

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS GERADOS NA BANANICULTURA POR
PIRÓLISE

EVELINE RIBAS KASPER FERNANDES

Joinville

2012

EVELINE RIBAS KASPER FERNANDES

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS GERADOS NA BANANICULTURA POR
PIRÓLISE

Dissertação apresentada como requisito para obtenção
do título de Mestre em Engenharia de Processos na
Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Noeli Sellin

Co-orientadora: Prof^a Dr^a. Sandra Helena Westrupp Medeiros

Joinville

2012

Dedicatória

Ao meu companheiro, Guilherme, que sempre me amparou e me energizou com a força do seu amor: essa vitória é nossa!

Aos meus queridos avós Francisco e Maria Myzia Ribas, nosso norte, nosso amparo e nosso modelo de amor à vida e de comprometimento com o belo e com a essência do amor. Só um pedido: continuem nos ensinando.

Aos meus pais, Déborah e José Luiz: são os descaminhos que nos guiam para a estrada certa.

Meus amados tios: Ana, Helen, Myzia, João e Mauren: segui seus passos!

“Se o caminho for obviamente fácil: Ops!! Estrada errada!”

Agradecimentos

A Deus, por todas as bênçãos e sua misericórdia infinita.

À minha orientadora Prof^a. Dra. Noeli Sellin, pela paciência, companheirismo, pelo exemplo profissional, pelo apoio, pela dedicação, pela orientação e ensinamentos que vou levar para sempre. Meu mais sincero obrigada!

À minha co-orientadora Prof^a. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros, pelos conhecimentos, auxílio e contribuição para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Msc. Theodoro Marcel Wagner, que além de contribuir com o crescimento intelectual, contribuiu de forma grandiosa para realização deste trabalho.

Aos colegas Ricardo e Caroline, pela contribuição neste trabalho.

À UNIVILLE e ao corpo docente do Mestrado em Engenharia de Processos, pelo conhecimento e amizade adquiridos durante o curso.

Aos meus colegas Sara, Schaiene, Emerson, Diego e Pedro Pablo que estiveram junto comigo nas horas boas e difíceis, nos cafés, nas madrugadas estudando ou consolando, nos momentos de desespero e alegrias. Muito obrigada.

Aos meus queridos amigos Cleberson, Eliza e Lilian, pelo companheirismo e amizade.

À minha querida mana Letícia, que foi meu exemplo para seguir em frente.

A todas as pessoas que de uma forma direta ou indireta contribuíram para realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| Lista de figuras | 7 |
| Lista de tabelas | 9 |
| Resumo | 10 |
| Abstract | 11 |
| 1. Introdução | 12 |
| 2. Objetivos | 15 |
| 2.1. Objetivo geral | 15 |
| 2.2. Objetivos específicos | 15 |
| 3. Revisão da literatura | 16 |
| 3.1. Energias alternativas de fontes renováveis | 16 |
| 3.2. Biomassa | 17 |
| 3.3. Resíduos lignocelulósicos | 18 |
| 3.3.1. Hemicelulose | 19 |
| 3.3.2. Celulose | 21 |
| 3.3.3. Lignina | 21 |
| 3.3.4. Minerais (cinzas) | 22 |
| 3.4. Resíduos da bananicultura | 23 |
| 3.5. Processos de conversão termoquímica de biomassa | 24 |
| 3.5.1. Combustão | 25 |
| 3.5.2. Liquefação | 26 |
| 3.5.3. Pirólise | 27 |
| 3.5.3.1. Pirólise rápida | 28 |
| 3.5.3.2. Pirólise lenta ou carbonização | 28 |
| 3.5.3.3. Gaseificação ou flash | 29 |
| 3.6. Propriedades e características dos produtos gerados na pirólise de materiais lignocelulósicos | 30 |
| 3.7. Estudo sobre pirólise de biomassas agrícolas e agroindustriais | 31 |
| 4. Materiais e métodos | 33 |
| 4.1. Origem e preparação das amostras | 33 |
| 4.2. Caracterização física e química das amostras | 35 |

| | |
|--|----|
| 4.3. Montagem (mecânica) e adequação do reator para o processo de pirólise | 41 |
| 4.4. Procedimento metodológico da pirólise das amostras..... | 44 |
| 4.5. Estimativa do rendimento dos produtos da pirólise..... | 47 |
| 4.6. Caracterização dos produtos gerados na pirólise..... | 48 |
| 5. Resultados e discussão..... | 51 |
| 5.1. Caracterização das amostras de folhas e pseudocaule da bananeira..... | 51 |
| 5.1.1. Caracterização química das amostras..... | 51 |
| 5.1.2. Comportamento térmico das amostras..... | 55 |
| 5.2. Estimativa do rendimento dos produtos gerados na pirólise..... | 58 |
| 5.3. Caracterização dos produtos da pirólise..... | 59 |
| 5.3.1. Fração líquida..... | 59 |
| 5.3.1.1. Água ácida..... | 59 |
| 5.3.1.2. Bio-óleo..... | 61 |
| 5.3.2. Fração gasosa..... | 65 |
| 5.3.3. Fração sólida..... | 66 |
| Conclusão..... | 74 |
| Sugestões para trabalhos futuros..... | 76 |
| Referências..... | 77 |
| Anexos..... | 85 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Representação da estrutura da célula vegetal. | 19 |
| Figura 2: Estrutura química dos principais componentes da hemicelulose. | 20 |
| Figura 3: Estrutura da parede celular vegetal..... | 20 |
| Figura 4: Estrutura polimérica da celulose. | 21 |
| Figura 5: Estrutura aromática da lignina..... | 22 |
| Figura 6: Partes da bananeira. | 24 |
| Figura 7: Fluxograma dos processos de conversão termoquímica de biomassa..... | 25 |
| Figura 8: Concepção de uma refinaria de bio-óleo..... | 31 |
| Figura 9: Folhas de bananeira ressecadas. | 33 |
| Figura 10: Amostras de folhas ressecadas (a) antes e (b) após trituração em liquidificador. | 34 |
| Figura 11: Pseudocaule (a) inteiro, (b) em fatias, (c) picado e (d) seco e triturado. | 34 |
| Figura 12: Fluxograma geral das análises físico-químicas das amostras de pseudocaule e folhas de bananeira..... | 35 |
| Figura 13: Fluxograma representativo das etapas de preparação das soluções detergente ácido e neutro: FDA e FDN. | 39 |
| Figura 14: Fluxograma representativo do procedimento de oxidação das amostras de folha e pseudocaule..... | 40 |
| Figura 15: Foto do reator com os sistemas acoplados..... | 42 |
| Figura 16: Foto dos sistemas acoplados ao reator: (a) sistema de refrigeração de água para o condensador do reator, banho termostático (b) painel eletrônico e computador, (c) painel eletrônico aberto, (d) medidor de fluxo de nitrogênio, (e) gasômetro para saída dos gases não condensáveis. | 43 |
| Figura 17: Software de aquisição de dados do de funcionamento do reator de pirólise..... | 44 |
| Figura 18: Produtos gerados no processo de pirólise (a) gases em <i>bags</i> (b) água ácida, (c) bio-óleo e (d) cinzas. | 46 |

| | |
|--|----|
| Figura 19: Fluxograma geral das análises físicas e químicas dos produtos do processo de pirólise. | 48 |
| Figura 20: Resultados das análises química aproximada das folhas e pseudocaule da bananeira. | 51 |
| Figura 21: Resultados da análise química elementar das folhas e pseudocaule. | 52 |
| Figura 22: DSC das folhas e pseudocaule. | 56 |
| Figura 23: ATD e ATG das amostras de folhas e pseudocaule. | 57 |
| Figura 24: Espectro FTIR/ATR do bio-óleo obtido da pirólise das folhas de bananeira. | 63 |
| Figura 25: Resultados da análise química elementar da fração sólida obtida na pirólise das folhas e pseudocaule. | 67 |
| Figura 26: MEV das cinzas obtidas da pirólise das amostras de cinzas das folhas (a), (c), (e) e pseudocaule (b), (d), (f) de bananeiras com aumento de 50, 350 e 1000 X, respectivamente. | 69 |
| Figura 27: EDS das amostras de cinzas de (a) folhas, (b) pseudocaule. | 70 |
| Figura 28: ATD e ATG das cinzas de folhas e pseudocaule. | 72 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Parâmetros operacionais do processo de pirólise. | 28 |
| Tabela 2: Valores do poder calorífico das amostras de folhas e pseudocaule e de diferentes biomassas..... | 53 |
| Tabela 3: Valores das frações lignocelulósicas das folhas e pseudocaule de bananeira e de outras biomassas em base seca. | 54 |
| Tabela 4: Estágios de degradação térmica e perdas mássicas das amostras de folhas e pseudocaule da bananeira sob pirólise em ATD e ATG. | 57 |
| Tabela 5: Estimativa do rendimento dos produtos da pirólise. | 58 |
| Tabela 6: Compostos químicos determinados por CG/MS presentes na água ácida da pirólise das folhas da bananeira e respectivas fórmulas moleculares e tempos de retenção na coluna (t_R). | 60 |
| Tabela 7: Compostos químicos determinados por CG/MS presentes na água ácida da pirólise do pseudocaule da bananeira e respectivas fórmulas moleculares e tempos de retenção na coluna (t_R). | 60 |
| Tabela 8: Compostos químicos identificados no CG/MS do bio-óleo das folhas e respectivas fórmulas moleculares e tempos de retenção na coluna (t_R). | 62 |
| Tabela 9: Compostos químicos do bio-óleo do pseudocaule identificados por CG/MS e respectivas fórmulas moleculares e tempos de retenção na coluna (t_R). | 62 |
| Tabela 10: Número de onda e funções químicas do bio-óleo das folhas e do pseudocaule obtidas do espectro FTIR/ATR..... | 64 |
| Tabela 11: Principais compostos gasosos da pirólise dos resíduos em diferentes temperaturas. | 65 |
| Tabela 12: Percentual dos componentes químicos identificados por EDS das cinzas de folhas e pseudocaule. | 70 |
| Tabela 13: Composição química (FR-X) das cinzas de folhas e pseudocaule da bananeira e de outras biomassas obtidas em literatura. | 71 |

RESUMO

Neste trabalho, tendo em vista a valorização de resíduos agrícolas e agro-industriais e a busca por fontes alternativas na geração de energia, resíduos gerados na bananicultura (pseudocaule e folhas ressecadas) foram submetidos ao processo conversão termoquímica por pirólise. Os resíduos foram previamente preparados e caracterizados por análises químicas aproximada e elementar, análise termogravimétrica (ATG), calorimetria diferencial exploratória (DSC), análise térmica diferencial (ATD) e poder calorífico. A pirólise dos resíduos foi realizada em reator de bancada, por processo lento e em batelada a 500 °C durante 60 minutos, com geração de quatro produtos básicos: gases, carvão vegetal, bio-óleo e água ácida. Os gases foram analisados por cromatografia gasosa (CG); a água ácida por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/MS); o bio-óleo por CG/MS e espectroscopia na região de infravermelho (FTIR); e carvão vegetal por análise química elementar; microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), espectroscopia de fluorescência de raios-X (FR-X) e análises térmicas por ATG e ATD. Os produtos obtidos na pirólise do pseudocaule e das folhas apresentaram composição química semelhante entre si e também à de outras biomassas lignocelulósicas. Houve maior rendimento volumétrico em gases (39,2 %) e carvão (57,50 %) e menor em bio-óleo (1,3 %), característico do processo de pirólise lenta ou convencional. O carvão gerado apresentou estrutura porosa, alto teor de carbono e minerais e alta energia liberada sob pirólise. Os principais gases gerados foram CO₂, CO, CH₄ e em menores proporções propileno e propano. O bio-óleo e a água ácida apresentaram grande quantidade de compostos químicos complexos, com funções químicas variadas e com natureza fenólica e ácida. Os resultados indicam potencial para geração de produtos de natureza combustível e insumos químicos a partir da pirólise de resíduos da bananicultura.

Palavras chaves: biomassa, resíduos da bananicultura, pirólise, bioenergia.

ABSTRACT

In this paper, with a view to recovery of agricultural residues and agro-industrial and the search for alternative sources for power generation, waste generated in banana culture (pseudostem and leaves) were submitted to thermochemical conversion process by pyrolysis. The residues were previously prepared and characterized by chemical analysis and elemental approximate, thermogravimetry analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), differential thermal analysis (DTA) and calorific value. The pyrolysis of waste was carried out in batch reactor, slow process, under 500 °C for 60 minutes, generating four basic products: gases, charcoal, bio-oil and acid water. The gases were analyzed by gas chromatography (GC), the acid water by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS), the bio-oil by GC / MS and infrared spectroscopy (FTIR) and charcoal by elemental chemical analysis, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray fluorescence spectroscopy (FR-X) and thermal analysis by TGA and DTA. The products obtained in the pyrolysis of pseudostem and leaves had similar chemical composition to each other and also to other lignocellulosic biomass. There was a higher volumetric yield of gases (39.2%) and coal (57.50%) and lowest in bio-oil (1.3%), characteristic of the slow or conventional pyrolysis process. The coal generated had porous structure, high carbon and minerals content and high energy released in pyrolysis. The main gases generated were CO₂, CO, CH₄ and to a lesser extent propylene and propane. The bio-oil and acid water presented a large amount of complex chemical compounds with different chemical functions, with a phenolic and acid nature. The results indicate the potential for generation of chemical products and fuels through pyrolysis of banana waste.

Keywords: biomass, banana waste, pyrolysis; bioenergy.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o quarto maior produtor de bananas do mundo, atrás da Índia, Filipinas e China. Segundo dados divulgados pelo Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola do Estado de Santa Catarina (CEPA, 2011), o estado de Santa Catarina, na safra 2010/2011, produziu aproximadamente 675 mil toneladas de bananas, principalmente, as espécies *Musa sapientum* e *Musa cavendishii*, popularmente conhecidas na região como banana branca e banana nanica, respectivamente. Nos últimos três anos, a produção de bananas no Estado superou a de maçãs em importância socioeconômica. A bananicultura tem sido um forte componente na renda de um grande número de pequenos agricultores.

Conforme dados de uma empresa de alimentos do município de Garuva-SC, para cada tonelada de banana colhida, são gerados, aproximadamente, 4 t de resíduos lignocelulósicos (3 t de pseudocaule, 160 kg de engaço, 480 kg de folhas e 440 kg de cascas) e cerca de 100 kg do fruto são rejeitados.

Após a colheita, o pseudocaule da bananeira, resíduo gerado em maior quantidade, como as folhas normalmente são deixados no solo para servirem como adubo ou como cobertura de solo. De acordo com Tock *et al* (2010), o pseudocaule pode ser misturado aos frutos rejeitados para a fabricação de ração animal; e as folhas utilizadas para acondicionamento de alimentos ou como acessório para cozinhar.

O aproveitamento desses resíduos na produção de insumos ou na sua transformação em *commodities*, além de permitir a redução da poluição ambiental causada pela sua disposição em solo, permitiria agregar valor à cultura da banana, que tem enfrentado nos últimos anos grandes desafios gerados pela oscilação do produto no mercado nacional.

Pesquisas na área de bioenergia são cada vez mais relevantes para o País, pois se estima que cerca de 440 milhões de toneladas de resíduos e subprodutos agroindustriais, agrícolas e animais são gerados anualmente. No entanto, apenas uma pequena fração destes, em torno de 5 a 8%, é bem

aproveitada no Brasil, enquanto esse aproveitamento chega a 36% em outros países (FEAGRI, 2011).

Resíduos agrícolas e agroindustriais vêm sendo cada vez mais empregados como biomassa na geração de energia e de insumos, tais como, bagaço de cana de açúcar (CAMARGO, 2006; MESA *et al*, 2002), palha de cana-de-açúcar (SAMANIEGO, 2007; BRANDO, 2008), serragem de eucalipto (CARDOSO, 2009; MARTINS *et al*, 2007; DINIZ *et al*, 2004), capim elefante (GÓMEZ, 2002; MESA *et al*, 2002), casca de arroz (NATARAJAN *et al*, 2009), semente de linhaça (ACIKGOZ *et al*, 2009), palha e sabugo de milho (IOANNIDOU *et al*, 2008), bagaço da laranja (MARTINI, 2009), etc., a partir da conversão termoquímica, que pode ser por liquefação, gaseificação, pirólise e combustão.

Entre tais processos, a pirólise vem se destacando por ser uma das mais promissoras, graças a sua grande flexibilidade já que permite ser conduzida para se obter produtos específicos. Os produtos obtidos da pirólise da biomassa apresentam uma série de aplicações, destacando-se a geração de energia e a obtenção de substâncias químicas (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000).

No processo são formados um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis (bio-óleo e água ácida) (SAITER, 2008). As características e propriedades desses produtos dependem de parâmetros do processo, como pirólise lenta, rápida e *flash*, e também das proporções dos componentes que constituem a biomassa (MESA *et al*, 2003; RESENDE, 2003).

Estudos preliminares, empregando técnicas de caracterização química e térmica, realizados por Afuso (2009), demonstraram que resíduos gerados na bananicultura, como as folhas, apresentam características físicas e químicas e comportamento térmico, frente à combustão e pirólise, semelhantes a outras biomassas lignocelulósicas empregadas na geração de energia e de produtos de maior valor agregado. Até o momento, não há na literatura, dados sobre a pirólise de resíduos da bananicultura, utilizando as folhas e o pseudocaule como biomassa. Neste contexto, neste trabalho, resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura (folhas e pseudocaule) foram caracterizados e

submetidos ao processo de pirólise lenta, visando sua valorização a partir da geração de produtos combustíveis e de insumos químicos.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Realizar a pirólise lenta dos resíduos gerados na bananicultura (folhas e pseudocaule) visando obter produtos combustíveis e insumos químicos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização dos resíduos por análises química elementar (teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre); aproximada (teores de sólidos totais, voláteis, fixos, umidade e carbono fixo) e frações lignocelulósicas (celulose, hemicelulose e lignina);
- Avaliação do comportamento térmico dos resíduos por meio de análises térmicas (ATG, DSC e ATD);
- Instalação e colocação em operação do reator para o processo de pirólise, em escala laboratorial;
- Realização dos ensaios experimentais de pirólise, usando as amostras previamente preparadas;
- Determinação do rendimento e caracterização por análises físicas e químicas dos produtos da pirólise.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. ENERGIAS ALTERNATIVAS DE FONTES RENOVÁVEIS

Grande parte da energia consumida no mundo vem de fontes não renováveis, isto é, recursos que não se renovam à medida que são consumidos, como carvão, petróleo e gás natural. Por isso, há uma preocupação em desenvolver energias alternativas de fontes renováveis, de modo a diminuir o consumo de combustíveis fósseis, sem esgotar os recursos futuros e evitando problemas ambientais. São essencialmente energias de fontes renováveis, a energia solar (painel solar, células fotovoltaicas), a energia eólica (turbinas eólicas), a energia hidroelétrica (turbinas) e a biomassa (substâncias de origem vegetal e também animal).

Segundo o relatório Renewables (REN21, 2011), as energias renováveis representam 5% da capacidade de geração da energia mundial e 3,4% da energia elétrica global. Nesse sentido, programas de incentivo à pesquisa de energias renováveis e tecnologias limpas vêm sendo instituídos em vários países, inclusive no Brasil.

O governo brasileiro, interessado no desenvolvimento de tecnologias de geração de energias alternativas, criou o Plano Nacional de Agroenergia 2006/2011, com o objetivo de desenvolver e organizar uma proposta de Pesquisas, Desenvolvimento, Inovação e Transferência de Tecnologia, que confira sustentabilidade, competitividade, e equidade entre os agentes das cadeias de agroenergia, em conformidade com os anseios da sociedade, políticas públicas das áreas energética, social, agropecuária, ambiental e de abastecimento (EMBRAPA, 2011).

De acordo com Oliveira (2011), uma medida estratégica que garante o suprimento de energia consiste em aumentar a diversificação da matriz energética de um país e reduzir sua dependência no uso de combustíveis fósseis. Outra vantagem consiste em diversificar a matriz energética com inclusão de fontes alternativas de energia e também consideradas renováveis e sustentáveis, como por exemplo, a biomassa. Esta última é encontrada nas formas de resíduos de culturas agrícolas e florestais, resíduos industriais,

plantios energéticos e florestas nativas. Além disso, utilizar biomassa para geração de energia é uma alternativa para resolver ou amenizar problemas mundiais de acúmulo de resíduos e lixo que desencadeiam poluição ambiental.

3.2. BIOMASSA

A biomassa pode ser definida como matéria orgânica oriunda dos resíduos das plantas, considerada importante fonte limpa de energia renovável, constituindo essencialmente por resíduos agropecuários, agroindustriais e urbanos (CAMARGO, 2006).

Segundo dados da ANEEL (2011), a biomassa existente na Terra é da ordem de 2 trilhões de toneladas, representando cerca de 400 t *per capita*. Embora grande parte da biomassa seja de difícil contabilização, devido ao uso não-comercial, estima-se que, atualmente, representa até cerca de 14% de todo o consumo mundial de energia primária. Em alguns países em desenvolvimento, essa parcela pode atingir patamar de 34% e até 60% na África. Com relação ao uso da biomassa na geração mundial de eletricidade, embora difícil de avaliar, projeções da Agência Internacional de Energia indicam patamares superiores a 10 TWh em 1995 para 27 TWh em 2020.

No Brasil, a grande extensão do território nacional, que na sua maioria é localizado em regiões tropicais e chuvosas, oferece excelentes condições para a produção e o uso energético da biomassa vegetal em larga escala. Além da produção de álcool, queima em fornos, caldeiras e diferentes usos não comerciais, a biomassa tem grande potencial no setor de geração de energia elétrica (ANEEL, 2011) e tem sido amplamente reconhecida como uma fonte de energia renovável e limpa, com potencial crescente para substituir combustíveis fósseis no mercado de geração de energia.

A grande variedade de culturas agrícolas e florestais no Brasil acarreta a geração de muitos resíduos, após a colheita, processamento e beneficiamento. Dentre eles, encontram-se os derivados das atividades industriais, tais como, celulose e papel, usinas de açúcar e álcool (bagaço de cana), serrarias (serragem) e resíduos de reflorestamento, e de um modo geral,

unidades de produção agrícolas geradoras de resíduos, como a palha de milho, casca de arroz e aveia, dentre outros (RAMOS, 2001).

O emprego de resíduos agrícolas e agroindustriais como biomassa combustível para geração de energia e produção de insumos vem sendo cada vez mais estudado e é uma alternativa para os problemas relacionados à sua disposição (IOANNIDOU *et al*, 2008).

3.3. RESÍDUOS LIGNOCELULÓSICOS

Segundo Samaniego (2007), a biomassa de resíduos lignocelulósicos é composta de polímeros naturais de carboidratos, denominados também de lignina, celulose e hemicelulose, e uma porção de minerais, conhecidos como cinzas.

Cada material lignocelulósico contém quantidades variáveis dessas substâncias e as porcentagens variam da seguinte forma: lignina de 10 a 25%, celulose de 40 a 60% e a hemicelulose de 20 a 40% (CHEN, *et al*, 2003 a, b). A estrutura lignocelulósica típica de biomassa vegetal é apresentada na Figura 1.

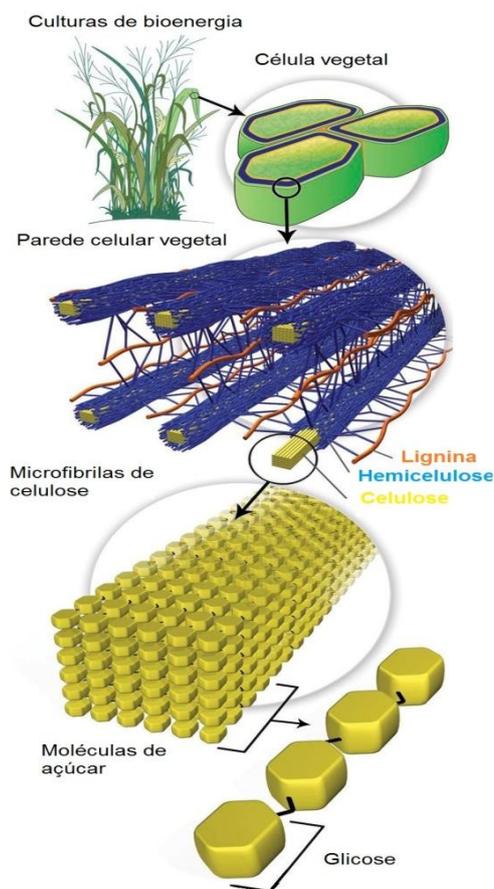


Figura 1: Representação da estrutura da célula vegetal.

Fonte: Adaptado de Schulz (2010).

3.3.1. Hemicelulose

A hemicelulose, também chamada de poliose, é um heteropolímero complexo, com uma significativa variação na composição entre as espécies. Normalmente, são polímeros constituídos por hexoses e pentoses (cinco átomos de carbono): xilanos, β -mananos, galactanos e L-arabinanos, e possuem peso molecular relativamente baixo. São constituintes da parede celular vegetal, responsáveis pela textura rígida de vegetais, perceptíveis no corte e na mastigação (GÓMEZ, 2002).

A estrutura química dos principais componentes da hemicelulose é mostrada na Figura 2.

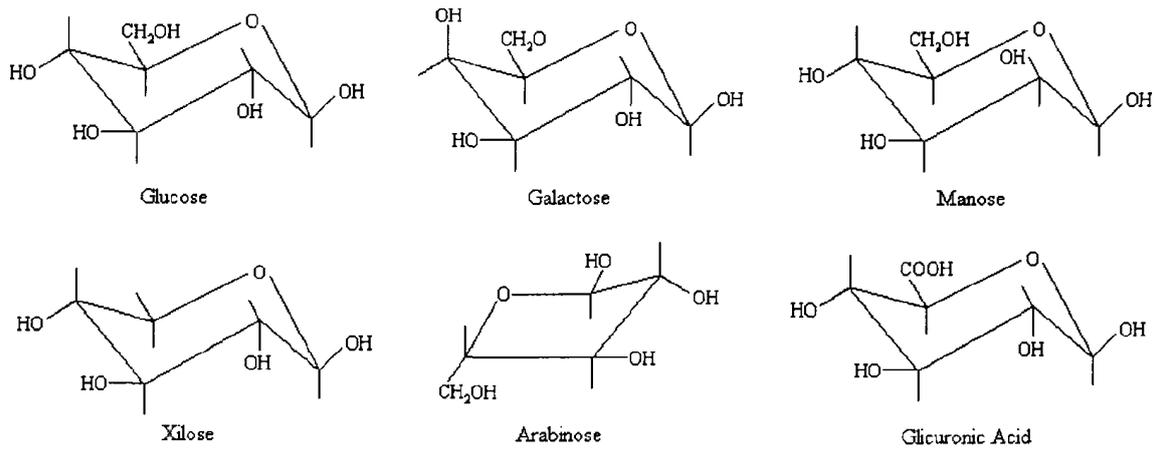


Figura 2: Estrutura química dos principais componentes da hemicelulose.
 Fonte: Alves *et al* (1988).

Segundo Martins (2005), a hemicelulose é localizada na parede celular vegetal, nas microfibrilas, entre a celulose e a lignina (camada externa) e funciona como um elástico que garante flexibilidade às microfibrilas de celulose e impede o seu choque. As hemiceluloses ligam-se entre si cruzadamente, por pontes de hidrogênio, formando uma estrutura forte, semelhante a uma teia de aranha (FASANELLA, 2008). Na Figura 3 está apresentada a estrutura das microfibrilas de celulose e a hemicelulose.

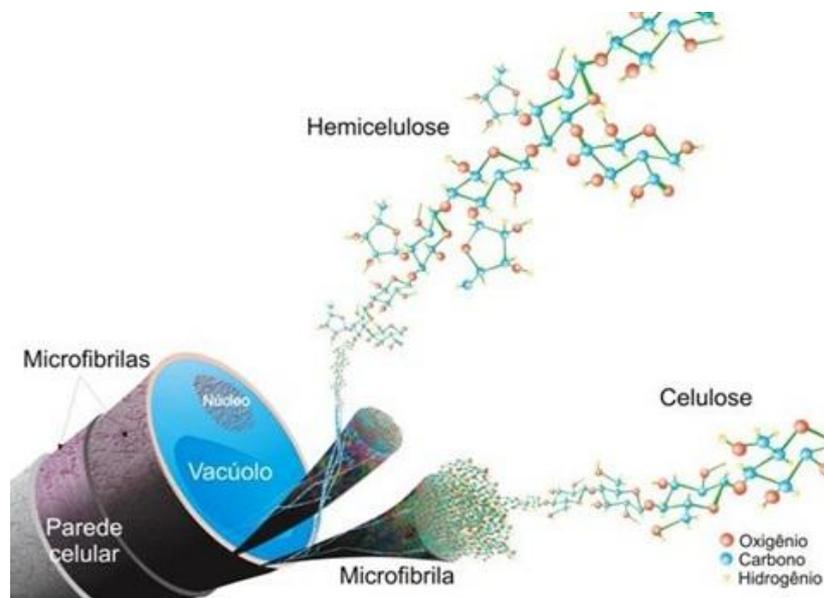


Figura 3: Estrutura da parede celular vegetal.
 Fonte: Buckeridge *et al* (2010).

3.3.2. Celulose

A celulose é o principal componente da parede celular, formada por um polímero de anidroglicose ($C_6H_{10}O_5$), e por ligações de laços glicosídicos. Normalmente, é uma estrutura cristalina e ocupa mais de 40% em massa da biomassa vegetal (CAMARGO, 2006). Na Figura 4 está ilustrada a estrutura polimérica da celulose.

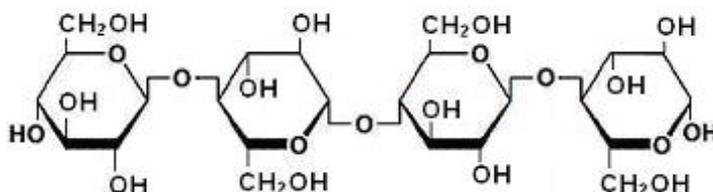


Figura 4: Estrutura polimérica da celulose.
Fonte: Rocha (1997).

Segundo Eckardt (2003), a celulose tem estrutura linear bastante rígida, formando cadeias grandes com resistência à tensão, semelhante ao do aço, além de ser um polímero insolúvel em água. Essas estruturas lineares do esqueleto celulósico, de vários tamanhos são chamadas de fibrilas elementares, que quando associadas umas as outras, formam os cristalinos de celulose. A associação dos cristalinos com uma camada de hemicelulose e lignina é chamada de microfibrila de celulose (PITARELO, 2007).

3.3.3. Lignina

A lignina é um polímero de natureza aromática, com alto peso molecular, que possui em sua base estrutural compostos aromáticos (grupos fenil-propano). Está localizada na parede celular e tem como papel principal unir a celulose com a hemicelulose (SAMANIEGO, 2007).

Segundo Fasanella (2008), a função da lignina é promover suporte estrutural à parede celular vegetal e, juntamente com a celulose e com a hemicelulose, proteger a célula vegetal da ação de micro-organismos. Além de fornecer resistência e impermeabilidade à célula vegetal, devido à sua estrutura

de compostos aromáticos e principalmente fenólicos, há interesse comercial na extração da lignina. Esses compostos fenólicos, quando convertidos em éteres de arila, podem ser usados como aditivos para gasolina ou por meio de craqueamento ou desalquilação, podem produzir ácidos orgânicos ou solventes. Dependendo do tratamento da lignina, ela pode ser utilizada como principal matéria-prima para a produção de resinas fenólicas e poliuretanas. Na Figura 5 está apresentada a estrutura aromática da lignina.

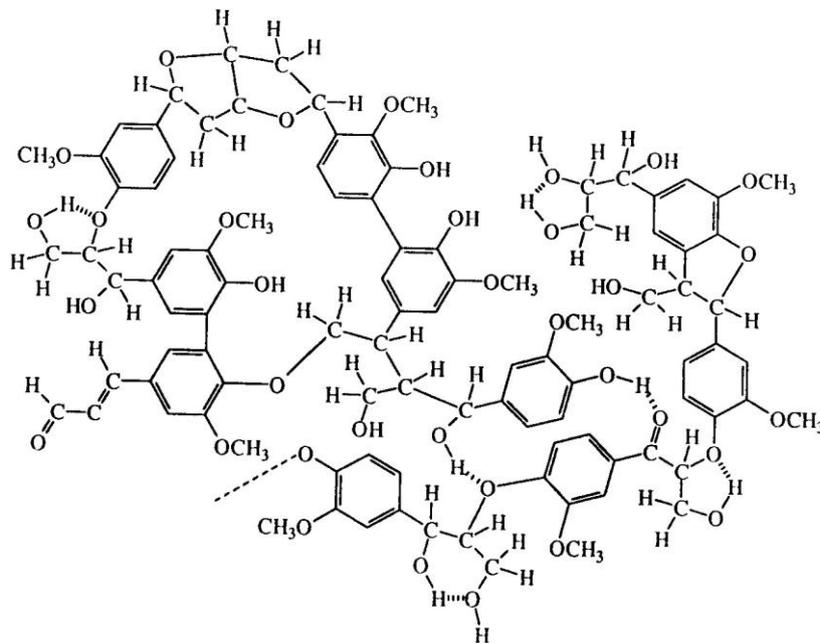


Figura 5: Estrutura aromática da lignina.
Fonte: Real-world cases in green (2000).

3.3.4. Minerais (cinzas)

Também conhecidos como cinzas, os minerais são constituídos de matéria inorgânica, como Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg, e são encontrados entre cadeias carbônicas. Possuem baixa concentração na biomassa, de 0,3 a 1%, porém em resíduos agroindustriais, como cascas de arroz, pode atingir até 23%, e menos de 3% para bagaço da cana. Podem ocorrer na forma de carbonatos, silicatos, óxidos, sulfatos, cloretos e fosfatos (ROCHA, 1997).

3.4. RESÍDUOS DA BANANICULTURA

A banana é de suma importância no cenário nacional, pois está presente na mesa da maioria dos consumidores. Atualmente, é a segunda fruta mais explorada, superada apenas pela laranja. Segundo o CEPA (2011), a bananeira é cultivada em todos os estados da Federação e na safra 2010/2011, o estado de Santa Catarina participou com 9,6 % da produção brasileira de bananas, superado apenas pela Bahia com 15,5 % e por São Paulo, líder da produção nacional com 17,7%. O mercado nacional é o 12º maior consumidor de bananas. Nos últimos três anos, a produção de bananas em Santa Catarina alternou-se com a produção de maçãs em importância socioeconômica para o Estado.

A região Norte/Nordeste do Estado de Santa Catarina, formada principalmente pelos municípios de Corupá, Garuva, Guaramirim, Jaraguá do Sul, Joinville, Massaranduba e Schröder, é um grande produtor de banana e de produtos derivados industrializados, com produção média de 290 mil t/ano de banana que gera em torno de 120 mil t/ano de resíduos, como pseudocaule, folhas, frutos rejeitados e engaço (EPAGRI, 2011).

O cultivo da banana gera quantidades significativas de resíduos, pois cada planta produz de um a cinco cachos de bananas. Após a colheita do cacho, a bananeira (Figura 6) é cortada e deixada no solo para uso como adubo orgânico (CORDEIRO, 1999). Esse adubo orgânico quando decomposto, pode produzir gases nocivos, como o sulfeto de hidrogênio, amônia, metano, entre outros, que podem representar sérios riscos ambientais, como a geração de gases nocivos como sulfureto de hidrogênio, amônia, dentre outros (ILORI *et al*, 2007).

Os resíduos da banana são fontes concentradas de matéria orgânica biodegradável e de nutrientes, e vêm sendo avaliados para a produção de biogás (FEDERIZZI, 2008), compostagem (CLARK *et al*, 2008) e bioetanol (SCHULZ, 2010; OBEROI *et al*, 2011; FISCHER *et al*, 2011; SOUZA *et al*, 2011).

Em função das suas características físicas e químicas, principalmente aquelas relacionadas com os altos teores de materiais orgânicos voláteis e

baixos teores de cinzas, nitrogênio e enxofre, e poder calorífico da ordem de 19 kJ/g (AFUSO, 2009) em massa seca, semelhantes às de outras biomassas como bagaço de cana, briquetes de madeira, casca de arroz, entre outros, esses resíduos também apresentam potencial para uso na geração de energia a partir da conversão termoquímica (ULLOA *et al*, 2004).

Até o momento, os resíduos da bananicultura têm sido utilizados na produção de bio-gás (FEDERIZZI, 2008; TOCK, 2010) e bioetanol (SCHULZ, 2010; FILHO, 2011; FISCHER *et al*, 2008; OBEROI *et al*, 2011).

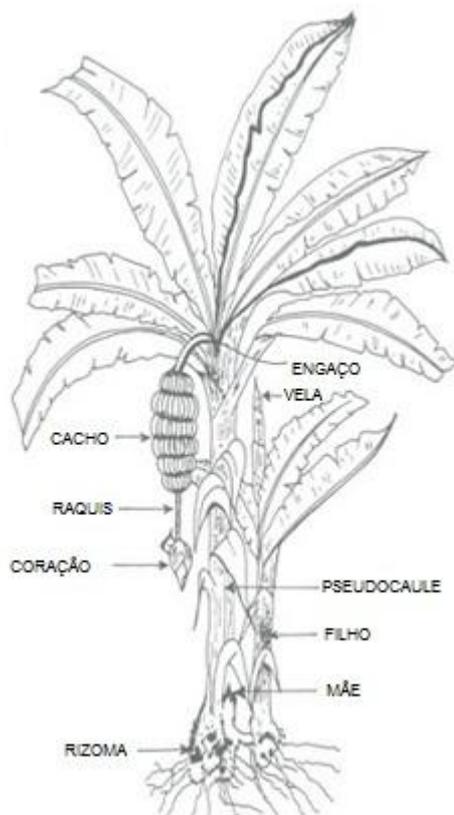


Figura 6: Partes da bananeira.

Fonte: Alves *et al* (1997).

3.5. PROCESSOS DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA DE BIOMASSA

Para a transformação da biomassa em energia, são necessárias tecnologias de conversão termoquímicas, destacando-se a combustão, a pirólise, a liquefação e a gaseificação. A partir dessas transformações, são gerados produtos como o bio-óleo, gás, calor ou carvão.

Segundo Andrade *et al* (2009), em princípio, a maioria dos produtos químicos derivados do petróleo, pode ser produzido a partir da biomassa, mas alguns requerem rotas de síntese bastante complexas. Existem várias técnicas para a utilização de tais produtos, e produtos secundários podem ser obtidos por processamento adicional. Na Figura 7 está apresentado o fluxograma com os principais tipos de conversão termoquímica de biomassa.

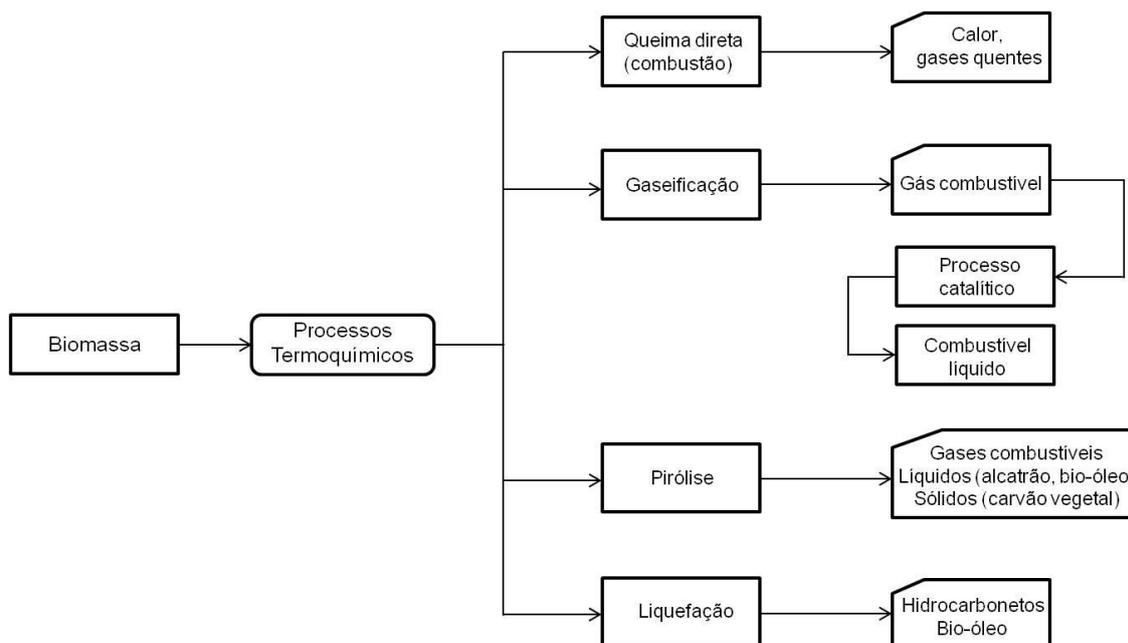


Figura 7: Fluxograma dos processos de conversão termoquímica de biomassa.

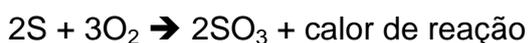
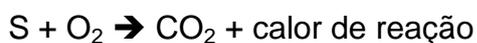
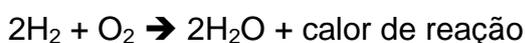
Fonte: Adaptado de Andrade *et al* (2009).

3.5.1. Combustão

Historicamente, a combustão é considerada uma das mais antigas tecnologias usadas pelo homem. Consiste basicamente na transformação da energia química presente nos combustíveis em calor, baseado em um conjunto de reações de radicais livres, a partir das quais ocorre, por exemplo, a reação de hidrocarbonetos com oxigênio para formar CO_2 e/ou CO , água e o SO_2 .

Segundo Felder (2005), a combustão pode ser completa ou incompleta, dependendo da concentração de oxigênio. Quando a concentração de oxigênio é reduzida ou escassa, a combustão é incompleta, ocasionando a redução da eficiência energética e aumento na geração de gases como monóxido de carbono, gás altamente tóxico. Em temperaturas maiores que 1800°C , o nitrogênio do ar poder reagir para formar óxido nítrico (NO).

A reação de carbono, hidrogênio e enxofre com oxigênio pode ser vista no conjunto de reações a seguir:



O calor (energia) liberado no processo pode ser quantificado pelo poder calorífico de um combustível, quantidade de calor liberado pela combustão completa de uma unidade de volume (kcal/m^3) ou massa (kcal/kg) do combustível (FELDER, 2005).

3.5.2. Liquefação

A liquefação é um processo de conversão termoquímica que visa à formação de produtos líquidos, por meio de um processo a altas pressões e moderadas temperaturas. É um processo com custo elevado, pois envolve reatores especiais e produz pouco bio-óleo (CARDOSO, 2004). Segundo Huber (2006), no processo de liquefação são utilizados solventes, sob atmosfera redutora de hidrogênio (e/ou monóxido de carbono), com ou sem uso de catalisadores. Esses solventes podem ser água ou orgânicos, como fenóis, etilenoglicol, alcoóis ou óleo creosoto.

Segundo Andrade *et al* (2009), a liquefação da biomassa é um processo de produção de combustíveis líquidos que envolve biomassa triturada em um meio líquido rico em monóxido de carbono, a altas pressões, na presença ou não de catalisador alcalino e temperaturas moderadas. Os fatores de temperatura e tempo de reação irão determinar a viscosidade e quantidade do combustível líquido obtido. O “biopetróleo”, produto de baixo teor de oxigênio e análise química elementar semelhante a do petróleo foi obtido por pesquisadores chineses, da Technical Institute of Physics and Chemistry of the Chinese Academy of Sciences (CAS), que realizaram a liquefação de biomassa que consiste numa mistura de alcanos, benzenos e derivados de fenóis.

3.5.3. Pirólise

A pirólise é um processo de conversão térmica que implica na ruptura de ligações carbono-carbono e na formação de ligações carbono-oxigênio. Frequentemente, são usadas temperaturas que variam na faixa de 400 a 800 °C (pirólise a baixa e a alta temperatura) (MOCELIN, 2007). Consiste, também, na reação de degradação térmica de um combustível sólido, realizada na ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente, de forma a agregar valor a produtos potencialmente poluidores (SAITER, 2008). Nesse processo, são gerados produtos em três fases, uma fase gasosa constituída de compostos orgânicos voláteis com alto poder calorífico, uma fase líquida com características de óleos combustíveis e uma fase sólida, que pode ser aproveitada como carvão vegetal, adsorvente, carga em indústrias como a da construção civil, entre outros (GÓMEZ, 2002).

A fase líquida, óleo combustível, é uma mistura complexa de compostos orgânicos polares e água. Essa mistura é separada por condensação dos vapores provenientes do processo de pirólise. Quando tais vapores condensam, parte deles transforma-se em líquido e outra parte em gases não condensáveis (BRIDGWATER, 2001).

Os parâmetros que determinam a qualidade e o rendimento do produto pirolisado são temperatura, taxa de aquecimento, tempo de residência, natureza do material e tamanho das partículas. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que os constituem (MESA *et al*, 2003; RESENDE, 2003). A composição química da biomassa é muito importante na distribuição dos produtos de pirólise, pois cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado, devido às proporções dos componentes constituintes. A proporção de substâncias produzidas com maior ou menor massa molecular é dependente do tipo de processo de pirólise empregado. A pirólise pode ser dividida em: pirólise rápida, lenta e ultra-rápida (flash).

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros operacionais dos processos de pirólise e rendimentos típicos de cada um.

Tabela 1: Parâmetros operacionais do processo de pirólise.

| Parâmetros | Convencional/ lenta | Rápida | Gaseificação |
|------------------------------|------------------------|-----------|--------------|
| Temperatura de operação (°C) | 400 – 450 | 450 – 550 | 800 – 1000 |
| Taxa de aquecimento (°C/s) | 0,1 – 1 | 10 – 200 | ≥ 1000 |
| Tempo de residência (s) | 600 – 6000 | 0,5 – 5 | < 0,5 |
| Tamanho da partícula (mm) | 5 – 50 | < 1 | < 0,5 |
| Rendimento dos produtos | | | |
| Líquido (% p/p) | 30 | 75 | 5 |
| Sólido (% p/p) | 35 | 12 | 10 |
| Gás (% p/p) | 35 | 13 | 85 |

Fonte: Adaptado de CAMARGO (2006) e MESA *et al* (2003).

3.5.3.1. Pirólise rápida

Segundo Mesa *et al* (2003), o maior interesse dos países desenvolvidos em relação à pirólise está direcionado à obtenção de produtos líquidos, devido à elevada densidade energética e potencial para substituir combustíveis líquidos derivados do petróleo. Os processos pirolíticos que resultam na produção de elevada massa de líquidos são a pirólise rápida (*flash ou fast pyrolysis*) e ultra-rápida.

A pirólise rápida tem como principal produto o bio-óleo, que é produzido em quantidades de até 80% (GÓMEZ, 2002). Neste tipo de pirólise, a biomassa deve ser moída para reduzir a granulometria e com umidade na faixa de 10% a 15%, para minimizar o teor de água no bio-óleo. Durante o processo, a temperatura de reação deve ser moderada, em torno de 500 °C e o tempo de residência baixo, aproximadamente 1 segundo (BRIDGWATER, 2003).

3.5.3.2. Pirólise Lenta ou carbonização

A pirólise lenta consiste em promover a decomposição térmica da biomassa sob ação do calor, na presença de quantidades controladas de ar, gerando carvão vegetal, diferentes produtos químicos e combustíveis líquidos e gasosos. Esse processo é realizado a baixas taxas de aquecimento (0,1 - 1

°C/s) e elevados tempos de residência (de 600 a 6000 segundos). Visa maximizar o rendimento de carvão vegetal, à custa de minimizar as massas de bio-óleo e gás (CAMARGO, 2006).

Na produção de carvão vegetal, o processo consiste na concentração do carbono existente na madeira que libera os demais elementos químicos pela ação da energia térmica (THIBAU, 2000). Andrade (1993) e Andrade e Carvalho (1998) salientam que, durante a conversão da madeira a carvão vegetal, ocorre, além da concentração de carbono, uma série de fenômenos físicos e químicos, que resultam num resíduo sólido carbonoso (carvão) e numa fração gasosa. Parte da fração gasosa pode ser condensada, permitindo a obtenção do líquido pirolenhoso, e a outra parte resulta em gases não-condensáveis em parte inflamáveis, a exemplo do CO, H₂, CH₄, C₂H₆, dentre outros.

3.5.3.3. Gaseificação ou Flash

A gaseificação é um tipo de pirólise, realizado a altas temperaturas e longo tempo de residência da biomassa e visa otimizar a produção de gás. Ela envolve oxidação parcial dos elementos combustíveis de constituição da biomassa. Os gases produzidos na gaseificação possuem monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, metano, nitrogênio e várias partículas de coque, cinzas, alcatrão e óleos (ASSUMPÇÃO, 1981).

No processo de gaseificação da biomassa, existem fatores que influenciam o equilíbrio da composição dos gases tais como a temperatura no interior do reator, pressão de operação, umidade relativa do ar de combustão, vapor d'água, teor de oxigênio, umidade do combustível, granulometria do combustível, densidade e teor de carbono fixo do material (ARANTES *et al*, 2008).

3.6. PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS GERADOS NA PIRÓLISE DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS

Os produtos gerados no processo de pirólise de diferentes biomassas lignocelulósicas possuem características físicas e químicas semelhantes entre si. O primeiro produto gerado no processo é o gasoso. Os gases não condensáveis são formados por uma mistura de gases, com destaque para CO₂, CO, H₂, e hidrocarbonetos, como metano (CH₄) propano (C₃H₈) e propileno (C₃H₆) (ROCHA *et al*, 2004., GONZÁLEZ *et al*, 2003). Os gases obtidos da pirólise podem ser utilizados na *biosyngas* ou para secagem da biomassa (SAMANIEGO, 2007; MARTINI, 2009).

O produto sólido (carvão vegetal) é obtido no final do processo, proveniente da biomassa não volatilizada, rico em carbono, com alto poder calorífico e pode ser aplicado como carvão ativado (ANDRADE *et al*, 2009).

A água ácida e o bio-óleo são obtidos a partir dos gases condensáveis gerados no processo. A água ácida possui uma composição basicamente de ácido acético e fórmico, furanos, fenol, metanol, acetona, alcoóis superiores, acetato de etila, acetaldeídos, bio-óleo solúvel e água (GOMES, 2010). O bio-óleo possui coloração escura, densidade média de 1,20 g/mL, viscosidade que varia com o tipo de pirólise, odor forte e semelhante ao de fumaça. Sua composição contém um elevado número de compostos oxigenados, que inclui os ácidos, açúcares, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, furanos, fenóis, oxigenados mistos, guaiacóis, dentre outros (BRANDO, 2008; NATARAJAN, 2009; MARTINI, 2009).

De acordo com MESA *et al* (2003), o bio-óleo pode ser usado como combustível renovável em substituição ao diesel e ao óleo combustível na geração de energia em sistemas termelétricos; pode substituir, parcialmente, o fenol petroquímico na produção de resinas fenólicas, base de todas as colas para madeiras compensadas; pode ser usado como aditivo na fabricação de cimento celular, agindo como incorporador de ar na argamassa; pode atuar como agente emulsionante para petróleo pesado e suas frações viscosas, operando como surfactante e possibilita a mistura de hidrocarbonetos com água, o que possibilita o transporte e o bombeamento, o refino e a queima.

Finalmente, pode ser fracionado por destilação para obter frações usadas como aditivo alimentar empregado na produção de fertilizantes de liberação controlada (BRIDGWATER, 1999). Na Figura 8 está apresentada a concepção de uma refinaria de bio-óleo.

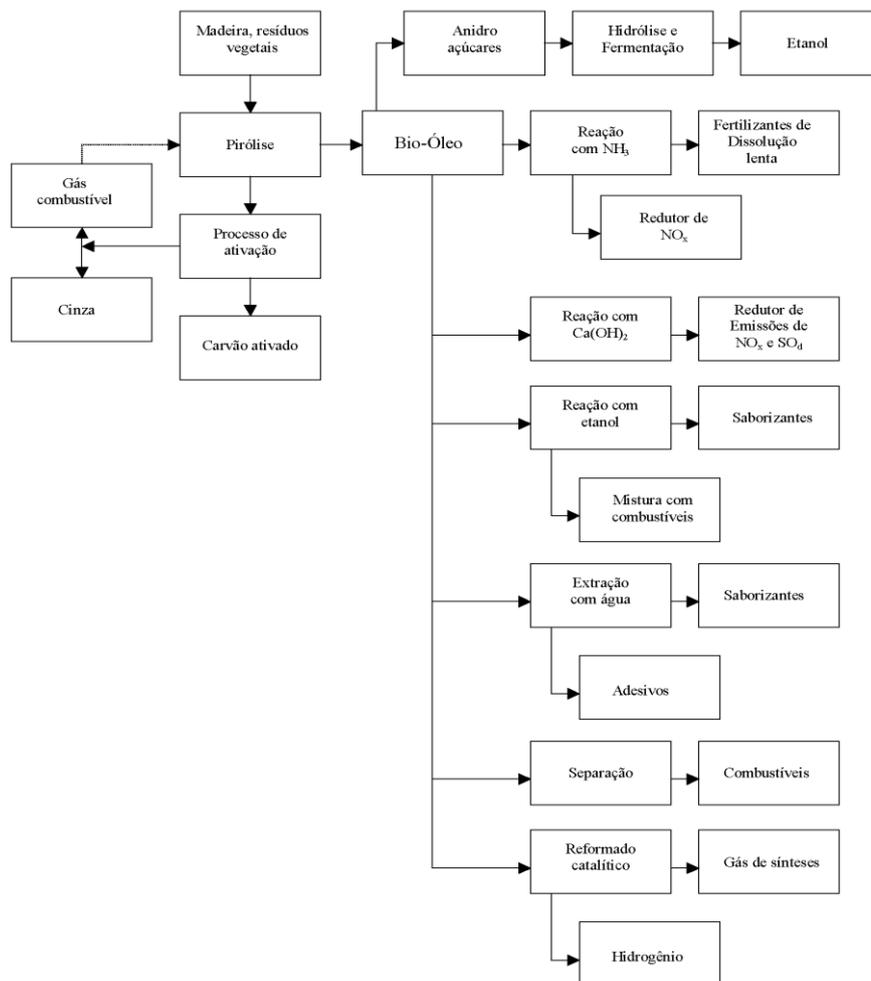


Figura 8: Concepção de uma refinaria de bio-óleo.

Fonte: (MESA *et al*, 2003).

3.7. ESTUDO SOBRE PIRÓLISE DE BIOMASSAS AGRÍCOLAS E AGROINDUSTRIAIS

Estudos sobre a pirólise do bagaço da cana de açúcar foi realizado por Camargo (2006). A biomassa caracterizada por Camargo (2006) apresentou

teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio de 57,19 %; 6,10 %; 0,35 % e 36,36 %, respectivamente, e teores de umidade de 11 % e material volátil de 85,3 %. O processo empregado pelos autores foi de pirólise rápida, em reator de leito fluidizado borbulhante, com temperatura de operação de 550 °C, taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min e fluxo de N₂ de 50 mL/min. O rendimento mássico obtido para o bio-óleo foi de 59%.

Samaniego (2007) caracterizou a biomassa palha da cana de açúcar obtendo os seguintes teores de 44,71 % de carbono, 5,8 % de hidrogênio, 0,46 % de nitrogênio; 0,08 % de enxofre, material volátil de 81,55 %; umidade de 9,92 % e carbono fixo de 6,9 %. A biomassa, com de diâmetro médio de partículas de 0,62 mm, foi submetida à pirólise rápida, em reator de leito fluidizado e temperatura de 550 °C. Os produtos obtidos foram gases, resíduo carbonoso e bio-óleo, o qual apresentou maior rendimento mássico, de 35 %.

A caracterização química da biomassa capim elefante foi realizada por Gómez (2002). Foram obtidos os seguintes teores: 41,46 % de carbono; 5,55 % hidrogênio; 1,78 % de nitrogênio; 45,91 % de oxigênio; 12,20 % de umidade; 67,35 % de material volátil; 15,54 % de carbono fixo e poder calorífico superior de 14,7 MJ/kg. A pirólise rápida da biomassa foi efetuada em leito fluidizado borbulhante, com faixa de temperatura de 450 °C a 700 °C, em que caracterizou finos de carvão visando melhorar a qualidade do bio-óleo.

A pirólise da serragem de eucalipto foi realizada por Cardoso (2004), Diniz *et al* (2004) e Martins *et al* (2007). A biomassa caracterizada apresentou teores em torno de 49% de carbono, 5,87 % de hidrogênio, 0,30 % de nitrogênio, 0,01 % de enxofre e 43,83 % de oxigênio. A pirólise foi realizada em reator de leito fixo, com temperatura máxima de 500 °C, taxa de aquecimento de 20 °C/min, fluxo de 0,3 L/min de N₂. A biomassa apresentava partículas com diâmetro médio de 0,24 mm. O bio-óleo obtido na pirólise apresentou rendimento mássico de 20 %.

Estudos sobre a pirólise do bagaço da laranja foi realizado por Martini (2009), que realizou pirólise em reator de leito fixo, sob baixa temperatura (450 °C), com fluxo de N₂ de 1L/min. O autor obteve rendimento mássico dos produtos de 35,57 % de bio-óleo, 33,06 % de carvão e 27,41 % de gases.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. ORIGEM E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas como biomassa no processo de pirólise foram de folhas ressecadas e pseudocaule de bananeiras da espécie *Musa cavendishii*, disponibilizadas pela Empresa de Alimentos Waldemar Ardnt (Tipikus), localizada no município de Garuva - SC. As folhas ressecadas são as que secam naturalmente no ambiente. Na Figura 9 é apresentada a foto das folhas ressecadas da bananeira.



Figura 9: Folhas de bananeira ressecadas.

Após a coleta, as folhas foram trituradas em um liquidificador, conforme demonstrado na Figura 10, e submetidas à análise granulométrica, resultando em partículas de tamanho aproximado de 5,66 mm (peneira *mesh* 3 1/4).



Figura 10: Amostras de folhas ressecadas (a) antes e (b) após trituração em liquidificador.

As amostras de pseudocaule foram obtidas a partir do seu corte, em fatias cilíndricas, que posteriormente foram cortadas em pequenos pedaços e secas em estufa de ventilação forçada a 60 °C por 48 horas. Na Figura 11 está apresentada a sequência de etapas de preparação das amostras de pseudocaule.



Figura 11: Pseudocaule (a) inteiro, (b) em fatias, (c) picado e (d) seco e triturado.

Depois de secas, as amostras foram trituradas em liquidificador e submetidas à análise granulométrica, resultando em partículas de aproximadamente 2 mm (peneira *mesh* 10).

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS AMOSTRAS

Na Figura 12 está apresentado o fluxograma das análises realizadas na caracterização física e química das amostras de folhas e pseudocaule.

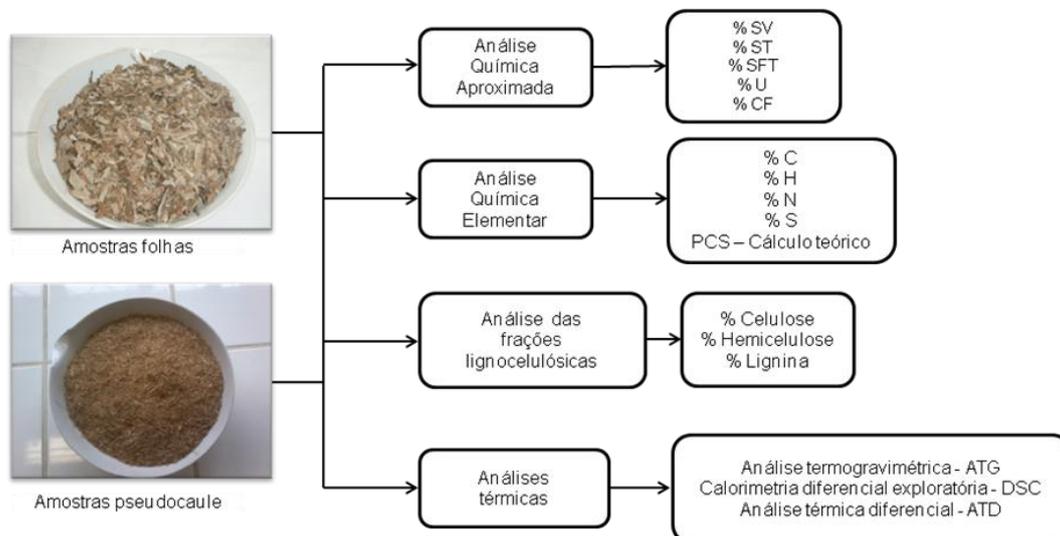


Figura 12: Fluxograma geral das análises físico-químicas das amostras de pseudocaule e folhas de bananeira.

4.2.1. Análise química aproximada

Para as análises dos teores de sólidos totais, sólidos fixos totais, sólidos voláteis e umidade, foi seguida a metodologia do Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater (1998). Para a análise do carbono fixo, foi utilizada a análise do carvão, pelo Método Brasileiro MB – 15. Todas as análises foram realizadas em triplicata, para ambas as amostras (pseudocaule e folhas), no Laboratório de Biotecnologia I da Univille.

4.2.1.1. Sólidos Totais (ST):

Primeiramente, determinou-se a massa do cadinho limpo e seco (m_c) em balança analítica (METLER – AE240). Após a pesagem da massa, foram transferidas aproximadamente 3 g de amostra (m_{ai}), e colocadas para secagem em estufa (QUIMIS – 317B242) a 105 °C por 1 hora. Na sequência, pesou-se a massa final da amostra seca mais o cadinho (m_{as}). A determinação dos sólidos totais foi realizada pela substituição dos dados da Equação 1.

$$ST = \left(\frac{m_{as} - m_c}{m_{ai}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde:

m_c = massa do cadinho limpo e seco (g)

m_{ai} = massa da amostra (g)

m_{as} = massa do cadinho + amostra seca (g)

4.2.1.2. Teor de umidade (U):

Com os dados obtidos no item anterior (ST) e a Equação 2, a seguir, determinou-se o teor de umidade em base seca (U_{bs}).

$$U_{bs} = \left(\frac{m_{ai} + m_c - m_{as}}{m_{as}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 2}$$

4.2.1.3. Teor de sólidos fixos totais (SFT):

Primeiramente, a massa da cápsula de porcelana limpa e seca (m_c) foi determinada. Em seguida, transferiu-se aproximadamente 15 g de amostra seca (m_{ai}) para a cápsula colocando-se em estufa (QUIMIS – 317B242) a 105°C por 24 horas. Depois, mediu-se a massa da amostra após a secagem (m_{as}) e a umidade foi determinada a partir da Equação 2.

Depois da secagem, pesou-se o cadinho limpo e seco (m_c). Em seguida, pesou-se aproximadamente 1,5 g de amostra previamente seca (m_{as}), e transferida ao cadinho e levada à mufla (EDG3000) a 550°C por 1 hora. Depois da calcinação e resfriamento, determinou-se a massa final da amostra calcinada (m_{ac}) em balança analítica. A partir dessas massas, utilizou-se a Equação 3 para determinar o teor de sólidos fixos totais presente na amostra preparada (SFT_{ap}), e a Equação 4 para determinar o teor de sólidos fixos totais presente na amostra pré-seca (SFT).

$$SFT_{ap} = \left(\frac{m_{ac} - m_c}{m_{as}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$SFT = \frac{(100 - U) \cdot SFT_{ap}}{100} \quad \text{Equação 4}$$

4.2.1.4. Teor de sólidos voláteis (SV):

Pela Equação 5, determinou-se o teor de sólidos voláteis presente na amostra seca preparada (SV_{as}) e a partir da Equação 6, determinou-se o teor de sólidos voláteis presente na amostra seca (SV). Foram utilizadas as mesmas massas obtidas na análise de SFT.

$$SV_{as} = \left(\frac{m_{as} + m_c - m_{ac}}{m_{as}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 5}$$

$$SV = \frac{(100 - U) \cdot SV_{as}}{100} \quad \text{Equação 6}$$

4.2.1.5. Carbono Fixo

O teor de carbono fixo das amostras de folhas e pseudocaule foi determinado pelos teores de umidade (% U_{bs}), de material volátil (%SV) e de cinza (% SFT), conforme Equação 7.

$$\%CF = 100 - (\%U_{bs} + \%SV + \%SFT) \quad \text{Equação 7}$$

4.2.2. Análise química elementar

A análise química elementar fornece as frações mássicas (%) dos seguintes elementos químicos constituintes da biomassa, tais como carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H), enxofre (S) e oxigênio (O).

As amostras de folhas e pseudocaule secas e trituradas foram enviadas para análise elementar (CNH e S) na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo – USP. Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram determinados pelo analisador elementar Perkin-Elmer modelo CHN 2400, baseado no método ASTM DS291, normalmente utilizada para análise de carvão.

O teor de enxofre foi determinado pelo espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) Spectro Ciros CCD. O teor de

oxigênio foi determinado por diferença entre os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e cinzas, conforme a Equação 8:

$$0\% = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%SF) \quad \text{Equação 8}$$

4.2.3. Poder calorífico

A partir dos resultados obtidos na análise elementar, determinou-se o poder calorífico superior e inferior, pelas Equações 9 e 10, respectivamente, definida por Dulong (2003).

$$PCS = 8100 \cdot C + 34400 \cdot \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 \cdot S \quad \text{Equação 9}$$

$$PCI = 8100 \cdot C + 34400 \cdot \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 \cdot S - 600 \cdot w \quad \text{Equação 10}$$

$$w = 9 \cdot H + U \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

C = Teor carbono (kg C/kg biomassa)

H = Teor hidrogênio (kg H/kg biomassa)

O = Teor oxigênio (kg O/kg biomassa)

S = Teor enxofre (kg S/kg biomassa)

U = Teor de umidade (base seca)

w = Água formada nos produtos (kg H₂O/kg biomassa)

PCS = Poder calorífico superior (kcal/kg biomassa)

PCI = Poder calorífico inferior (kcal/kg biomassa)

4.2.4. Análise das frações lignocelulósicas

Para esta análise, as amostras de folhas ressecadas e pseudocaule (previamente seco) foram caracterizadas segundo procedimentos baseados no método de Van Soest *apud* Silva (1981), do Laboratório de Biotecnologia I da UNIVILLE.

4.2.4.1. Teor de hemicelulose

O teor de hemicelulose foi calculado pela diferença entre a fibra detergente ácido (FDA) e a fibra detergente neutra (FDN).

Os teores de FDA e FDN foram determinados seguindo os procedimentos apresentados no fluxograma da Figura 13.

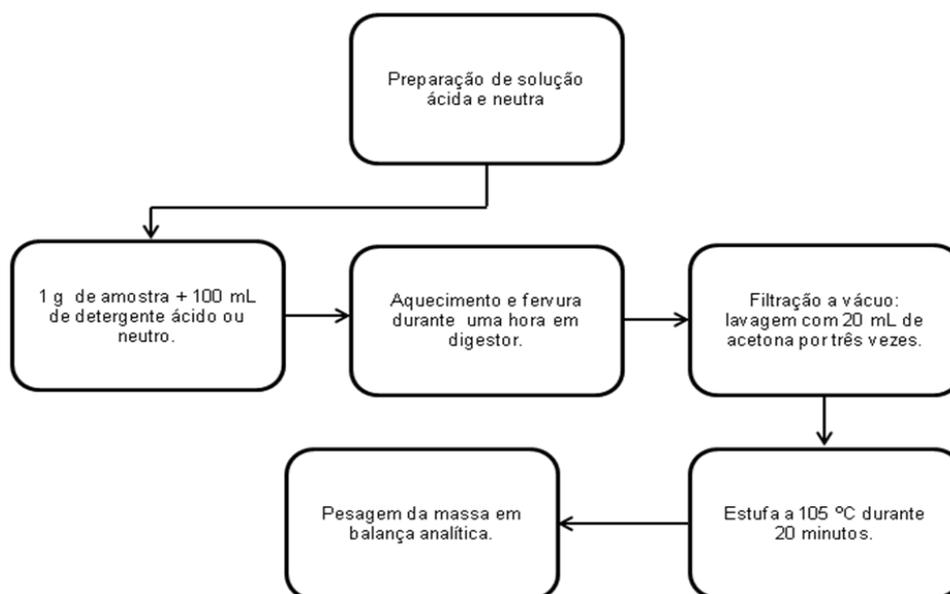


Figura 13: Fluxograma representativo das etapas de preparação das soluções detergente ácido e neutro: FDA e FDN.

Fonte: Adaptado de Afuso (2009).

4.2.4.2. Teor de lignina

Os teores de lignina da folha e do pseudocaule foram calculados pela diferença de massa entre a amostra digerida com detergente ácido (FDA) e a oxidação feita com a solução tamponada de ácido acético e permanganato de potássio.

Os procedimentos de oxidação das amostras estão apresentados no fluxograma da Figura 14.

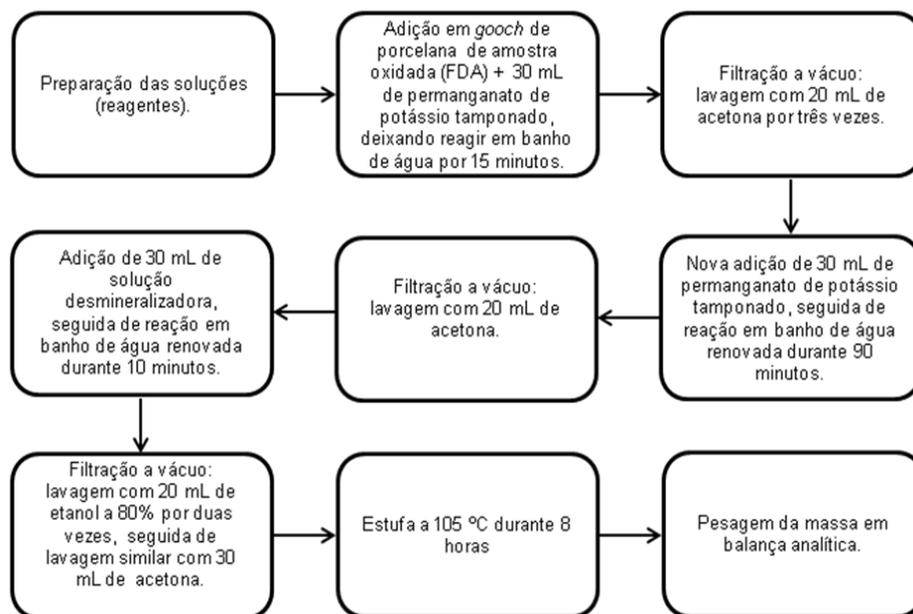


Figura 14: Fluxograma representativo do procedimento de oxidação das amostras de folha e pseudocaule.

Fonte: Adaptado de Afuso (2009).

4.2.4.3. Teor de celulose

Os teores de celulose das amostras foram determinados pela diferença de massa entre o resíduo seco gerado na análise de lignina e o mesmo resíduo calcinado em mufla (QUIMIS, Q-318.24) a 500 °C por 2 horas.

4.2.4.4. Teor de cinza

A cinza residual é composta, principalmente de sílica, uma vez que grande parte dos minerais existentes na amostra foi solubilizada durante a determinação da lignina. A cinza residual foi calculada pela diferença entre a massa do cadinho mais a cinza depois de calcinada e a massa do cadinho inicialmente determinado.

4.2.5. Análises térmicas das amostras frente à pirólise

Para o estudo do comportamento térmico da pirólise, as amostras foram submetidas às análises térmicas calorimetria diferencial exploratória

(DSC), análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD). A análise de ATG permite avaliar as perdas mássicas sofridas pela amostra sob aquecimento e os estágios nos quais elas ocorrem. Por outro lado, as análises de ATD e DSC determinam os eventos térmicos relacionados à degradação térmica das amostras, ambas em atmosfera inerte.

A análise de DSC foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. O equipamento utilizado foi um analisador térmico Netzsch STA449C, utilizando atmosfera inerte (gás nitrogênio), temperatura variando da temperatura ambiente até 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de N₂ de 30 mL/min.

A análise ATD foi realizada simultaneamente com a análise ATG, em termoanalisador da marca NETZSCH, modelo STA - 409 EP, pertencente ao Laboratório de Materiais do SENAI – Criciúma/SC. Nos ensaios, foram utilizados 2 g de amostra, submetida a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de aquecimento da temperatura ambiente a 1100 °C, em atmosfera inerte com fluxo de gás argônio de 70 cm³/min.

A partir das curvas obtidas por ATG, foram determinados, para efeito de comparação com os resultados da análise aproximada, os teores de sólidos voláteis, cinzas e umidade das amostras.

4.3. MONTAGEM (MECÂNICA) E ADEQUAÇÃO DO REATOR PARA O PROCESSO DE PIRÓLISE

O reator empregado para a conversão térmica das amostras por pirólise possui capacidade máxima de 5 litros foi adquirido da empresa Metalquim e montado no laboratório da UNIVILLE. Os sistemas de aquecimento e resfriamento são constituídos por uma resistência elétrica blindada dentro de um tubo de aço inoxidável (AISI 316L) em conjunto com uma serpentina tubular de cobre para água de resfriamento. Este conjunto é fundido em cimento refratário especial abrangendo todo o corpo do reator, sendo protegido por uma camisa externa de aço inoxidável (AISI 304).

O reator foi montado sob um suporte metálico vertical e seus elementos e sistemas auxiliares foram acoplados a este aparato experimental.

Na Figura 15 é apresentada a foto do reator com os sistemas acoplados: (1) pré-condensador; (2) condensador tipo casca tubo, feixe tubular (gases) e casco (água), isolado termicamente; (3) bocal de alimentação; (4) válvula para retirada dos sólidos (finos de carvão) ao final do processo; (5) mangueira para coleta dos gases não condensáveis; (6) mangueira para entrada de gás nitrogênio e (7) saída de produtos líquidos (bio-óleo e água ácida).

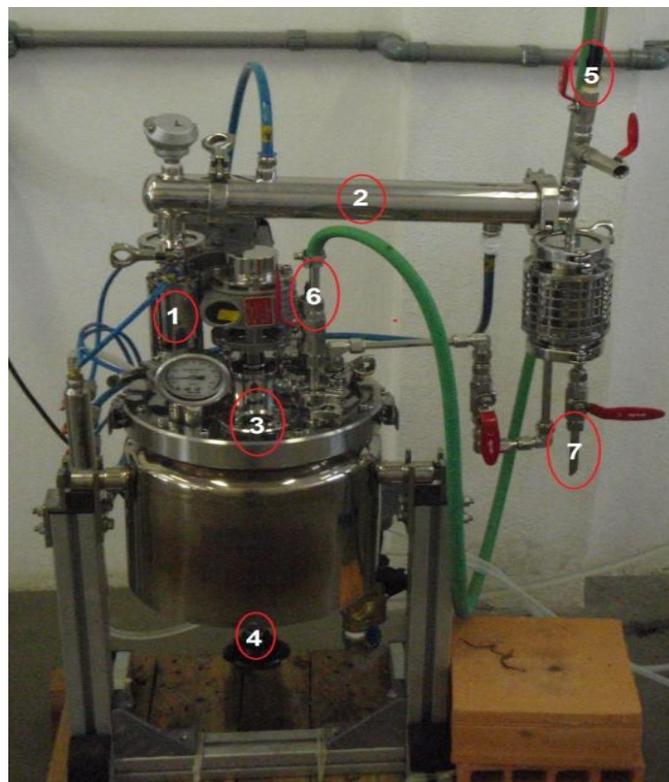


Figura 15: Foto do reator com os sistemas acoplados.

Na Figura 16 estão apresentados os demais equipamentos que foram acoplados ao reator, os quais estão descritos a seguir.

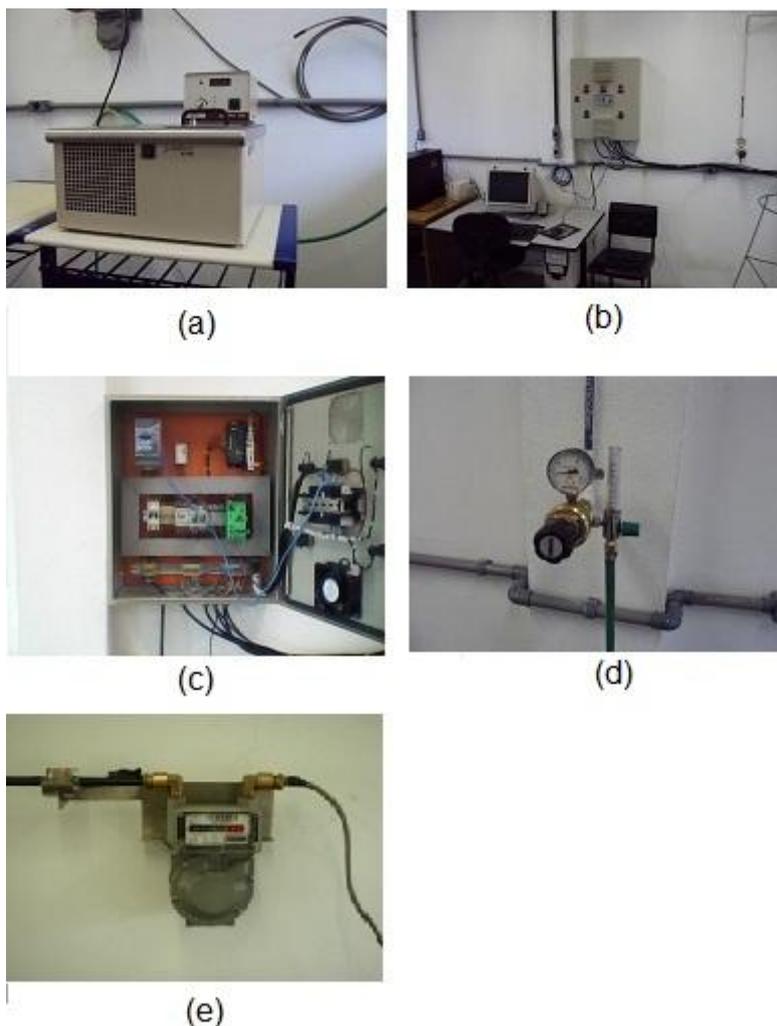


Figura 16: Foto dos sistemas acoplados ao reator: (a) sistema de refrigeração de água para o condensador do reator, banho termostático (b) painel eletrônico e computador, (c) painel eletrônico aberto, (d) medidor de fluxo de nitrogênio, (e) gasômetro para saída dos gases não condensáveis.

Para auxiliar no resfriamento e separação dos gases (condensáveis e não condensáveis), um sistema de refrigeração, da marca JULABO, foi acoplado ao condensador (Figura 16, a). A temperatura média da água no sistema de refrigeração foi de 3 °C.

Nas Figuras 16 (b) e (c) estão apresentados o painel de controle fechado e aberto, acoplado ao reator e computador, contendo o módulo de potência, contadores, conversores de sinal das termo-resistências para medição de temperatura e demais instrumentos de controle e segurança.

Nas Figuras 16 (d) e (e), observam-se o medidor de fluxo de gás nitrogênio e o gasômetro, este último empregado para a medida da vazão dos gases não condensáveis.

No computador foi instalado um *software* para a inserção dos dados de operação, controle das variáveis do processo em tempo real, visualização de gráficos de processo, com capacidade para cálculo da linha de tendência, banco de dados e histórico das amostras, conforme Figura 17.

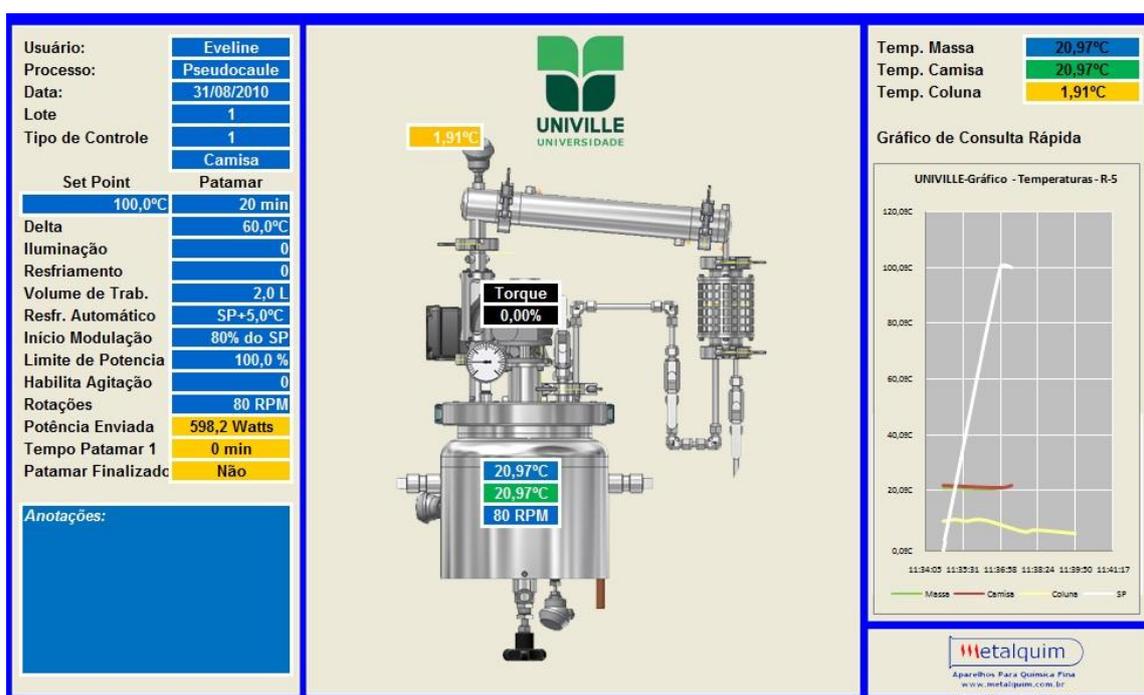


Figura 17: Software de aquisição de dados do de funcionamento do reator de pirólise.

4.4. PROCEDIMENTO METODOLÓGICO DA PIRÓLISE DAS AMOSTRAS

Dos resultados das análises térmicas ATG, ATD e DSC empregadas na caracterização das amostras de folhas e pseudocaule e de informações obtidas na literatura (SELLIN *et al*, 2008, SCHULZ, 2010, AFUSO, 2009, SAMANIEGO, 2007; BASAK *et al*, 2007; YANG *et al*, 2007; IOANNIDOU *et al*, 2008; e outros), foram definidas as condições operacionais para os ensaios preliminares de pirólise, que consistiram: 2,0 L de amostra, correspondente a 276 g de folhas ou 244 g de pseudocaule; faixa de aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C; velocidade de agitação de

20 rpm, realizada periodicamente para homogeneizar a amostra dentro do reator; e fluxo de nitrogênio de 1 L/min, visando manter atmosfera inerte no interior do reator. Essas condições também foram definidas em função das características físicas do reator e de seus parâmetros de controle, que permitem a realização da pirólise do tipo convencional ou lenta e em batelada.

Os ensaios preliminares foram realizados visando avaliar a operação do reator e dos sistemas acoplados e o comportamento da amostra frente à conversão termoquímica nas condições especificadas. O processo de pirólise ocorreu como segue: as amostras foram inseridas no reator, que foi posteriormente fechado. O sistema de agitação foi acionado e o reator foi purgado com nitrogênio gasoso. Os dados operacionais, tais como massa da amostra, faixa de aquecimento, velocidade e periodicidade de agitação, foram inseridos no programa computacional para o controle do processo e os sistemas de aquecimento do reator e resfriamento do condensador foram então ligados.

Durante o processo de pirólise, observou-se elevada formação de gases a partir de 250 °C. Os gases não condensáveis foram submetidos à absorção em um tanque com água para evitar dispersão na atmosfera e os condensáveis após resfriamento e condensação originaram duas frações água ácida e bio-óleo. A água ácida foi produzida a partir da produção dos gases, a partir de 250 °C, e o bio-óleo a partir de 350 °C, com maior geração no final do processo, entre 450-500 °C. A fração líquida produzida no processo foi reduzida, dificultando sua coleta e a separação da água ácida do bio-óleo. Ao final do processo, foi acionado o sistema de resfriamento do corpo do reator e o sólido residual no reator foi coletado depois do resfriamento. Verificou-se que parte da biomassa alimentada não foi convertida totalmente, o que resultou na elevada quantidade de material não pirolisado dentro do reator. O tempo reacional final até atingir 500 °C foi de aproximadamente 45 minutos e a taxa de aquecimento foi de aproximadamente 10 °C/min., foi determinada pela inclinação da curva do gráfico de temperatura *versus* tempo obtido usando programa computacional específico.

Nos ensaios preliminares, observou-se ineficiência no sistema de resfriamento do condensador. A temperatura da água de resfriamento não

garantiu a condensação dos gases, resultando na baixa fração líquida gerada no processo. Em função disto, ajustou-se o sistema de resfriamento do condensador para alcançar e manter temperatura mais baixa, adicionando periodicamente gelo ao circulador térmico e com acoplamento uma manta térmica ao redor do condensador. Considerando a quantidade considerável de biomassa não convertida no reator ao final do processo, após atingir temperatura de 500 °C, optou-se por manter a amostra nesta temperatura por mais 15 min. nos demais ensaios, totalizando 60 minutos de tempo reacional.

Após estes ajustes, foram realizados os ensaios de pirólise para as amostras de folhas ressecadas e de pseudocaule, em triplicata para cada amostra, e amostras dos produtos gerados foram então devidamente coletadas.

Na Figura 18 são mostradas as fotos dos produtos do processo de pirólise.

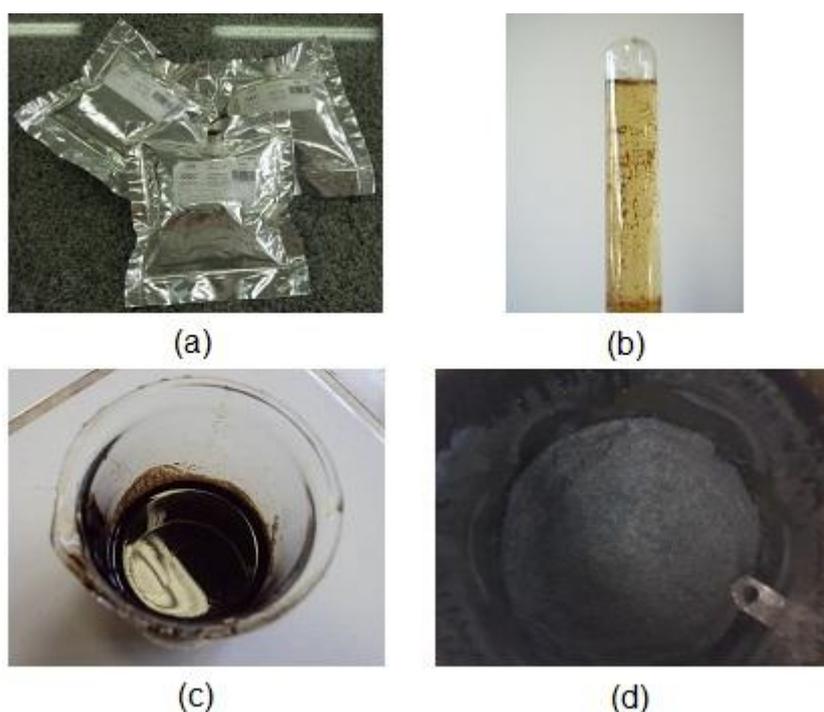


Figura 18: Produtos gerados no processo de pirólise (a) gases em *bags* (b) água ácida, (c) bio-óleo e (d) cinzas.

Os gases não condensáveis gerados foram direcionados ao gasômetro para medida da vazão, sendo quantificadas e coletadas amostras *em bags* com capacidade de 1 L, em três temperaturas 250 °C, 350 °C e 450 °C, visando avaliar a composição química dos gases em cada uma delas.

Os produtos líquidos foram coletados em provetas de 30 mL durante o processo. Como a água ácida e o bio-óleo fluem na mesma tubulação do reator, após a coleta, a fração líquida foi acondicionada em tubo de ensaio com rosca e submetida à separação por centrifugação. Em seguida, as frações de bio-óleo e água ácida separadas foram quantificadas.

No final do processo de pirólise e depois do resfriamento do reator, o sólido residual foi coletado em béquer de plástico de 2 L, pesado e acondicionado em sacos plásticos com zíper.

Em seguida, foi determinado o rendimento dos produtos e as amostras foram encaminhadas para análises físicas e químicas.

4.5. ESTIMATIVA DO RENDIMENTO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

O rendimento volumétrico (% v/v) dos produtos da pirólise foi determinado pela razão entre o volume de cada produto e da biomassa inicial. Para isso, antes da pirólise, a biomassa foi pesada e seu volume medido em uma proveta de 3 L. O bio-óleo e a água ácida foram coletados em um béquer de vidro, depois foram separados por centrifugação e seus volumes foram medidos separadamente em uma proveta de vidro.

O sólido residual foi pesado e o volume medido em uma proveta de 3 L e calculada a densidade aparente. Os rendimentos volumétrico e mássico dos gases foram calculados por diferença do volume (ou massa) da amostra alimentada e dos volumes (ou massas) dos produtos sólidos e líquidos obtidos.

Devido às pequenas quantidades de fração líquida (bio-óleo e água ácida) dos produtos da pirólise, não foi possível a medida da densidade dos mesmos para o cálculo do rendimento mássico dos produtos. Por esse motivo, para efeito de comparação com resultados da literatura, empregou-se nos cálculos de rendimento mássico, valores médios teóricos de densidade de bio-óleo ($1,2 \text{ g/cm}^3$) e água ácida ($1,01 \text{ g/cm}^3$) de outras biomassas lignocelulósicas (BRANDO, 2008). Segundo Brando (2008), a água ácida apresenta densidade próxima à da água, enquanto a densidade do bio-óleo obtido da pirólise de resíduos lignocelulósicos varia muito pouco com a composição dos mesmos.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS GERADOS NA PIRÓLISE

Na Figura 19 está apresentado o fluxograma representativo das análises físicas e químicas realizadas na caracterização dos produtos gerados na pirólise.

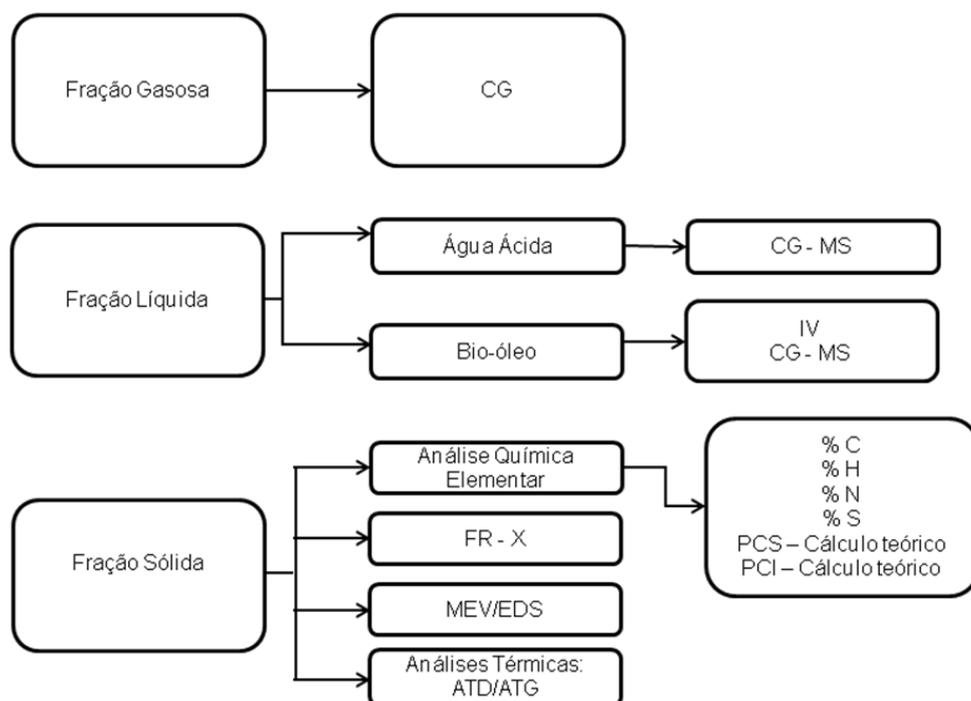


Figura 19: Fluxograma geral das análises físicas e químicas dos produtos do processo de pirólise.

4.6.1. Fração gasosa

A caracterização dos gases não condensáveis foi realizada por cromatografia gasosa (CG), em cromatógrafo Agilent modelo 6890 e detector de condutividade térmica (TCD) a 250°C e para a determinação de CO, H₂ e O₂, utilizou-se a coluna HP-PLOT, e para a determinação de CO₂, CH₄, propano e propileno, utilizou-se a coluna HP-PLOT-Q. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental da UNIVILLE.

4.6.2. Fração líquida

4.6.2.1. Água ácida

A caracterização da água ácida foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/MS). A amostra foi injetada diretamente no cromatógrafo Agilent 7890A, com coluna HP-5, do Laboratório de Análise Instrumental da UNIVILLE. A análise foi realizada nas seguintes condições:

- Volume de amostra: 0,2 μL , com *split* de 50:1.
- Gás de arraste: Hélio (He) com fluxo de 2,2 mL/min;
- *Scan* (m/z): 30-450.

A identificação dos compostos foi efetuada comparando-se os espectros de massas obtidos com a biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library*, integrante do equipamento.

4.6.2.2. Bio-óleo

O bio-óleo foi caracterizado por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-MS), em cromatógrafo Agilent 7890A, com coluna HP-5, do Laboratório de Análise Instrumental – UNIVILLE.

Para a análise, a amostra foi previamente diluída em diclorometano e depois submetida às seguintes condições:

- Volume de amostra: 1,0 μL , com *split* de 100:1.
- Gás de arraste: Hélio (He) com fluxo de 2,2 mL/min;
- *Scan* (m/z): 30-450

A identificação dos compostos foi efetuada comparando-se os espectros de massas obtidos com a biblioteca *NIST 05 Mass Spectral Library*, integrante do equipamento.

Realizou-se também a caracterização do bio-óleo por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrofotômetro da marca Perkin Helmer One B, com doze varreduras na região espectral de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , utilizando acessório (cristal seleneto de zinco) para refletância total atenuada (ATR), afim

de identificar os compostos químicos presentes. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análise de Materiais – UDESC de Joinville.

4.6.3. Fração sólida

Na caracterização química, morfológica e térmica da fração sólida resultante da pirólise das folhas e pseudocaule foram empregadas as seguintes análises:

- Análise química semi-quantitativa, realizada por espectroscopia de fluorescência de raios-X (FR-X), em Espectrômetro Philips PW 2400, no LAMIR - Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia, da Universidade Federal do Paraná.
- Análise química elementar (CHNS), realizada na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo. Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram determinados pelo analisador elementar Perkin-Elmer modelo CHN 2400, e o teor de enxofre pelo espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) Spectro Ciros CCD. O teor de oxigênio, determinado por diferença, pela Equação 9 (item 4.2.2);
- Carbono fixo e poder calorífico superior e inferior, calculados pela Equação 8 (item 4.2.1.5), Equações 10 e 11 (item 4.2.3), respectivamente;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizada em Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 6360 LV Scanning Electron Microscope, no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.
- Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), realizada complementarmente com MEV, com equipamento Thermo Noran e software Noran System Six, no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná.
- As análises térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) foram realizadas em termoanalisador da marca NETZSCH, modelo STA - 409 EP no Laboratório de Materiais do SENAI de Criciúma/SC. Foram utilizados 2 g de amostra, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de aquecimento da temperatura ambiente a 1100 °C e fluxo de gás argônio de 70 cm³/min (atmosfera inerte).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE FOLHAS E PSEUDOCAULE DA BANANEIRA

5.1.1. Caracterização química das amostras

Na Figura 20 são apresentados os resultados da análise química aproximada, teores de umidade (% U), voláteis (% SV), fixos (% SFT) e carbono fixo (% CF), das amostras de folhas e pseudocaule de bananeira.

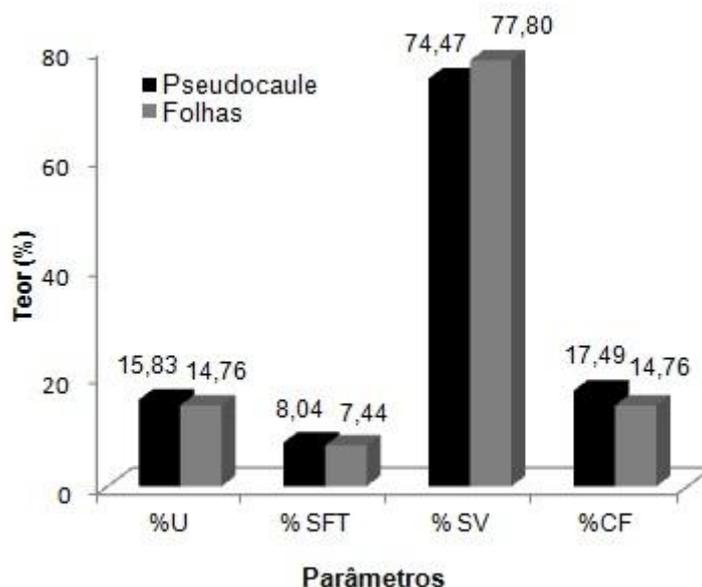


Figura 20: Resultados das análises química aproximada das folhas e pseudocaule da bananeira.

Observa-se na Figura 20 uma semelhança nos teores de sólidos fixos (7,44 % e 8,04 %) e umidade (14,76 % e 15,83 %) das amostras de folhas e pseudocaule, respectivamente. O teor de umidade das amostras apresentou valores próximos ao da faixa ideal para pirólise (de 10 a 15%). Segundo Couto (2004), quanto maior o teor de umidade maior a energia consumida para a evaporação da água presente na amostra durante o processo de conversão termoquímica. Além disso, o bio-óleo resultante da pirólise deve apresentar altos teores de umidade, o que reduz seu potencial energético quando usado como combustível.

O alto teor de sólidos voláteis apresentados pelas amostras (77,80% para as folhas e 74,47% para o pseudocaule) indica presença de carga orgânica e susceptibilidade à degradação térmica por pirólise. Ambas as amostras apresentaram valores semelhantes nos teores de carbono fixo, de 14,76% para as folhas e 17,49% para o pseudocaule.

Na Figura 21 são apresentados os resultados da análise química elementar (CHNSO) das amostras de folhas e pseudocaule.

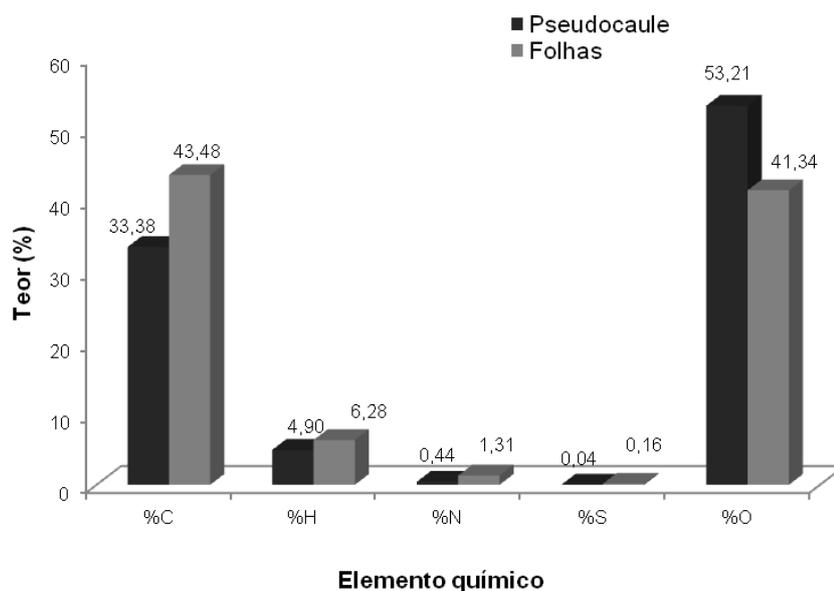


Figura 21: Resultados da análise química elementar das folhas e pseudocaule.

Observa-se na Figura 21 uma diferença significativa nos teores de CHNS e O, entre as amostras. Os teores de carbono foram mais elevados para as folhas (43,48 %) do que para o pseudocaule (33,38 %). Segundo Camargo (2006), esses teores estão diretamente ligados ao potencial combustível da biomassa. Quanto maior o teor de carbono, maior será o potencial combustível.

Os teores de carbono das amostras de folhas foram semelhantes aos de biomassas como bagaço de cana-de-açúcar, cavaco de madeira, palha de cana-de-açúcar e casca de arroz, os quais apresentam teores da ordem de, 57, 50 e 45 e 50,45%, respectivamente (CAMARGO, 2006; QUIRINO, 2004; SAMANIEGO, 2007; NATARAJAN *et al*, 2009).

As amostras de folhas e pseudocaule apresentam teores de hidrogênio de 6,28 % e 4,90 % e de oxigênio de 41,34 % e 53,21 %, respectivamente. O teor de hidrogênio das folhas é semelhante aos das biomassas de bagaço e

palha da cana-de-açúcar, de aproximadamente 6 % (CAMARGO, 2006 e SAMANIEGO, 2007, respectivamente).

As amostras de folhas e pseudocaule apresentaram baixos teores de nitrogênio (1,31 % e 0,44 %, respectivamente) e enxofre (0,16 % e 0,04 %, respectivamente), os quais foram inferiores aos obtidos para outras biomassas. Camargo (2006) obteve teor de nitrogênio de aproximadamente 0,35% para bagaço de cana-de-açúcar e Samaniego (2007) de 0,45% de nitrogênio e 0,08% de enxofre para palha de cana-de-açúcar. Martini (2009) obteve 1,2 % de nitrogênio e 0,10 % de enxofre para o bagaço da laranja.

Teores reduzidos de enxofre e nitrogênio para as biomassas são satisfatórios, pois durante o processo de conversão termoquímica ocorre baixa geração de óxidos de enxofre e nitrosos, que são gases tóxicos e corrosivos (SÄNGER *et al*, 2001).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos do cálculo do poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) das amostras de folhas, pseudocaule e outras biomassas estudadas.

Tabela 2: Valores do poder calorífico das amostras de folhas e pseudocaule e de diferentes biomassas.

| Amostras | Poder calorífico superior (MJ/kg) | Poder calorífico inferior (MJ/kg) |
|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Folhas de bananeira | 16,34 | 14,55 |
| Pseudocaule da bananeira | 8,78 | 7,28 |
| Casca do arroz ¹ | 19,81 | - |
| Bagaço da cana em brique ² | 14,5 | - |
| Palha da cana ³ | 23,31 | 21,46 |
| Serragem de eucalipto ⁴ | 17,32 | - |
| Caroço de pêssego ⁴ | 15,05 | - |
| Linhaça ⁵ | 28,05 | - |
| Cavaco de madeira ⁶ | 17,58 | 16,21 |
| Bagaço da laranja ⁷ | 11,28 | - |

¹Natarajan *et al* (2009), ²Arauterm (2008), ³Samaniego (2007), ⁴Diniz *et al* (2004), ⁵Acikgoz *et al* (2009), ⁶Quirino (2004), ⁷Martini (2009).

Observa-se que o poder calorífico das folhas de bananeira (superior de 16,34 e inferior de 14,55 MJ/kg) foi semelhante aos da maioria das outras biomassas e aproximadamente o dobro dos valores obtidos para o pseudocaule (superior de 8,78 e inferior de 7,28 MJ/kg). A diferença observada

para os dois resíduos está relacionada com os valores determinados nas análises químicas aproximada e elementar, como os teores de oxigênio e umidade, mais elevados para a amostra de pseudocaule (de 53,21 % e 15,83 %, respectivamente) e também devido às folhas apresentarem maiores teores de carbono e hidrogênio, comparados com os do pseudocaule, acarretando em maior poder calorífico superior e inferior para estas.

Os altos valores de PCI e PCS determinados para as amostras de folhas ressecadas, os quais foram próximos aos de resíduos lignocelulósicos empregados como biomassa na geração de energia, demonstram potencial para uso direto como combustível em processos de combustão (CAMARGO, 2006; UZUN *et al*, 2007; CHOU *et al*, 2009).

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos da caracterização das frações lignocelulósicas das amostras de folhas e pseudocaule da bananeira e de outras biomassas pesquisadas por outros autores.

Tabela 3: Valores das frações lignocelulósicas das folhas e pseudocaule de bananeira e de outras biomassas em base seca.

| Amostras | Hemicelulose (%) | Celulose (%) | Lignina (%) |
|---------------------------------------|------------------|--------------|--------------|
| Folhas de bananeira | 25,78 | 26,07 | 17,04 |
| Pseudocaule de bananeira | 18,40 | 44,00 | 8,07 |
| Palha de trigo ^a | 20,53 | 33,27 | 7,75 |
| Talo de milho ^a | 32,06 | 37,99 | 11,95 |
| Talo de algodão ^a | 21,14 | 32,30 | 11,95 |
| Bagaço de cana-de-açúcar ^b | 22,64 | 41,30 | 18,26 |
| Fibra de coco ^b | 25,89 | 47,74 | 17,78 |
| Palha de arroz ^b | 22,67 | 37,04 | 13,64 |
| Casca de arroz ^b | 24,32 | 31,29 | 14,3 |
| Palha de trigo ^b | 28,90 | 30,52 | 16,38 |
| Madeira Sabadul ^b | 23,98 | 39,75 | 24,68 |

^a HE *et al* (2006), ^b JENKINS (1990).

Observa-se que as amostras de folhas de bananeira, apresentaram teores de hemicelulose (25,78 %) e lignina (17,04 %) próximos aos de outras biomassas estudadas. Porém, o teor de celulose (26,07 %) determinado ficou abaixo das demais biomassas e da faixa, entre 40 e 60%, citada nos estudos de pirólise rápida de capim elefante (GÓMEZ, 2002). Os teores lignocelulósicos podem variar em função da análise empregada para sua determinação. Gómez (2002) utilizou o método de Klason, baseado em modificações do método

padrão (GOMIDE e DEMUNER, 1986), para determinação dos teores lignocelulósicos do capim elefante.

As amostras de pseudocaule, comparadas às folhas ressecadas, tiveram alto teor de celulose, de 44 %, porém apresentaram teores de hemicelulose de 18,40 % e o de lignina, um pouco abaixo da metade 8,07 %. O pseudocaule apresenta maior teor de celulose do que as folhas, devido ao mesmo oferecer sustentação à bananeira, o que é favorecido por altos teores de celulose, a qual é formada por uma estrutura linear bastante rígida e com alta resistência à tensão (PIRATELO, 2007).

A composição química dos produtos gerados na pirólise (gases, fração líquida aquosa, bio-óleo e carvão) está diretamente ligada à composição da biomassa. Segundo Diniz *et al* (2004), a fração líquida aquosa é proveniente, principalmente, da decomposição da hemicelulose e celulose, resultando em produtos químicos, tais como, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres, etc. O bio-óleo é uma mistura complexa de substâncias aromáticas, mono e polinucleares, de natureza fenólica e ácida, derivadas principalmente da lignina.

5.1.2. Comportamento térmico das amostras

Na Figura 22 estão apresentadas as curvas de DSC das amostras de folhas e pseudocaule sob pirólise.

Observa-se das curvas de DSC em atmosfera inerte (pirólise), que as amostras de folhas e de pseudocaule, apresentaram dois eventos térmicos. No primeiro estágio, para as duas amostras, ocorreu um evento endotérmico, com início na temperatura ambiente até 117 °C, com $T_{m\acute{a}x}$ de 76,5 °C para as folhas e $T_{m\acute{a}x}$ de 74,5 °C para o pseudocaule. Nesta etapa, a biomassa absorve energia, liberando a umidade em forma de vapor de água.

No segundo estágio, com início em 120 °C até 900 °C e $T_{m\acute{a}x}$ em 472,6 °C, para as folhas e com início em aproximadamente 120 °C até 884,5 °C, com $T_{m\acute{a}x}$ em 529,5°C para o pseudocaule, ocorre liberação de energia devido à degradação de compostos voláteis presentes nas amostras (frações lignocelulósicas).

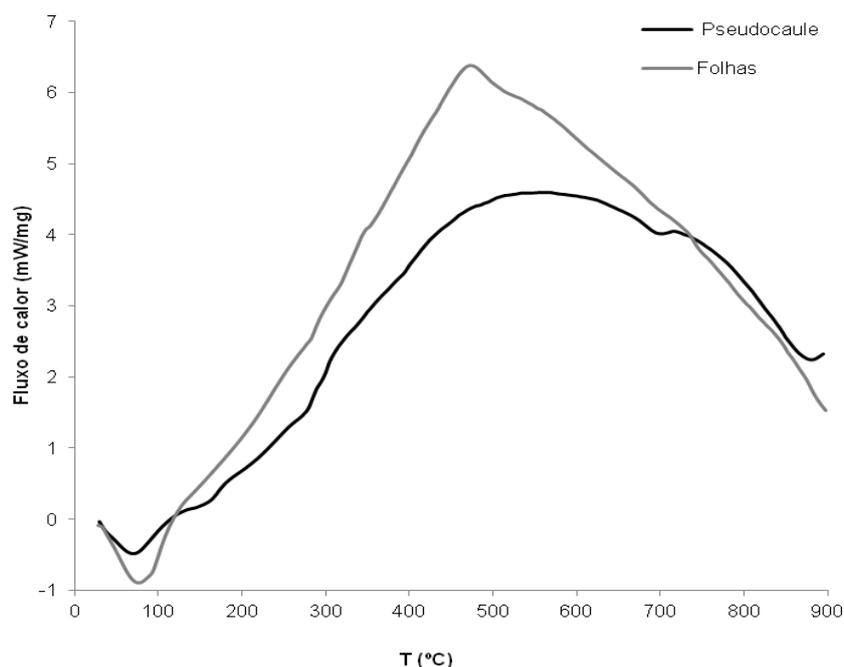


Figura 22: DSC das folhas e pseudocaule.

Entre as temperaturas de 350 °C a aproximadamente 650 °C houve uma diferença energética entre as amostras. As folhas apresentaram maior liberação de energia do que o pseudocaule, diferença associada ao poder calorífico, maior para as folhas (16,34 MJ/kg).

O comportamento térmico apresentado pelas amostras de folhas e pseudocaule foi diferente do obtido por He *et al* (2006) ao analisarem palha de trigo, talo de milho e outros resíduos agrícolas em DSC sob atmosfera inerte, possivelmente devido à composição elementar e lignocelulósica das biomassas. As amostras analisadas pelos autores apresentaram comportamento endotérmico até a temperatura de 300 °C, seguido de comportamento exotérmico, com baixa intensidade energética. A partir dos termogramas de DSC não foi possível observar com detalhes os eventos térmicos apresentados pelas biomassas analisadas. Por este motivo, as amostras foram submetidas à análise térmica diferencial (ATD), visando complementar os resultados apresentados por DSC.

Na Figura 23 são apresentadas as curvas de ATD e ATG, sob atmosfera inerte (pirólise), das amostras de pseudocaule e folhas de bananeira e na Tabela 4 os estágios nos quais ocorrem as perdas mássicas e os principais eventos térmicos observados nas análises.

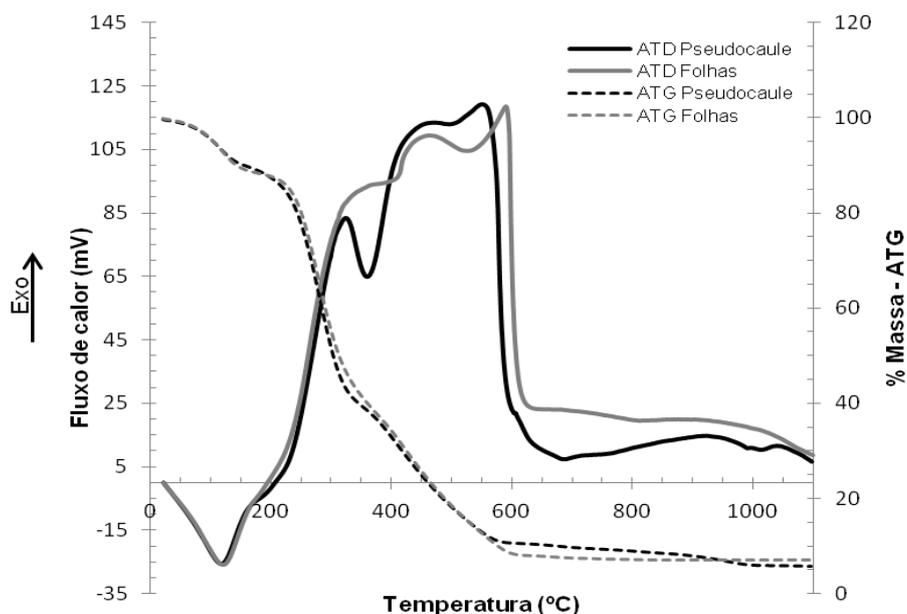


Figura 23: ATD e ATG das amostras de folhas e pseudocaule.

Tabela 4: Estágios de degradação térmica e perdas mássicas das amostras de folhas e pseudocaule da bananeira sob pirólise em ATD e ATG.

| Análise Térmica | Estágio | Folhas | | Pseudocaule | |
|-----------------|---------|------------------|---------|------------------|---------|
| | | Temperatura (°C) | % Massa | Temperatura (°C) | % Massa |
| ATG | I | Ambiente – 152 | 11,79 | Ambiente – 154 | 10,24 |
| | II | 152 – 683 | 80,33 | 154 – 681 | 79,13 |
| | III | Acima de 683 | 0,92 | Acima de 681 | 4,84 |

| | Evento | Folhas | | Pseudocaule | |
|-----|--------|------------------|-------------|------------------|-------------|
| | | Temperatura (°C) | Processo | Temperatura (°C) | Processo |
| ATD | I | 112 | endotérmico | 112 | endotérmico |
| | II | 590 | exotérmico | 313 | Exotérmico |
| | III | - | - | 543 | Exotérmico |

Na Figura 23 e na Tabela 4, ambas as amostras apresentaram comportamento térmico semelhante em ATG, com três estágios principais de degradação térmica. No primeiro estágio, da temperatura ambiente até aproximadamente 152 °C, as perdas de massa foram de 11,79 % para as folhas e 10,24 % para o pseudocaule, e relacionam-se com a desidratação das amostras. No segundo, compreendido entre 152 °C e 683 °C, ocorre a maior perda de massa, que pode ser atribuída à degradação da hemicelulose, celulose e parte da lignina, constituintes da biomassa, com perda mássica para as amostras de folhas e pseudocaule de 80,33 % e 79,13%, respectivamente.

Para as folhas, o início da degradação do material volátil começa em 152 °C e termina em 683 °C. A partir desta temperatura até 1000 °C ocorre a degradação da parte restante da celulose e da lignina remanescente.

Acima de 500 °C, as amostras apresentam pouca perda de massa, com 0,92 % e 4,84 % para folhas e pseudocaule, respectivamente. A partir de 500 °C ocorre degradação da lignina restante, até 1000 °C. O comportamento térmico das folhas e pseudocaule em ATG foi semelhante aos obtidos para serragem de madeira e capim elefante em estudos realizados por Resende (2003), que analisou as amostras sob diferentes taxas de aquecimento, de 5 °C/min, 10 °C/min, 15 °C/min e 20 °C/min e faixa de temperaturas de 25 a 900 °C.

Das curvas de ATD observa-se que, ambas as amostras apresentam eventos endotérmicos, referentes à desidratação, em aproximadamente 120 °C. Para as folhas, ocorre um pico exotérmico significativo, a 590 °C e para o pseudocaule, ocorreram dois picos exotérmicos: a 326,1 °C e o segundo pico, a 522,6 °C. Entre as temperaturas de 300 e 600 °C ocorre a liberação de grande quantidade de energia, devido à degradação da fração volátil, correspondente à quebra de ligações das cadeias lignocelulósicas das biomassas. Após 800 °C observa-se que para ambas as amostras há um comportamento instável, possivelmente relacionado à liberação de energia da degradação da lignina.

5.2. ESTIMATIVA DO RENDIMENTO DOS PRODUTOS GERADOS NA PIRÓLISE

Na Tabela 5 são apresentados os rendimentos estimados dos produtos gerados a partir da pirólise das folhas e pseudocaule da bananeira.

Tabela 5: Estimativa do rendimento dos produtos da pirólise.

| | Volume (L) | Folhas Rendimento v/v(%) | Rendimento p/p** (%) | Volume (L) | Pseudocaule Rendimento v/v (%) | Rendimento p/p** (%) |
|---------------|---------------|--------------------------------|-------------------------|--------------|--------------------------------------|-------------------------|
| Biomassa | 2 | 100 | 100 | 2 | 100 | 100 |
| Carvão | 1,150± 0,006 | 57,50 | 66,84 | 1,207 ± 0,09 | 60,30 | 58,40 |
| Água ácida | 0,040 ± 0,006 | 2,0 | 14,49 | 0,041±0,004 | 2,05 | 16,80 |
| Bio-óleo | 0,026 ± 0,007 | 1,3 | 9,42 | 0,029±0,006 | 1,45 | 11,88 |
| Gases * | 0,728 ± 0,099 | 39,2 | 9,25 | 0,780±0,05 | 36,2 | 12,92 |

*Calculado por diferença. **Estimado de dados da literatura.

As amostras apresentam rendimento semelhante, com pequena diferença de volume no rendimento do bio-óleo, maior para o pseudocaule (1,45 %).

A geração de sólidos e gases e o baixo rendimento de líquidos são característicos da pirólise lenta. Outro fator que pode ter contribuído para o baixo rendimento dos produtos líquidos deve-se ao sistema de condensação do reator que, mesmo isolado, não ocasiona resfriamento e condensação adequadas dos gases durante o processo de pirólise.

O rendimento mássico (% p/p) do bio-óleo é inferior aos das outras biomassas lignocelulósicas, como a palha da cana submetida à pirólise rápida, de 35 % (BRANDO, 2008) e a serragem de eucalipto, pirólise lenta, de 28 % (CARDOSO, 2004).

Estas diferenças resultam do fato de que os parâmetros empregados no processo, como temperatura, taxa e tempo de aquecimento, as características do reator, bem como o tamanho das partículas da biomassa alimentada, influenciam diretamente no rendimento dos produtos gerados na pirólise.

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE

5.3.1. Fração Líquida

5.3.1.1. Água ácida

Os cromatogramas de CG/MS da água ácida obtida da pirólise das folhas e do pseudocaule estão apresentados nos Anexos I e II, respectivamente. Nas Tabelas 6 e 7 são mostrados os compostos químicos identificados a partir dos cromatogramas da água ácida das folhas e pseudocaule, respectivamente.

Tabela 6: Compostos químicos determinados por CG/MS presentes na água ácida da pirólise das folhas da bananeira e respectivas fórmulas moleculares e tempos de retenção na coluna (t_R).

| Pico | Nome composto | Fórmula molecular | t_R (min) |
|------|---------------------------------------|---|-------------|
| 1 | 1-hidroxi-butanona | C ₄ H ₈ O ₂ | 2,839 |
| 2 | Ciclopentanona | C ₅ H ₈ O | 2,983 |
| 3 | 2-metilpiridina | C ₇ H ₈ N | 3,387 |
| 4 | 2-ciclopenten-1-ona | C ₅ H ₆ O | 3,498 |
| 5 | Furanmetanol | C ₅ H ₆ O | 3,749 |
| 6 | 2,6-dimetil-piridina | C ₇ H ₉ N | 4,148 |
| 7 | 2-metil-2-ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O | 4,351 |
| 8 | Acetilfuran | C ₆ H ₆ O | 4,403 |
| 9 | Butirolactona | C ₄ H ₆ O ₂ | 4,463 |
| 10 | 2,4-dimetil-piridina | C ₇ H ₉ N | 4,641 |
| 11 | 2,3-dimetil-piridina | C ₇ H ₈ N | 4,792 |
| 12 | 3-metil-2-ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O | 5,001 |
| 13 | Fenol | C ₆ H ₆ O | 5,124 |
| 14 | 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona | C ₆ H ₈ O ₂ | 5,606 |
| 15 | 2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona | C ₇ H ₁₀ O | 5,724 |
| 16 | 2-metil-fenol | C ₇ H ₈ O | 5,835 |
| 17 | 4-metil-fenol | C ₇ H ₈ O | 6,016 |
| 18 | 2-metoxi-fenol | C ₇ H ₈ O ₂ | 6,188 |
| 19 | 2-hidroxi-3-eti-2-ciclopenten-1-ona | C ₇ H ₁₀ O ₂ | 6,440 |
| 20 | 2-metoxi-4-metil-fenol | C ₈ H ₁₀ O ₂ | 7,056 |
| 21 | Hidroquinona | C ₆ H ₆ O ₂ | 7,604 |
| 22 | 2-metil-1,4-benzenediol | C ₇ H ₈ O ₂ | 8,131 |
| 23 | 2,6-dimetoxi-fenol | C ₈ H ₁₀ O ₃ | 8,232 |

Tabela 7: Compostos químicos determinados por CG/MS presentes na água ácida da pirólise do pseudocaule da bananeira e respectivas fórmulas moleculares e tempos de retenção na coluna (t_R).

| Pico | Nome composto | Fórmula molecular | t_R /min |
|------|--------------------------------------|---|------------|
| 1 | 2-hexanol | C ₆ H ₁₄ O | 2.387 |
| 2 | Ciclopentanona | C ₅ H ₈ O | 2.979 |
| 3 | Furfural | C ₅ H ₄ O ₂ | 3.497 |
| 4 | 2-metilciclopentanona | C ₆ H ₁₀ O | 3.586 |
| 5 | 3-metilciclopentanona | C ₆ H ₁₀ O | 3.661 |
| 6 | 2-furanmetanol | C ₅ H ₆ O ₂ | 3.758 |
| 7 | Ciclohexanona | C ₆ H ₁₀ O | 4.219 |
| 8 | 2-metil-2-ciclopentenona | C ₆ H ₈ O | 4.351 |
| 9 | 2-acetilfuran | C ₆ H ₆ O | 4.403 |
| 10 | Propanóico ácido, 2-metil-anidrido | C ₈ H ₁₄ O ₃ | 4.449 |
| 11 | Tetrahydro-2-furanona | C ₄ H ₆ O ₂ | 4.516 |
| 12 | 2-ciclopenten-1-ona,3,4-dimetil | C ₇ H ₁₀ O | 4.704 |
| 13 | 3-metil-2-ciclopentenona | C ₆ H ₈ O | 4.985 |
| 14 | Fenol | C ₆ H ₆ O | 5.139 |
| 15 | 2,3-dimetil-ciclohexanol | C ₈ H ₁₆ O | 5.325 |
| 16 | 1,2,3-dimetil-2-ciclopenten-1-ona | C ₇ H ₁₀ O | 5.381 |
| 17 | Ácido buratóico anidrido | C ₈ H ₁₄ O ₃ | 5.404 |
| 18 | 2-butiltetrahydro-furano | C ₈ H ₁₆ O | 5.555 |
| 19 | 2-ciclopenten-1-ona,2,3-dimetil | C ₇ H ₁₀ O | 5.726 |
| 20 | 3-metil-fenol | C ₇ H ₈ O | 5.843 |
| 21 | 1,3-ciclopentanodiona,2,4-dimetil | C ₇ H ₁₀ O | 5.891 |
| 22 | 2-ciclopenten-1-ona,2,3,4-trimetil | C ₈ H ₁₂ O | 5.945 |
| 23 | 4-metil-fenol | C ₇ H ₈ O | 6.024 |
| 24 | 2-metoxi-fenol | C ₇ H ₈ O | 6.192 |
| 25 | 2-ciclopenten-1-ona,3-etil-2-hidroxi | C ₇ H ₁₀ O ₂ | 6.234 |
| 26 | 2-ciclohexen-1-ona,4,4-dimetil | C ₈ H ₁₂ O | 6.305 |
| 27 | 2-ciclopenten-1-ona,3-etil-2-hidroxi | C ₇ H ₁₀ O ₂ | 6.449 |
| 28 | 4-etil-2-metoxi-fenol | C ₉ H ₁₂ O ₂ | 7.725 |
| 29 | 2,6-dimetoxi-fenol | C ₈ H ₁₀ O ₃ | 8.235 |

Nas Tabelas 6 e 7 estão mostrados os resultados da caracterização química da água ácida formada a partir da pirólise da biomassa (folhas e pseudocaule) da bananicultura, dos quais verifica-se grande quantidade de compostos químicos complexos, com funções químicas variadas, como: alcoóis, fenóis, cetonas e furfurais. Os compostos fenólicos como dimetoxi-fenol e furanmetanol são compostos comuns às duas amostras e possuem valor comercial. O furanmetanol é encontrado na composição do corante caramelo, os furfurais no refino do bio-óleo e o dimetoxi-fenol é um dos componentes do creosoto, utilizado como conservante de madeiras (MARTINS *et al*, 2007).

O furfural, por exemplo, é utilizado na indústria do petróleo como desaromatizante de óleos lubrificantes, com a função de extrair compostos aromáticos polinucleados que geram problemas de mudanças de viscosidade nos óleos (MARIANO, 2001). Esses compostos químicos são importantes na indústria química. Muitos compostos constituintes da água ácida estão relacionados a produtos de desidratação, isomerização e fragmentos da celulose e hemicelulose (ácidos orgânicos e fenóis leves) (MARTINI, 2009; BRANDO, 2008, CARDOSO, 2004).

5.3.1.2. Bio-óleo

Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados os compostos químicos identificados a partir dos cromatogramas de CG/MS do bio-óleo gerado na pirólise das folhas e pseudocaule, os quais estão apresentados nos Anexos III e IV, respectivamente.

A caracterização química por CG/MS do bio-óleo, tanto das folhas quanto do pseudocaule da bananeira, revela a presença de substâncias com estruturas complexas, de alto peso molecular, formadas a partir da pirólise dos constituintes lignocelulósicos – celulose, hemicelulose e lignina – presentes na biomassa. Dada a complexidade apontada, caracteriza-se por CG/MS aproximadamente 40 % do bio-óleo (BRANDO, 2008), que indica ainda a presença de outros compostos químicos além dos apresentados.

Tabela 8: Compostos químicos identificados no CG/MS do bio-óleo das folhas e respectivas fórmulas moleculares e tempos de retenção na coluna (t_R).

| Pico | Nome composto | Fórmula molecular | t_R (min) |
|------|--|-------------------|-------------|
| 1 | Tolueno | C_7H_8 | 2,711 |
| 2 | p-xileno | C_8H_{10} | 3,932 |
| 3 | Fenol | C_6H_6O | 5,112 |
| 4 | 2-metil-fenol | C_7H_8O | 5,834 |
| 5 | 4-metil-fenol | C_7H_8O | 6,010 |
| 6 | 3,4-dimetil-fenol | $C_8H_{10}O$ | 6,657 |
| 7 | 4-etil-fenol | $C_8H_{10}O$ | 6,797 |
| 8 | 2,3-dimetil-fenol | $C_8H_{10}O$ | 6,813 |
| 9 | 2-metoxi-4-metil-fenol | $C_8H_{10}O$ | 7,058 |
| 10 | 1,4:3,6-dianidro- α -d-glucopirranose | - | 7,175 |
| 11 | 4-etil-2-metoxi-fenol | $C_9H_{12}O_2$ | 7,723 |
| 12 | 3,4-dimetoxi-fenol | $C_8H_{10}O_3$ | 8,232 |
| 13 | 7-metil-naftol | $C_{11}H_{10}O$ | 9,979 |

Tabela 9: Compostos químicos do bio-óleo do pseudocaule identificados por CG/MS e respectivas fórmulas moleculares e tempos de retenção na coluna (t_R).

| Pico | Nome composto | Fórmula molecular | t_R (min) |
|------|------------------------------------|-------------------|-------------|
| 1 | Tolueno | C_7H_8 | 2,709 |
| 2 | Ciclopentanona | C_5H_8O | 2,980 |
| 3 | Furfural | $C_5H_4O_2$ | 3,498 |
| 4 | 2-ciclopenten-1-ona,2-hidroxi | $C_5H_6O_2$ | 3,590 |
| 5 | 3-metilciclopentanona | $C_6H_{10}O$ | 3,666 |
| 6 | 2-furanmetanol | $C_5H_6O_2$ | 3,741 |
| 7 | 2-metil-2-ciclopentenona | C_6H_8O | 4,351 |
| 8 | Acetilfuran | $C_6H_6O_2$ | 4,405 |
| 9 | ácido butírico hidrazida | $C_4H_{10}N_2O$ | 4,452 |
| 10 | 2-etil-ciclopentanona | $C_7H_{12}O$ | 4,710 |
| 11 | Fenol | C_6H_6O | 5,116 |
| 12 | 2-furanmetanol acetate | $C_7H_8O_3$ | 5,275 |
| 13 | 2-ciclopenten-1—ona, 2,3, dimetil- | $C_7H_{10}O$ | 5,325 |
| 14 | tetrahidro-2-furanmetanol | $C_5H_{10}O_2$ | 5,404 |
| 15 | 2-cliclopenten-1-ona,3,4-dimetil | $C_7H_{10}O$ | 5,728 |
| 16 | 2-metil-fenol | C_7H_8O | 5,835 |
| 17 | 2-ciclopenten-1-ona,3,5,5-trimetil | $C_8H_{12}O$ | 5,948 |
| 18 | 4-metil-fenol | C_7H_8O | 6,016 |
| 19 | 2-metoxi-fenol | $C_7H_8O_2$ | 6,191 |
| 20 | 2-ciclohexen-1-ona,4,4-dimetil | $C_8H_{12}O$ | 6,309 |
| 21 | benzene,1-metoxi-4-metil | $C_8H_{10}O$ | 6,739 |
| 22 | 4-etil-fenol | $C_8H_{10}O$ | 6,801 |
| 23 | m-isopropilfenol | $C_9H_{12}O$ | 7,380 |

A análise do bio-óleo, em ambos os casos, comprova a natureza fenólica referente à presença de compostos de baixo peso molecular derivados de lignina. Entre os compostos químicos encontrados, destacam-se alguns

compostos fenólicos metóxi-substituídos (2-metoxi-fenol), que segundo Martins *et al* (2007), são derivados das reações primárias da lignina, além de outros compostos aromáticos. Observa-se também, para o pseudocaule, a presença de furfurais, tais como o furfural; furanos como o 2-furanmetanol; cetonas, como ciclopentatona e 3-metilciclopentanona; compostos aromáticos, como o tolueno e fenóis e seus derivados.

Os compostos fenólicos derivam do craqueamento das unidades fenilpropano da estrutura macromolecular da lignina, como o fenol, 2-metil-fenol e o 2-metoxi-fenol, com alto valor comercial. O refino do bio-óleo possibilita a extração dos compostos aromáticos, abundantes em ambos os casos (MARTINI, 2009).

Na Figura 24 são apresentados os espectros FTIR/ATR das amostras de bio-óleo das folhas e pseudocaule da bananeira. As principais bandas e as funções químicas correspondentes observadas no espectro estão apresentadas na Tabela 10.

A caracterização do bio-óleo por FTIR revela a presença de alcanos, éteres, fenóis e alcoóis em ambos os casos. Uma avaliação mais detalhada não foi realizada, devido à pequena quantidade de bio-óleo obtido nos ensaios, contudo, observou-se grande presença de compostos oxigenados.

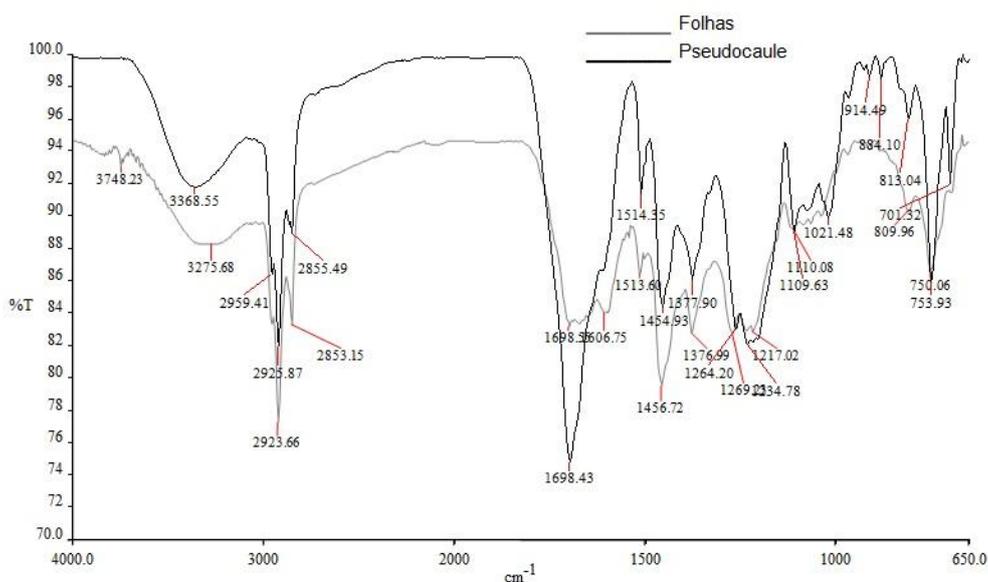


Figura 24: Espectro FTIR/ATR do bio-óleo obtido da pirólise das folhas de bananeira.

Tabela 10: Número de onda e funções químicas do bio-óleo das folhas e do pseudocaule obtidas do espectro FTIR/ATR.

| Função química Grupo funcional | Número de onda (cm ⁻¹) | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|-------------|---------|
| | Folhas | Pseudocaule | |
| Álcool, fenóis | O-H | 3275,68 | 3368,55 |
| Alcanos (alifáticos) | C-H | 2923,66 | 2959,41 |
| Alcanos (alifáticos) | C-H | 2853,15 | 2925,87 |
| Alcanos (alifáticos) | C-H | - | 2855,49 |
| Aldeído, cetona, ésteres | C=O | 1698,55 | 1698,43 |
| Aromáticos/Alifáticos | C-H | 1513,60 | 1514,35 |
| Alcanos (alifáticos) | C-H | 1456,72 | 1454,93 |
| Alcanos (alifáticos) | C-H | 1376,99 | 1377,90 |
| Éter | C-O | 1269,23 | 1264,20 |
| Éter | C-O | 1217,02 | 1234,78 |
| Álcool, éter, fenóis | C-O | 1110,08 | 1109,63 |
| Éster | C-O | - | 1021,48 |
| Alcanos (alifáticos) | C-H | 750,06 | 753,93 |

Algumas aplicações do bio-óleo vêm sendo estudadas. Segundo Samaniego (2007), seu potencial consiste na substituição de combustíveis derivados de petróleo e produtos químicos empregados na agroindústria e na indústria química. Após a separação dos ácidos carboxílicos de baixo peso molecular contidos no bio-óleo pode-se obter combustível líquido similar ao etanol, mediante a esterificação desses ácidos carboxílicos em meio ácido.

Conforme Rocha (1997), o bio-óleo formado a partir da hidropirólise - pirólise em atmosfera redutora de oxigênio - de celulose de madeira de eucalipto e bagaço da cana pode ser aplicado como precursor de materiais carbonosos, tais como fibra de carbono, desde que ocorra uma minimização da concentração de oxigênio. No entanto, demanda-se de processos de destilação e polimerização. A fração de óleo leve pode ser aproveitada como combustível, substituindo o diesel e a gasolina, e a fração residual pode ser usada para produção de fibras de carbono, por ser poli aromática e mais rica em carbono. Hoje, as fibras de carbono são obtidas, principalmente, a partir de piche de origem fóssil, potencializando assim como o bio-óleo como substituto.

Uma das promissoras aplicações do bio-óleo consiste na substituição do fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas (ROCHA *et al*, 2004). A fração fenólica do alcatrão pode substituir o fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas em até 50% em massa.

5.3.2. Fração Gasosa

Na Tabela 11 são apresentados os resultados da análise de cromatografia gasosa (CG) e os principais componentes presentes nos gases da pirólise do pseudocaule e folhas da bananeira. O gás gerado da pirólise das amostras apresentou elevada concentração de CO₂ e CO e baixa concentração de H₂O, durante todo o processo. A formação de CH₄ mais intensa, foi observada na faixa dos 450°C. Segundo Yang *et al* (2007), o CH₄ é formado pela quebra dos grupos metoxil da lignina a temperaturas menores que 600°C.

Conforme Uzun *et al* (2007), temperaturas acima de 400°C, geralmente, ocasionam um decréscimo da formação de CO₂, observado para o pseudocaule. Como a decomposição da celulose e da hemicelulose ocorre na faixa entre 120 e 400 °C, a partir desta faixa, ocorre um decréscimo na formação de CO₂, porém sua formação depende de duas frações lignocelulósicas. O aumento da concentração de H₂ é diretamente proporcional ao aumento da temperatura, favorecido principalmente a partir de 500°C. Esse comportamento é devido possivelmente ao rearranjo e condensação de anéis aromáticos durante as reações secundárias (UZUN *et al*, 2007).

A formação de CO durante o processo de pirólise segundo Yang *et al* (2007), se deve principalmente à quebra dos grupos carbonila (C=O) e carboxila (COOH).

Tabela 11: Principais compostos gasosos da pirólise dos resíduos em diferentes temperaturas.

| | Folhas | | | Pseudocaule | | |
|------------------|-----------------|--------|--------|-----------------|--------|--------|
| | 250 °C | 350 °C | 450 °C | 250 °C | 350 °C | 450 °C |
| | % área relativa | | | % área relativa | | |
| H ₂ | - | 0,09 | 0,36 | - | 0,02 | 1,24 |
| O ₂ | 2,15 | 1,67 | 2,79 | 0,66 | 2,00 | 3,16 |
| CH ₄ | 0,45 | 14,20 | 14,04 | 0,07 | 4,08 | 13,40 |
| CO | 16,56 | 20,08 | 13,32 | 18,80 | 15,71 | 14,02 |
| H ₂ O | 0,54 | 0,04 | 0,04 | 0,60 | 0,58 | 1,40 |
| CO ₂ | 44,14 | 54,86 | 57,49 | 59,60 | 66,21 | 51,06 |
| Propileno | 0,10 | 0,43 | 0,69 | 0,02 | 1,10 | 1,50 |
| Propano | 0,08 | 1,60 | 1,25 | 0,10 | 1,50 | 1,76 |
| Outros | 35,97 | 7,03 | 10,02 | 20,81 | 8,80 | 12,46 |

O gás gerado durante a pirólise pode ser aproveitado para secagem da biomassa, aquecimento ou geração de energia em turbinas de gás e queima. Seu uso misturado com o ar apresenta potencial para fluidizar o leito dentro do próprio reator de pirólise e como fluido quente para o aquecimento da biomassa (ROCHA *et al*, 2004). Pode também ser aproveitado como gás de síntese (*biosyngas*), importante insumo industrial para síntese combustível em geral (SAMANIEGO, 2007; MARTINI, 2009).

Na inviabilidade do uso e/ou aproveitamento do biogás gerado na pirólise, é necessário que o mesmo seja tratado antes de ser lançado na atmosfera. O Protocolo de Kyoto é um documento que pede a redução dos níveis de emissão de gases de efeito estufa (CO_2 , CFC, CH_4 , NO_2 , dentre outros), com isso, há uma preocupação em reduzir a poluição causada por esses gases, antes de liberá-los para a atmosfera (SCARPINELLA, 2002).

No caso dos hidrocarbonetos gasosos gerados, precursores da formação de substâncias foto-oxidantes como o ozônio troposférico, vilões do efeito estufa, sua formação deve ser amenizada, realizado por meio da oxidação completa desses compostos, ou pela queima e conversão em CH_4 , CO_2 e vapor d'água, gases que retêm calor (efeito estufa), porém são formados em menores proporções e são menos prejudiciais que os hidrocarbonetos, como propano e propileno (LISBOA *et al*, 2008).

5.3.3. Fração Sólida

Na Figura 25 são apresentados os resultados da análise química elementar (CHNS e O) da fração sólida (cinzas) obtida ao final da pirólise das folhas e pseudocaule da bananeira.

Uma diferença significativa entre os teores de carbono da fração sólida da pirólise das folhas (63,07 %) e de pseudocaule (43,99 %) pode ser observada na Figura 25. Houve, também, grande diferença entre os teores de oxigênio (30,49 % e 51,65 % para folhas e pseudocaule, respectivamente), relacionado aos diferentes teores de carbono das cinzas das amostras. Quanto maior o teor de carbonos, menor o teor de oxigênio, uma vez que este é obtido por diferença dos demais teores.

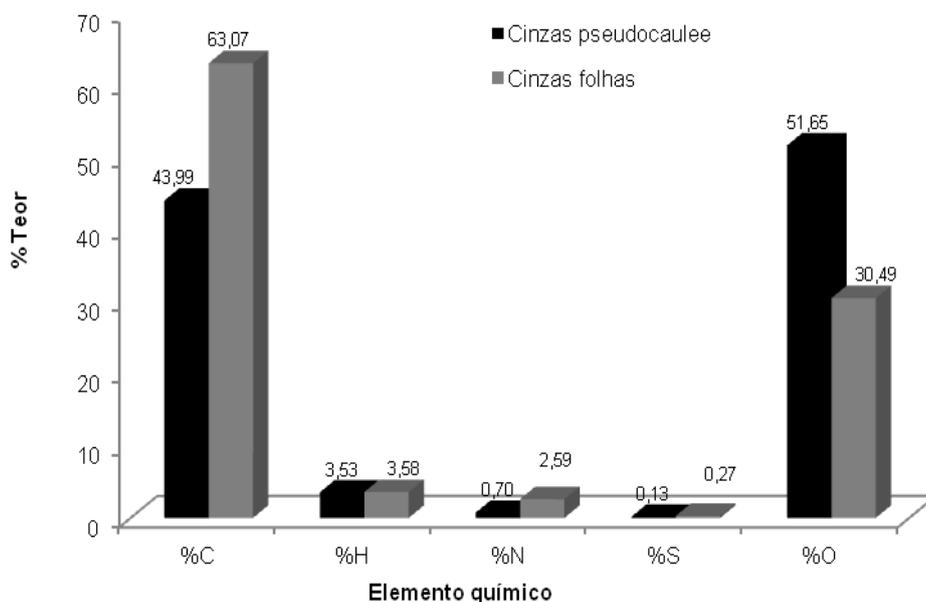


Figura 25: Resultados da análise química elementar da fração sólida obtida na pirólise das folhas e pseudocaule.

Brando (2008) determinou 50,9 % de carbono para o carvão derivado da pirólise da palha da cana. Os teores de enxofre, nitrogênio e hidrogênio, de ambas as amostras, apresentaram-se baixos. Altos teores de carbono indicam a existência de matéria orgânica para decomposição, ou seja, com potencial combustível.

Na Figura 26 são mostradas as micrografias de MEV da fração sólida da pirólise das folhas e pseudocaule da bananeira, com aumento de 50, 350 e 1000 vezes. As micrografias das cinzas das folhas e do pseudocaule apresentam estruturas em formatos e tamanhos irregulares. As cinzas das folhas apresentam tamanhos bem maiores que as do pseudocaule. Esta diferença se deve ao tamanho e estrutura da biomassa vegetal.

Com o aumento em 350 vezes, Figuras 26 (c) e (d), observa-se que ambas as amostras apresentam poros no interior das suas estruturas. As cinzas das folhas possuem poros com diâmetro de aproximadamente 150 μm , com formato elipsoidal, enquanto que as cinzas do pseudocaule apresentam maior número de poros com tamanhos menores, de aproximadamente 25 μm .

Com o aumento em 1000 vezes, Figura 26 (e), observa-se que as cinzas das folhas apresentam estrutura fibrilar e estendida.

Verifica-se também, algumas partículas mais claras na superfície das amostras, que podem estar relacionadas com impurezas. Segundo Houston (1972), que estudou as cinzas das cascas de arroz, os álcalis K_2O e Na_2O ocorrem como principais impurezas. O conteúdo de K_2O pode variar entre 1 e 5%, dependendo do tipo e quantidade de fertilizante utilizado na plantação do arroz. Pequenas quantidades (menos de 1%) de outras impurezas, tais como CaO , MgO e P_2O_5 , também são encontradas.

Na Figura 26 (f), observa-se que os poros das cinzas do pseudocaule apresentam formato hexagonal, com estrutura bastante semelhante a um favo de mel. Essas estruturas hexagonais presentes nas cinzas do pseudocaule são muito semelhantes às estruturas lignocelulósicas de vegetais, apresentadas nas Figuras 1 e 3, do item 3.3, e que indicam que ainda há material lignocelulósico nas cinzas que pode ser pirolisado ou ainda ser usado como combustível.

A estrutura porosa observada nas cinzas indica a possibilidade de serem aplicadas como adsorventes, porém é necessário realizar ensaios de adsorção para verificar sua porosidade, área superficial e capacidade de adsorção.

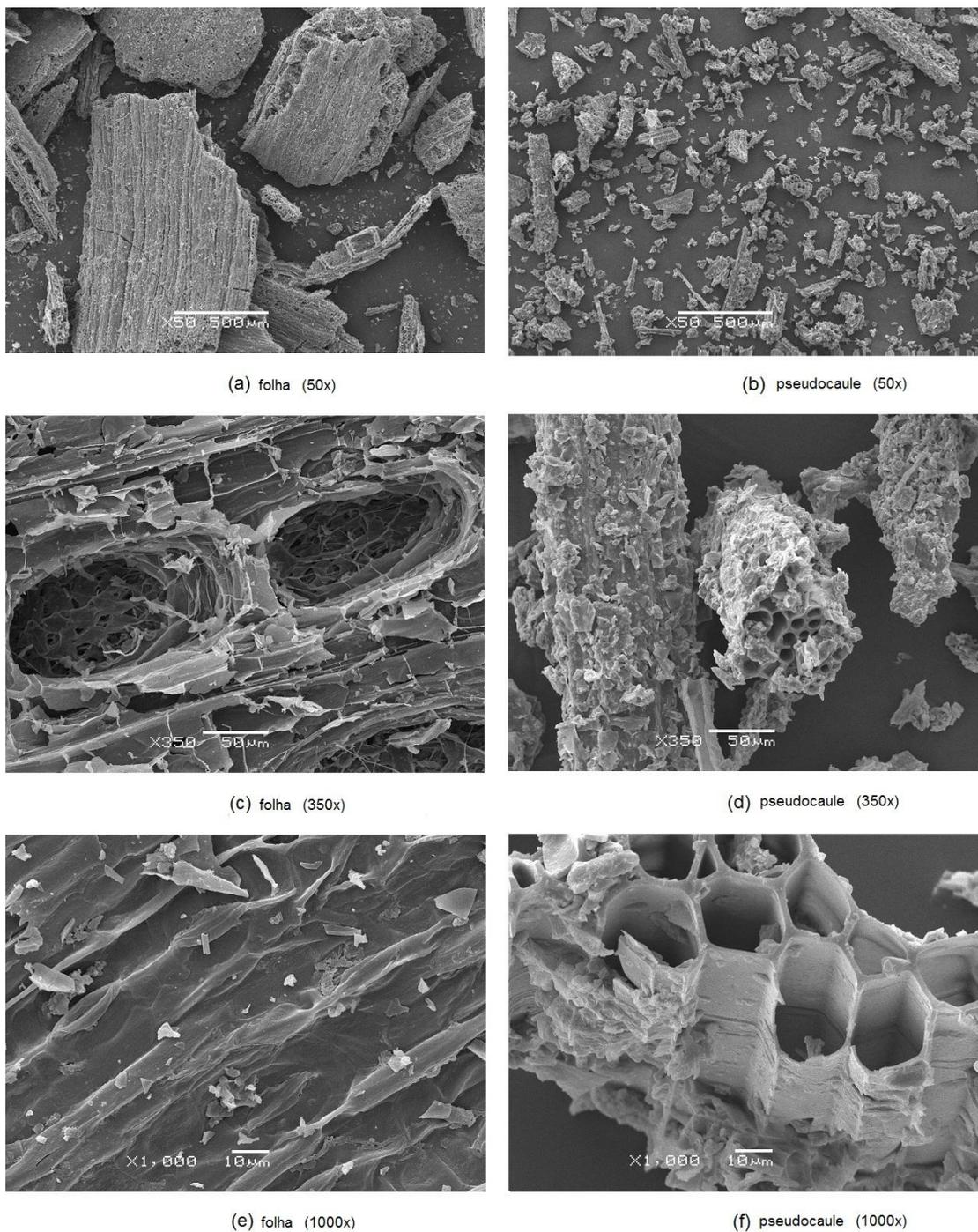
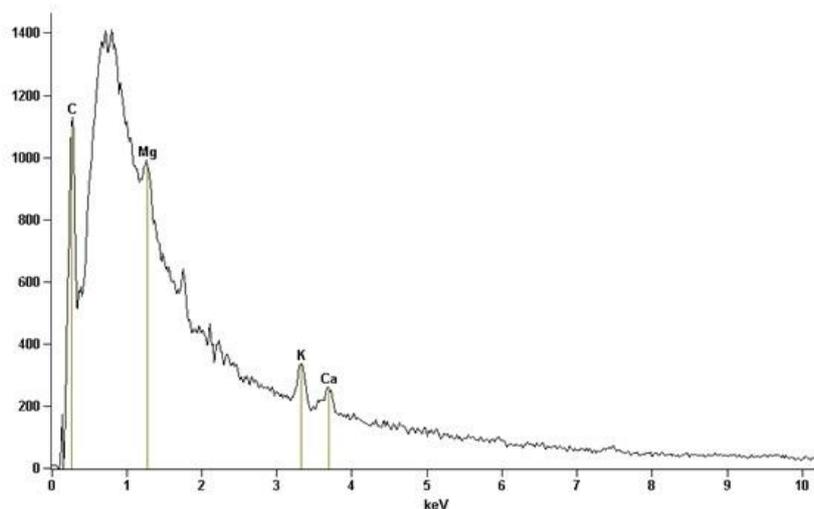


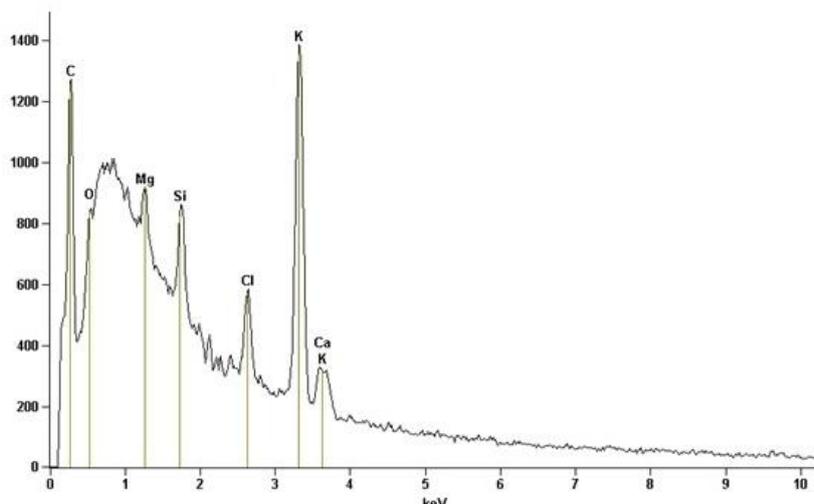
Figura 26: MEV das cinzas obtidas da pirólise das amostras de cinzas das folhas (a), (c), (e) e pseudocaule (b), (d), (f) de bananeiras com aumento de 50, 350 e 1000 X, respectivamente.

Na Figura 27 são apresentados os resultados da espectroscopia por energia dispersiva (EDS) das amostras de cinzas das folhas (a) e pseudocaule (b) e na Tabela 12 os componentes químicos determinados na análise. Observa-se dos resultados de EDS, que as cinzas das folhas e pseudocaule apresentam teores semelhantes de C (92,62 % e 75,45 %), Mg (2,01 % e 0,99

%), K (13,14 % e 13,77 %) e Ca (2,23 % e 1,34 %), respectivamente. Porém, as cinzas de pseudocaule apresentam, ainda, teores de O (4,52 %), Si (1,72 %) e Cl (2,21 %). A presença de Ca, Mg e O, ocorre devido às impurezas visualizadas na Figura 26 (e) para as cinzas de pseudocaule.



(a)



(b)

Figura 27: EDS das amostras de cinzas de (a) folhas, (b) pseudocaule.

Tabela 12: Percentual dos componentes químicos identificados por EDS das cinzas de folhas e pseudocaule.

| Elemento químico | Cinzas das folhas | Cinzas do pseudocaule |
|------------------|-------------------|-----------------------|
| | % massa | |
| Mg | 2,01 ± 0,30 | 0,99 ± 0,08 |
| K | 13,14 ± 0,4 | 13,77 ± 0,27 |
| Ca | 2,23 ± 0,22 | 1,34 ± 0,25 |
| O | - | 4,52 ± 1,44 |
| Si | - | 1,72 ± 0,12 |
| Cl | - | 2,21 ± 0,18 |

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados de FR-X das cinzas obtidas por pirólise do pseudocaule e das folhas de bananeira e de outras biomassas obtidas em literatura.

Tabela 13: Composição química (FR-X) das cinzas de folhas e pseudocaule da bananeira e de outras biomassas obtidas em literatura.

| Composto | Folhas de bananeira | Pseudocaule de bananeira | Cascas de amêndoas ^a | Casca de trigo ^a | Casca de Arroz ^b | Palha de cana ^c | Casca de Arroz ^d |
|--------------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| SiO ₂ | 5,0 | 2,0 | 23,5 | 48 | 92 | 52,62 | 92,99 |
| Al ₂ O ₃ | 0,1 | <0,1 | 2,7 | 3,5 | 0,04 | 15,8 | 0,18 |
| TiO ₂ | < 0,1 | - | 0,1 | - | - | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 0,5 | 0,1 | 2,8 | 0,5 | 1,7 | 3,93 | 0,43 |
| CaO | 5,4 | 4,8 | 10,5 | 3,7 | 1,5 | 5,76 | 1,03 |
| MgO | 0,3 | 0,2 | 5,2 | 1,8 | 0,2 | 5,27 | 0,35 |
| Na ₂ O | - | - | 1,6 | 14,5 | - | 0,12 | 0,02 |
| K ₂ O | 3,0 | 17,6 | 48,5 | 20 | 1 | 7,8 | 0,72 |
| SO ₃ | 0,8 | 0,3 | 0,8 | 1,9 | 0,8 | 2,73 | 0,10 |
| P ₂ O ₅ | 0,6 | 0,4 | 4,5 | 3,5 | 0,4 | - | - |
| Cl | 0,1 | 2,9 | 0,2 | 3,6 | - | - | - |
| MnO | - | 0,6 | - | - | - | - | - |
| ZnO | < 0,1 | < 0,1 | - | - | - | - | - |
| SrO | < 0,1 | < 0,1 | - | - | - | - | - |
| Br | < 0,1 | < 0,1 | - | - | - | - | - |
| CuO | < 0,1 | - | - | - | - | - | - |
| Rb ₂ O | < 0,1 | < 0,1 | - | - | - | - | - |

^aDEMIRBAS (2004), ^bGAIDZINSKI (2007), ^cSAMANIEGO (2007), ^dSILVA (2007)

Na Tabela 13, a fração sólida das amostras de pseudocaule apresenta um alto teor de K₂O (17,6 %), semelhante ao determinado por Demirbas (2004), para a casca de trigo (20 %). As cinzas das amostras de folhas apresentam baixos teores de K₂O (3 %) e teor de SiO₂ de 5%, muito abaixo dos teores de outras biomassas como, 23,5 % para cascas de amêndoas; 48 % para casca de trigo; 92 % para a casca de arroz; 53,62 % para a palha da cana (DEMIRBAS, 2004; GAIDZINSKI, 2007, SAMANIEGO, 2007). A composição de cinzas de biomassa vegetal pode variar em função do tipo de espécie cultivada, fertilizantes e herbicidas, além de fatores naturais, tais como clima, solo e água (MORO, 1995; CORDEIRO et al, 2009).

Na Figura 28 são apresentadas as curvas de ATD e ATG das cinzas de folhas e pseudocaule da bananeira.

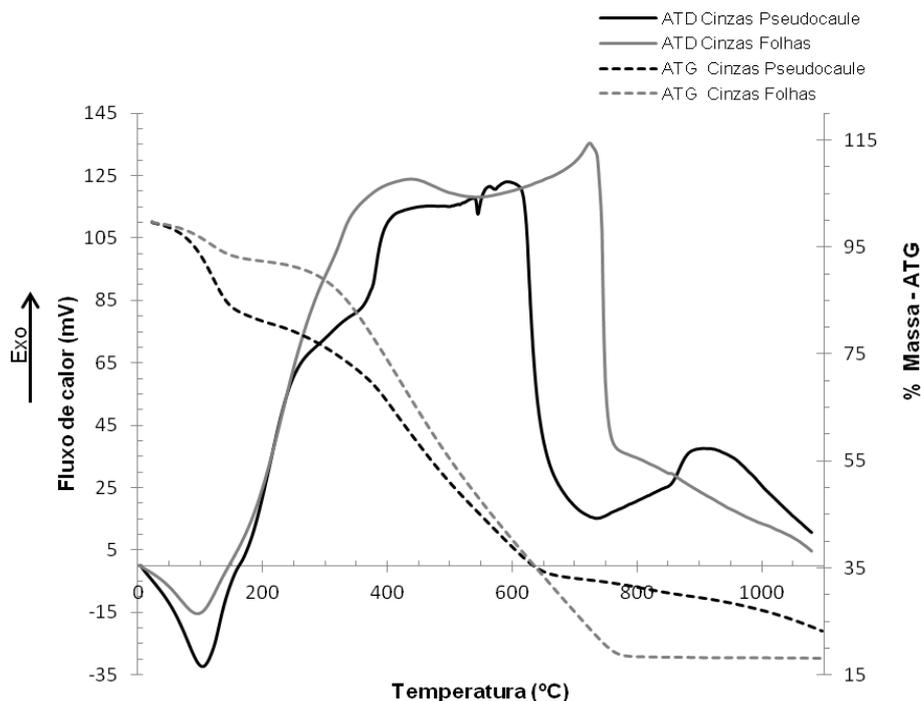


Figura 28: ATD e ATG das cinzas de folhas e pseudocaule.

Na Figura 28, as curvas de ATG de ambas as amostras apresentaram comportamento térmico semelhante, com dois estágios principais de degradação térmica para as folhas e três estágios para as de pseudocaule. No primeiro estágio, da temperatura ambiente até aproximadamente 150 °C, as amostras apresentam perda de massa de 7,55 % para as cinzas das folhas e 19,42 % para as do pseudocaule, as quais são referentes à evaporação da água presente. No segundo estágio, a degradação das cinzas do pseudocaule ocorre entre 150 a 650 °C, enquanto que para as cinzas das folhas, a degradação térmica ocorre até aproximadamente 800 °C. A maior perda de massa das amostras ocorre neste estágio e pode ser atribuída à degradação de materiais voláteis ainda presentes nas amostras. As perdas mássicas para as amostras de cinzas de folhas e pseudocaule são de 73,99 % e 47,62 %, respectivamente. Estes resultados corroboram com os da análise elementar das amostras de cinzas das folhas e pseudocaule, nos quais verifica-se um percentual significativo de carbono, com maior valor para o pseudocaule. Após este estágio, as cinzas de pseudocaule apresentam perda de massa gradativa até o final da análise (1100 °C), com menor teor de resíduo final para as folhas.

Pelas curvas de ATD pode-se observar que ambas as amostras apresentam no início picos endotérmicos, devido à energia consumida na liberação de água. De 200 °C até 800 °C, observa-se pico exotérmico com alto fluxo de calor liberado. Esse fato pode ser explicado pela grande quantidade de material sólido não pirolisado, como materiais voláteis e carbono, observados também nas análises elementar e EDS das amostras, evidenciando a formação de carvão vegetal ao final da pirólise das biomassas. Possivelmente, em um processo de combustão, o material apresentaria grande poder calórico com liberação de grande quantidade de energia.

Dos resultados de caracterização por MEV, FR-X, EDS, ATG e ATD, verifica-se que as cinzas geradas na pirólise dos resíduos folhas e pseudocaule da bananeira, apresentam potencial para serem utilizadas em várias aplicações. No entanto, uma caracterização mais detalhada das mesmas em função da aplicação desejada deve ser realizada.

Cinzas de diferentes biomassas agroindustriais, geradas em processos de combustão e pirólise, vêm sendo pesquisadas e algumas já estão sendo empregadas como matéria-prima e insumos em diversos processos e materiais. Moro (1995) avaliou o estudo das cinzas de biomassas florestais, com elementos químicos como C, K, Ca, Mg e P também presentes nas cinzas dos resíduos da bananicultura, no plantio de eucalipto, e observou grande potencial de fonte de nutrientes para as árvores e, também, como agente capaz de melhorar as condições físicas e químicas do solo. Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar foram avaliadas como material para substituição de cimento Portland em estudos realizados por Paula *et al* (2009) e como Pozolana em materiais cimentícios em estudos de Cordeiro *et al* (2009). Briquetes de cinzas de casca de arroz foram preparados visando geração de energia por combustão (MORAIS *et al*, 2006). Santiago *et al* (2005) obtiveram carvão ativo com propriedades de adsorvente a partir das cinzas geradas na pirólise de resíduos de coco (casquilho ou casca interna).

CONCLUSÃO

✓ Os resultados da caracterização química das amostras de folhas e pseudocaule da bananeira por análises química aproximada e elementar e frações lignocelulósicas contribuíram para o entendimento do comportamento das mesmas frente à pirólise. As amostras apresentam composição química semelhante entre si e a outras biomassas lignocelulósicas.

✓ As análises de DSC, ATG e ATD em atmosfera inerte mostram a ocorrência de absorção de energia quanto à umidade presente nas amostras no início do processo e elevada liberação de energia entre 200 e 700 °C, com máximo em torno de 500 °C, faixa que ocorre a degradação do material volátil presente nas mesmas, incluindo frações lignocelulósicas, que são degradadas gradativamente até o final do processo.

✓ Foram gerados três produtos no processo de pirólise lenta: gases, líquidos (bio-óleo e água ácida) e sólidos (carvão vegetal); com maior rendimento mássico para os sólidos (66,8% para as folhas e 58,4% para o pseudocaule), e para a fração líquida (23,95 e 28,68%, respectivamente).

✓ Os produtos gasosos e líquidos apresentam composição química semelhante para os dois resíduos e semelhante aos obtidos a partir da pirólise de biomassas lignocelulósicas, como palha e bagaço da cana-de-açúcar, capim elefante, serragem de eucalipto, palha de milho, entre outras, citadas na literatura.

✓ Os principais gases gerados foram CO₂, CO, CH₄ e em menores proporções propileno e propano. O bio-óleo e a água ácida apresentam natureza fenólica e ácida, compostos por uma grande quantidade de substâncias químicas complexas, com funções químicas variadas.

✓ A fração sólida apresenta característica de carvão vegetal, com estrutura bastante porosa, alto teor de carbono, presença de diferentes minerais e poder calorífico para ser empregado como combustível.

✓ De modo geral, os resultados demonstram que os resíduos da bananicultura, folhas e pseudocaule, possuem potencial para geração de produtos combustíveis e de insumos químicos a partir do processo de pirólise.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliar a influência do tamanho das partículas de biomassa lignocelulósica no rendimento dos produtos gerados na pirólise.
- ✓ Otimizar o processo de condensação dos gases condensáveis visando o incremento do rendimento da fração líquida.
- ✓ Caracterizar o bio-óleo por análise elementar, poder calorífico, densidade, viscosidade, teor de umidade e comparar com óleo diesel para avaliar seu uso como combustível.
- ✓ Caracterizar por isotermas de adsorção as cinzas geradas na pirólise dos resíduos, para avaliar seu uso como adsorvente.
- ✓ Realizar a pirólise rápida dos resíduos da bananicultura e avaliar a potencialidade dos produtos gerados.
- ✓ Realizar o balanço de energia e avaliação econômica para o processo de pirólise.

REFERÊNCIAS

AFUSO, R. K. S. Avaliação da potencialidade dos produtos formados na conversão termoquímica por combustão e pirólise de resíduos gerados na bananicultura. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química/UNIVILLE, Joinville, SC, 2009.

ACIKGOZ, C.; KOCKAR, O. M. Characterization of slow pyrolysis oil obtained from linseed (*Linum usitatissimum* L.). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n. 85, p. 151-154, 2009.

ALVES, S. S.; FIGUEREDO J.L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n.13, p. 123-134, 1988.

ALVES, E. J.; SOUZA, J. da S.; TORRES FILHO, P.; DANTAS; J. L. L. D.; SHEPHERD; K.; SILVA, S. de O. e; ALVES, E. J.; CORDEIRO, Z. J. M.; SOARES FILHO, W. dos S.; MEDINA, V. M.; OLIVEIRA, M. de A.; ALMEIDA, O. A. de; DANTAS, A. C. V. L.; OLIVEIRA, S. L. de; SOUZA, A. da S.; CARNEIRO, M. S.; FANCELLI, M.; SOUZA, F. V. D.; SILVA NETO, S. P. da; BORGES, A. L.; OLIVEIRA, A. M. G.; SOUZA, L. da S.; CALDAS, R. C. . *A cultura da banana: aspectos técnicos, socioeconômicos e agroindustriais*. Brasília: EMBRAPA-SPI/Cruz das Almas: EMBRAPA-CNPMPF, 1997. 585p.

ANDRADE, A. B. L.; LOPES, G. M. Planejamento e Produção de Eletricidade: Biomassa. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2009. Disponível em: < <https://woc.uc.pt/deec/getFile.do?tipo=2&id=11118>>. Acesso em dezembro/2010.

ANDRADE, A. M. Efeitos da fertilização mineral e da calagem na produção e na qualidade da madeira e do carvão de eucalipto. 1993. 105 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

ANDRADE, A. M.; CARVALHO, L. M. Potencialidades energéticas de oito espécies florestais do Estado do Rio de Janeiro. *Floresta e Ambiente*, v.5, n.1, 1998.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. Biomassa, Capítulo 5. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/05-Biomassa(2).pdf)>. Acesso em maio de 2011.

ARANTES, M. D. C., MENDES, L. M.; RABELO, G. F.; DA SILVA, J. R. M.; MORI, F. A.; BARBOSA, A. M. Gaseificação de materiais lignocelulósicos para geração de energia elétrica. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 18, n. 4, p. 525-533, out.-dez., 2008

ARAUTERM. Tabelas Técnicas. <Disponível em http://www.arauterm.com.br/tabelas_combustiveis.html. Acesso em abril de 2010.

ASSUMPÇÃO, R. M. V. Gaseificação de madeira e carvão vegetal. In: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/CETEC. Gaseificação de madeira e carvão vegetal. Belo Horizonte, 1981. p. 51-72.

BASAK, B. U.; AYSE, E. P.; ERSAN, P. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 79, 147-153, 2007.

BIZZO, A. W. Geração, distribuição e utilização de calor. Combustão (Cap. 1). UNICAMP. Disponível em < <http://www.fem.unicamp.br/~em672/GERVAP1.pdf> >. Acesso em: 18 de jul. 2010.

BRANDO, M. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

BRIDGWATER, A.V. An overview of fast pyrolysis of biomass. Organic Geochemistry, V. 30, Issue 12, p. 1479-1493, December, 1999.

BRIDGWATER, A. V. PEACOCKE, G.V.C. Renewable and Sustainable Energy Review, V.4, p. 1-23, 2000.

BRIDGWATER, A.V. Towards the bio-refinery fast pyrolysis of biomass. Renewable Energy World, Jan.-Feb., 2001.

BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. Chemical Engineering Journal, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

BUCKERIDGE, M. S.; SANTOS, W. D. dos; SOUZA ; A. P. de. As rotas para o etanol celulósico no Brasil. 2010. Disponível em: <<http://mundodacana.blogspot.com/2010/08/as-rotas-para-o-etanol-celulosico-no.html>>. Acesso em outubro de 2011.

CAMARGO, F. L. Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante. Tese de Doutorado, EM/UNICAMP, Campinas, SP, 2006.

CARDOSO, A. L. Pirólise lenta de serragem de eucalipto para obtenção de bio-óleo e carvão. Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria – RS, 2004.

CARDOSO, A. L. Biorrefinaria: investigação de processos físico-químico, fermentativo e térmico para o aproveitamento de serragem de eucalipto. Tese

de doutorado. Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria – RS, 2009.

CEPA – Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola, Epagri, Santa Catarina. Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina (2010/2011). Disponível em: <www.cepa.epagri.sc.gov.br>. Acesso em outubro de 2011.

CHEN, G.; ANDRIES J.; SPLIETHOFF. H. - Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. *Energy Conversion and Management*, 44, 14, p.2289-2296, 2003a.

CHEN, G.Y.; FANG M.X.; ANDRIES J.; LUO Z.Y.; SPLIETHOFF H.; CEN K. - Kinetics study on biomass pyrolysis for fuel gas production. *Journal of Zhejiang University Science*, 4, 4, p.441-447, 2003b.

CHOU, C. S.; LIN, S. H.; LU, W. C. Preparation and characterization of solid biomass fuel made from rice straw and rice bran. *Fuel Processing Technology*, v.90, p. 980–987, 2009.

CLARK, W. P.; RADNIDGE, P.; LAI, T.E.; JENSEN, P.D.; HARDIN, M.T. Digestion of waste bananas to generate energy in Australia. *Waste Management*, n. 28, p. 527-533, 2008.

CORDEIRO, Z. J. M.; KIMATI, H.; DIAS, C. T. S. Resistência de genótipos de bananeira ao Mal-de-Sigatoka. *Summa Phytopathologica*, v. 25, p. 348-324, 1999.

CORDEIRO, G. C.; FILHO, R. D. T.; FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana, *Química Nova*, V. 32, n. 1, p. 82-86, 2009.

COUTO, L. C.; COUTO, L.; WATZLAWICK, L. F.; CÂMARA, D. Vias de valorização energética das biomassas. *Minas Gerais: Biomassa e energia*, v. 1, n. 1, p.71-92, 2004.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 30, p. 219-230, 2004.

DINIZ, J.; CARDOSO, A. L.; STAHL, J. A.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, A. F. Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêssego, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise. *Ciência e Natura, UFSM*, v. 26 (2), p. 25 - 32, 2004.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em <http://www.embrapa.br/publicacoes/institucionais/agroenergia_miolo.pdf>. Acesso em outubro de 2011.

ECKARDT, N.A., Cellulose Synthesis Takes the CesA Train Cellulose, *The Plant Cell*, v. 15, p. 1685-1687, 2003.

EPAGRI, Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina. Centro de Estudos de Safras e Mercados, 2011.

FASANELLA, C. C. Ação das enzimas ligninolíticas produzidas por *Aspergillus niger* e *Penicillium* sp. em bagaço de cana-de-açúcar tratado quimicamente. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), Universidade de São Paulo, 2008. Dissertação (Mestrado). Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11138/tde-10022009-082433/>>. Acesso em outubro de 2010.

FEAGRI – Faculdade de Engenharia Agrícola/UNICAMP. Disponível em www.feagri.unicamp.br/energia/agre2004/Fscommand/PDF. Acesso em agosto de 2011.

FEDERIZZI, M. Potencialidade do uso de resíduos lignocelulósicos da bananicultura como substrato de fermentação do processo de metanização. Dissertação de Mestrado; Mestrado em Engenharia de Processos, UNIVILLE, Joinville, SC, 2008.

FELDER, Richard M. Princípios elementares dos processos químicos. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 579 p.

FILHO, Luiz Carlos Gonçalves. Utilização do pseudocaule de bananeira como substrato da fermentação alcoólica: avaliação de diferentes processos de despolimerização. Dissertação de Mestrado; Mestrado em Engenharia de Processos, UNIVILLE, Joinville, SC, 2011.

FISCHER, G. A. A.; SCHULZ, M. A. ; SOUZA, O. ; WAGNER, T. M. ; SELLIN, N. . Energia alternativa de biomassa agrícola: Produção de bioetanol a partir da polpa e cascas de banana. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental (Online), 2011.

GAIDZINSKI, R. Utilização da casca de arroz como sorvente alternativo para o tratamento de efluentes da Região Carbonífera Sul Catarinense. Centro de Tecnologia mineral. Ministério da Ciência e Tecnologia. Disponível em <http://www.cetem.gov.br/publicacao/serie_anais_XV_jic_2007/Alexandre_Clemente_Roberta_Gaizinskil.pdf>. Acesso em outubro de 2011.

GOMES, M. S. Produção de bio-óleo através do processo termoquímico de pirólise. Trabalho de Conclusão de Curso, Tecnologia em Biocombustíveis, Faculdade de Tecnologia de Araçatuba. Araçatuba, SP, 2010.

GÓMEZ, E. O. Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Agrícola/UNICAMP, 2002.

GÓMEZ, E. O. *et al* (org.) Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para produção de bio-óleo. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA; E. E. S.; Biomassa para energia. Campinas, p. 353 – 416. Editora Unicamp, 2009.

GOMIDE, J. L. ; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. O Papel, v. 47, n. 8, p. 36–38. 1986.

GONZÁLEZ, J. F.; ENCINAR, J. M.; CANITO, J. L.; SABIO, E.; CHACÓN, M. Pyrolysis of cherry Stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. v. 67, p. 165-190, 2003.

HE, F.; YI, W.; BAI, X. Investigation on caloric requirement of biomass pyrolysis using TG–DSC analyzer, in Energy Conversion and Management, v. 47, p. 2461-2469, 2006.

HOUSTON, D.F. Rice, chemistry and technology. American Association of Cereal hemical. St. Paul. Minnesota, USA, p. 301-351, 1972.

HUBER, G.W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Chemical Reviews, v. 106, p. 4044-4098, 2006.

ILORI, M. O.; ADEBUSOYE, S. A.; LAWAI, A. K.; AWOTIWON, O. A. Production of biogas from banana and plantain peels. Advances in Environmental Biology, v. 1, p. 33-38, 2007.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A.; ANTONAKOU, E.V.; PAPAZISI, K.M.; LAPPAS, A.A.; ATHANASSIOU, C.: Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations, Renew Sustainable Energy Rev., 2008.

JENKINS, B. M. Fuel properties for biomass materials. In: International Symposium on application and management of energy in agriculture: The Role of Biomass Fuels. May, Delhi, India, p. 21-23, 1990.

LISBOA, H. de M.; SCHIRMER, W.N. Controle da poluição atmosférica. Cap. V, Química da atmosfera, UFSC, 2008. Disponível em: < <http://www.lcqar.ufsc.br/adm/aula/Cap%205%20Quimica%20da%20atmosfera.pdf>>. Acesso em julho de 2011.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2001.

MARTINI, P. R. R. Conversão Pirolítica de Bagaço Residual da Indústria de suco de Laranja e caracterização Química dos Produtos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

MARTINS, L. F. Caracterização do complexo celulósico de *Penicillium echinulatum*. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005. Dissertação (Mestrado). Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/8807>>. Acesso em julho de 2010.

MARTINS A. F.; DINIZ J.; STAHL J. A.; CARDOSO A. L. Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. Revista Química Nova, v.30, n. 4, p.873-878, 2007.

MESA PÉREZ, J. M.; ROCHA, J. D.; OLIVARES, E.; BARBOZA, L. A.; BROSSARD, L. E.; JUNIOR; L. E. B. Pirólise rápida em leito fluidizado: uma opção para transformar biomassa em energia limpa. Revista Analytica, n. 04, p. 32-36, 2003.

MOCELIN, C. Pirólise de lodo de esgoto sanitário: produção de adsorvente e óleos combustíveis. 112f. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2007.

MORAIS, M. R.; SEYE, O.; FREITAS, K. T.; RODRIGUES, M.; SANTOS, E. C. S.; SOUZA, R. C. R. Obtenção de briquetes de carvão vegetal de cascas de arroz utilizando baixa pressão de compactação. Anais do 6o. Encontro de Energia do Meio Rural, Campinas/SP, 2006.

MORO, L.; GONÇALVES, J. L. M. Efeitos da cinza de biomassa florestal sobre a produtividade de povoamentos puros de *eucalyptus grandis* e avaliação financeira. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, 1995. Disponível em: < <http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr48-49/cap03.pdf>>. Acesso em outubro de 2011.

NATARAJAN, E.; SUNDARAM, G. E., Pyrolysis of Rice Husk in a Fixed Bed Reactor; World Academy of Science, Engineering and Technology, v. 56, 2009.

OBEROI, H. S.; VADLANI, P. V.; SAIDA, L.; BANSAL, S.; HUGHES, J. D. Ethanol production from banana peels using statistically optimized simultaneous saccharification and fermentation process. Waste Management, Jul, v. 31, n. 7, p. 1576-1584, 2011.

OLIVEIRA, C. M. Energia Renovável. 1ª. ed., 2011. Disponível em: <http://pt.calameo.com/read/00020096870b93510ec6c>. Acesso em fevereiro de 2012.

PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, R. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.13, n.3, p.353–357, 2009.

PITARELO, A. P. Avaliação da susceptibilidade do bagaço e da palha de cana-de-açúcar à bioconversão via pré-tratamento a vapor e hidrólise enzimática. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2007.

QUIRINO, W. F.; VALE, A. T.; ANDRADE, A. P. A.; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. S. Poder calorífico da madeira e de resíduos lignocelulósicos. Biomassa & Energia, Viçosa, MG, 2004.

RAMOS, L. P. Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agroindustriais. Centro de Pesquisa em Química Aplicada, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2001.

REAL-WORLD CASES IN GREEN. Chemistry, American Chemical Society, 2000.

REN21 – Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. Disponível em < http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21_GSR2011.pdf >. Acesso em outubro de 2011.

RESENDE, F. L. P. Comparação entre as Técnicas de Análise Termogravimétrica e Leito Fluidizado para Pirólise de Biomassa. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 135f, 2003.

ROCHA, J. D. Bio-óleo obtido por hidropirólise de biomassa como precursor de materiais carbonosos. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 132f, 1997.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos teóricos e práticos do processo de pirólise de biomassa. Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool” UNIFEI, Itajubá, 12-16 de julho de 2004. Disponível em: <http://www.comcienciaverde.com.br/pdf/geracao-de-residuos/aspectos_teoricos_e_praticos_do_processo_de_pirólise_de_biomassa.pdf> Acesso em outubro de 2010.

SAITER, O. Utilização de resíduos agrícolas e florestais como fonte de energia para a secagem de grãos de *Coffea canephora* var. Conilon. Monografia. Universidade Federal Rural Do Rio De Janeiro, Seropédica, 2008.

SANTIAGO, B. H. S.; França, G. H. C.; FERNADES, R.; SELVAM, P. V. Estudo de viabilidade tecno-econômica preliminar para produção de carvão ativado no Brasil a partir dos resíduos do coco: estudo comparativo de cenários de produção. Revista Analytica, n. 17, 2005.

SAMANIEGO, M. R. P. Uso de biocombustível da pirólise rápida da palha de cana em um motor de ciclo Otto. Dissertação de Mestrado, PSE/UNICAMP, Campinas, SP, 2007.

SÄNGER, M.; WERTHER, J.; OGADA, J. NO_x and N₂O emission characteristics from fluidized bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge. Fuel, v. 80, p.167-177, 2001.

SCARPINELLA, G. A. Reflorestamento no Brasil e o Protocolo de Quioto. Dissertação de Mestrado. Programa Interunidades de Pós Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, 2002.

SCHULZ, M. A. Produção de bioetanol a partir de rejeitos da bananicultura: polpa e cascas de banana. Dissertação de Mestrado; Mestrado em Engenharia de Processos, UNIVILLE, Joinville, SC, 2010.

SILVA, D.J. Análise de alimentos: métodos químicos e biológicos. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1981.

SILVA, E. J.; TASHIMA, M. M. AKASAKI; J. L. Estudo de reações expansivas em Argamassas de Cimento Portland com Cinza de Casca de Arroz. 2007. Universidade Estadual Paulista – UNESP. Disponível em <<http://cecemca.rc.unesp.br/ojs/index.php/holos/article/viewFile/974/905>>. Acesso em: outubro de 2011.

SELLIN, N., BORGES, F., MEDEIROS, S. H. W. Estudo do comportamento térmico de lodos de efluentes sanitário e industrial durante combustão e pirólise. In: Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ), Recife, 2008.

SOUZA, O. ; SCHULZ, M. A.; FISCHER, G. A. A.; SOUZA, E. L.; SELLIN, N. Bioetanol de bananas, polpa e cascas. In: II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais, 2011, Foz do Iguaçu. Anais do II SIGERA. Foz do Iguaçu : II SIGERA, v. único. p. 1-1, 2011.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 20th Edition, Publication Office: American Public Health Association, Washington, 1998.

THIBAU, C. E. Produção sustentada em florestas. Belo Horizonte, MG, 2000.

TOCK, J. Y.; LAI, C. L.; LEE, K. T.; TAN, K. T.; BHATIA, S. Banana biomass as potential renewable energy resource: A Malaysian case study. Renewable and Sustainable Energy Reviews, n.14, p. 798–805, 2010.

ULLOA, J. B.; VAN WEERD, J. H.; HUISMAN, E. A., VERRETH, J. A. J. Tropical agricultural residues and their potential uses in fish feeds. Waste Management, n. 24, p. 87-97, 2004.

UZUN, B.B.; PÜTÜN, A.E.; PÜTÜN, E. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: effect of pyrolysis temperature. Journal of Analytical and Applied pyrolysis, v. 79, p.147-153, 2007.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. Fuel, 86, p. 1781-1788, 2007.

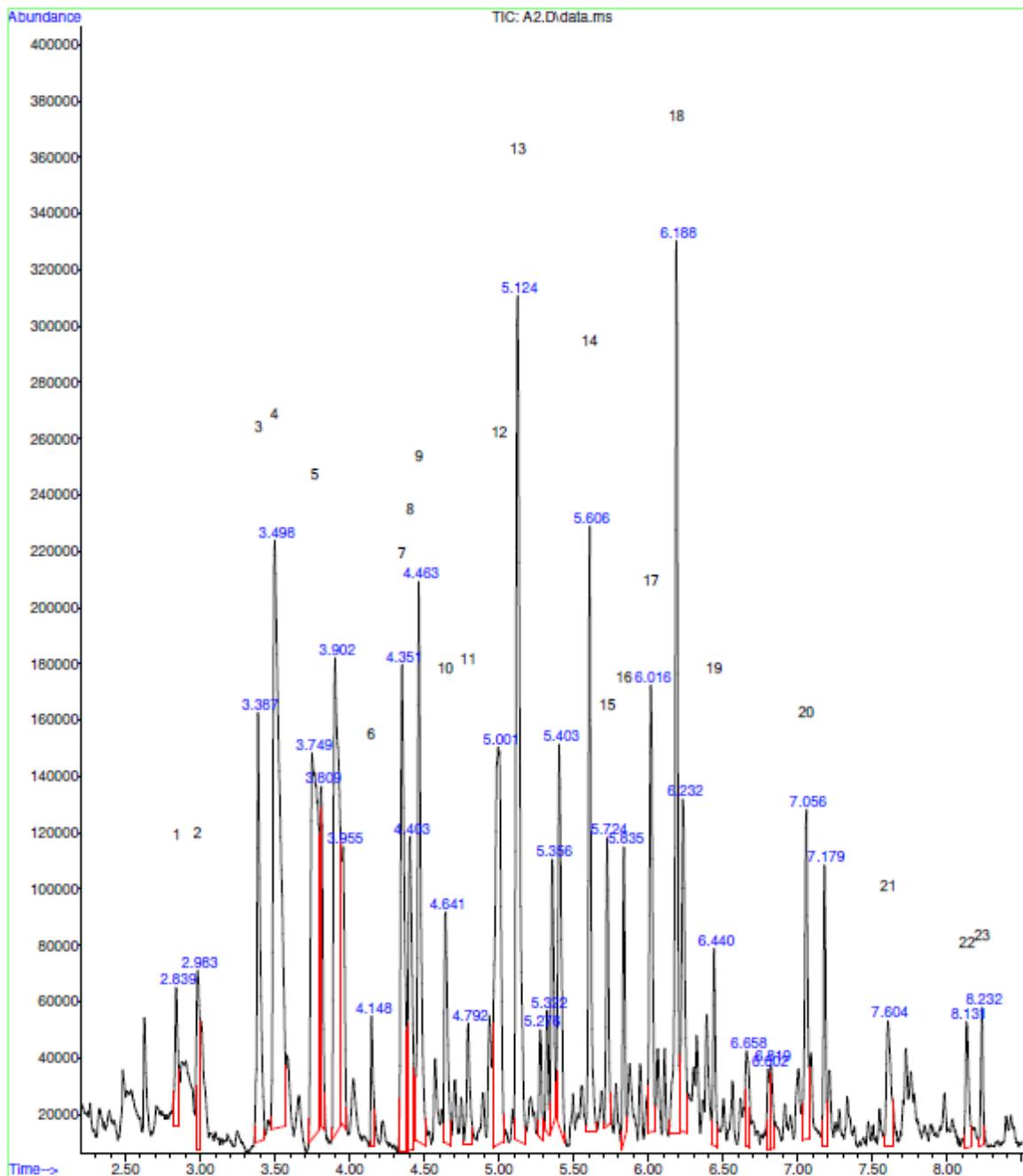
YU, Y. H.; KIM S.D.; LEE J. M.; LEE K. H. Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge. Energy, v. 27, p. 457 – 469, 2002.

WIGGERS, V. R. ; MEIER, H. F. ; WISNIEWSKI, A. JR ; BARROS, A. A. C. ; WOLF MACIEL, M.R. Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: a pilot plant study. Bioresource Technology, V. 100, P. 6570-6577, 2009.

ANEXOS

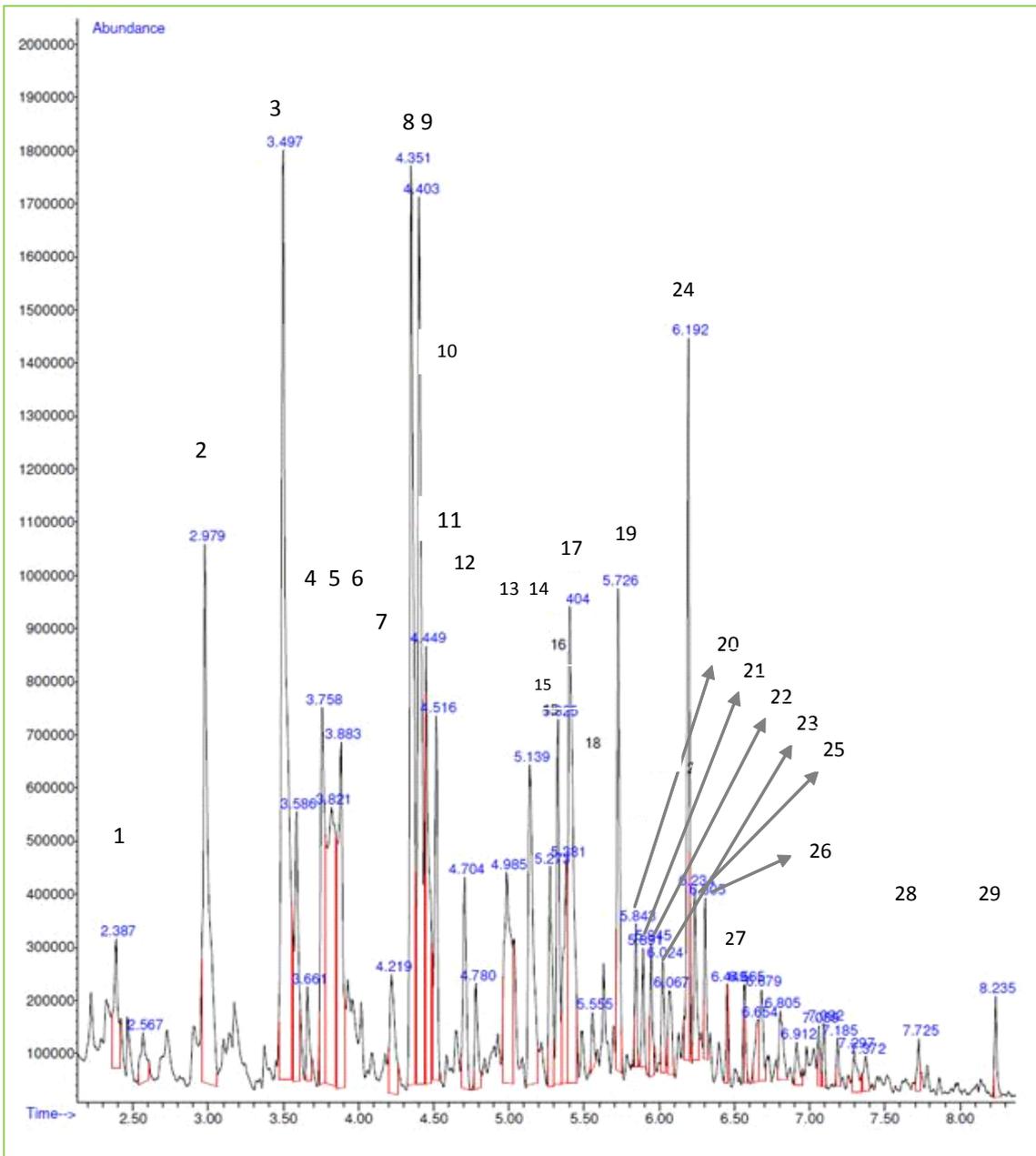
ANEXO I

Cromatograma CG/MS da água ácida resultante da pirólise das folhas da bananeira.



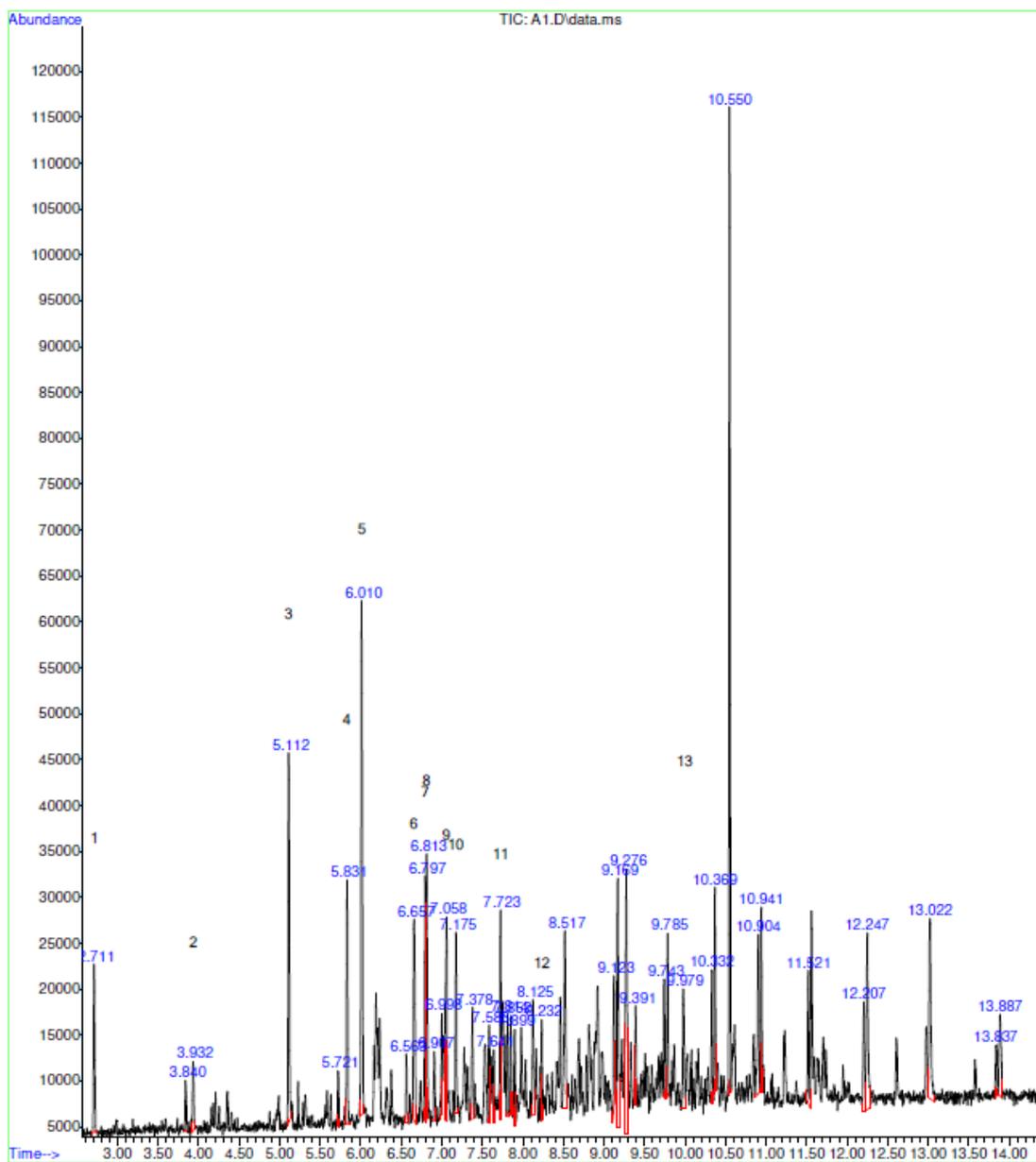
ANEXO II

Cromatograma CG/MS da água ácida resultante da pirólise do pseudocaule da bananeira.



ANEXO III

Cromatograma CG/MS do bio-óleo resultante da pirólise das folhas da bananeira.



ANEXO IV

Cromatograma CG/MS do bio-óleo resultante da pirólise do pseudocaule da bananeira.

