarvão. As alterações obtidas a partir da adição do biocarvão induziram uma menor taxa de fluxo de CO₂ quando comparada ao tratamento com os resíduos da casca. Sial *et al.* (2018) sugere que esta diminuição nas emissões de CO₂ foi devido a imobilização do carbono orgânico do solo e a atividade dos micróbios por meio da sorção de nutrientes na área da superfície do biocarvão. De outro modo, quando se analisa a influência do uso de resíduo da casca de banana como tratamento, pode-se observar um aumento no crescimento microbiano que aceleram as suas taxas de respiração e aumentam as emissões cumulativas de CO₂ em relação ao biocarvão (SIAL *et al.*, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A amostra da casca de banana (Figura 17) utilizada no experimento foi o cultivar Prata comum do subgrupo Prata (AAB), produzida na região sul do Brasil e adquirida no comércio da região de Canoas/RS no estágio de maturação 7, representando os resíduos domésticos da região.

Figura 16 - Amostra da casca de banana utilizada no trabalho.



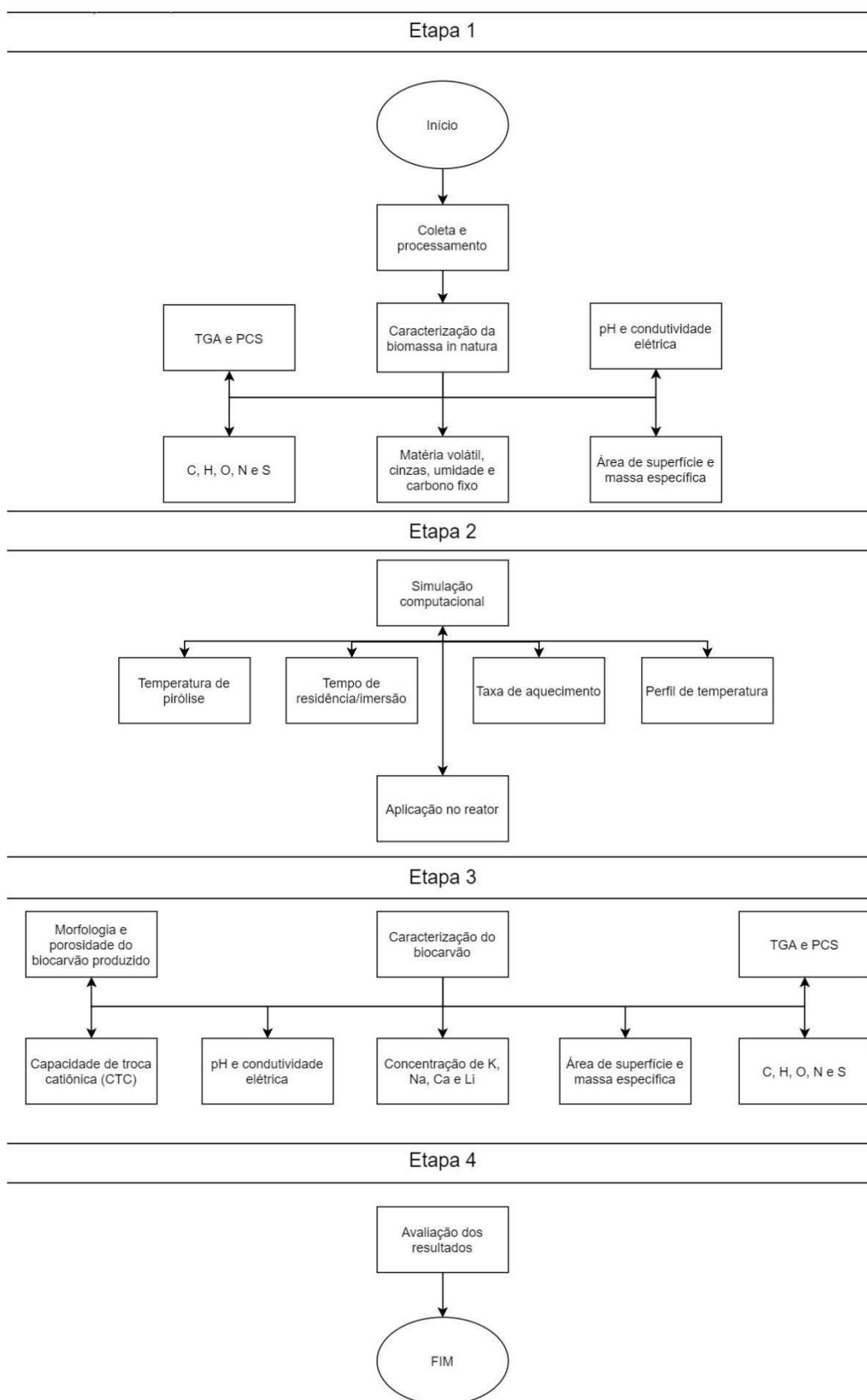
Fonte: O Autor.

3.2 MÉTODOS

De modo a organizar o programa experimental, desde a coleta até o resultado final, este trabalho foi dividido em quatro etapas, conforme apresentadas em formato de fluxograma na Figura 16 que correspondem a:

- a. Etapa 1: Processamento e caracterização da biomassa *in natura*;
- b. Etapa 2: Determinação das condições do processo via modelagem computacional/comparação com literatura e aplicação experimental no reator;
- c. Etapa 3: Caracterização do biocarvão resultante da etapa anterior;
- d. Etapa 4: Análise das propriedades determinadas na etapa 3 e correlação das características esperadas para aplicação em solos.

Figura 17 - Fluxograma das etapas detalhadas da metodologia.



Fonte: O Autor.

3.2.1 Coleta e Processamento

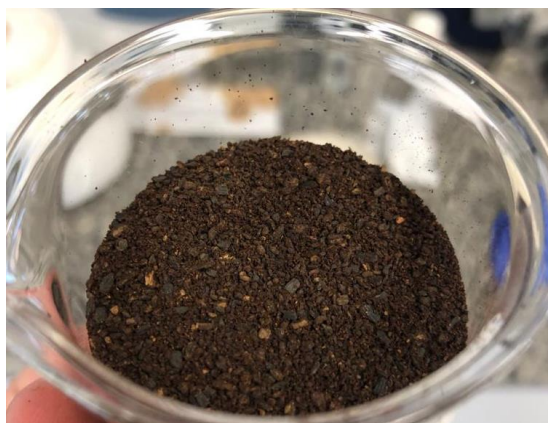
As amostras foram obtidas a partir da separação completa da casca do fruto e do engaço. Em seguida, foram secas em estufa por 24 horas numa temperatura de aproximadamente 105 °C (Figura 18), posteriormente cortadas por meio de um processador de alimentos e moídas com grau de ágata até apresentarem tamanhos menores que 1 mm (Figura 19) para serem analisados para os ensaios da etapa 1. De outra maneira, para a aplicação no reator, as amostras foram trituradas até tamanhos passantes na peneira de malha 4,75 mm e não-passantes na peneira de 3,35 mm (Figura 20).

Figura 18 – Cascas de banana secas.



Fonte: O Autor.

Figura 19 – Casca de banana seca *in natura* moída em tamanhos abaixo de 1 mm.



Fonte: O Autor.

Figura 20 – Casca de banana *in natura* triturada em tamanhos entre 3,35 mm e 4,75 mm.



Fonte: O Autor.

3.2.2 Caracterização da casca de banana *in natura* e do biocarvão

As caracterizações da biomassa *in natura* e do biocarvão produzidos foram definidas com base nas principais propriedades citadas na literatura e disponibilidade de equipamentos, conforme mostra Quadro 2.

Quadro 2 – Relação do método/equipamento para cada propriedade da biomassa/biocarvão.

Parâmetro/Propriedade	Método/Equipamento	Amostras	
		Biomassa <i>In natura</i>	Biocarvão
TGA/DTG	Perkin Elmer, modelo STA 8000	✓	✓
Poder calorífico superior (PCS)	ASTM E 711/Calorímetro IKA, modelo C-200	✓	✓
Área de superfície	Brunauer-Emmett-Teller	✓	✓
Massa específica real	Picnômetro (gás hélio) modelo AccuPyc II 1340	✓	✓
Análise Elementar	Elementar/Vario MACRO Cube	✓	✓
Análise Imediata	CASSEL, MENARD e EARNEST (2012)/NAVAS, modelo TGA-1000	✓	Nr*
Capacidade de troca catiônica (CTC)	IN SDA n° 17 (BRASIL, 2007)	Nr*	✓
Condutividade elétrica	IN SDA n° 17 (BRASIL, 2007)/Condutivímetro DM-31	✓	✓
pH	IN SDA n° 17 (BRASIL, 2007)/pHmetro DM-20	✓	✓
Morfologia e porosidade	MEV/EVO MA15-Zeiss	Nr*	✓

*Nr = Não realizado.

Fonte: O Autor.

3.2.2.1 Análise Imediata

A análise imediata é muito utilizada nas caracterizações de biomassa a fim de que possa ser determinado a quantidade de matéria volátil, cinzas e umidade, além do conteúdo de carbono fixo da amostra. A determinação dos componentes foi realizada conforme a nota de aplicação de CASSEL, MENARD e EARNEST (2012) com o uso do equipamento NAVAS, modelo TGA-1000.

Uma porção de amostra (~1 g) foi acondicionada em cadinho previamente tarado e as porções de cada componente foram determinados da seguinte maneira no equipamento:

- Teor de umidade: Aquecimento até 105 °C, sob atmosfera inerte de N₂ a uma vazão de 2 L/min e final até massa constante, sendo a variação de massa a quantidade de umidade na amostra;
- Teor de voláteis: Aquecimento até 950 °C, sob atmosfera inerte de N₂ a uma vazão de 2 L/min e final até massa constante, sendo a variação da massa até aquela temperatura a quantidade de voláteis na amostra;
- Teor de cinzas e carbono fixo: Aquecimento até 600 °C, sob atmosfera oxidante de O₂ a uma vazão de 2 L/min final até massa constante, a quantidade restante ao final do aquecimento é a porção de cinzas e variação de massa é o carbono fixo da amostra;

Os ensaios foram realizados em duplicada.

3.2.2.2 Poder Calorífico Superior

O Poder Calorífico Superior (PCS) foi determinado conforme procedimentos descritos pela norma ASTM E 711 (ASTM, 2004). O equipamento utilizado foi o calorímetro de combustão compacto, da marca IKA, modelo C-200.

3.2.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise de TGA/DTG foi realizada via equipamento marca *Perkin Elmer*, modelo STA 8000 utilizando fluxo de N₂ para criar uma atmosfera inerte. Aproximadamente um grama de cada amostra foi inserido em um cadinho de níquel suspenso por haste de alumina em forno tubular com núcleo de alumina e seu aquecimento realizado por resistência metálica e isolamento com fibra de cerâmica. A temperatura do ensaio percorreu uma faixa de 25-950 °C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

3.2.2.4 Massa específica real

A massa específica real das amostras foi realizada pelo método de picnometria à gás Hélio, por meio do picnômetro da marca *Micromeritics*, modelo *Accupyc II 1340*. Este equipamento é capaz de calcular o valor da massa específica real por meio da

diferença entre o volume das amostras e o volume ocupado pelo gás dentro do equipamento, além disso, ele faz dez tomadas de ensaio e calcula a média e desvio padrão para o processo.

3.2.2.5 Análise Elementar

Para a análise elementar, foi utilizado o método de *Pregl–Dumas*, seguindo a metodologia usada por García *et al.* (2012) por meio do equipamento Elementar/Vario MACRO Cube que consiste em aquecer a biomassa em uma atmosfera de oxigênio puro e analisar os gases provenientes do processo de oxidação. A quantidade de oxigênio foi obtida através da diferença entre os outros elementos.

3.2.2.6 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A metodologia aplicada seguiu a Instrução Normativa MAPA nº 17 (BRASIL, 2007), de 21 de maio de 2007. O método utilizado na IN é uma adaptação do método para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) em turfas pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC). Este método tem como premissa a ocupação das áreas de troca de elementos pelos íons hidrogênio provenientes da solução de ácido clorídrico que será utilizada.

Para este ensaio, foram utilizadas 20 g de biocarvão após amostragem das diferentes condições de operação definidas.

3.2.2.7 pH e Condutividade Elétrica

A determinação das duas propriedades da biomassa foi feita a partir da IN nº 17 de 21 de maio de 2007 (BRASIL, 2007).

Para encontrar o valor do pH das amostras, foi extraído daquelas uma porção com água a 25 °C em uma razão de extração de 1 + 5 (v/v). Então, o pH da suspensão foi determinado usando o medidor de pH DM-20.

A condutividade elétrica foi determinada para avaliar o conteúdo de eletrólitos solúveis em água nos substratos. Para tanto, a amostra foi extraída por meio de água a 25 °C utilizando a mesma razão de extração do procedimento anterior para dissolver

os eletrólitos. Deste modo, a condutividade elétrica específica do extrato foi determinada por meio do condutivímetro DM-31.

3.2.2.8 Morfologia e Porosidade

A morfologia é uma avaliação do tamanho, formato e estrutura do biocarvão formado a partir do processo de pirólise da biomassa. A porosidade, por outro lado, são os poros que se formam a partir do formato obtido pelo biocarvão.

Neste sentido, para melhor visualização das estruturas formadas, foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento de modelo EVO MA15/Zeiss, disponível no ITT Fóssil da UNISINOS.

3.2.2.9 Área de Superfície

A superfície específica foi quantificada por meio da técnica desenvolvida por *Brunauer–Emmett–Teller* (BET). Esta propriedade é caracterizada pela área determinada por grama de amostra e é normalmente medida por monocamada assumida pela adsorção física de um gás (N_2 e CO_2) na superfície do biocarvão à temperatura do nitrogênio líquido. Para tanto, foi utilizado o equipamento marca MICROMERITICS, modelo Tristar Plus II, disponível no LCVMat da UNISINOS.

3.2.3 Determinação dos parâmetros de pirólise via simulação

3.2.3.1 Determinação de CELL, HCELL, LIGC, LIGH, LIGO, TGL e TANN

O modelo utilizado neste trabalho seguiu a metodologia de Debiagi *et al.* (2018). Debiagi *et al.* (2018) sugerem que a biomassa pode ser descrita a partir de uma combinação linear da decomposição de celulose (CELL), hemicelulose (HCELL), lignina (LIG-C, LIG-H e LIG-O) e extrativos (TANN e TGL).

Quando as porções das estruturas não estão disponíveis é possível caracterizá-las a partir de sua análise elementar. As concentrações de C, H e O permitem estimar a composição de biomassa em termos de celulose, hemicelulose, ligninas e extrativos, totalizando sete componentes de referência (LIG-C, LIG-H, LIG-O, CELL, HCELL, TANN e TGL) (DEBIAGI *et al.*, 2015). A predição da composição de biomassa deve satisfazer somente o balanço de C, H e O, para isso, cinco graus de

liberdade são convertidos em cinco parâmetros de divisão (α , β , γ , δ e ϵ). Estes parâmetros definem as três misturas de referência (RM-1, RM-2, RM-3) relativas às concentrações obtidas do balanço daqueles três elementos químicos e têm valores gerais de 0,6; 0,8; 0,8; 0,8 e 0,8 que funcionam para a maior parte das biomassas agrícolas, mas podem, contudo, ser alteradas para melhor se adequarem as variedades de biomassa. Para tanto, é necessário aproximar as estruturas lignocelulósicas a espécies químicas substitutas, e a partir disso calcular as porções em massa de cada elemento químico pretendido (C, H e O).

A Tabela 6 mostra os componentes em termos de sua concentração mássica em relação ao C, H e O, assim como as relações matemáticas que definem as misturas de referência RM-1, RM-2 e RM-3.

Tabela 6 – Estrutura química dos componentes/espécies químicas.

Componente	Razão mássica		
	C	H	O
CELL	0,444	0,0617	0,4938
HCELL	0,4545	0,0606	0,4848
LIGC	0,6977	0,0543	0,248
LIGH	0,6055	0,0642	0,3303
LIGO	0,5687	0,0521	0,3792
TGL	0,7634	0,1116	0,125
TANN	0,5921	0,0395	0,3684
RM-1	$\alpha C_{CELL} + (1 - \alpha) C_{HCELL}$	$\alpha H_{CELL} + (1 - \alpha) H_{HCELL}$	$\alpha O_{CELL} + (1 - \alpha) O_{HCELL}$
RM-2	$\delta(\beta C_{LIGH} + (1 - \beta) C_{LIGC}) + (1 - \delta) C_{TGL}$	$\delta(\beta H_{LIGH} + (1 - \beta) H_{LIGC}) + (1 - \delta) H_{TGL}$	$\delta(\beta O_{LIGH} + (1 - \beta) O_{LIGC}) + (1 - \delta) O_{TGL}$
RM-3	$\epsilon(\gamma C_{LIGO} + (1 - \gamma) C_{LIGC}) + (1 - \epsilon) C_{TANN}$	$\epsilon(\gamma H_{LIGO} + (1 - \gamma) H_{LIGC}) + (1 - \epsilon) H_{TANN}$	$\epsilon(\gamma O_{LIGO} + (1 - \gamma) O_{LIGC}) + (1 - \epsilon) O_{TANN}$

Feitas estas considerações, as porções de cada mistura de referência (C_{RM} , H_{RM} e O_{RM}) em relação as concentrações de C, H e O da biomassa (C_{BM} , H_{BM} e O_{BM}) devem seguir o seguinte sistema linear das equações 3.1, 3.2 e 3.3, sendo x, y e z as razões das misturas na biomassa (RM-1, RM-2 e RM-3), respectivamente:

$$C_{BM} = xC_{RM-1} + yC_{RM-2} + zC_{RM-3} \quad (3.1)$$

$$H_{BM} = xH_{RM-1} + yH_{RM-2} + zH_{RM-3} \quad (3.2)$$

$$O_{BM} = xO_{RM-1} + yO_{RM-2} + zO_{RM-3} \quad (3.3)$$

A partir das frações de cada mistura de referência contidas na biomassa (x , y e z), encontradas por meio da combinação linear delas é possível descrevê-la em função das estruturas CELL, HCELL, LIGC, LIGH, LIGO, TGL e TANN com base nas relações anteriores da seguinte maneira (Equações 3.4-4.0):

$$CELL = \alpha x \quad (3.4)$$

$$HCELL = (1 - \alpha)x \quad (3.5)$$

$$LIGC = \delta((1 - \beta)x + \varepsilon((1 - \gamma)z) \quad (3.6)$$

$$LIGH = \delta(\beta y) \quad (3.7)$$

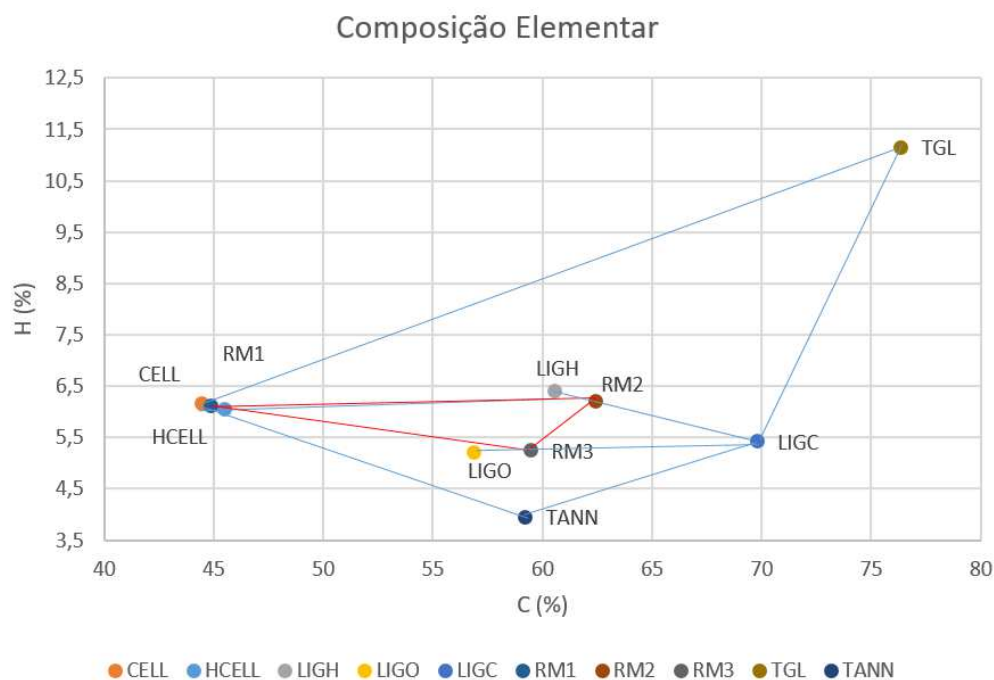
$$LIGO = \varepsilon(\gamma z) \quad (3.8)$$

$$TGL = \varepsilon(\gamma z) \quad (3.9)$$

$$TANN = (1 - \varepsilon)z \quad (4.0)$$

A Figura 22 mostra a composição elementar da biomassa em termos de C e H para todas os componentes de referência e as misturas de referência, para que a aproximação seja válida e as saídas sejam valores não-negativos, a composição da biomassa deverá estar contida dentro da área limitada pelas retas RM1-RM2-RM3 no gráfico.

Figura 21 - Composição elemental dos componentes da biomassa e misturas de referência usadas na determinação das estruturas lignocelulósicas da biomassa.

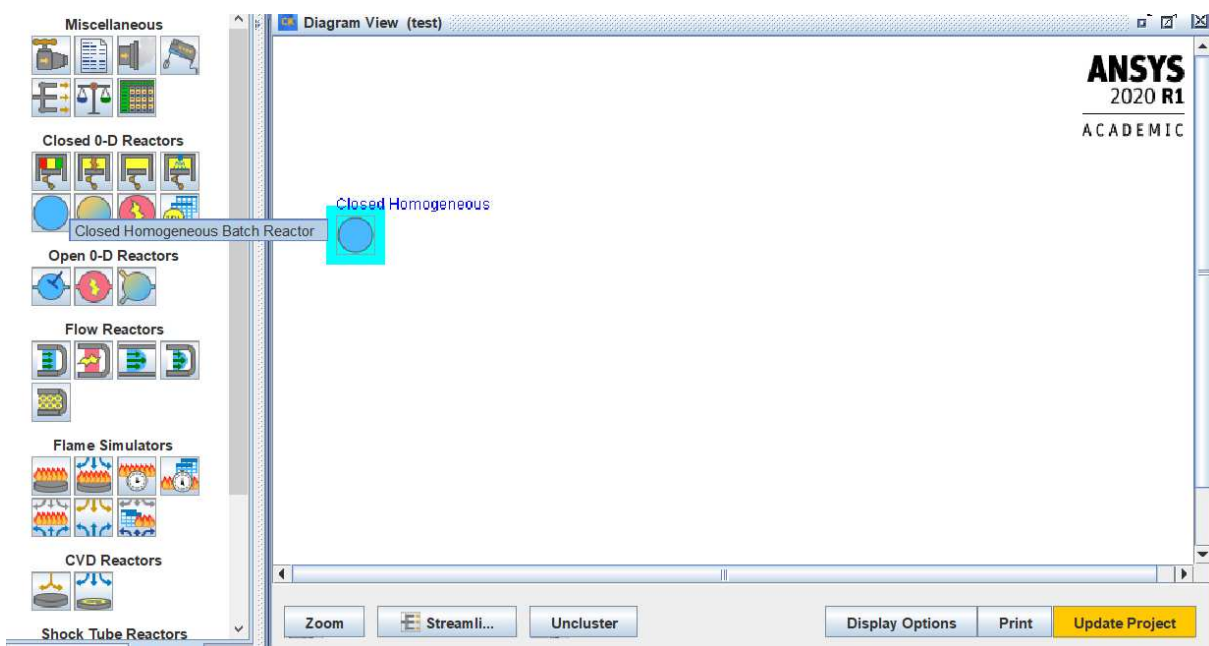


Fonte: O Autor.

3.2.3.2 Aplicação no software ANSYS CHEMKIN®

Uma vez determinadas as concentrações de cada estrutura da biomassa, elas foram inseridas no software ANSYS CHEMKIN® usando os arquivos de reação e dados termodinâmicos de Debiagi *et al.* (2018) (Anexo A), junto com informações de temperatura, pressão, perfil de temperatura e características físicas e tipo do reator (*Closed Homogeneous Batch Reactor*), como mostra a Figura 22.

Figura 22 – Layout gráfico do ANSYS CHEMKIN e tipo de reator.



Fonte: O Autor.

Os arquivos contêm informações termodinâmicas e de transporte em relação as reações que ocorrem nas biomassas, extraídas de dados experimentais e traduzidas por parâmetros de Arrhenius, tais como a energia de ativação e ordem de reação. Nesta base de dados, estão as interações das estruturas calculadas no passo anterior (LIG-C, LIG-H, LIG-O, CELL, HCELL, TANN e TGL) com outras 48 espécies químicas, onde é descrita a decomposição das estruturas em produtos através de 30 reações químicas, como a porção sólida ao final do processo, caracterizada como biocarvão mais espécies metaplásticas (DEBIAGI *et al.*, 2018).

O objetivo dessa etapa do trabalho foi analisar o comportamento da decomposição térmica da biomassa e rendimento do biocarvão em dada faixa de temperatura, assim como a influência da taxa de aquecimento nas concentrações finais de biocarvão. Da mesma maneira, houve uma observação quanto ao tempo em que as estruturas primárias levariam para serem parcialmente decompostas levando-se em consideração o consumo de energia necessário para fazê-lo. Tendo em mãos essas informações, um perfil de temperatura foi definido para o experimento e posteriormente simulado para prever os produtos finais da pirólise e suas concentrações.

Para a simulação os seguintes parâmetros e aproximações foram considerados:

1. Tipo de problema: restrição de pressão e temperatura;
2. Tempo de simulação: 300 min para cada temperatura;
3. A superfície do reator foi definida como igual à temperatura da biomassa;
4. A pressão ao longo do processo foi definida como 1 atm em todas as regiões do reator;
5. As frações de biomassa serão consideradas em massa de cada componente de sua estrutura e normalizados pelo próprio *software*.

As temperaturas e taxas de aquecimento foram analisadas dentro das faixas descritas pelo Quadro 3, definidos com base na faixa de temperaturas e taxas de aquecimento encontradas na literatura.

Quadro 3 – Variáveis simuladas no *software*.

Variável	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)
Valores estudados	250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380, 390, 400, 410, 420, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590 e 600.	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 e 30.
Tempo (min)	300 min para cada temperatura	300 min de tempo de imersão na temp. selecionada

Fonte: O autor.

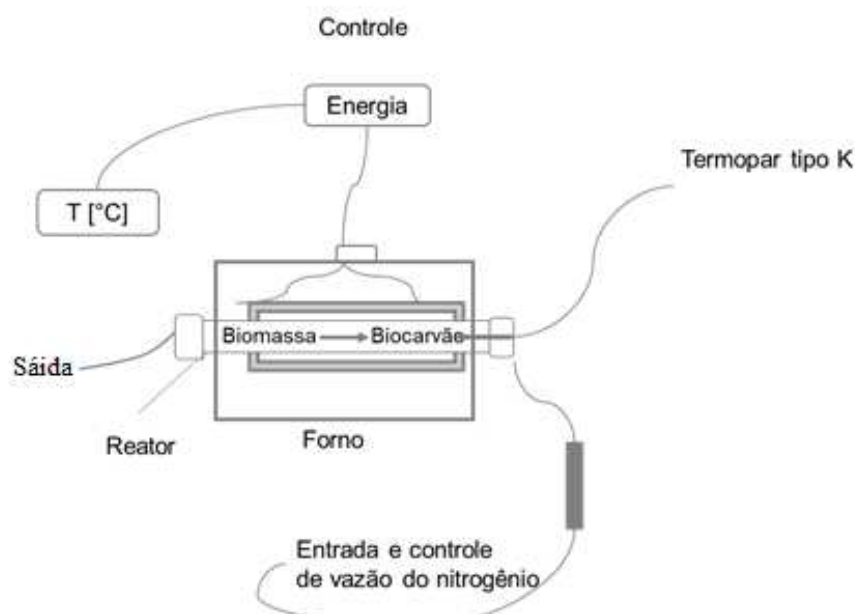
As temperaturas de pirólise, perfil de temperaturas e tempo de residência/imersão escolhidos seguiram as seguintes prioridades:

1. Otimização do rendimento do biocarvão;
2. Qualidades para aplicação como condicionador de solos;
3. Maior decomposição das estruturas primárias da biomassa;
4. Menor consumo energético para a produção do biocarvão.

3.2.4 Conversão termoquímica da biomassa no reator

O equipamento utilizado para a pirólise da casca de banana foi forno mufla da marca *Sanchis*, com reator tubular horizontal de quartzo, disponível no LCVMat da UNISINOS. O esquema de funcionamento é apresentado na Figura 23. Este equipamento conta com regulagem de patamar e taxa de aquecimento, assim como um controle de tempo para cada temperatura aplicada. Além disso, ele permite através de uma válvula que se crie um fluxo constante de N₂ sem que ocorra oxidação da biomassa por decorrência da entrada de ar atmosférico. Uma vez que a vazão de N₂ não faz parte das reações inseridas no software, este trabalho seguirá o valor máximo admitido pela válvula, de 1 L/min.

Figura 23 - Esquema de funcionamento do reator.



Fonte: Adaptado de Souza (2019).

Com base nas informações extraídas da simulação computacional em comparação ao trabalho de Sial *et al.* (2019) e Omulo *et al.* (2018), foi determinado um valor de temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência/imersão em duas vias, cada uma com uma quantidade de amostra de 40 g e tamanho de partícula entre 3,35 mm e 4,75 mm. A disposição do material dentro do tubo do reator se deu conforme a Figura 24 e Figura 25, com o termopar imerso totalmente no monte da biomassa. Além disso, os gases permanentes e vapores condensáveis serão excluídos na análise e, portanto, descartados. Também, para facilitar a leitura, a primeira via do biocarvão produzido foi denominado biocarvão “A” e a segunda de “B”.

Figura 24 – Biomassa dentro do reator.



Fonte: O Autor.

Figura 25 – Vista afastada: biomassa dentro do reator.



Fonte: O Autor.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na pesquisa desenvolvida.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE BANANA *IN NATURA*

Este subitem apresenta a caracterização somente da biomassa *in natura*, para posterior comparação com o biocarvão produzido e base para a simulação computacional.

4.1.1 Análise elementar, análise imediata e poder calorífico superior

Os resultados das concentrações de C, H, O, N e S mostraram valores coerentes com a literatura, como mostra o Quadro 4. Pode-se observar um valor de C superior (48,13 %) em relação às cascas de banana dos trabalhos de Tahir *et al.* (2019), Omulo *et al.* (2018), Bediako *et al.* (2019) e a média das biomassas agrícolas descritas no trabalho de Vassilev *et al.* (2010) à medida que a porção oxigenada da biomassa aumenta nestas últimas em relação ao resultado deste autor (28,08 %). Ainda, pequenas quantidades de S foram encontradas na amostra, acompanhando a maioria das biomassas lignocelulósicas e o valor de H em torno de 6 %, coerente com resultados dos outros autores e a média das biomassas agrícolas.

Em se tratando da análise imediata (Quadro 4) foi encontrado um elevado teor de umidade (88,67 %) na casca de banana *in natura*, assim como a porção de voláteis (75,29 %) comumente elevadas nas biomassas em geral. Esse fato pode estar relacionado ao período de maturação da banana. Houve a ocorrência de 15,65 % de cinzas na casca *in natura*, valor que ultrapassa o encontrado pelos outros autores e a média das biomassas agrícolas, indicando maior concentração de minerais na amostra (VAN LOO; KOPPEJAN, 2008). O carbono fixo na amostra da biomassa (8,77 %) ficou abaixo dos valores encontrados por Tahir *et al.* (2019) (20,55 %) e Leobet (2016) (26,12 %) e a média das biomassas agrícolas (19,10 %).

Quadro 4 - Resultados das análises elementar, imediata e PCS da biomassa *in natura*.

Propriedade	O Autor	Tahir et al. (2019)	Omulo et al. (2018)	Leobet (2016)	Bediako et al. (2019)	Vassilev et al. (2010)**
C (%m b.s.)	48,13	45,43	35,65	-	45,89	47,40
H (%m b.s.)	5,79	5,67	6,19	-	6,02	5,89
O* (%m b.s.)	44,73	36,4	45,95	-	36,96	40,47
N (%m b.s.)	1,21	2,31	1,94	-	1,53	1,14
S (%m b.s.)	0,14	0,35	-	-	-	0,95
Carbono Fixo (%m b.s.)	8,77	20,55	2,70	26,12	-	19,10
Matéria Volátil (%m b.s.)	75,29	66,79	88,02	65,68	-	75,20
Cinzas (%m b.s.)	15,65	4,13	9,28	9,87	-	5,70
Umidade (%)	88,67	-	-	81,53	88,30	12,00
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	18,91	18,87	-	16,73	-	-

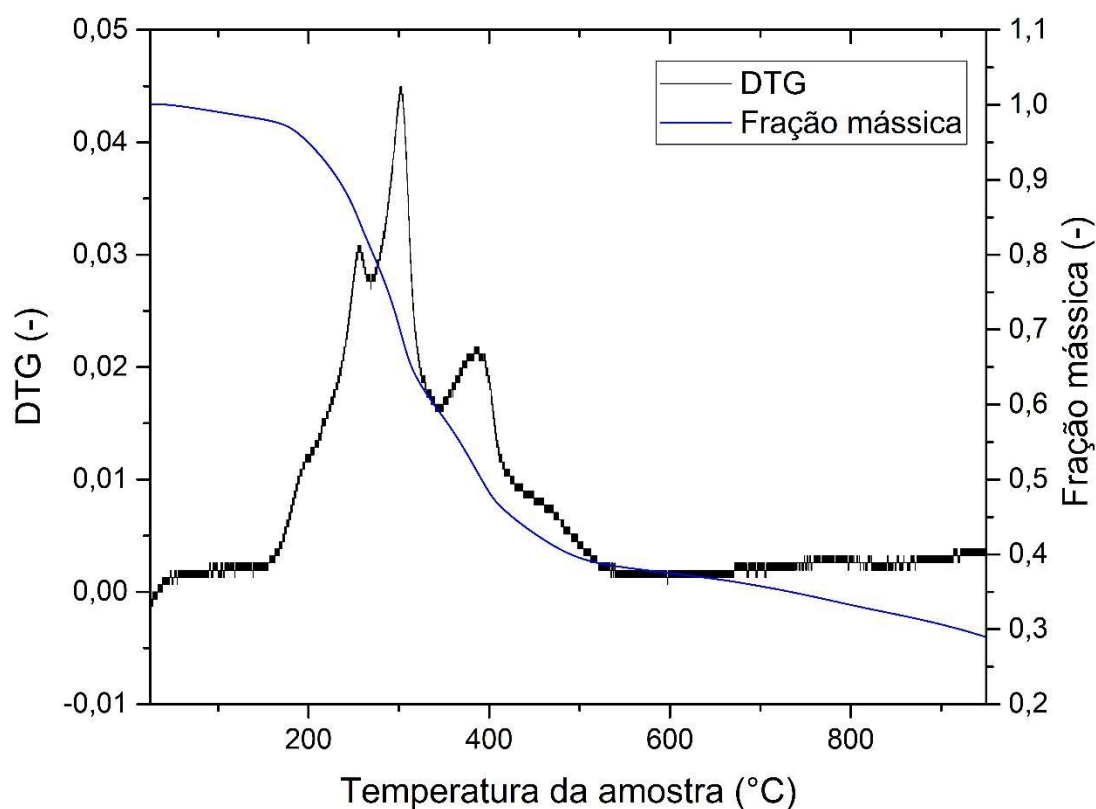
*Definido por diferença:**Média das biomassas agrícolas. Fonte: O Autor.

4.1.2 Análise térmica (TGA/DTGA)

A Figura 26 descreve o comportamento da massa de amostra de casca de banana seca *in natura* quando submetida ao ensaio termogravimétrico, sendo aquecida de 25 a 950 °C em atmosfera inerte de N₂.

É possível observar três picos bem definidos: o primeiro na temperatura de 254 °C determinada pela decomposição das estruturas menos estáveis da biomassa, a hemicelulose, seguido da maior perda de massa, caracterizada pelo pico mais acentuado a aproximadamente 304 °C, consequência da decomposição das estruturas de celulose da biomassa e por último o pico da decomposição de algumas estruturas de lignina a aproximadamente 400 °C.

Figura 26 – Comportamento térmico da casca *in natura* (TGA/DTGA)



Fonte: O Autor.

4.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

4.2.1 Determinação das concentrações de CELL, HCELL, LIGC, LIGH, LIGO, TGL e TANN

Com base nas informações da análise elementar e na quantidade de cinzas obtidas, foi possível calcular as concentrações de C, H e O na base seca livre de cinzas (ou *dry ash free basis* em inglês) para aplicação na metodologia de Debiagi *et al.* (2015) (Quadro 5). Assim como foram determinados os parâmetros de divisão α , β , γ , δ e ϵ , como sendo 0,6; 0,8; 0,8; 0,74; e 0,8; respectivamente, de maneira que os valores de C, H e O ficassem dentro da delimitação gráfica proposta na Figura 21 e dessa forma apresentasse valores positivos em termos de suas estruturas. As misturas de referência (RM-1, RM-2 e RM-3) seguiram as relações matemáticas já descritas na Quadro 5 e foram calculadas segundo os parâmetros de divisão definidos.

Quadro 5 – Composição elementar da biomassa e misturas de referência.

Elemento	C (%)*	H (%)*	O (%)*
Biomassa	0,5798	0,06975	0,3503
RM-1	0,44844	0,06126	0,4902
RM-2	0,6601	0,0750	0,2647
RM-3	0,5940	0,0499	0,3560

*Base seca livre de cinzas.

Fonte: O Autor.

Estes valores formaram uma matriz na forma das Eq. 4.1, 4.2 e 4.3 que resolvidas definiram as porções de cada mistura de referência na composição da biomassa (x, y e z).

$$0,5798 = x0,44844 + y0,6601 + z0,59402 \quad (4.1)$$

$$0,06975 = x0,06126 + y0,0750 + z0,049932 \quad (4.2)$$

$$0,3503 = x0,4902 + y0,2647 + z0,3560 \quad (4.3)$$

Os valores encontrados (x, y e z) foram de 0,3783 de RM-1, 0,6183 de RM-2 e 0,0031 de RM-3. Aplicando-se estes valores em conjunto com os parâmetros de divisão definidos nas Eq. 3.1-3.7 foi possível determinar as concentrações aproximadas das estruturas (CELL, HCELL, LIGC, LIGH, LIGO, TGL e TANN) na biomassa *in natura*, como mostra o Quadro 6.

Quadro 6 – Fração mássica das estruturas aproximadas na biomassa *in natura*.

CELL	HCELL	LIGC	LIGH	LIGO	TGL	TANN
0,2269	0,1513	0,0920	0,3660	0,0020	0,1607	0,0006

Fonte: O Autor.

4.2.2 Comparação simulação/experimento entre o comportamento da degradação térmica das estruturas

A Figura 27 descreve a decomposição das estruturas de celulose (CELL e CELLA), de hemicelulose (XYGR, HCE1 e HCE2), ligninas (LIGC, LIGH, LIGO, LIG, LIGOH e LIGCC) e extrativos (TGL, TANN e ITANN).

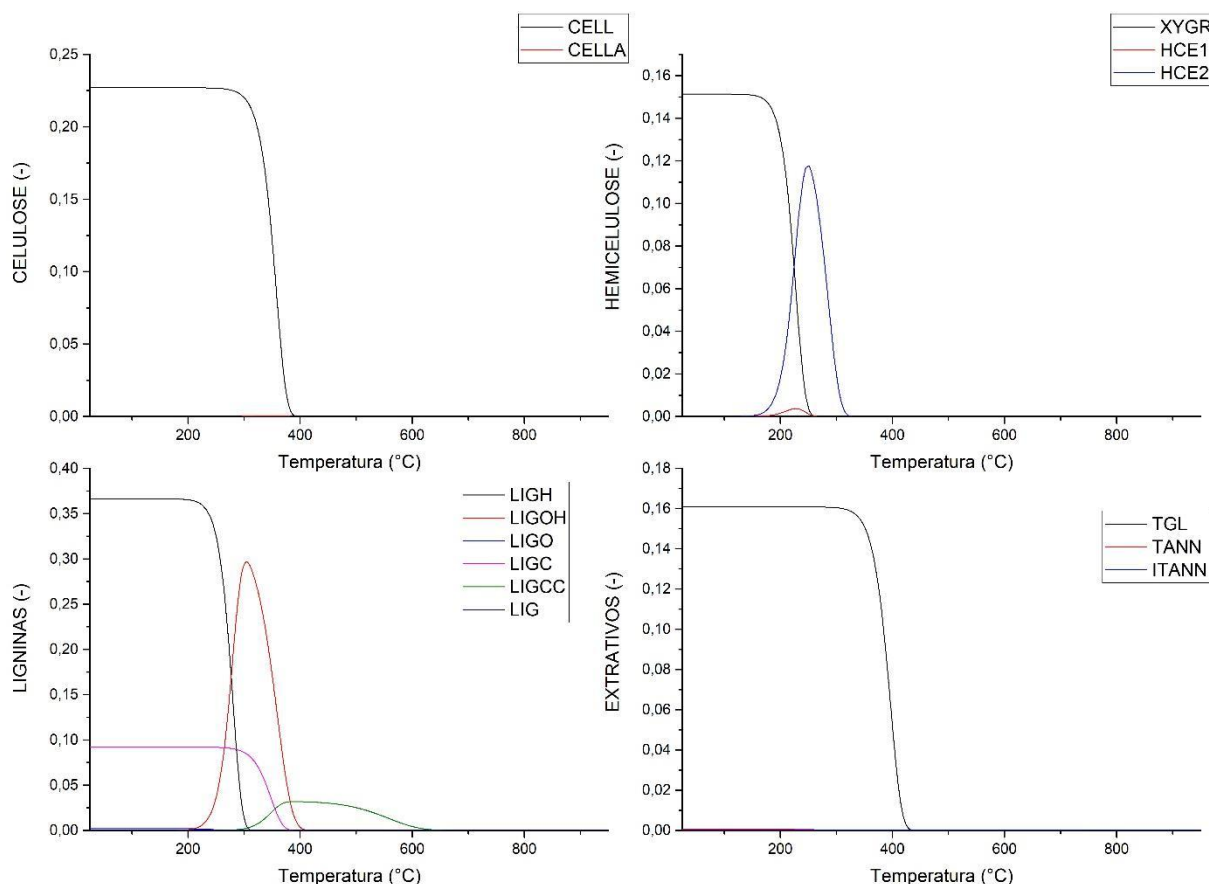
É possível observar em todas as curvas um certo atraso em relação a quebra das estruturas antes de 200 °C. Para a celulose, por exemplo, as reações só atingem a energia necessária para a formação de produtos em 204 °C, em que a partir desse ponto há uma grande variação de massa entre a faixa de 300 °C até perto dos 400 °C, nesta temperatura a celulose já está totalmente decomposta em outros produtos. Este comportamento se assemelha às curvas de degradação das cascas de banana no trabalho de Tahir *et al.* (2019) e o resultado experimental do DTG (Figura 28a), diferenciando-se apenas pela defasagem de 70 °C entre picos.

A decomposição da hemicelulose, nos moldes de XYGR, HCE1 e HCE2, biopolímero menos estável da estrutura da biomassa, têm início aos 117 °C com pequena perda de massa até próximo dos 200 °C, onde é dividida nas outras duas estruturas (HCE1 e HCE2) e então decompostas totalmente pouco acima dos 300 °C. Este comportamento é explicado por Chen *et al.* (2018) ao afirmar que essa perda de massa nessa faixa de temperatura devido à clivagem de ligações glicosídicas e a decomposição de cadeias laterais, enquanto o segundo pico de perda de massa é atribuído principalmente à fragmentação de unidades de monossacarídeo. A Figura 28a mostra essa faixa de decomposição como o primeiro pico bem definido entre 200-300 °C na simulação e experimento, confirmando certa aproximação nos dois modelos.

Nas ligninas, descritas por Debiagi *et al.* (2015) por LIGC, LIGH, LIGO, LIG, LIGOH e LIGCC, representando a grande variedade de combinações dessas espécies, fica claro uma faixa de decomposição maior em relação à temperatura. Pequena variação de massa se inicia em temperaturas em torno de 150 °C, principalmente pela degradação da LIGO e se estende a temperaturas acima de 600 °C. O perfil de decomposição das ligninas simuladas segue a maioria das biomassas lignocelulósicas, que ocorre na faixa entre 150-1000 °C (BRUCKMAN *et al.*, 2016; BRANCA; DI BLASI, 2015).

Os extrativos por sua vez, na forma de TANN e ITANN (com concentrações abaixo de 1 % em massa) degradam em temperaturas baixas (em torno de 100 °C) e têm como produto direto o biocarvão, muito embora nesta simulação suas concentrações tenham ficado baixas o suficiente para serem praticamente desprezíveis. Já o extrativo denominado TGL, possui uma alta energia de ativação para gerar produtos e acaba se decompondo em temperaturas mais altas, acima dos 400 °C.

Figura 27 – Degradação das estruturas primárias simuladas.



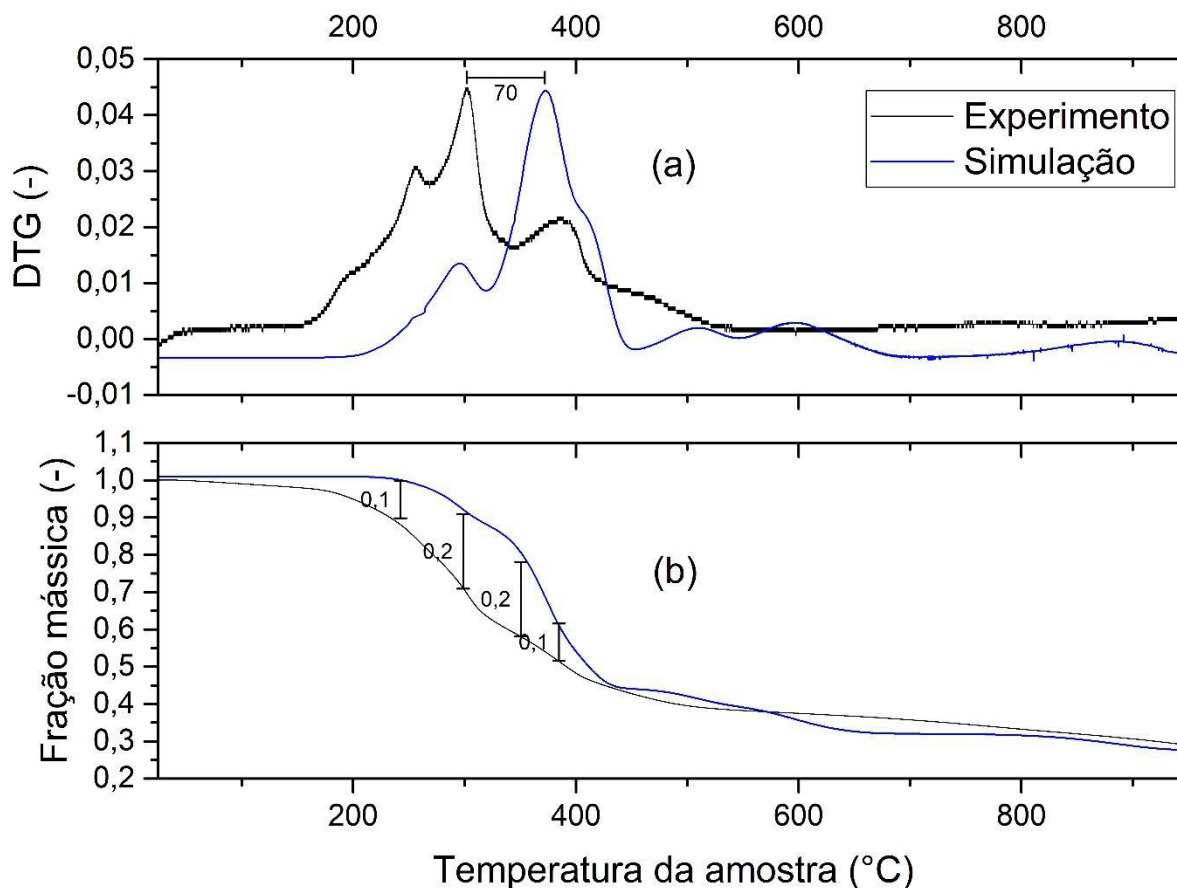
Fonte: O Autor.

As curvas de DTG da Figura 28a, de comparação entre os comportamentos térmicos da simulação/experimento, permitem observar uma certa concordância acerca da faixa de temperatura em que ocorrem as maiores perdas de massa, ocasionadas pela degradação das estruturas principais comentadas nos parágrafos acima. Da mesma maneira, fica claro um deslocamento da curva de simulação às maiores temperaturas, principalmente por consequência de um retardo nas degradações em temperaturas abaixo de 200 °C. Esse deslocamento da curva ocorre com uma diferença de aproximadamente 70 °C entre as curvas, evidenciado pelos picos da degradação da celulose em 300 °C e 370 °C, para o experimento e simulação, respectivamente.

Esse fato evidencia uma certa imprecisão na simulação do produto sólido final, como mostra a Figura 28b, principalmente na região entre as temperaturas de 200-400 °C, onde pode haver uma variação no produto sólido de até 20 %, superestimando

os resultados da simulação. Por esse motivo, temperaturas próximas ou acima de 400 °C são preferíveis para que o comportamento simulado da biomassa fique o mais próximo possível do real.

Figura 28 – Comparação simulação/experimento do TGA/DTGA



Fonte: O Autor.

4.2.3 Influência da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência/imersão nos produtos finais da pirólise

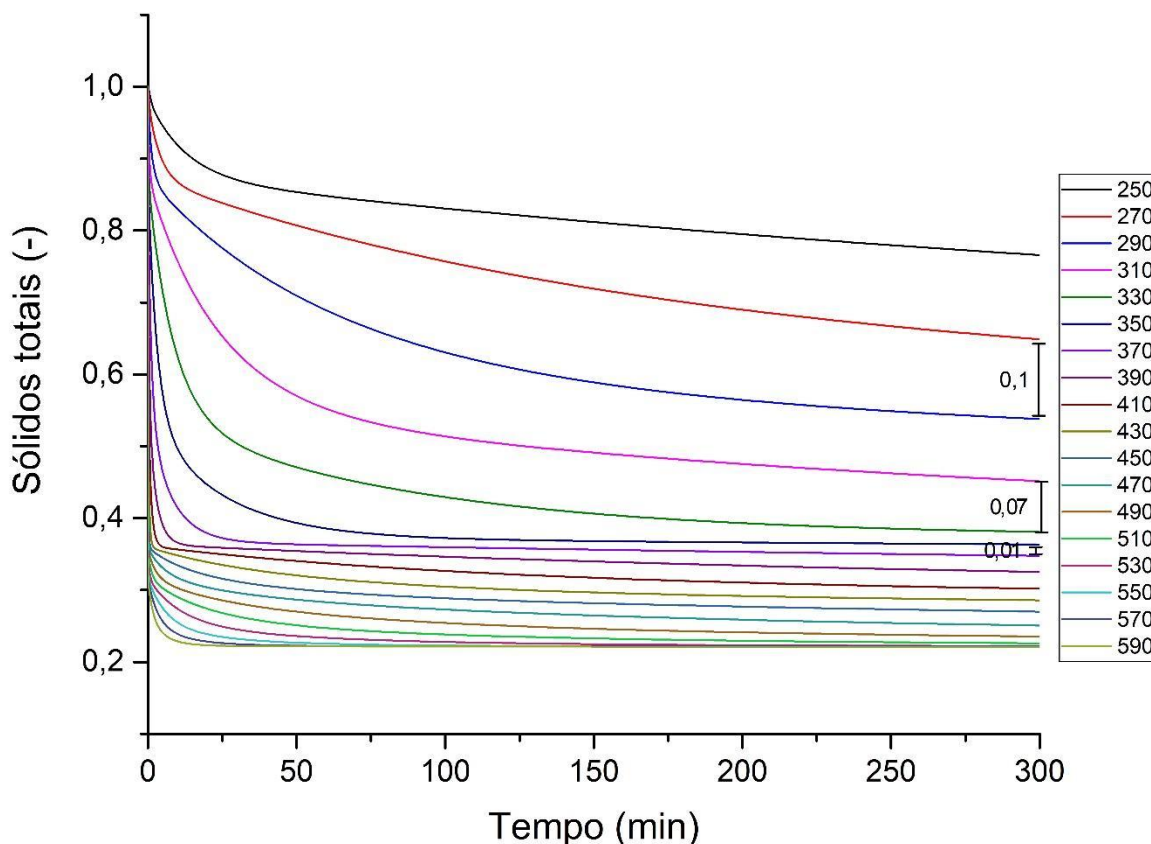
A Figura 29 descreve a influência da temperatura nos sólidos finais simulados pela pirólise da casca de banana entre 250-590 °C. As curvas mostram uma tendência de que temperaturas maiores levem a menores rendimentos sólidos, em 250 °C, por exemplo, restam 76 % de sólido ao final da simulação de 300 min, enquanto a 590 °C somente 22 %. Considera-se, porém, como produto sólido, o somatório total das estruturas primárias que ainda não foram decompostas somadas ao carbono pirogênico e espécies metaplásticas sólidas consideradas nas reações de Debiagi *et al.* (2015).

É possível observar uma maior variação de rendimento conforme se aumenta a temperatura numa faixa que vai de 250-350 °C, podendo haver uma redução de até 10 % de rendimento quando aumentada a temperatura em 20 °C. A partir de aproximadamente 370 °C as curvas passam a se achatar, descrevendo uma variação pequena em relação ao seu rendimento (menores que 1 %). Esse achatamento é coerente com os resultados dos itens anteriores, considerando-se que as maiores decomposições em massa ocorrem abaixo dessa faixa de temperatura.

Do ponto de vista de rendimento, menores temperaturas são mais indicadas à medida que retornam uma maior quantidade de biocarvão ao final do processo. De outra maneira, como discutido por OK *et al.* (2016) e ilustradas na Figura 10 e na Figura 11, maiores temperaturas podem produzir biocarvões com maiores áreas superficiais, pH, maior capacidade de troca catiônica e por consequência grupos funcionais mais ativos para a interação com o solo. Toma-se como base de comparação o trabalho de Sial *et al.* (2018), onde realizaram a pirólise em temperatura de 350 °C com taxa de aquecimento de 7 °C/min e obtiveram um biocarvão que estimulou as culturas microbianas do solo e aumentou a disponibilidade de COD e nitrogênio no solo.

Dessa forma, optou-se por utilizar a temperatura de 370 °C para o experimento no reator, relacionando um rendimento considerável com qualidades esperadas para a aplicação final citadas anteriormente. Também, nessa temperatura, como discutido no subitem 4.3.2, há um erro embutido menor em relação a temperaturas menores.

Figura 29 – Simulação da influência da temperatura na fração sólida final da pirólise.

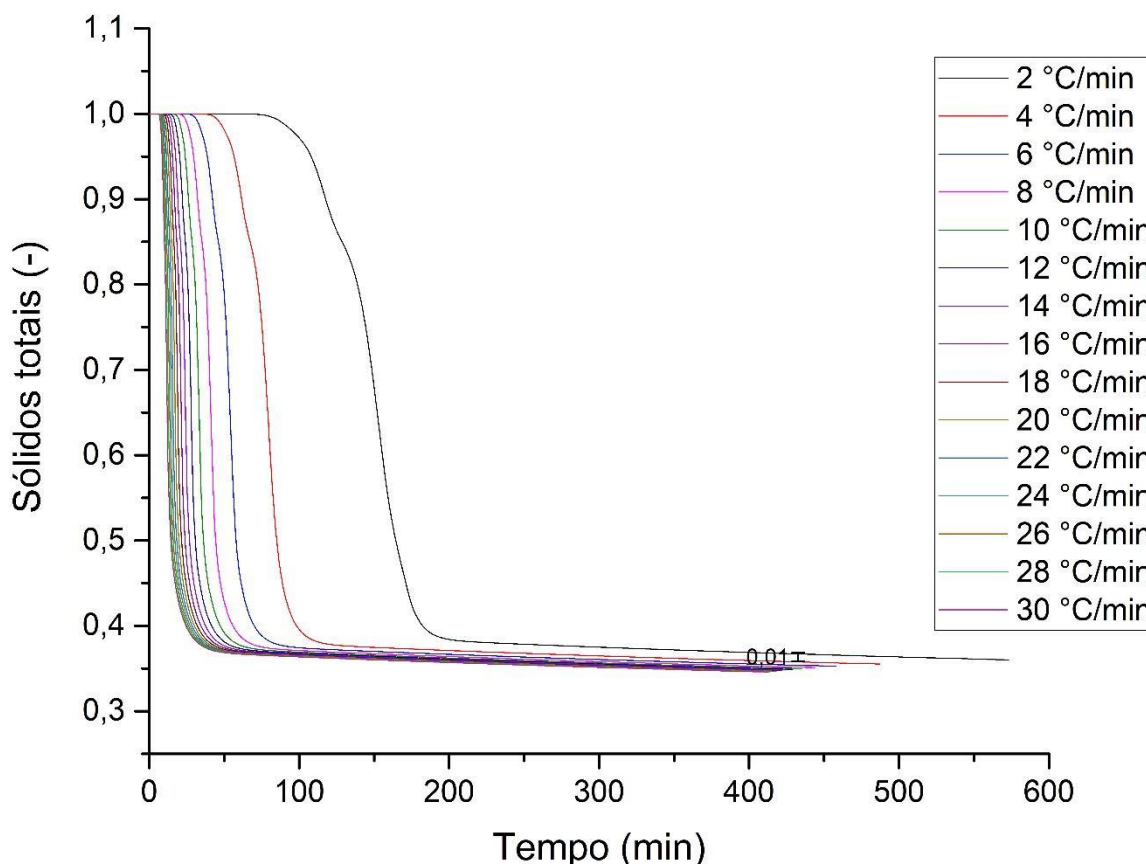


Fonte: O Autor.

Aplicando-se as taxas de aquecimento definidas ao processo de pirólise da biomassa simulado (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 e 30 °C/min) à 370 °C com 300 minutos de tempo de imersão as curvas da Figura 30 são formadas.

É possível observar uma relação inversamente proporcional da taxa de aquecimento e do rendimento sólido da pirólise, isto é, à medida que se aumenta a taxa de aquecimento, menor é o rendimento do biocarvão. Contudo, essa diferença entre as taxas de aquecimento é bem pequena (menor que 1 % a cada 2 °C/min) e diminuem conforme se aumenta a taxa de aquecimento. Há de se discutir que maiores taxas de aquecimento levam a menores tempos de residência e, portanto, menor tempo com o equipamento ligado, o que pode reduzir os custos com energia. Contudo, é preciso avaliar também o acréscimo de potência causado pelo aumento da taxa de aquecimento para que seja válida a discussão anterior. Dessa maneira, definiu-se usar maiores taxas devido a pequena variação de rendimento e tempo de equipamento ligado.

Figura 30 – Simulação da influência da taxa de aquecimento na pirólise à 370 °C.



Fonte: O Autor.

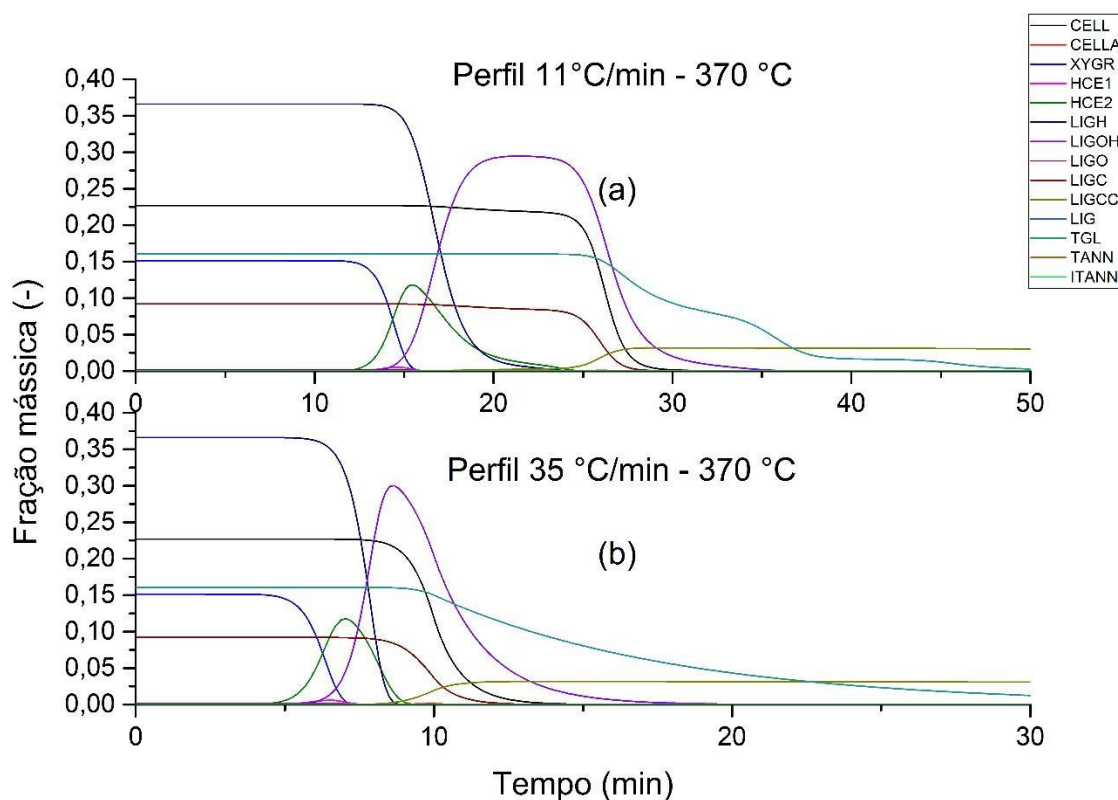
Para fins de pesquisa duas condições foram definidas para os experimentos: aquecimento a 370 °C em 11 °C/min e 370 °C em 35 °C/min. A Figura 31 ilustra a decomposição das estruturas nas duas condições simuladas propostas em função das suas espécies primárias.

No perfil de temperatura com taxa de aquecimento de 11 °C/min (Figura 31a) a biomassa atinge 370 °C em 31 minutos e é possível observar que a maioria das estruturas primárias são decompostas em torno de 50 minutos a partir do início do processo, com exceção da LIGCC, que estabiliza sua massa até o final do tempo de simulação.

Quando aquecida a uma taxa de 35 °C/min (Figura 31b), a quebra das estruturas ocorre de maneira mais rápida, assim que a temperatura atinge 370 °C, em aproximadamente 10 minutos, é possível ver uma inclinação maior nas curvas de cada espécie, levando mais 30 minutos para que a maioria das porções sejam transformadas em outros produtos.

Com base nessas informações foi possível determinar um tempo de imersão de 30 minutos para os ensaios experimentais, tempo o qual seria suficiente para que as estruturas sejam transformadas em produtos da pirólise, incluindo o biocarvão.

Figura 31 – Comportamento das curvas de degradação da biomassa em 11 e 35 °C/min.



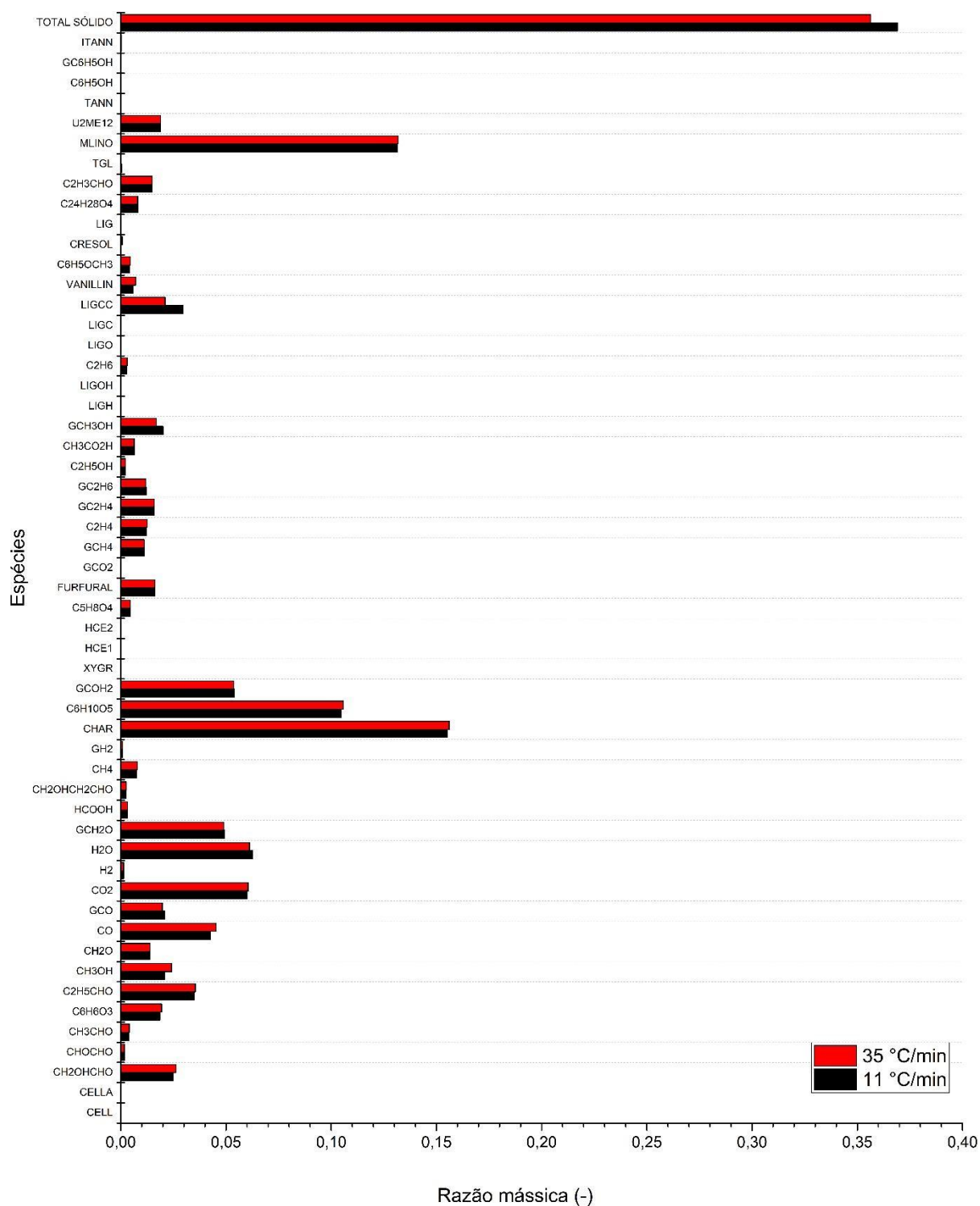
Fonte: O Autor.

A Figura 32 mostra todos os produtos da pirólise simulada daquelas duas condições.

Entre os produtos que ocorrem em maior quantidade estão as partes sólidas: CHAR (carbono pirogênico) e as espécies metaplásticas $GCOH_2$ e GCH_2O ; dentre as espécies químicas como o $C_6H_{10}O_5$ e gases como CO_2 , CO e água.

A primeira diferença entre os dois perfis de aquecimento é a quantidade de sólidos gerados ao fim da conversão. No perfil com aquecimento mais lento (11 °C/min) há um maior rendimento, de 36,91 %, enquanto no outro 35,63 %, como já era esperado. No entanto, observa-se um valor maior de CHAR para a maior taxa de aquecimento (35 °C/min), embora de pequena proporção (menor que 1 %), indicando que taxas maiores promovam uma maior quantidade de carbono pirogênico no produto final.

Figura 32 – Resultado dos produtos da pirólise nas condições definidas.



Fonte: O Autor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCARVÃO PRODUZIDO

Essa seção discorre sobre os resultados da caracterização do biocarvão produzido a partir das condições já definidas, além de realizar um comparativo entre

outros trabalhos e normas pertinentes. A Figura 33 mostra o biocarvão produzido, é possível observar um aumento significativo de volume das partículas em relação à biomassa original, assim como uma superfície mais lisa e um aspecto mais escuro evidenciando a carbonização da biomassa.

Figura 33 – Biocarvão produzido.



Fonte: O Autor.

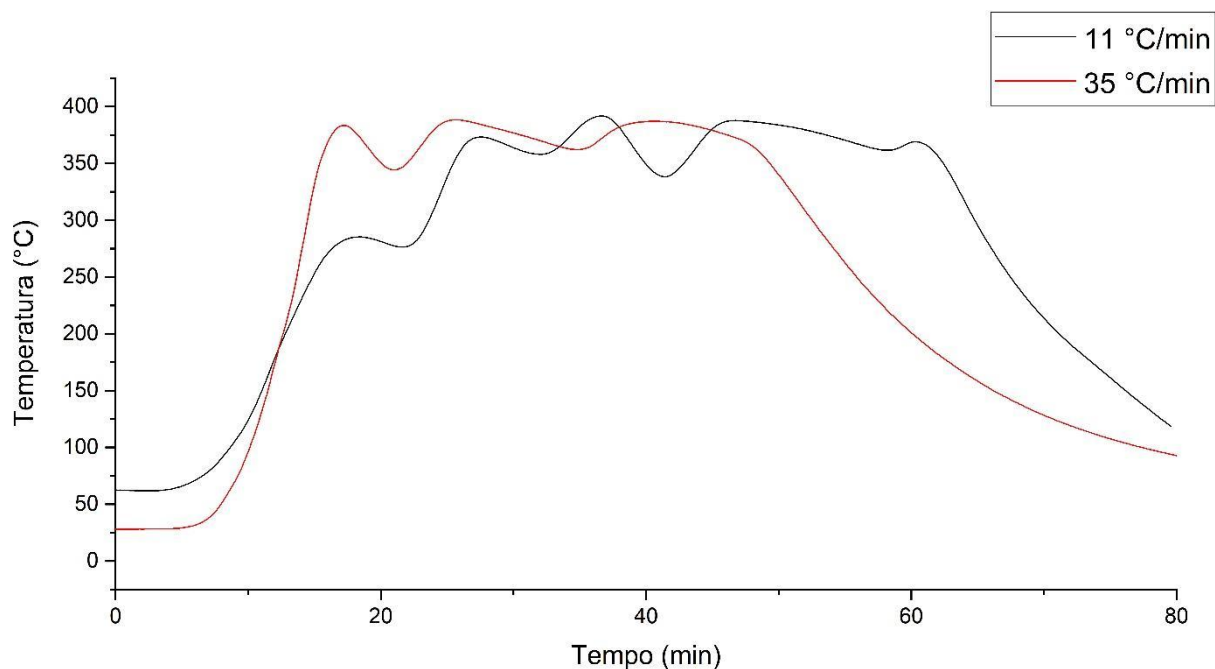
4.3.1 Perfis de temperatura no forno

A Figura 34 apresenta os perfis de temperatura da amostra dentro do reator no experimento nas taxas de aquecimento de 11 °C/min e 35 °C/min.

Faz-se a observação, com base na análise das curvas, que não foi possível manter a temperatura constante de 370 °C durante todo o processo, por consequência da construção do forno e programação do controlador. Esse fato trouxe a temperatura da amostra para faixas acima daquela, podendo chegar a 390 °C em alguns momentos e 350 °C em outros.

Para facilitar a leitura, o biocarvão produzido sob a taxa de aquecimento mais baixa vai ser denominado biocarvão “A” e o outro de “B”.

Figura 34 – Perfis da temperatura da amostra dentro do reator nas duas condições.



Fonte: O Autor.

4.3.2 pH, condutividade elétrica e CTC

Os resultados de pH e CE encontrados na biomassa *in natura* e nos biocarvões A e B estão dispostos na Figura 35.

Enquanto a biomassa *in natura* apresenta valores de pH ácido (abaixo de 7), os biocarvões produzidos se mostram muito alcalinos, apresentando valores de 12,40 e 12,81 para os biocarvões A e B, respectivamente. Estes valores ultrapassam os valores encontrados em outros trabalhos que pesquisaram o biocarvão da casca de banana, como os de Feitosa *et al.* (2020) e Sial *et al.* (2018) com pH de 9,4 e 10,88, respectivamente. Ainda, comparado a outras biomassas, como apresentado no Quadro 7, os valores encontram-se acima da média. Também é possível observar um ligeiro aumento do pH do biocarvão A em relação ao B, podendo ser consequência de um perfil de temperatura mais elevado em média. Singh, Camps-arbestain e Lehmann (2017) dizem que existe uma relação proporcional entre o pH e a temperatura de pirólise, mas que a matéria-prima tem mais influência sobre esse parâmetro, como pode ser visto comparando o pH do biocarvão de palha de milho do trabalho de Lehmann *et al.* (2011), produzido a 600 °C (pH = 9,42) e o pH do biocarvão da casca de banana do trabalho de Sial *et al.* (2018), produzido a 350 °C (pH = 10,88). Souza (2019) indica essa relação no pH com base na temperatura ao comparar o pH de dois

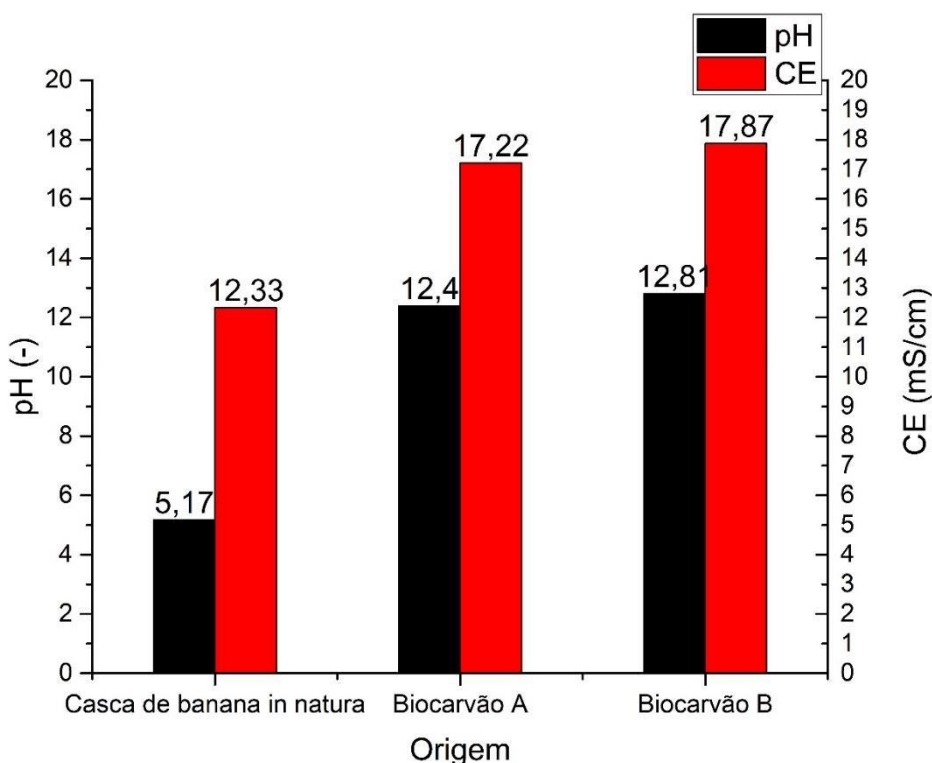
biocarvões, um produzido a 350 °C e outro a 450 °C, a diferença entre eles foi de 1,3 pontos, evidenciando tal influência.

De outro modo, o alto valor do pH encontrado nos biocarvões se deve em parte pela também elevada concentração de cinzas na biomassa (~15 % b.s.), isso ocorre porque grupos funcionais ácidos são decompostos, restando maior quantidade de sais de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos. Consequentemente, biocarvões com um baixo teor de cinzas geralmente têm valores de pH menores que biocarvões com maior teor de cinzas (SINGH; CAMPS-ARBESTAIN; LEHMANN, 2017; OK *et al.*, 2016; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

De maneira geral, os altos valores de pH encontrados nos biocarvões são interessantes em aplicações onde o solo é mais ácido, quando seu uso é chamado de “efeito calante”. Nesse sentido, Hale *et al.* (2020) observaram que o efeito calante resolveu problemas como deficiência de P disponível e efeitos negativos relacionados ao Al. Han *et al.* (2020) explica, porém, que um valor alto pode ocasionar uma menor estabilidade de C no solo, além de estar associado a deficiência em micronutrientes e redução de rendimento em algumas lavouras.

A condutividade elétrica, ilustrada pela Figura 35, traduz a mesma tendência do pH, em aumentar seus valores à medida que se aumenta a temperatura, podendo chegar a 17,22 mS/cm e 17,87 mS/cm, nos biocarvões A e B, respectivamente. Os valores ficam dentro da faixa encontrada em outros biocarvões de casca de banana (12-20 mS/cm) e está relacionado à quantidade de sais solúveis encontrados nos materiais (FEITOSA *et al.*, 2020).

Figura 35 – Resultados de pH e CE.



Fonte: O Autor.

A CTC do biocarvão foi determinada por uma amostra que continha tanto biocarvão A quanto B, para que se tivesse quantidade suficiente para o ensaio. O Quadro 7 indica este valor de CTC para a amostra de biocarvão em comparação ao biocarvão produzido a partir de outras biomassas.

O resultado encontrado de 511 mmol/kg é expressivamente maior que da maioria dos outros biocarvões, com exceção da palha de milho e casca de arroz do trabalho de Purakayastha, Kumari e Pathak (2015). É possível observar que a CTC tem mais relação com o tipo de material do que qualquer outro parâmetro, muito embora seja possível alguma influência do pH na CTC. Brady e Weil (2013) inclusive explicam que com a elevação do pH do biocarvão, as cargas negativas de algumas argilas silicatadas e mesmo óxidos de Al e Fe se tornam mais numerosos, aumentando assim a capacidade de troca de cátions. Visto o elevado pH dos biocarvões produzidos neste trabalho, a CTC pode ter sido influenciada por esse fator. Esta capacidade está inclusive acima do mínimo previsto pela Instrução Normativa MAPA nº 35 de 4 de julho 2006, de 200 mmol/kg, indicando um potencial para uso do biocarvão como condicionador de solos (BRASIL, 2006).

Quadro 7 – Resultados de pH, CE e CTC.

Propriedade	Condições de produção	pH	Condutividade elétrica (mS/cm)	CTC (mmol/kg)	Referência
Origem					
Casca de banana <i>in natura</i>	-	5,17	12,33	-	O Autor
Biocarvão A	370 °C	12,40	17,22	511	
Biocarvão B	370 °C	12,81	17,87		
Cama de frango	600 °C	10,33	-	58,7	Lehmann <i>et al.</i> (2011)
Palha de milho	600 °C	9,42	-	252	
Casca de amendoim	400 e 500 °C	9,96	-	44,6	Gaskin <i>et al.</i> (2008)
Palha de milho	400 °C	10,7	3,84	635	Purakayastha, Kumari e Pathak (2015)
Casca de arroz	400 °C	8,6	7,68	973	
Casca de arroz	350 °C	6,4	-	43	Souza (2019)
Casca de arroz	450 °C	7,7	-	47	
Casca de banana	350 °C	10,88	20,52	-	Sial <i>et al.</i> (2018)
Casca de banana	400 °C	9,4	12,67	-	Feitosa <i>et al.</i> (2020)
Casca de laranja	400 °C	10,1	1,8	-	
Bagaço de cana-de-açúcar	600 °C	7,7	-	4,19	Inyang <i>et al.</i> (2010)
Palha de café	350 °C	8,94	-	296	Silva (2017)
Casca de eucalipto	350 °C	7,20	-	99,2	

Fonte: O Autor.

4.3.3 Massa específica, área superficial e morfologia

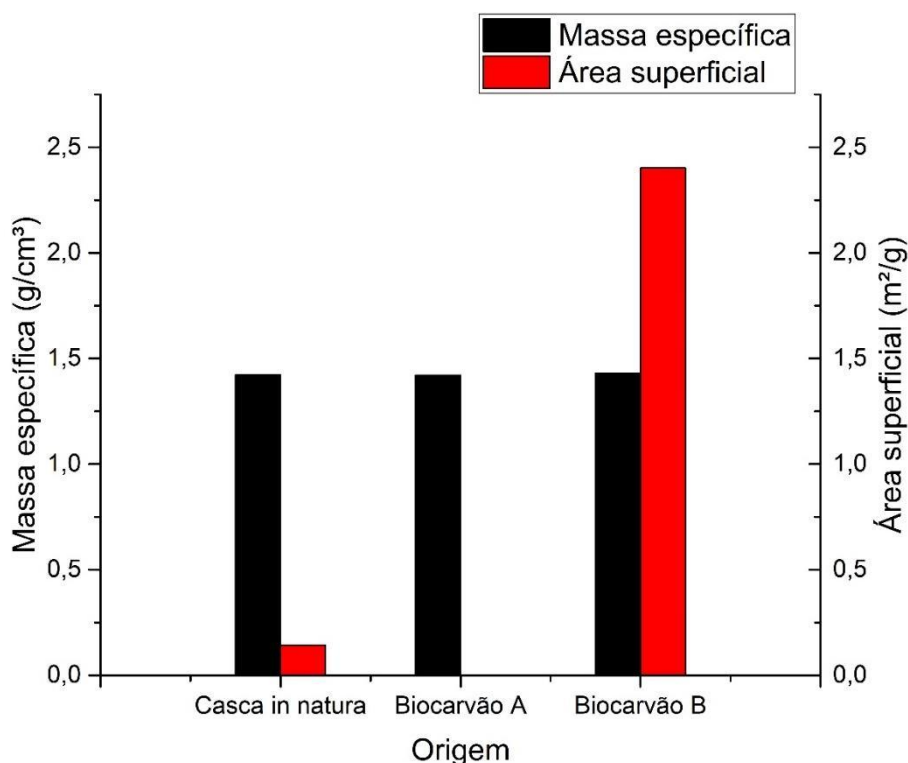
A Figura 37 mostra os resultados da massa específica real e área superficial da casca de banana *in natura* e biocarvões. O biocarvão A não pôde ser avaliado pelo

método BET, apresentando valores negativos de adsorção ainda que tratando o biocarvão em atmosfera controlada por uma semana em temperaturas de 200 °C e, portanto, não há resultado disponível.

O resultado da massa específica real das biomassas, ilustrada por meio do gráfico de barras da Figura 37, indica que não houve alteração significativa nesta propriedade mesmo após a conversão termoquímica da biomassa em nenhum dos perfis de temperatura experimentados. Os valores ficaram em 1,4234; 1,4208 e 1,4305 g/cm³ para a casca de banana *in natura*, biocarvão A e B, respectivamente.

Já nos resultados de área superficial, 0,1423 e 2,4013 m²/g, para a casca *in natura* e biocarvão B, respectivamente, houve um aumento expressivo neste parâmetro com o acréscimo de temperatura da biomassa (aproximadamente 17 %), indicando uma relação proporcional da área do biocarvão em relação à temperatura de pirólise.

Figura 36 – Resultados de massa específica e área de superfície.



Fonte: O Autor

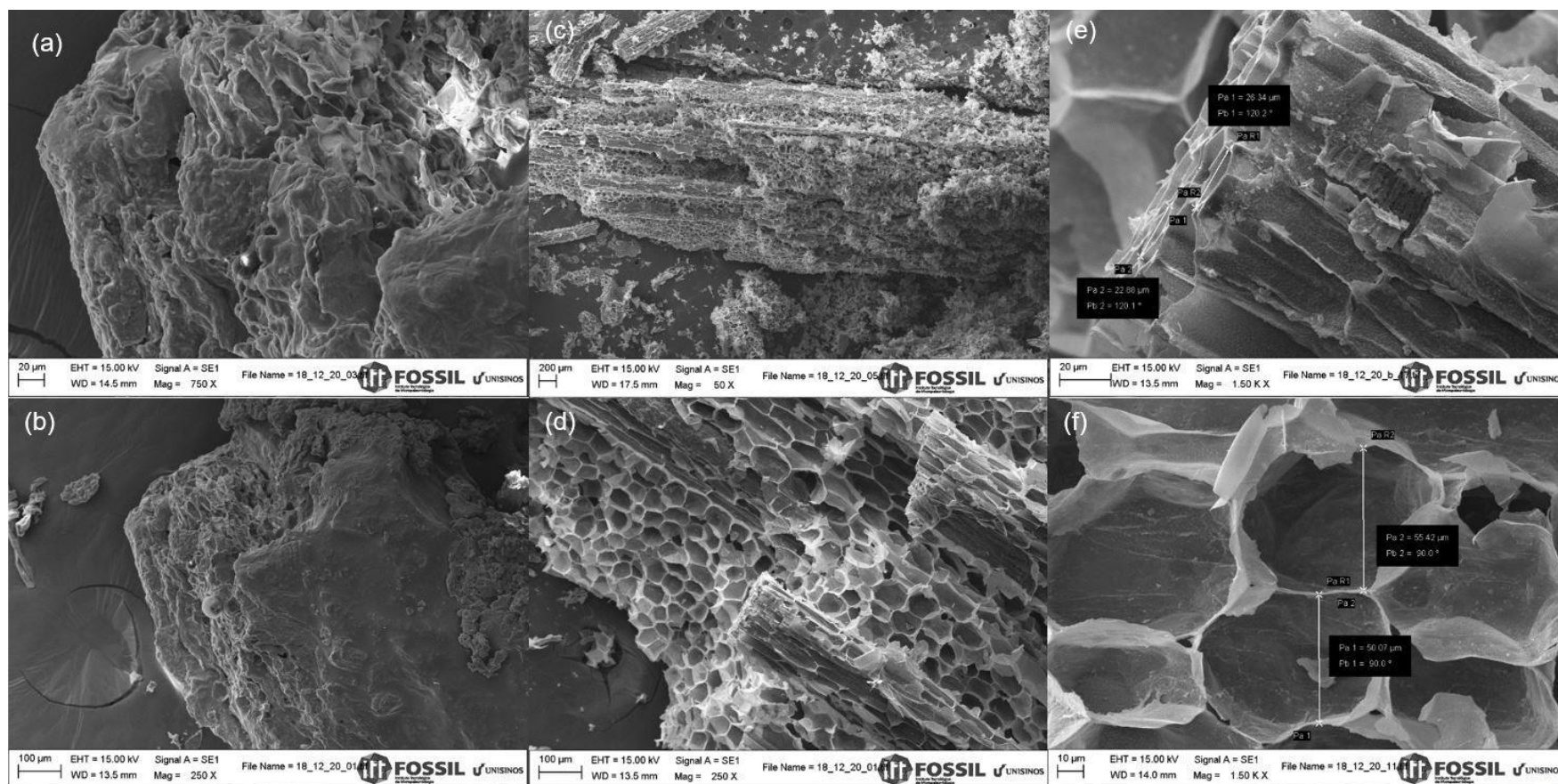
Comparativamente a outros trabalhos com biocarvões de casca de banana, o valor encontrado fica abaixo, inclusive utilizando um perfil de temperatura mais baixo. Lam *et al.* (2018) encontraram para biocarvões de casca de banana produzidos em 300 °C, 400 °C e 500 °C, valores de área de superfície de 8, 28 e 51 m²/g,

respectivamente, evidenciando ainda mais o efeito da temperatura no resultado final dessa propriedade. Kim *et al.* (2020), por outro lado, encontrou valores menores numa temperatura de pirólise mais elevada (600 °C), resultando em uma área superficial de 11,32 m²/g no biocarvão de casca de banana. Lam *et al.* (2018) sugerem que esse aumento de área é provavelmente promovido pela liberação de voláteis na estrutura do biocarvão que tendem a formar poros (ou espaços vazios) no sólido restante e quanto maior a temperatura mais voláteis são liberados e maior é a formação de estruturas porosas na superfície do material.

Esse fato é confirmado pela Figura 38a-f, onde as imagens (a) e (b) correspondem a imagem da casca de banana *in natura*, e as imagens de (c) à (f) ao biocarvão. A imagem do biocarvão obtida através do MEV mostra uma estrutura altamente porosa em forma de colmeia, com poros que podem ir de 22,86 até 55,62 µm de diâmetro, semelhantes às imagens encontradas por Branca e Blasi (2015) e Lam *et al.* (2018).

A alta porosidade e volume de poros encontrada no material pode ser favorável a adsorção do carbono orgânico do solo na superfície do biocarvão e ao estímulo aos microrganismos do solo, explicam Sial *et al.* (2019), além de apontar um bom potencial como adsorvente em diversas aplicações e aumento da capacidade de retenção de água (BEDIAKO *et. al.*, 2019; XUE *et. al.*, 2019; KIM *et al.*, 2020; OK *et. al*, 2016).

Figura 37 – Morfologia da casca de banana e biocarvão.



Fonte: O Autor.

4.3.4 Razão C/N, H/C versus O/C e rendimento dos biocarvões

O Quadro 8 mostra os resultados da análise elementar realizadas na biomassa *in natura* e biocarvões, assim como as razões atômicas e o rendimento do biocarvão produzido.

Observa-se uma tendência no sentido de aumento nas frações de C nos biocarvões em relação a casca *in natura*, podendo chegar até 54,08 % em massa no biocarvão A, resultado consonante com o biocarvão produzido por Lam *et al.* (2018) na mesma faixa de temperatura, e uma redução nas concentrações de H. Nota-se também que embora tenha sido submetido à mesma temperatura, o carbono do biocarvão B aumentou 0,34 % em relação à biomassa *in natura*, um aumento pequeno quando comparado ao biocarvão A (aumento de quase 6 %). Angin (2013) e Li *et al.* (2016), nesse sentido, fizeram experimentos alterando-se a taxa de aquecimento para analisar a influência deste na concentração de C, não observando praticamente nenhuma influência.

Esta variação observada pode ter acontecido por decorrência da alta taxa de aquecimento do perfil de temperatura na produção do biocarvão B, ocasionando um menor tempo de residência (possível de observar a partir da Figura 34) em conjunto com uma distribuição não-uniforme de calor dentro da massa de casca de banana dentro do reator, fazendo com que alguns pontos da massa sólida não se decompussem dentro do tempo definido pelo programa. Por outro lado, acerca do tempo de residência, Wang *et al.* (2020) acrescenta nos seus experimentos analisando a influência de fatores como o tempo em processos de pirólise de palha de milho, trigo e casca de amendoim, que há um significativo impacto da relação matéria prima *versus* tempo de residência *versus* temperatura no conteúdo mineral do biocarvão, assim como nas concentrações de C, K, e Ca. Outra evidência, em relação as diferenças entre os processos, se encontra nos rendimentos sólidos, 36,90 % e 41,68 % para os biocarvões A e B, respectivamente, onde se observa uma alteração grande (de quase 5 %) de um em relação ao outro biocarvão.

Em relação aos rendimentos dos biocarvões, na comparação com a simulação computacional, os rendimentos do biocarvão A praticamente ficaram iguais (36,91 % e 36,90 %, para simulação e experimento, respectivamente) e os do biocarvão B (simulação e experimento) ficaram defasados em 6,05 % um em relação ao outro.

Quadro 8 – Análise elementar, razões C/N, H/C, O/C e rendimento.

Origem	Casca <i>in natura</i>	Biocarvão A	Biocarvão B
Propriedade			
C (%) b.s.	48,13	54,08	48,47
H (%) b.s.	5,79	4,42	4,36
O* (%) b.s.	29,08	24,53	28,93
N (%) b.s.	1,21	1,19	1,48
S (%) b.s.	0,14	0,13	0,11
C/N	39,77	45,44	33,42
H/C	0,12	0,08	0,09
O/C	0,60	0,45	0,59
Rendimento	100 %	36,90 %	41,68 %

*Determinado por diferença. Fonte: O Autor.

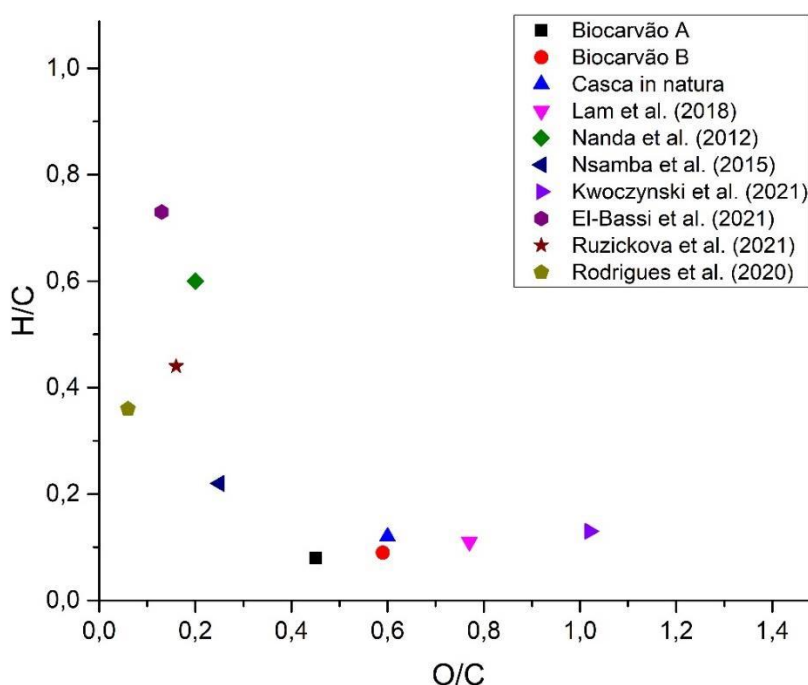
As razões atômicas H/C e O/C nos biocarvões A e B tiveram valores inferiores em relação à biomassa *in natura*, indicando uma maior eliminação de O e H em relação ao C na liberação de voláteis durante a conversão (KROMBIE *et al.*, 2013). Ainda, o biocarvão A apresentou uma razão H/C e O/C menor, o que implica uma maior estabilidade e aromaticidade deste material em relação à biomassa *in natura* e biocarvão B (OK *et al.*, 2016; KROMBIE *et al.*, 2013). Essa característica pode ser analisada por meio da Figura 38, que mostra o diagrama de *Van Krevelen* em relação aos resultados deste trabalho em conjunto com resultados de outros biocarvões encontrados na literatura, onde biomassas mais próximas da origem tendem a ser mais recalcitrantes.

O resultados indicam um boa estabilidade e recalcitrância, visto que apresenta menores razões atômicas que outros biocarvões de casca de banana, como o de Lam *et al.* (2018), e outras biomassas como os biocarvões de madeira de pinus de Nanda *et al.* (2012), de palha de trigo de Kwoczynski *et al.* (2021), restos da produção de azeite por meio da prensagem da oliveira no trabalho de El-Bassi *et al.* (2021), palha de milho de Ruzickova *et al.* (2021) e valores similares aos encontrados por Nsamba *et al.* (2015) e Rodrigues *et al.* (2020), com biocarvões de casca de arroz e cama de frango (Figura 38).

A recalcitrância do biocarvão está diretamente ligada ao aumento da capacidade de “sequestro de carbono” pelo solo, reduzindo a liberação de CO₂ para a atmosfera, Yang *et al.* (2021) inclusive estimam que a aplicação do biocarvão a 337,83 kg por tonelada de resíduo de lavoura é capaz de reter 4,50 % do total de CO₂ emitido pela China anualmente. Xu *et al.* (2020) também evidenciaram um aumento de quase 490 % na retenção de carbono por efeito da aplicação do biocarvão de folhas de bambu produzido a 500 °C a uma taxa de 5 ton/ha e de forma similar Yang *et al.* (2020) conseguiram reduzir a emissão de CO₂ pelo solo em até 25 % com a adição de biocarvão de resíduos da lavoura de milho produzido a 500 °C a uma taxa de 15 ton/ha.

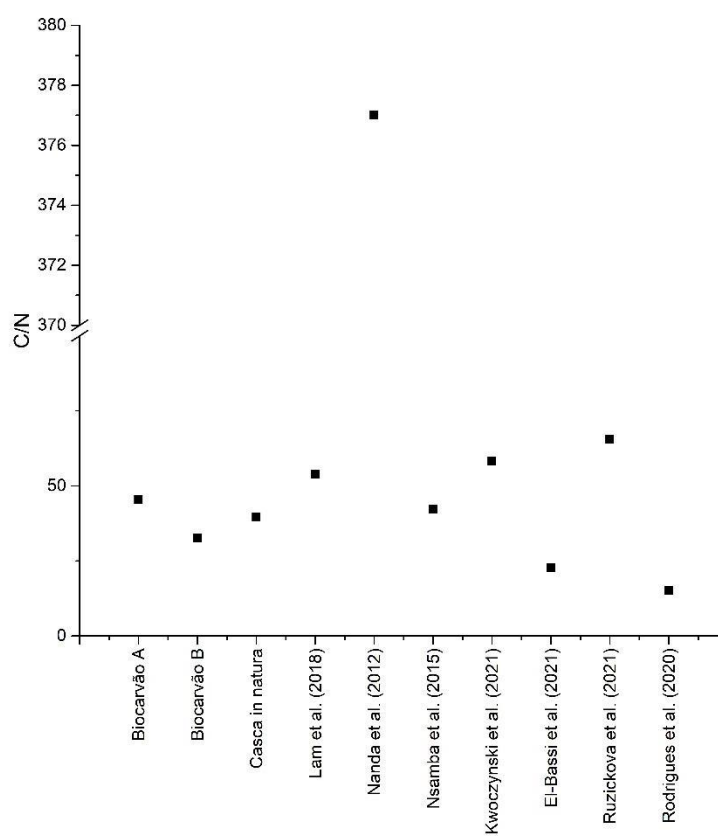
Verifica-se um aumento na razão C/N no biocarvão A em relação a biomassa *in natura* (de 39,77 % para 45,44 %), à medida que se reduziu no biocarvão B (de 39,77 % para 33,42 %). Esta redução no biocarvão B se deve ao fato de que as concentrações de N também aumentaram na composição do biocarvão em relação ao aumento nos teores de C. Esses valores estão dentro da faixa encontrada em outros biocarvões, como ilustrado na Figura 39 e altos valores costumam estar relacionados à capacidade de imobilização do N por microrganismo no solo, aumentando sua disponibilidade (OK *et al.*, 2016; RALEBITSO-SENIOR; ORR, 2016).

Figura 38 – Diagrama de *Van Krevelen* com resultados das razões H/C – O/C.



Fonte: O Autor.

Figura 39 – Razão C/N.



Fonte: O Autor.

5 CONCLUSÕES

O modelo computacional utilizado como ferramenta auxiliar para prever as decomposições das estruturas lignocelulósicas da biomassa pôde identificar candidatas a melhores condições de operação para a etapa de pirólise, isso então gerou os carvões A e B.

Os valores de pH encontrados nos dois biocarvões produzidos (12,40 e 12,81, para o biocarvão A e B, respectivamente) sugerem um potencial em aplicações em solos ácidos, causando o chamado efeito calante. Da mesma maneira, a capacidade de troca catiônica indica um potencial uso em solos como condicionador, inclusive já atende o mínimo recomendado pela legislação brasileira, de acordo com Instrução Normativa MAPA nº 35 de 4 de julho 2006.

A área superficial do biocarvão B aumentou em torno de 17 % em relação à biomassa *in natura*, indicando uma relação proporcional da área do biocarvão em relação à temperatura de pirólise. Relacionado à isso, a imagem de MEV indica uma estrutura altamente porosa em forma de colmeia, com poros que podem ir de 22,86 até 55,62 μm de diâmetro em grande parte de sua superfície.

As razões atômicas encontradas a partir da análise elementar (C/N, H/C e O/C) dos biocarvões produzidos e suas posições em relação ao diagrama de *Van Krevelen* sugerem uma boa estabilidade e recalcitrância, indicando um potencial para o sequestro de carbono pelo solo, estimulando a redução de emissões de CO_2 para atmosfera.

De maneira geral, as características encontradas nos biocarvões produzidos indicam ter viabilidade no que concerne à sua aplicação em solos agrícolas, seja como condicionador e/ou fertilizante, embora ainda precisem ser mais caracterizados para o enquadramento nas legislações brasileiras.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se uma avaliação dos fenômenos de reação da pirólise da casca de banana quanto aos dados de transporte da biomassa de maneira a detalhar os arquivos de reação para aplicação no *software* e adaptar o processo à construção do reator do LCVMat de modo a tornar a simulação mais coerente com o processo real;
- Sugere-se uma análise dos condensáveis da pirólise e recuperação energética dos gases gerados para fins de cálculo para o balanço energético;
- Considerando os resultados positivos dos biocarvões em relação as suas propriedades para aplicação em solos, sugere-se a incorporação no solo deste biocarvão e posterior análise de suas qualidades;
- Avaliar o processo de gerenciamento do resíduo de modo a garantir a possibilidade de valorização térmica e sua aplicação na agricultura (estudo da logística de coleta).

REFERÊNCIAS

ABBAS, Qumber *et al.* Contrasting effects of operating conditions and biomass particle size on bulk characteristics and surface chemistry of rice husk derived-biochars. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n 134, p. 281–292, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1755 – 01**: Standard Test Method for Ash in Biomass. West Conshohocken: (-), 2015b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1756 – 08**: Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass. West Conshohocken: (-), 2015a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E711 – 87**: Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter. West Conshohocken: (-), 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E872 – 82**: Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. West Conshohocken: (-), 2019.

AMIDON, G. E.; MEYER, P. J.; MUDIE, D. M. Particle, Powder, and Compact Characterization. **Developing Solid Oral Dosage Forms**, [S.L.], p. 271-293, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-802447-8.00010-8>.

ANEEL. Atlas de energia elétrica no Brasil. 2. ed. Brasília: Aneel, 2005. 243 p.

ANGđN, Dilek. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on biochar obtained from pyrolysis of safflower seed press cake. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 128, p. 593-597, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.150>.

ANHWANGE, B. A. *et al.* Chemical composition of Musa Sapientum (Banana) peels. **Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry**, n. 8, p. 427-442, jan. 2009.

ANWAR, Z.; GULFRAZ, M.; IRSHAD, M. Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 163–173, abr. 2014.

ARCHIBALD, J.G.. Nutrient Composition of Banana Skins. **Journal Of Dairy Science**, [S.L.], v. 32, n. 11, p. 969-971, nov. 1949. American Dairy Science Association. [http://dx.doi.org/10.3168/jds.s0022-0302\(49\)92146-3](http://dx.doi.org/10.3168/jds.s0022-0302(49)92146-3).

BASU, Prabir. Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction: Practical Design and Theory. 2. ed. London: Elsevier, 2013. 530 p.

BEDIAKO, John Kwame *et al.* Characterization of the residual biochemical components of sequentially extracted banana peel biomasses and their environmental remediation applications. **Waste Management**, [S.L.], v. 89, p. 141-153, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.009>.

BITTENCOURT, Nafez Souza. COMPORTAMENTO DE BIOMASSA CARBONIZADA DE DENDÊ E EUCALIPTO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE MANIPUEIRA. 2015. 235 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Solos e Qualidade de Ecossistemas, Solos e Qualidade de Ecossistemas, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Salvador, 2015.

BRADY, Nyle C. e WEIL, Ray R. Elementos da Natureza e Propriedades dos Solos. 3ª ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2013.

BRANCA, Carmen; DI BLASI, Colomba. A lumped kinetic model for banana peel combustion. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 614, p.68-75, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.06.022>.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Produção Agrária – MAPA. **Decreto nº 4954 de 14 de janeiro de 2004**. Regulamenta a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980. Portal MAPA, 2004. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=gravarAtoPDF&tipo=DEC&numeroAto=00004954&seqAto=000&valorAno=2004&orgao=NI&codTipo=&desItem=&desItemFim>.> Acesso em 20 out. 2018.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Produção Agrária (MAPA). Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA). IN 35, 4 de julho de 2006. “Aprovada as normas sobre especificações e garantias [...] dos condicionadores de solo, destinados à agricultura.” Portal MAPA, 2006. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=gravarAtoPDF&tipo=INM&numeroAto=00000035&seqAto=000&valorAno=2006&orgao=SDA/MAPA&codTipo=&desItem=&desItemFim>> Acesso em 25 mar. 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura e Produção Agrária (MAPA). Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA). IN 25, de 23 de julho de 2009. “Aprova as normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos...”. Portal MAPA, 2009. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=imprimirAto&tipo=INM&numeroAto=00000025&seqAto=000&valorAno=2009&orgao=SDA/MAPA&codTipo=&desItem=&desItemFim>>em 09 abr. 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução Normativa nº 17, de 21 de Maio de 2007. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 99, 24 mai. 2007. Seção 1, p. 1.

BRIDGEWATER, A. Thermal Biomass conversion and utilization - Biomass information system. Brussels: European Commission, 2001. 144 p.

BRUCKMAN, Viktor J. *et al.* BIOCHAR: a regional supply chain approach in view of climate change mitigation. A Regional Supply Chain Approach in View of Climate Change Mitigation. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.

BU, Quan *et al.* Bio-based phenols and fuel production from catalytic microwave pyrolysis of lignin by activated carbons. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 162, p. 142-147, jun. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.103>.

BUZZI-FERRARIS, G., F. MANENTI, BzzMath: Library overview and recent advances in numerical methods. *Computer Aided Chemical Engineering*, 2012. 30(2): p. 1312-1316.

BUZZI-FERRARIS, G., F. MANENTI, Outlier detection in large data sets. *Computers & chemical engineering*, 2011. 35(2): p. 388-390.

CASSEL, B., MENARD, K., EARNEST, C., 2012. Proximate Analysis of Coal and Coke using the STA 8000 Simultaneous Thermal Analyzer. PerkinElmer, Inc. 1–4.

CHEN, Dengyu *et al.* Investigation of biomass torrefaction based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin. *Energy Conversion And Management*, [S.L.], v. 169, p. 228-237, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>.

CHINTALA, R. *et al.* Effect of biochar on chemical properties of acidic soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*. v. 60: p. 393–404, set 2014.

CONNOR, David O., *et al.* Sulfur-modified rice husk biochar: A green method for the remediation of mercury contaminated soil. *Science of the Total Environment*, n° 621, p. 819–826, 2018.

COOPER, Jennifer *et al.* Effect of biochar and compost on soil properties and organic matter in aggregate size fractions under field conditions. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, [s.l.], v. 295, p. 106-882, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2020.106882>.

CORDEIRO, Zilton José Maciel (Org.). *Banana: Produção: aspectos técnicos*. Brasília: Embrapa, 2010. 143 p. (Frutas do Brasil).

CROMBIE, Kyle *et al.* The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *Gcb Bioenergy*, [S.L.], v. 5, n. 2, p. 122-131, 21 dez. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/gcbb.12030>.

DATTA, Rahul *et al* (ed.). *Carbon and Nitrogen Cycling in Soil*. Brno: Springer, 2020. 500 p.

DEBIAGI, P. *et al.* A predictive model of biochar formation and characterization. *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, [S.L.], v. 134, p. 326-335, set. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2018.06.022>.

DEBIAGI, Paulo Eduardo Amaral *et al.* Extractives Extend the Applicability of Multistep Kinetic Scheme of Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, [S.L.], v. 29, n. 10, p. 6544-6555, 25 set. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01753>.

DUFOUR, Anthony. *Thermochemical Conversion of Biomass for the Production of Energy and Chemicals*. London: Iste Ltd And John Wiley & Sons, 2016. (Focus Energy Series).

EL-BASSI, Leila *et al.* Application of olive mill waste-based biochars in agriculture: impact on soil properties, enzymatic activities and tomato growth. *Science Of The*

Total Environment, [S.L.], v. 755, p. 1-11, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142531>.

EMAGA, Thomas Happi *et al.* Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 103, n. 2, p.590-600, jan. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.09.006>.

EMBRAPA. Produção de Banana no Brasil em 2017. Disponível em: <http://www.cnpmf.embrapa.br/Base_de_Dados/index_pdf/dados/brasil/banana/b1_banana.pdf>. Acesso em: 12 nov. 2019.

Energy Research Centre of the Netherlands (ECN). Phyllis2 - Database for Biomass and Waste, 2015.

FAO. Food And Agriculture Organization Of The United Nations. FAOSTAT. 2019a. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data>. Acesso em: 27 mar. 2020.

FAO. Banana facts. 2019b. Disponível em: <<http://www.fao.org/economic/est/est-commodities/bananas/bananafacts/en/#.XctRPFdKhPY>>. Acesso em: 12 nov. 2019.

FAO. **World Banana Production**. 2019c. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. Acesso em: 11 abr. 2020.

FEITOSA, Amanda Alves *et al.* Characterization of Biochar Samples of Banana Peels and Orange Bagasse Carbonized at 400 and 600°C. **Revista Virtual de Química**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 993-1000, 2020. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20200072>.

FERNANDES, E. R. K. *et al.* Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**, n. 75; 2013. p. 603-608. doi: 10.1016/j.enconman.2013.08.008

FOLEGATTI, M. I. S.; MATSUURA, F. C. A. U. Processamento de banana. Disponível em:<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia40/AG01/arvore/AG01_47_41020068055.html>. Acesso em: 29 mai. 2019.

FRIEDMAN, Henry L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal Of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, [s.l.], v. 6, n. 1, p.183-195, 7 mar. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/polc.5070060121>.

GARCÍA, R. *et al.* Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 249–258, 2012.

GASKIN, J. W. *et al.* Effect of Low-Temperature Pyrolysis Conditions on Biochar for Agricultural Use. **Transactions Of The Asabe**, [S.L.], v. 51, n. 6, p. 2061-2069, 2008. American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE). <http://dx.doi.org/10.13031/2013.25409>.

GONG, Xiaolan *et al.* Oxidative damages of maize seedlings caused by exposure to a combination of potassium deficiency and salt stress. **Plant And Soil**, [s.l.], v. 340, n.

1-2, p. 443-452, 30 out. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11104-010-0616-7>.

GOODWIN, D. G. *et al.* Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. Version 2.4.0, 2018. Disponível em: <<http://www.cantera.org>>. Acesso em: 01 dez. 2019.

HALE, Sarah E. *et al.* The effect of biochar, lime and ash on maize yield in a long-term field trial in a Ultisol in the humid tropics. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 719, p. 1-9, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137455>.

HAMMES, K. *et al.* Characterisation and evaluation of reference materials for black carbon analysis using elemental composition, colour, BET surface area and ¹³C NMR spectroscopy. **Applied Geochemistry** nº 23: 2008, pp. 2113–2122.

HAN, Lanfang *et al.* Biochar's stability and effect on the content, composition and turnover of soil organic carbon. **Geoderma**, [s.l.], v. 364, p. 114-184, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114184>.

HOSSAIN, M. A. *et al.* Biosorption of Cu(II) From Water by Banana Peel Based Biosorbent. **Journal Of Water Sustainability: Experiments and Models of Adsorption and Desorption**, Sydney, v. 1, n. 2, p. 87-104, mar. 2012.

IEA. World energy balances and statistics. 2015. Disponível em: [https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20\(TPES\)%20by%20source](https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=Total%20primary%20energy%20supply%20(TPES)%20by%20source). Acesso em: 26 mar. 2020.

INTERNATIONAL BIOCHAR INITIATIVE (IBI). Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil. 2015. Disponível em: https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final.pdf. Acesso em: 27 mar. 2020.

International Energy Agency (IEA). Bioenergy Task 32 – BioBank, 2015.

JIEH, Shih-Hao; WANG, Chien-Sheng. Effects of biochar on soil properties and erosion potential in a highly weathered soil. **Catena**, n 110, p. 225-233, 2013.

KALTSCHMITT, Martin (ed.). Energy from Organic Materials (Biomass). 2. ed. Hamburg: Springer, 2019. 1445 p.

KALTSCHMITT, Martin (ed.). Energy from Organic Materials (Biomass): a volume in the encyclopedia of sustainability science and technology. 2. ed. Hamburg: Springer, 2019.

KAPPLER, G. *et al.* Conversion of Lignocellulosic Biomass Through Pyrolysis to Promote a Sustainable Value Chain for Brazilian Agribusiness. In: Avinash P. Ingle (Editor), Anuj Kumar Chandel (Editor), Silvio Silverio da Silva (Editor). (Org.). Lignocellulosic Biorefining Technologies. 1 ed.: Wiley, 2020, v. 1, p. 265-283.

KEE R. J. *et al.* CHEMKIN Collection, Release 3.5, Reaction Design, Inc., San Diego, CA (2000).

KIM, Hyunjoon *et al.* Removal Efficiencies of Manganese and Iron Using Pristine and Phosphoric Acid Pre-Treated Biochars Made from Banana Peels. **Water**, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 1-13, 20 abr. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/w12041173>.

KLASS, D.L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. **Academic Press**; 1998. p. 30, 276-277, 233, 239.

KRULL, E.S., *et al.* Characteristics of biochar: Organo-chemical properties. In: J. Lehmann, S. Joseph (Eds.), Stability of Biochar in Soil. **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**, Earthscan, London, UK, 2009 pp. 53–66.

KWOCZYNSKI, Zdenka *et al.* Characterization of biomass wastes and its possibility of agriculture utilization due to biochar production by torrefaction process. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 280, p. 1-13, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124302>.

LAM, Su Shiung *et al.* Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 213, p. 400-408, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.092>.

LEE, Okwoon; Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500°C. **Bioresource Technology**, [s.l.], v.148, p.196-201, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.135>.

LEHMANN, J. *et al.* Stability of biochar in soil. In: L. Johannes, J. Stephen (Eds.), **Biochar for Environmental Management: Science and Technology**, Earthscan, London, UK, 2009, pp. 183–206.

LEHMANN, Johannes *et al.* Biochar effects on soil biota – A review. **Soil Biology And Biochemistry**, [S.L.], v. 43, n. 9, p. 1812-1836, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>.

LEHMANN, Johannes; GAUNT, John; RONDON, Marco. Bio-char Sequestration in Terrestrial Ecosystems – A Review. **Mitigation And Adaptation Strategies For Global Change**, [s.l.], v. 11, n. 2, p. 403-427, mar. 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5>.

LEOBET, Jaqueline. Casca de banana (*Musa cavendishii*) COMO FONTE DE ENERGIA E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO MINERAL FIXO. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Ciência dos Alimentos, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

LI, Ang *et al.* Effects of Temperature and Heating Rate on the Characteristics of Molded Bio-char. **Bioresources**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 3259-3274, 11 fev. 2016. BioResources. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.11.2.3259-3274>.

LIMA, Karine Cavalheiro de. Caracterização da fibra de coco verde carbonizada visando a obtenção de biocarvão. 2019. 101 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2019.

LIVRAMENTO, George; NEGREIROS, Ricardo Jose Zimmermann de. *Banana: Recomendações técnicas para o cultivo no litoral norte de Santa Catarina*. Florianópolis: Epagri, 2017. 101 p. (Sistemas de Produção).

MAIA, Claudia. *Produção e Caracterização de Biocarvão*. Embrapa Florestas, 2015. Disponível em: < <http://xiebsh.iqsc.usp.br/files/2015/02/Claudia-Maia.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2018.

MARAFON, Anderson Carlos *et al.* *Uso da biomassa para a geração de energia*. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016. 28 p.

MEENA, Ram Swaroop *et al.* (ed.). **Soil Health Restoration and Management**. Varanasi: Springer, 2020. 383 p.

NAEEM, Iqbal *et al.* Prospective usage of magnesium potassium phosphate cement combined with Bougainvillea alba derived biochar to reduce Pb bioavailability in soil and its uptake by Spinacia oleracea L. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 208, p. 1-13, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111723>.

NANDA, Sonil *et al.* Characterization of North American Lignocellulosic Biomass and Biochars in Terms of their Candidacy for Alternate Renewable Fuels. **Bioenergy Research**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 663-677, 14 dez. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-012-9281-4>.

NATHOA, Chananchida *et al.* Production of Hydrogen and Methane from Banana Peel by Two Phase Anaerobic Fermentation. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 50, p. 702-710, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.086>.

NATHOA, Chananchida; SIRISUKPOCA, Ubonrat; PISUTPAISAL, Nipon. Production of Hydrogen and Methane from Banana Peel by Two Phase Anaerobic Fermentation. **Energy Procedia**, [S.L.], v. 50, p. 702-710, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.086>.

National Renewable Energy Laboratory (NREL). *Biomass Feedstock Composition and Property Database*, 2015.

NERIS, Thamires Santos *et al.* Avaliação físico-química da casca da banana (musa spp.) *In natura* e desidratada em diferentes estádios de maturação. **Ciência e Sustentabilidade**, [s.l.], v. 4, n. 1, p.5-21, 10 jul. 2018. Revista ciencia e sustentabilidade. <http://dx.doi.org/10.33809/2447-4606.4120185-21>.

NOVAK, J.M. *et al.* Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. **Environment Science**. nº 3: 2009, p. 195–206.

NOVOTNY, Etelvino Henrique *et al.* BIOCHAR: PYROGENIC CARBON FOR AGRICULTURAL USE - A CRITICAL REVIEW. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [s.l.], v. 39, n. 2, p.321-344, abr. 2015. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/01000683rbcs20140818>.

NSAMBA, Hussein Kisiki *et al.* Designing and Performance Evaluation of Biochar Production in a Top-Lit Updraft Up-scaled Gasifier. **Journal Of Sustainable Bioenergy Systems**, [S.L.], v. 05, n. 02, p. 41-55, 2015. Scientific Research Publishing, Inc.. <http://dx.doi.org/10.4236/jsbs.2015.52004>.

OGATA, Bruna Harumi. Caracterização das frações celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

OK, Sik Yong *et al.* (ed.). Biochar: production, characterization, and applications. Production, Characterization, and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2016. (Urbanization, Industrialization and the Environment Series).

OMULO, Godfrey *et al.* Optimizing slow pyrolysis of banana peels wastes using response surface methodology. **Environmental Engineering Research**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.354-361, 4 out. 2018. Korean Society of Environmental Engineering. <http://dx.doi.org/10.4491/eer.2018.269>.

PRIMAZ, Carmem T. *et al.* Influence of the temperature in the yield and composition of the bio-oil from the pyrolysis of spent coffee grounds: characterization by comprehensive two dimensional gas chromatography. **Fuel**, [S.L.], v. 232, p. 572-580, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.097>.

PURAKAYASTHA, T.J.; KUMARI, Savita; PATHAK, H.. Characterisation, stability, and microbial effects of four biochars produced from crop residues. **Geoderma**, [S.L.], v. 239-240, p. 293-303, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.009>.

RALEBITSO-SENIOR, T. Komang; ORR, Caroline H. (ed.). BIOCHAR APPLICATION: essential soil microbial ecology. ESSENTIAL SOIL MICROBIAL ECOLOGY. Middlesbrough: Elsevier, 2016.

RASHID, Nur Firdaus Abdul. Effects of banana peel biochar on the growth performance of aerobic rice. In: ABEDIN, Nur Fadhlin Zainal (ed.). **Growing Creative & Innovative Solutions**. Port Dickson: Mnnf Publisher, 2016. p. 117-119. (Series 2).

REICHARDT, Klaus (ed.). **Soil, Plant and Atmosphere**: concepts, processes and applications. Piracicaba: Springer, 2020. 469 p.

Reisinger, K. *et al.* (BIOBIB). BIOBIB - A Database for Biofuels, 1996.

RITTER, S. K. Genes to Gasoline. **Chemical & Engineering News**. 86(49): 10-17, 2008.

RODRIGUEZ, José Alexander *et al.* Influence of pyrolysis temperature and feedstock on the properties of biochars produced from agricultural and industrial wastes. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.L.], v. 149, p. 1-13, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104839>.

ROSENDAHL, Lasse (Ed.). Biomass combustion science, technology and engineering. 40. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013. 301 p. (Energy).

RUZICKOVA, J. *et al.* A comprehensive assessment of potential hazard caused by organic compounds in biochar for agricultural use. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 403, p. 1-16, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123644>.

SANI, Md. Nasir Hossain *et al.* Impact of application of Trichoderma and biochar on growth, productivity and nutritional quality of tomato under reduced N-P-K fertilization. **Annals Of Agricultural Sciences**, [S.L.], v. 65, n. 1, p. 107-115, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aosas.2020.06.003>.

SIAL, Tanveer Ali *et al.* Contrasting effects of banana peels waste and its biochar on greenhouse gas emissions and soil biochemical properties. **Process Safety And Environmental Protection**, [s.l.], v. 122, p.366-377, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.030>.

SILVA, Ronaldo Willian da. BIOCÁRVÕES DE PALHA DE CAFÉ E CASCA DE EUCALIPTO PRODUZIDOS A 350 E 600 °C COMO CONDICIONADORES DO SOLO. 2017. 71 f. Tese (Doutorado) - Curso de Produção Vegetal, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2017.

SINGH, Balwant; CAMPS-ARBESTAIN, Marta; LEHMANN, Johannes (ed.). Biochar: a guide to analytical methods. A GUIDE TO ANALYTICAL METHODS. Clayton South: Crc Press, 2017.

SOHI, S. P. *et al.* A review of biochar and its use and function in soil. In: Sparks DL, editor. Advances in agronomy. Waltham: **Academic Press**; 2010. v.105, p.47-82.

SONG, Guohui; SHEN, Laihong; XIAO, Jun. Estimating Specific Chemical Exergy of Biomass from Basic Analysis Data. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 50, n. 16, p. 9758-9766, 17 ago. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie200534n>.

SOPEÑA, F. *et al.* Assessing the chemical and biological accessibility of the herbicide isoproturon in soil amended with biochar. **Chemosphere** 88: 2012, p. 77–83. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.02.066.

SOUZA, Débora Machado de. Avaliação das propriedades do biocárvão obtido por carbonização a partir de cascas de arroz, visando sua aplicação em solos agrícolas. 2019. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2019.

SOUZA, Ozair *et al.* Energia alternativa de biomassa: Bioetanol a partir da casca e da polpa de banana. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 8, p. 915-921, maio 2012.

SUGIARTO, Yusron *et al.* Effect of biochar addition on microbial community and methane production during anaerobic digestion of food wastes: the role of minerals in biochar. **Bioresource Technology**, [S.L.], p. 1-33, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124585>.

TAHIR, Mudassir Hussain *et al.* Thermo-kinetics and gaseous product analysis of banana peel pyrolysis for its bioenergy potential. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v.

122, p.193-201, mar. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.009>.

TAN, N.; SO, R. C.. Biochar from waste banana peels as growth promoter for holy basil (*Ocimum tenuiflorum*) and chili pepper (*Capsicum annuum*). **Materials For Energy, Efficiency And Sustainability: Techconnect Briefs**, Austin, p. 239-241, jun. 2018.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Ed.). Manual de métodos de análise de solo. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2017. pt. 3, cap. 1, p. 360-367.

TOCK, Jing Yan *et al.* Banana biomass as potential renewable energy resource: a malaysian case study. : A Malaysian case study. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 14, n. 2, p. 798-805, fev. 2010. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.010>.

TURSI, Antonio. A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. **Biofuel Research Journal**, [s.l.], v. 6, n. 2, p.962-979, 1 jun. 2019. Greenwave Publishing of Canada. <http://dx.doi.org/10.18331/brj2019.6.2.3>.

VAN LOO, Sjaak; KOPPEJAN, Jaap (Ed.). The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing. 2. ed. London And Sterling: Earthscan, 2008. 441 p.

VASSILEV, S. V. *et al.* An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, 89, 913–933, 2010.

WANG, Huanhuan *et al.* Soil type regulates carbon and nitrogen stoichiometry and mineralization following biochar or nitrogen addition. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 753, p. 1-9, jan. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141645>.

WANG, Shuqi *et al.* Influence of temperature and residence time on characteristics of biochars derived from agricultural residues: a comprehensive evaluation. **Process Safety And Environmental Protection**, [S.L.], v. 139, p. 218-229, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.028>.

WORD BIONERGY ASSOCIATION (WBA). WBA Global Bioenergy Statistics 2019. Disponível em:
https://worldbioenergy.org/uploads/191129%20WBA%20GBS%202019_HQ.pdf.
 Acesso em: 27 mar. 2020.

XU, Lin *et al.* Biochar application increased ecosystem carbon sequestration capacity in a Moso bamboo forest. **Forest Ecology And Management**, [S.L.], v. 475, p. 1-10, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2020.118447>.

XU, T. *et al.* Effect of bamboo biochar on pentachlorophenol leachability and bioavailability in agricultural soil. **Science of the Total Environment** n. 414; 2012. p. 727–731.

XUE, Mingzhe *et al.* Optimized synthesis of banana peel derived porous carbon and its application in lithium sulfur batteries. **Materials Research Bulletin**, [S.L.], v. 112,

p. 269-280, abr. 2019. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.12.035>.

YANG, Qiushuang *et al.* Country-level potential of carbon sequestration and environmental benefits by utilizing crop residues for biochar implementation. *Applied Energy*, [S.L.], v. 282, p. 1-9, jan. 2021. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.116275>.

YANG, Wei *et al.* Impact of biochar on greenhouse gas emissions and soil carbon sequestration in corn grown under drip irrigation with mulching. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 729, p. 1-11, ago. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138752>.

ZHANG, Kaikai *et al.* Characterization of biocarvão derived from rice husks and its potential in chlorobenzene degradation. **Carbon**, n. 130, p. 730 e 740, 2018.

ZHANG, Mengyang *et al.* Two-year study of biochar: achieving excellent capability of potassium supply via alter clay mineral composition and potassium-dissolving bacteria activity. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 717, p. 1-12, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137286>.

ZHANG, Y. Hydrothermal liquefaction to convert biomass into crude oil. In: Blaschek HP, editor. **Biofuels from Agriculture Wastes Byproduct**. Oxford: Blackwell Publishing; 2010. p. 201-32.

ANEXO A – REAÇÕES QUÍMICAS E DADOS TERMODINÂMICOS ENVOLVIDOS NA PIRÓLISE DE BIOMASSA SEGUNDO DEBIAGI *et al.* (2018)

ELEMENTS

C H O

END

SPECIES

CELL CELLA CH₂OHCHO CHOCHO CH₃CHO C₆H₆O₃ C₂H₅CHO CH₃OH CH₂O CO GCO
CO₂ H₂ H₂O GCH₂O HCOOH CH₂OHCH₂CHO CH₄ GH₂ CHAR C₆H₁₀O₅ GCOH₂ XYGR
HCE1 HCE2 C₅H₈O₄ FURFURAL GCO₂ GCH₄ C₂H₄ GC₂H₄ GC₂H₆ C₂H₅OH CH₃CO₂H
GCH₃OH LIGH LIGOH C₂H₆ LIGO LIGC LIGCC VANILLIN C₆H₅OCH₃ CRESOL LIG
C₂₄H₂₈O₄ C₂H₃CHO TGL MLINO U₂ME₁₂ TANN C₆H₅OH GC₆H₅OH ITANN ACQUA

END

REACTIONS MAXSP=20

CELL=>CELLA 1.5E+14 0 47000

CELLA=>0.40CH₂OHCHO+0.03CHOCHO+0.17CH₃CHO+0.25C₆H₆O₃+0.35C₂H₅CHO+0.2
0CH₃OH+0.15CH₂O+0.49CO+0.05GCO+0.43CO₂+0.13H₂+0.93H₂O+0.05GCH₂O+0.02HC
OOH+0.05CH₂OHCH₂CHO+0.05CH₄+0.1GH₂+0.66CHAR 2.5E+6 0 19100

CELLA=>C₆H₁₀O₅ 3.3 1 10000

CELL=>4.45H₂O+5.45CHAR+0.12GCOH₂+0.18GCH₂O+0.25GCO+0.125GH₂+0.125H₂
9E+7 0 31000

XYGR=>0.12HCE1 + 0.88HCE2 1.25E+11 0 30000

HCE1=>0.25C₅H₈O₄+0.25C₆H₁₀O₅+0.16FURFURAL+0.13C₆H₆O₃+0.09CO₂+0.1CH₄+0.5
4H₂O+0.06CH₂OHCH₂CHO+0.1CHOCHO+0.02H₂+0.1CHAR 1.6E+1 1 12900

HCE2=>0.3CO+0.5125CO₂+0.1895CH₄+0.5505H₂+0.056H₂O+0.049C₂H₅OH+0.035CH₂O
HCHO+0.105CH₃CO₂H+0.0175HCOOH+0.145FURFURAL+0.05GCH₄+0.105GCH₃OH+0.1

GC₂H₄+0.45GCO₂+0.18GCH₂O+0.7125CHAR+0.21GH₂+0.78GCOH₂+0.2GC₂H₆ 7.0E+9 0
30500

LIGH=>LIGOH+0.5C₂H₅CHO+0.4C₂H₄+0.2CH₂OHCHO+0.1CO+0.1C₂H₆ 6.7E+12 0 37500

LIGO=>LIGOH+CO₂ 3.3E+8 0 25500

LIGC=>0.35LIGCC+0.1VANILLIN+0.1C6H5OCH3+0.27C2H4+H2O+0.17GCH2O+0.4GCOH2
+0.22CH2O+0.21CO+0.1CO2+0.36GCH4+5.85CHAR+0.2GC2H6+0.1GH2 1.0E+11 0 37200

LIGCC=>0.25VANILLIN+0.15CRESOL+0.15C6H5OCH3+0.35CH2OHCHO+0.7H2O+0.45CH
4+0.3C2H4+0.7H2+1.15CO+0.4GCO+6.80CHAR+0.4C2H6 1.0E+4 0 24800

LIGOH=>0.9LIG+H2O+0.1CH4+0.6CH3OH+0.3GCH3OH+0.05CO2+0.65CO+0.6GCO+0.05H
COOH+0.45GCH2O+0.40GCOH2+0.25GCH4+0.1GC2H4+0.15GC2H6+4.25CHAR+0.025C2
4H28O4+0.1C2H3CHO 1.5E+8 0 30000

LIG=>VANILLIN+0.1C6H5OCH3+0.5C2H4+0.6CO+0.3CH3CHO+0.1CHAR 4.0 1 12000

LIG=>0.6H2O+0.3CO+0.1CO2+0.2CH4+0.4CH2O+0.2GCO+0.4GCH4+0.5GC2H4+0.4GCH3
OH+1.25GCH2O+0.65GCOH2+6.1CHAR+0.1GH2 8.3E+2 1 8000

LIG=>0.6H2O+2.6CO+0.6CH4+0.4CH2O+0.75C2H4+0.4CH3OH+4.5CHAR+0.5C2H6 1.5E+9
0 31500

TGL=>C2H3CHO+2.5MLINO+0.5U2ME12 7.0E+12 0 45700

TANN=>0.85C6H5OH+0.15GC6H5OH+GCO+H2O+ITANN 2.0E+1 0 10000

ITANN=>5CHAR+2CO+H2O+0.55GCH2O+0.45GCOH2 1.0E+3 0 25000

GCO2=>CO2 1.0E+6 0 24500

GCO=>CO 5.0E+12 0 52500

GCH3OH=>CH3OH 2.0E+12 0 50000

GCH2O=>0.8CHAR+0.8H2O+0.2CO+0.2H2 6.0E+10 0 50000

GC2H6=>C2H6 1.0E+11 0 52000

GCH4=>CH4 1.0E+11 0 53000

GC2H4=>C2H4 1.0E+11 0 54000

GC6H5OH=>C6H5OH 1.5E+12 0 55000

GCOH2=>0.2CHAR+0.2H2O+0.8CO+0.8H2 1.0E+9 0 59000

GH2=>H2 1.8E+8 0 70000

ACQUA=>H2O 1.0 1 8000

END

THERMO

300.0 1000.0 3000.0

CELL	C	6H	10O	5	S	300.0	4000.0	1000.0	1	
2.92516210E+01	1.95010807E-02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2					
-1.25919988E+05	0.00000000E+00	2.92516210E+01	1.95010807E-02	0.00000000E+00	3					
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-1.25919988E+05	0.00000000E+00		4					
GMSW	C	5H	8O	4	S	300.0	4000.0	1000.0	1	
2.38346742E+01	1.58897828E-02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2					
-1.03039895E+05	0.00000000E+00	2.38346742E+01	1.58897828E-02	0.00000000E+00	3					
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-1.03039895E+05	0.00000000E+00		4					
XYHW	C	5H	8O	4	S	300.0	4000.0	1000.0	1	
2.38346742E+01	1.58897828E-02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2					
-1.07071125E+05	0.00000000E+00	2.38346742E+01	1.58897828E-02	0.00000000E+00	3					
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-1.07071125E+05	0.00000000E+00		4					
XYGR	C	5H	8O	4	S	300.0	4000.0	1000.0	1	
2.38346742E+01	1.58897828E-02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2					
-1.09720219E+05	0.00000000E+00	2.38346742E+01	1.58897828E-02	0.00000000E+00	3					
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-1.09720219E+05	0.00000000E+00		4					
LIGC	C	15H	14O	4	S	300.0	4000.0	1000.0	1	
4.65946547E+01	3.10631031E-02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2					
-1.03601488E+05	0.00000000E+00	4.65946547E+01	3.10631031E-02	0.00000000E+00	3					
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-1.03601488E+05	0.00000000E+00		4					
LIGH	C	22H	28O	9	S	300.0	4000.0	1000.0	1	
7.87405700E+01	5.24937133E-02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2					
-2.24303494E+05	0.00000000E+00	7.87405700E+01	5.24937133E-02	0.00000000E+00	3					
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-2.24303494E+05	0.00000000E+00		4					
LIGO	C	20H	22O	10	S	300.0	4000.0	1000.0	1	
7.62020414E+01	5.08013609E-02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2					
-2.51966073E+05	0.00000000E+00	7.62020414E+01	5.08013609E-02	0.00000000E+00	3					
.00000000E+00	0.00000000E+00	-2.51966073E+05	0.00000000E+00		4					
TGL	C	57H	100O	7	S	300.0	4000.0	1000.0	1	
1.61902232E+02	1.07934821E-01	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2					

-2.44625348E+05 0.00000000E+00 1.61902232E+02 1.07934821E-01 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -2.44625348E+05 0.00000000E+00 4
 TANN C 15H 12O 7 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 5.48900197E+01 3.65933465E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 -1.59515809E+05 0.00000000E+00 5.48900197E+01 3.65933465E-02 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -1.59515809E+05 0.00000000E+00 4
 ACQUA C 0H 2O 1 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 9.04470000E+00 1.60000000E-03 -6.00000000E-06 6.00000000E-09 -2.00000000E-12 2
 -3.70865499E+04 -2.88280137E+02 9.04470000E+00 1.60000000E-03 -6.00000000E-06 3
 6.00000000E-09 -2.00000000E-12 -3.70865499E+04 -2.88280137E+02 4
 ASH C 0H 0K 1 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 1.80625030E+01 1.20416687E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 -1.55939610E+04 0.00000000E+00 1.80625030E+01 1.20416687E-02 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -1.55939610E+04 0.00000000E+00 4
 CELLA C 6H 10O 5 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 2.92516210E+01 1.95010807E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 -1.25919988E+05 0.00000000E+00 2.92516210E+01 1.95010807E-02 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -1.25919988E+05 0.00000000E+00 4
 HCE1 C 5H 8O 4 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 2.38346742E+01 1.58897828E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 -9.92237373E+04 0.00000000E+00 2.38346742E+01 1.58897828E-02 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -9.92237373E+04 0.00000000E+00 4
 HCE2 C 5H 8O 4 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 2.38346742E+01 1.58897828E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 -1.10741538E+05 0.00000000E+00 2.38346742E+01 1.58897828E-02 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -1.10741538E+05 0.00000000E+00 4
 LIGCC C 15H 14O 4 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 4.65946547E+01 3.10631031E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 -7.69910033E+04 0.00000000E+00 4.65946547E+01 3.10631031E-02 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -7.69910033E+04 0.00000000E+00 4
 LIGOH C 19H 22O 8 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 6.82624420E+01 4.55082946E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 -1.86693370E+05 0.00000000E+00 6.82624420E+01 4.55082946E-02 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -1.86693370E+05 0.00000000E+00 4
 LIG C 11H 12O 4 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 3.75634032E+01 2.50422688E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 -9.42255209E+04 0.00000000E+00 3.75634032E+01 2.50422688E-02 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -9.42255209E+04 0.00000000E+00 4
 ITANN C 8H 4O 4 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 2.96079278E+01 1.97386186E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2

```

-9.52526629E+04 0.00000000E+00 2.96079278E+01 1.97386186E-02 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00-9.52526629E+04 0.00000000E+00 4
CHAR C 1 S 300.0 4000.0 1000.0 1
-1.00796361E-014.99828606E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-1.94683964E+02 0.00000000E+00-1.00796361E-01 4.99828606E-03 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00-1.94683964E+02 0.00000000E+00 4
COH2S C 1H 2O 1 S 300.0 4000.0 1000.0 1
5.41694681E+00 3.61129787E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-4.28130513E+04 0.00000000E+00 5.41694681E+00 3.61129787E-03 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00-4.28130513E+04 0.00000000E+00 4
CO2S C 1H 0O 2 S 300.0 4000.0 1000.0 1
7.93959940E+00 5.29306627E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-4.00155073E+04 0.00000000E+00 7.93959940E+00 5.29306627E-03 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00-4.00155073E+04 0.00000000E+00 4
COS C 1H 0O 1 S 300.0 4000.0 1000.0 1
5.05324318E+00 3.36882879E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-9.45019792E+03 0.00000000E+00 5.05324318E+00 3.36882879E-03 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00-9.45019792E+03 0.00000000E+00 4
CH3OHS C 1H 4O 1 S 300.0 4000.0 1000.0 1
5.78065044E+00 3.85376696E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-2.63330830E+04 0.00000000E+00 5.78065044E+00 3.85376696E-03 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00-2.63330830E+04 0.00000000E+00 4
CH4S C 1H 4O 0 S 300.0 4000.0 1000.0 1
2.89429422E+00 1.92952948E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-9.21591184E+03 0.00000000E+00 2.89429422E+00 1.92952948E-03 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00-9.21591184E+03 0.00000000E+00 4
C2H4S C 2H 4O 0 S 300.0 4000.0 1000.0 1
5.06118118E+00 3.37412079E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
4.92120269E+03 0.00000000E+00 5.06118118E+00 3.37412079E-03 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 4.92120269E+03 0.00000000E+00 4
C6H5OHS C 6H 6O 1 S 300.0 4000.0 1000.0 1
1.69787889E+01 1.13191926E-02 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-1.86144892E+04 0.00000000E+00 1.69787889E+01 1.13191926E-02 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00-1.86144892E+04 0.00000000E+00 4
CH2OS C 1H 2O 1 S 300.0 4000.0 1000.0 1
5.41694681E+00 3.61129787E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
-2.45084187E+04 0.00000000E+00 5.41694681E+00 3.61129787E-03 0.00000000E+00 3
0.00000000E+00 0.00000000E+00-2.45084187E+04 0.00000000E+00 4
H2S C 0H 2O 0 S 300.0 4000.0 1000.0 1
3.63703630E-01 2.42469087E-04 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2

```

1.09946128E+03 0.00000000E+00 3.63703630E-01 2.42469087E-04 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.09946128E+03 0.00000000E+00 4
 C2H6S C 2H 6O 0 S 300.0 4000.0 1000.0 1
 5.42488481E+00 3.61658988E-03 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 2
 -1.10454007E+04 0.00000000E+00 5.42488481E+00 3.61658988E-03 0.00000000E+00 3
 0.00000000E+00 0.00000000E+00 -1.10454007E+04 0.00000000E+00 4
 VANILLIN C 8H 8O 3 G 300.00 3500.00 1260.00 1
 1.36544650E+01 4.84143232E-02 -2.42641798E-05 5.50487829E-09 -4.76001947E-13 2
 -5.18855416E+04 -3.54575728E+01 -4.86637458E+00 1.07210639E-01 -9.42597942E-05 3
 4.25395949E-08 -7.82416000E-12 -4.72182900E+04 5.81751551E+01 4
 CRESOL C 7H 8O 1 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 .109411883E+02 .359221340E-01 -.155859930E-04 .305336930E-08 -.221926260E-12 2
 -.211837368E+05 -.322120090E+02 -.410479790E+01 .823735850E-01 -.680002460E-04 3
 .287114670E-07 -.487123580E-11 -.173767210E+05 .440872850E+02 4
 N2 G 8/02N 2 0 0 OG 200.000 6000.00 1000.00 1
 2.95257637E+00 1.39690040E-03 -4.92631603E-07 7.86010195E-11 -4.60755204E-15 2
 -9.23948688E+02 5.87188762E+00 3.53100528E+00 -1.23660988E-04 -5.02999433E-07 3
 2.43530612E-09 -1.40881235E-12 -1.04697628E+03 2.96747038E+00 0.00000000E+00 4
 O2 O 2 G 200.00 6000.00 1000.00 1
 3.65980488E+00 6.59877372E-04 -1.44158172E-07 2.14656037E-11 -1.36503784E-15 2
 -1.21603048E+03 3.42074148E+00 3.78498258E+00 -3.02002233E-03 9.92029171E-06 3
 -9.77840434E-09 3.28877702E-12 -1.06413589E+03 3.64780709E+00 0.00000000E+00 4
 C2H6 C 2H 6 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 .404666411E+01 .153538802E-01 -.547039485E-05 .877826544E-09 -.523167531E-13 2
 -.124473499E+05 -.968698313E+00 .429142572E+01 -.550154901E-02 .599438458E-04 3
 -.708466469E-07 .268685836E-10 -.115222056E+05 .266678994E+01 4
 C6H5OH C 6H 6O 1 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 .141552427E+02 .199350340E-01 -.718219540E-05 .116229002E-08 -.697147483E-13 2
 -.181287441E+05 -.517984911E+02 -.290978575E+00 .408562397E-01 .242829425E-04 3
 -.714477617E-07 .346002146E-10 -.134129780E+05 .268745637E+02 4
 C6H10O5 C 6H 10O 5 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 .279850422E+02 .264166682E-01 -.913640739E-05 .142923991E-08 -.833656585E-13 2
 -.114313686E+06 -.117754445E+03 -.781241700E+01 .125424511E+00 -.116271866E-03 3
 .544734561E-07 -.100746170E-10 -.103428291E+06 .690300863E+02 4
 C2H5OH 8/12/15 C 2H 6O 1 OG 300.000 5000.000 1402.000 21
 8.14483865E+00 1.28314052E-02 -4.29052743E-06 6.55971721E-10 -3.76506611E-14 2
 -3.24005526E+04 -1.86241126E+01 2.15805861E-01 2.95228396E-02 -1.68271048E-05 3
 4.49484797E-09 -4.02451543E-13 -2.94851823E+04 2.45725052E+01 4
 C2H4 C 2H 4 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 .399182724E+01 .104833908E-01 -.371721342E-05 .594628366E-09 -.353630386E-13 2

.426865851E+04-.269081762E+00 .395920063E+01-.757051373E-02 .570989993E-04 3
-.691588352E-07 .269884190E-10 .508977598E+04 .409730213E+01 4
CH4 G 8/99C 1 H 4 0 0 G 200.000 6000.00 1000.00 1
1.65326226E+00 1.00263099E-02-3.31661238E-06 5.36483138E-10-3.14696758E-14 2
-1.00095936E+04 9.90506283E+00 5.14911468E+00-1.36622009E-02 4.91453921E-05 3
-4.84246767E-08 1.66603441E-11-1.02465983E+04-4.63848842E+00-8.97226656E+03 4
C5H8O4 C 5H 8O 4 G 300.00 4000.00 1000.00 1
.217298154E+02 .217807665E-01-.749545594E-05 .116860895E-08-.680038942E-13 2
-.866505360E+05-.835752527E+02-.684199090E+01 .100610553E+00-.924172541E-04 3
.429800586E-07-.789719358E-11-.779623201E+05 .655426910E+02 4
HCOOH C 1H 2O 2 G 300.00 4000.00 1000.00 1
.461383160E+01 .644963640E-02-.229082510E-05 .367160470E-09-.218736750E-13 2
-.453303180E+05 .847883830E+00 .389836160E+01-.355877950E-02 .355205380E-04 3
-.438499590E-07 .171077690E-10-.467785744E+05 .734953970E+01 4
CH3OH T06/02C 1H 4 O 1 0 G 200.000 6000.00 1000.00 1
3.52726795E+00 1.03178783E-02-3.62892944E-06 5.77448016E-10-3.42182632E-14 2
-2.60028834E+04 5.16758693E+00 5.65851051E+00-1.62983419E-02 6.91938156E-05 3
-7.58372926E-08 2.80427550E-11-2.56119736E+04-8.97330508E-01-2.41746056E+04 4
H2 ATcT3EH 2 0 0 0G 200.00 6000.00 1000.00 1
2.90207649E+00 8.68992581E-04-1.65864430E-07 1.90851899E-11-9.31121789E-16 2
-7.97948726E+02-8.45591320E-01 2.37694204E+00 7.73916922E-03-1.88735073E-05 3
1.95517114E-08-7.17095663E-12-9.21173081E+02 5.47184736E-01 0.00000000E+00 4
H2O ATcT3EH 2O 1 0 0G 200.00 6000.00 1000.00 1
2.73117512E+00 2.95136995E-03-8.35359785E-07 1.26088593E-10-8.40531676E-15 2
-2.99169082E+04 6.55183000E+00 4.20147551E+00-2.05583546E-03 6.56547207E-06 3
-5.52906960E-09 1.78282605E-12-3.02950066E+04-8.60610906E-01-2.90858262E+04 4
CO2 ATcT3EC 1O 2 0 0G 200.00 6000.00 1000.00 1
4.63537470E+00 2.74559459E-03-9.98282389E-07 1.61013606E-10-9.22018642E-15 2
-4.90203677E+04-1.92887630E+00 2.20664321E+00 1.00970086E-02-9.96338809E-06 3
5.47155623E-09-1.27733965E-12-4.83529864E+04 1.05261943E+01-4.73241678E+04 4
CO ATcT3EC 1O 1 0 0G 200.00 6000.00 1000.00 1
3.03397274E+00 1.37328118E-03-4.96445087E-07 8.10281447E-11-4.85331749E-15 2
-1.42586044E+04 6.10076092E+00 3.59508377E+00-7.21196937E-04 1.28238234E-06 3
6.52429293E-10-8.21714806E-13-1.43448968E+04 3.44355598E+00-1.32928623E+04 4
CH2O C 1H 2O 1 G 300.00 4000.00 1000.00 1
.316952665E+01 .619320560E-02-.225056366E-05 .365975660E-09-.220149458E-13 2
-.145486831E+05 .604207898E+01 .479372312E+01-.990833322E-02 .373219990E-04 3
-.379285237E-07 .131772641E-10-.143791953E+05 .602798058E+00 4
C2H5CHO C 3H 6O 1 G 300.00 4000.00 1000.00 1
.744085690E+01 .177301764E-01-.634081568E-05 .102040803E-08-.609461714E-13 2

-.260055814E+05-.144195446E+02 .424529681E+01 .668296706E-02 .493337933E-04 3
 -.671986124E-07 .267262347E-10-.241473007E+05 .690738560E+01 4
 C6H6O3 C 6H 6O 3 G 300.00 4000.00 1382.00 1
 .193892545E+02 .186134462E-01-.631148097E-05 .975462374E-09-.564561412E-13 2
 -.492678935E+05-.716786498E+02 .598814621E+00 .618493802E-01-.438009436E-04 3
 .155531333E-07-.220506530E-11-.427313109E+05 .293828012E+02 4
 CH3CHO L 8/88C 2 H 4 O 1 0 G 200.000 6000.00 1000.00 1
 0.54041108E+01 0.11723059E-01-0.42263137E-05 0.68372451E-09-0.40984863E-13 2
 -0.22593122E+05-0.34807917E+01 0.47294595E+01-0.31932858E-02 0.47534921E-04 3
 -0.57458611E-07 0.21931112E-10-0.21572878E+05 0.41030159E+01-0.19987949E+05 4
 CH2OHCH2CHO C 3H 6O 2 G 300.00 4000.00 1382.00 1
 .118936666E+02 .144153203E-01-.477525443E-05 .726036430E-09-.415285995E-13 2
 -.459271652E+05-.327285750E+02 .266613285E+01 .346302298E-01-.214380719E-04 3
 .690469334E-08-.916939105E-12-.425706030E+05 .173358364E+02 4
 FURFURAL C 5H 4O 2 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 .159553578E+02 .122096134E-01-.419491662E-05 .654219009E-09-.381060338E-13 2
 -.255664634E+05-.596830465E+02-.186260023E+01 .570946426E-01-.476338594E-04 3
 .197949337E-07-.326585828E-11-.197873020E+05 .347179869E+02 4
 CH3CO2H C 2H 4O 2 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 .767084601E+01 .135152602E-01-.525874333E-05 .893184479E-09-.553180543E-13 2
 -.557560970E+05-.154677315E+02 .278950201E+01 .999941719E-02 .342572245E-04 3
 -.509031329E-07 .206222185E-10-.534752488E+05 .141053123E+02 4
 C24H28O4 C 24H 28O 4 G 300.00 4000.00 1398.00 1
 .495886732E+02 .844753396E-02 .385179844E-05-.232491508E-08 .315199759E-12 2
 -.164047630E+05-.193448260E+03 .542487420E+01 .999122905E-01-.513976516E-04 3
 -.430175388E-08 .876106788E-11-.572347637E+04 .356171545E+02 4
 C2H3CHO KPS12 C 3H 4O 1 0G 300.000 5000.000 1398.000 01
 9.99155394E+00 9.82348001E-03-3.31203088E-06 5.09524422E-10-2.93821890E-14 2
 -1.25303509E+04-2.85168883E+01 7.33844455E-01 3.17482671E-02-2.29599468E-05 3
 8.42104232E-09-1.23613478E-12-9.38473548E+03 2.10308851E+01 4
 C6H5OCH3 C 7H 8O 1 G 300.00 4000.00 1393.00 1
 .203938728E+02 .209088165E-01-.722522263E-05 .112997840E-08-.659097524E-13 2
 -.186061425E+05-.862920505E+02-.540888697E+01 .873332441E-01-.739639658E-04 3
 .320208039E-07-.556946955E-11-.102821510E+05 .500696056E+02 4
 U2ME12 C 13H 22O 2 G 300.00 4000.00 1391.00 1
 .422353117E+02 .524987045E-01-.181261023E-04 .283174793E-08-.165001495E-12 2
 -.676968189E+05-.186270028E+03 .679798314E-01 .152530074E+00-.111376081E-03 3
 .435663556E-07-.715842617E-11-.529996239E+05 .399987338E+02 4
 MLINO C 19H 34O 2 G 300.00 4000.00 1833.00 1
 .524257963E+02 .910351615E-01-.326514183E-04 .524998946E-08-.312507814E-12 2

-.869039436E+05-.227879204E+03-.158761924E+01 .219526542E+00-.145761172E-03 3
 .495347572E-07-.688636525E-11-.693288124E+05 .600962817E+02 4
 CH2OHCHO C 2H 4O 2 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 .691088832E+01 .123280849E-01-.438373062E-05 .703055164E-09-.419009846E-13 2
 -.400211587E+05-.696132551E+01 .614926095E+01-.596828114E-02 .596003337E-04 3
 -.716663578E-07 .274014411E-10-.388356849E+05 .186644598E+01 4
 CHOCHO C 2H 2O 2 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 .872506895E+01 .633096819E-02-.235574814E-05 .389782853E-09-.237486912E-13 2
 -.291024131E+05-.203903909E+02 .468412461E+01 .478012819E-03 .426390768E-04 3
 -.579018239E-07 .231669328E-10-.271985007E+05 .451187184E+01 4
 GCO C 1O 1 0 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 5.05324318E+00 3.36882879E-03 .000000000E+00 .000000000E+00 .000000000E+00 2
 -9.45019792E+03 .000000000E+00 5.05324318E+00 3.36882879E-03 .000000000E+00 3
 .000000000E+00 .000000000E+00-9.45019792E+03 .000000000E+00 4
 GCH2O C 1H 2O 1 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 5.41694681e+00 3.61129787e-03 .000000000e+00 .000000000e+00 .000000000e+00 2
 -2.45084187e+04 .000000000e+00 5.41694681e+00 3.61129787e-03 .000000000e+00 3
 .000000000e+00 .000000000e+00-2.45084187e+04 .000000000e+00 4
 GH2 H 2 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 3.63703630e-01 2.42469087e-04 .000000000e+00 .000000000e+00 .000000000e+00 2
 1.09946128e+03 .000000000e+00 3.63703630e-01 2.42469087e-04 .000000000e+00 3
 .000000000e+00 .000000000e+00 1.09946128e+03 .000000000e+00 4
 GCOH2 C 1H 2O 1 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 5.41694681e+00 3.61129787e-03 .000000000e+00 .000000000e+00 .000000000e+00 2
 -4.28130513e+04 .000000000e+00 5.41694681e+00 3.61129787e-03 .000000000e+00 3
 .000000000e+00 .000000000e+00-4.28130513e+04 .000000000e+00 4
 GCO2 C 1O 2 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 7.93959940e+00 5.29306627e-03 .000000000e+00 .000000000e+00 .000000000e+00 2
 -4.00155073e+04 .000000000e+00 7.93959940e+00 5.29306627e-03 .000000000e+00 3
 .000000000e+00 .000000000e+00-4.00155073e+04 .000000000e+00 4
 GCH4 C 1H 4 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 2.89429422e+00 1.92952948e-03 .000000000e+00 .000000000e+00 .000000000e+00 2
 -9.21591184e+03 .000000000e+00 2.89429422e+00 1.92952948e-03 .000000000e+00 3
 .000000000e+00 .000000000e+00-9.21591184e+03 .000000000e+00 4
 GC2H4 C 2H 4 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 5.06118118e+00 3.37412079e-03 .000000000e+00 .000000000e+00 .000000000e+00 2
 4.92120269e+03 .000000000e+00 5.06118118e+00 3.37412079e-03 .000000000e+00 3
 .000000000e+00 .000000000e+00 4.92120269e+03 .000000000e+00 4
 GC2H6 C 2H 6 G 300.00 4000.00 1000.00 1
 5.42488481e+00 3.61658988e-03 .000000000e+00 .000000000e+00 .000000000e+00 2

```

-1.10454007e+04 .000000000e+00 5.42488481e+00 3.61658988e-03 .000000000e+00 3
.000000000e+00 .000000000e+00-1.10454007e+04 .000000000e+00 4
GCH3OH          C 1H 4O 1  G 300.00 4000.00 1000.00 1
5.78065044e+00 3.85376696e-03 .000000000e+00 .000000000e+00 .000000000e+00 2
-2.63330830e+04 .000000000e+00 5.78065044e+00 3.85376696e-03 .000000000e+00 3
.000000000e+00 .000000000e+00-2.63330830e+04 .000000000e+00 4
GC6H5OH          C 6H 6O 1  G 300.00 4000.00 1000.00 1
1.69787889e+01 1.13191926e-02 .000000000e+00 .000000000e+00 .000000000e+00 2
-1.86144892e+04 .000000000e+00 1.69787889e+01 1.13191926e-02 .000000000e+00 3
.000000000e+00 .000000000e+00-1.86144892e+04 .000000000e+00 4

```