

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE  
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**PIRÓLISE RÁPIDA DE FOLHAS DE BANANEIRA EM REATOR DE  
LEITO FLUIDIZADO**

DIEGO RICARDO KROHL

JOINVILLE

2014

DIEGO RICARDO KROHL

**PIRÓLISE RÁPIDA DE FOLHAS DE BANANEIRA EM REATOR DE  
LEITO FLUIDIZADO**

Dissertação apresentada como requisito  
para obtenção do título de Mestre em  
Engenharia de Processos, na Universidade  
da Região de Joinville - UNIVILLE.  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Noeli Sellin.

JOINVILLE

2014

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

K93p Krohl, Diego Ricardo  
Pirólise rápida de folhas de bananeira em reator de leito fluidizado /  
Diego Ricardo Krohl ; orientadora Dra Noeli Sellin – Joinville: UNIVILLE,  
2014.

76 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos –  
Universidade da Região de Joinville)

1. Biomassa. 2. Energia da biomassa. 3. Energia – Fontes  
alternativas. 4. Resíduos como combustíveis. Sellin, Noeli (orient.). II.  
Título.

CDD 662.88

## Termo de Aprovação

### “Pirólise Rápida de Folhas de Bananeira em Reator de Leito Fluidizado”

por

Diego Ricardo Krohl

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Noeli Sellin  
Orientadora (UNIVILLE)

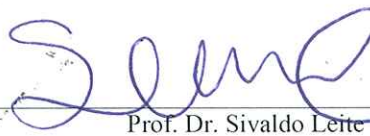


Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin  
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

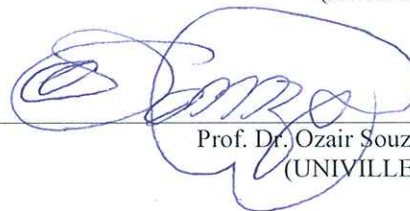
#### Banca Examinadora:



Profa. Dra. Noeli Sellin  
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. Sivaldo Leite Correia  
(UDESC)



Prof. Dr. Ozair Souza  
(UNIVILLE)

Joinville, 06 de agosto de 2014.

## DEDICATÓRIA

Aos meus pais Maria Dorilda e Genesio por seus bons ensinamentos e apoio mesmo à distância.

Às minhas irmãs Juliana e Josiela, e aos meus cunhados Frederico e Nelson que sempre me incentivaram frente às dificuldades.

*“Nunca fiz nada dar certo por acidente; nem nenhuma das minhas invenções*

*surgiu por acidente; elas vieram do meu trabalho.*

*Gênio é 1% de inspiração e 99% de transpiração.”*

*Thomas Alva Edison.*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dra. Noeli Sellin, pela paciência e amizade, pela orientação e ensinamentos.

Aos bolsistas, Yan e Fernanda, e a colega Bianca, pelo valioso auxílio em noites e finais de semana nos laboratórios.

À Eveline Ribas Kasper Fernandes pela ajuda e incentivo na realização deste trabalho.

À empresa Bioware Desenvolvimento de Tecnologia de Energia e Meio Ambiente Ltda, pelo apoio na realização dos testes de pirólise.

À Juan Miguel Mesa-Pérez pelo suporte no desenvolvimento do trabalho.

À UNIVILLE, ao corpo docente do Mestrado em Engenharia de Processos, pelo conhecimento e amizade adquiridos durante o curso, e aos funcionários que sempre estiveram disponíveis e acessíveis.

Aos colegas de turma Elton, Brayam, Michele, Juliano, Cristian e Cláudia.

A todos os meus alunos da Univille e do SENAI de Jaraguá do Sul pelo incentivo.

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
INTRODUÇÃO .....	12
1 OBJETIVOS .....	14
1.1 Objetivo geral .....	14
1.2 Objetivos específicos .....	14
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	15
2.1 Recursos renováveis .....	15
2.2 Biomassa.....	15
2.3 Resíduos lignocelulósicos .....	16
2.3.1 Hemicelulose .....	16
2.3.2 Celulose .....	17
2.3.3 Lignina.....	18
2.3.4 Minerais.....	18
2.4 Bananicultura .....	19
2.5 Processos de conversão térmica de biomassa .....	21
2.5.1 Combustão .....	22
2.5.2 Liquefação .....	23
2.5.3 Pirólise.....	23
2.5.3.1 Produtos gerados no processo de pirólise .....	24
2.5.3.2 Pirólise lenta ou carbonização.....	26

2.5.3.3 Pirólise rápida.....	27
2.6 Propriedades físicas, químicas e térmicas da biomassa para pirólise rápida .....	29
2.6.1 Granulometria.....	30
2.6.2 Teor de umidade .....	30
2.6.3 Teor de sólidos voláteis.....	31
2.6.4 Teor de cinzas e carbono fixo .....	31
2.6.5 Teores de CHNS .....	31
2.6.6 Poder calorífico .....	32
2.6.7 Propriedades térmicas.....	32
3 METODOLOGIA.....	35
3.1 Biomassa.....	35
3.2 Caracterização física e química da biomassa das folhas de bananeira e dos produtos gerados na pirólise .....	37
3.2.1. Caracterização da biomassa .....	37
3.2.1.1 Análise química aproximada .....	37
3.2.1.2 Análise química elementar .....	39
3.2.1.3 Poder calorífico .....	39
3.2.1.4 Avaliação do comportamento térmico da biomassa .....	40
3.3 Pirólise rápida dos resíduos de folhas da bananeira .....	40
3.4 Balanços de massa e energia no processo de pirólise .....	45
3.5 Caracterização dos produtos gerados na pirólise rápida .....	48
3.5.1 Fração líquida.....	48
3.5.2 Fração sólida .....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Avaliação das características físicas e químicas da biomassa .....	51
4.1.1 Análise granulométrica .....	51



4.1.2 Análise química elementar e aproximada.....	53
4.1.3 Comportamento térmico .....	55
4.2 Rendimento mássico dos produtos gerados na pirólise .....	56
4.3 Avaliação das características e propriedades dos produtos gerados na pirólise	58
4.3.1 Fração sólida (carvão vegetal) .....	58
4.3.2 Fração líquida (bio-óleo e água ácida) .....	62
4.4 Balanço de energia na preparação da biomassa e processo de pirólise .....	65
CONCLUSÃO.....	67
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	68
REFERÊNCIAS.....	69
ANEXO I : Cromatograma cg/ms do bio-óleo resultante da pirólise do pseudocaule da bananeira. ....	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose.....	17
Figura 2. Estrutura polimérica da celulose. ....	17
Figura 3. Lignina e suas unidades de repetição. ....	18
Figura 4. Maiores produtores mundiais de banana (em mil toneladas).....	20
Figura 5. Concentração da produção de bananas em Santa Catarina.....	20
Figura 6. Processos de conversão energética da biomassa e respectivos produtos.	22
Figura 7. Reações para a pirólise de biomassa em atmosfera deficiente de oxigênio (O <sub>2</sub> ).....	23
Figura 8. Concepção de uma refinaria de bio-óleo.....	25
Figura 9. Processo de pirólise em reator de leito fluidizado. ....	29
Figura 10. Processos de conversão termoquímica de biomassa e produtos gerados. ....	34
Figura 11. Folhas de bananeira ressecadas. ....	35
Figura 12. Triturador.....	36
Figura 13. Análises realizadas nas amostras de biomassa e produtos da pirólise....	37
Figura 14. Planta de pirólise rápida Modelo PPR-10.....	41
Figura 15. Esquema da planta de pirólise rápida Modelo PPR-10 da empresa Bioware. ....	42
Figura 16. Etapas do processo de pirólise ....	44
Figura 17. Destilação da fase densa do bio-óleo. ....	45
Figura 18. Diagrama de fluxos de entrada e saída dos materiais. ....	46
Figura 19. Análise granulometria de folhas de bananeira ressecadas após trituração. ....	52

Figura 20. Comportamento térmico das folhas de bananeira (frações B e C) por ATG e ATD. ....	56
Figura 21. Comportamento térmico do carvão (frações B e C) em ATG e ATD.....	59
Figura 22. MEV do carvão obtido da pirólise das folhas de bananeira – carvão B (a), (c), (e) e carvão C (b), (d) e (f), com aumento de 50, 350 e 1000x. ....	61
Figura 23. Espectro FTIR/ATR do bio-óleo (fase densa) obtido da pirólise das folhas de bananeira. ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise granulométrica das partículas das folhas de bananeira ressecadas após trituração.....	51
Tabela 2. CHNS e poder calorífico das folhas ressecadas de bananeira e de outras biomassas descritas na literatura. ....	53
Tabela 3. Análise química aproximada das folhas ressecadas da bananeira e de biomassas descritas na literatura. ....	54
Tabela 4. Rendimento mássico (%) dos produtos gerados na pirólise obtidos por balanço de massa. ....	56
Tabela 5. CHNS e poder calorífico do carvão da pirólise das folhas ressecadas de bananeira, e de outras biomassas descritas na literatura. ....	58
Tabela 6. Análise química aproximada do carvão da pirólise das folhas ressecadas de bananeira. ....	59
Tabela 7. Compostos químicos determinados por CG/MS da água ácida da pirólise das folhas da bananeira, suas respectivas fórmulas moleculares, tempos de retenção na coluna (tR) e concentração. ....	62
Tabela 8. Número de onda e funções químicas do bio-óleo (fase densa) obtidos do espectro FTIR/ATR. ....	64
Tabela 9. CHNS e poder calorífico do bio-óleo. ....	64
Tabela 10. Energia consumida na preparação da biomassa e pirólise rápida. ....	65
Tabela 11. Rendimento energético dos produtos da pirólise das folhas da bananeira. ....	65

## RESUMO

Neste trabalho, folhas ressecadas de bananeira foram submetidas ao processo de conversão termoquímica por pirólise rápida. Os resíduos foram previamente preparados e caracterizados por análises químicas aproximada e elementar, análise termogravimétrica (ATG), análise térmica diferencial (ATD) e poder calorífico. A pirólise rápida dos resíduos foi realizada em reator de leito fluidizado, com alimentação contínua. Os produtos gerados na pirólise foram gases, carvão vegetal e bio-óleo (fase densa e leve). Os gases foram queimados numa câmara de combustão e a energia gerada foi usada para aquecimento do ar de fluidização no reator. A fase leve do bio-óleo foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/MS); a fase densa por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR/ATR) e poder calorífico; e o carvão vegetal por análise química elementar, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD). A partir dos resultados de caracterização foram realizados balanços de massa e energia no processo. O rendimento mássico dos produtos foi: gases de 49,64%, líquidos de 27,04% e sólidos de 23,31%. O carvão gerado apresentou estrutura bastante porosa, com poros de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$  e com formato hexagonal, alto teor de carbono (48,05%), minerais e alta energia liberada sob pirólise rápida, podendo ser usado como adsorvente e ainda como combustível. O bio-óleo fase leve e densa apresentaram compostos químicos complexos, com funções químicas variadas de natureza fenólica e ácida, com destaque para a presença de ácido acético, furfural e propanona na água ácida. O bio-óleo fase densa apresentou elevado poder calorífico (25 MJ/kg). Os resultados indicam potencial para geração de produtos de natureza combustível e insumos químicos a partir da pirólise rápida das folhas de bananeira ressecadas.

Palavras-chave: biomassa, energia alternativa, bio-óleo, balanços de massa e energia.

## **ABSTRACT**

In this paper, dried banana leaves were submitted to thermochemical conversion process by fast pyrolysis. The residues were previously prepared and characterized by chemical analysis and elemental approximate, thermogravimetry analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA) and calorific value. The pyrolysis of waste was carried out in fluidized bed reactor, in continuous feed for 60 min, generating four products: gases, charcoal, heavy bio-oil and light bio-oil. The gases were burnt in the combustion chamber for heating the reactor; Light bio-oil were analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS); Heavy bio-oil for infrared spectrometry (FTIR) and calorific value and charcoal by elemental chemical analysis, scanning electron microscopy (SEM), and thermal analysis by TGA and DTA. The products obtained in the fast pyrolysis of dried banana leaves had similar chemical composition to other lignocellulosic biomass. The mass yield was: gas (49.64%), liquids (27.04%) and solids (23.31%), characteristic of the fast pyrolysis. The charcoal generated had porous structure, having pores approximately 25  $\mu\text{m}$  hexagonal shape with high carbon content (48.05%), minerals and high energy released in fast pyrolysis. The light and heavy bio-oil presented a large amount of complex chemical compounds with different chemical functions, with a phenolic and acid nature. The heavy bio-oil presented high calorific value (25 MJ/kg). The results indicate the potential for generation of chemical products and fuel through fast pyrolysis of dried banana leaves.

Keywords: biomass, alternative energy, bio-oil, mass and energy balance.

## INTRODUÇÃO

No Brasil, a banana é cultivada em todas as unidades da federação. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2006), Santa Catarina participou com aproximadamente 6,2% da produção brasileira de bananas, sendo o sétimo estado com maior produção nacional. No mesmo ano, Santa Catarina liderou as exportações nacionais com 52% do volume vendido. 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 bananicultura tem sido um forte componente na renda de um grande número de pequenos agricultores. Segundo o último censo agropecuário do IBGE, realizado em 2006, cerca de 42 mil propriedades exploraram a cultura e sete mil delas tiveram nessa atividade sua principal fonte de renda.

De acordo com Fernandes (2012), para cada tonelada colhida de banana, 100 kg do fruto são rejeitados, e aproximadamente quatro toneladas de resíduos lignocelulósicos são gerados (3 toneladas de pseudocaule, 160 kg de engaços, 480 kg de folhas e 440 kg de cascas). A maioria desses resíduos permanece na área de cultivo até a sua decomposição por microorganismos com produção de gases de efeito estufa (gás metano e dióxido de carbono).

O aproveitamento desses resíduos na produção de insumos, além de contribuir com a redução da poluição ambiental pela sua remoção do campo, permite agregar valor à cultura da banana, que tem enfrentado nos últimos anos grandes desafios gerados pela oscilação do produto no mercado nacional. Entre as possibilidades de valorização desses resíduos encontra-se a sua utilização como biomassa na geração de energia renovável.

Vários estudos utilizando diferentes técnicas para a produção de energia a partir de biomassas vêm sendo apresentados: Federizzi (2008) utilizou resíduos da bananicultura e pelo processo de metanização obteve biogás; Souza *et al.* (2011) realizou hidrólise de banana, sua polpa e cascas para geração de bioetanol; Mesa (2011) estudou a produção de bio-óleo pelo processo de pirólise rápida da palha de cana-de-açúcar. Em estudo recente Fernandes (2012) realizou a pirólise lenta dos resíduos gerados na bananicultura (folhas e pseudocaule), obtendo rendimento elevado de carvão (56,8% para as folhas e 58,4% para o pseudocaule) e baixos

rendimentos para o bio-óleo (9,42% para as folhas e 11,8% para o pseudocaule) e água ácida (14,4% para as folhas e 16,8% para o pseudocaule), característicos da pirólise lenta. A caracterização química e térmica dos produtos demonstraram viabilidade no uso desses resíduos, os quais podem ser aproveitados em diversas aplicações, como combustível na geração de energia e insumos químicos.

Visando obtenção de maiores rendimentos em bio-óleo, neste trabalho, foi realizada a pirólise rápida de folhas de bananeira em reator de leito fluidizado e os produtos gerados foram caracterizados e sua potencialidade avaliada para uso como combustível e insumos químicos.



# 1 OBJETIVOS

## 1.1 Objetivo Geral

- Avaliar a pirólise rápida de folhas de bananeira ressecadas visando geração de energia e produtos com potencial para agregar valor à cultura da banana.

## 1.2 Objetivos Específicos

- Adequar os resíduos (folhas de bananeira) para o processo de conversão térmica por pirólise rápida em leito fluidizado;
- Avaliar as propriedades dos resíduos a partir da caracterização química e térmica;
- Realizar a pirólise rápida da biomassa em reator de leito fluidizado em planta piloto;
- Determinar e avaliar o rendimento do processo de pirólise por balanços de massa e energia;
- Determinar as características e propriedades físicas e químicas dos produtos (sólidos e líquidos) gerados na pirólise, de modo a avaliar o seu potencial para aproveitamento energético e/ou comercial.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Recursos Renováveis

Na atualidade ainda prevalece que grande parte da energia consumida no mundo é originada de fontes não renováveis, tais como, carvão mineral, petróleo e o gás natural, recursos estes que a cada dia tem suas reservas diminuídas. Devido a isso, há uma preocupação em buscar fontes alternativas de energias renováveis, de modo a diminuir o consumo de combustíveis fósseis, sem esgotar os recursos naturais (YILDIZ *et al.*, 2013).

Segundo Yang *et al.* (2014), as flutuações de preços dos combustíveis fósseis e anomalias no clima global, tornaram as descobertas por novas fontes de energias limpas linhas ou áreas importantes de pesquisa nos últimos anos. Em particular, vários países têm realizado um esforço para desenvolver tecnologias de aplicação de energia de biomassa, segundo informações obtidas da Agência Internacional de Energia (REN21, 2013).

De acordo com o relatório Renewables (REN21, 2013), as energias renováveis, atualmente, representam 9,2% da capacidade de geração mundial apresentando um salto de 4,2% desde o último relatório de 2011. Se considerada apenas a energia elétrica produzida por meio da biomassa, atualmente, o percentual é de 5,2% do total, superando os 3,4% de 2 anos antes.

O Brasil possui inúmeras culturas agrícolas e florestais, estas culturas produzem uma vasta quantidade de resíduos que são gerados desde seu cultivo, colheita e processamento, os quais podem vir a ser empregados na geração de energia. Atualmente, o país está na terceira posição mundial de produção de bioenergia no geral atrás de Estados Unidos e Alemanha (REN21, 2013).

O cenário nacional se destaca pela sua ampla disponibilidade de recursos de biomassa, por isso o governo criou o Plano Nacional de Agroenergia, objetivando o incentivo à pesquisa e desenvolvimento de tecnologias e processos para aproveitar estes recursos (FERNANDES, 2012).

### 2.2 Biomassa

De acordo com Almeida (2008), a biomassa de origem vegetal pode ser definida como a quantidade de matéria orgânica viva em nosso sistema ecológico, que é produzida por fotossíntese, processo na qual as plantas convertem o dióxido de carbono e a água em carboidratos e oxigênio.

Como fonte alternativa de energia, a biomassa é abundante em todo o mundo e pode ser considerada como renovável e limpa, obtida principalmente de resíduos agroindustriais que comumente são dispostos no meio sem finalidade de reaproveitamento (YILDIZ *et al.*, 2013).

No Brasil, a diversidade de culturas agrícolas existentes e as favoráveis condições climáticas propiciam amplas áreas de produção, este fato leva a uma grande produção de biomassa, a qual possui elevado potencial para a geração de energia, reconhecida de maneira ampla como fonte para a substituição do uso de combustíveis fósseis (ANEEL, 2012).

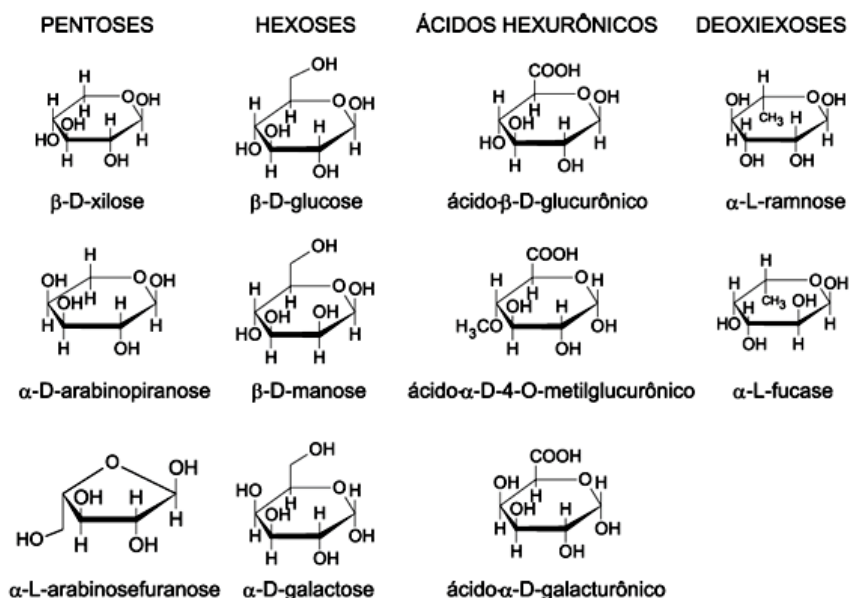
## 2.3 Resíduos lignocelulósicos

De acordo com Mesa (2011), a composição da biomassa é feita por tipos de células distintas e sua estrutura varia de acordo com a espécie da planta ou de qual parte ela compõe. De modo geral, as paredes celulares da biomassa são constituídas por microfibrilas de celulose (40 a 60%) recobertas por hemicelulose (20 a 40%) e lignina (10 a 25%). Numa análise geral, a soma desses três elementos principais resulta em aproximadamente 75% da sua composição total. Podem ser encontrados ainda alguns lipídeos e hidrocarbonetos em sua constituição básica.

### 2.3.1 Hemicelulose

As hemiceluloses são um grupo de polímeros ramificados constituídos de hexoses, pentoses e ácido glucurônico, com baixo nível de polimerização (50 a 300), facilmente hidrolisáveis, e que geralmente apresentam proporções variadas de unidades de açúcar (MORAIS *et al.*, 2005). Na Figura 1 são apresentados os principais açúcares que compõem as hemiceluloses.

Figura 1. Açúcares que compõem as unidades de hemicelulose.

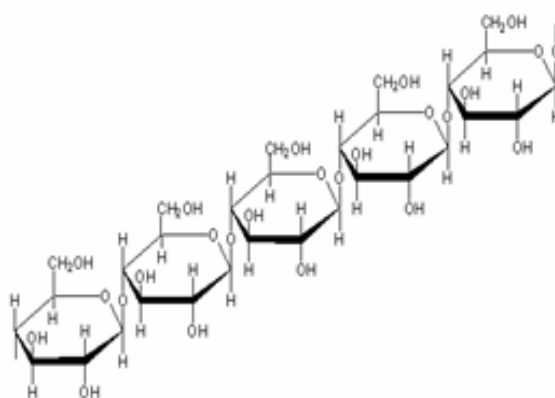


Fonte: Morais *et al.* (2005).

### 2.3.2 Celulose

A celulose se caracteriza como componente principal da parede celular. Ela é um polímero linear formado de glicose de alto índice de polimerização (7000 a 10000). De modo geral, é uma cadeia na qual podem ser encontradas áreas cristalinas e amorfas (CAMARGO, 2006). Na Figura 2 é apresentada a estrutura polimérica da celulose.

Figura 2. Estrutura polimérica da celulose.



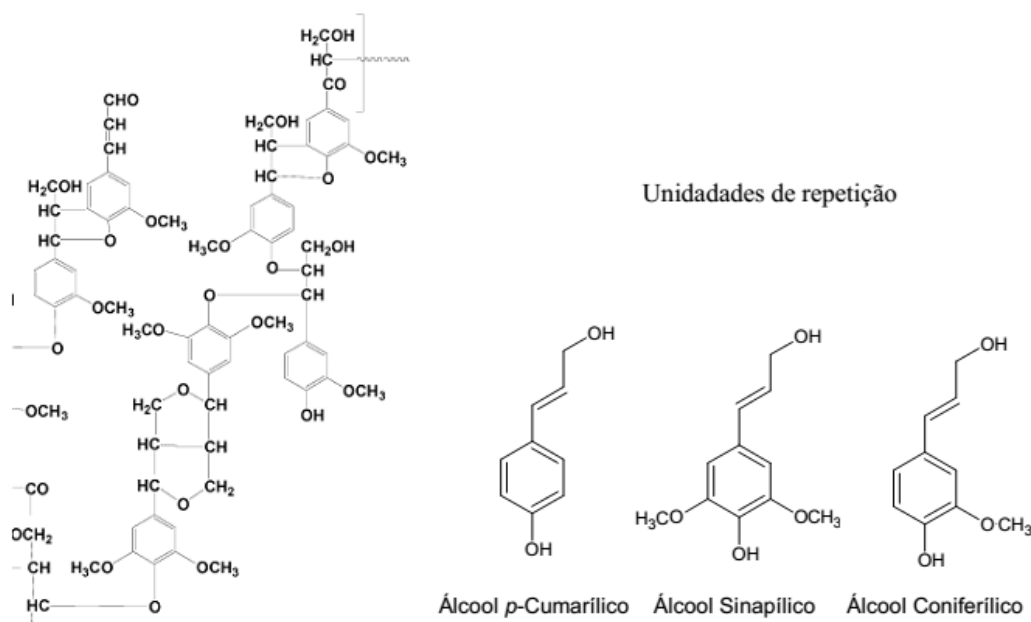
Fonte: Rocha (1997).

### 2.3.3 Lignina

A lignina possui uma estrutura tridimensional polifenólica altamente ramificada, e de alto peso molecular, composta por uma unidade de fenil-propano monomérica na forma de cumaril, coniferil (guaiaxil) e sinapil (siringil). Ela é o agente ligante para a união de celulose e hemicelulose, atuando também como protetora da ação microbiana e de outros microorganismos das fibras de celulose (ALMEIDA, 2008).

Na Figura 3 é mostrada a estrutura aromática da lignina e suas unidades de repetição.

Figura 3. Lignina e suas unidades de repetição.



Fonte: Rocha (1997).

### 2.3.4 Minerais

Também chamados de cinzas, são compostos de matéria inorgânica com destaque para elementos como Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg, que estão localizados nas cadeias carbônicas da biomassa, porém em baixas quantidades, geralmente em torno de 0,3 a 1% do total, nos resíduos agroindustriais. Essas taxas podem chegar até aos 23% na biomassa de cascas de arroz e menos de 3% para o bagaço da cana (FENANDES, 2012).

## 2.4 Bananicultura

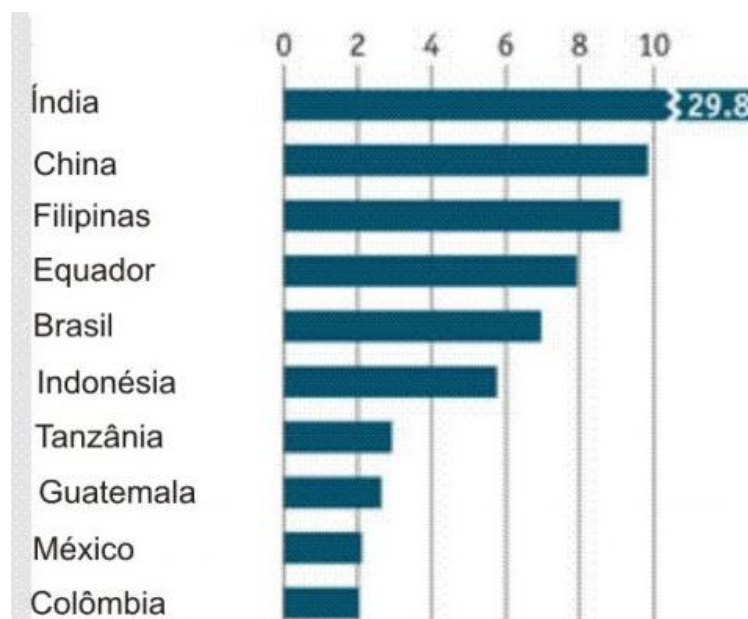
A bananicultura é uma atividade agrícola de destaque em aproximadamente 120 países, principalmente, de clima tropical, sendo responsável por considerável fonte de emprego e renda. A banana (*Musa spp.*) também é uma importante fonte de alimento, possui vitaminas (A, B, C), mineirais (Ca, K e Fe) e baixo teor calórico (90 a 120 kcal/100 g) (SOARES, 2012).

A banana é originária do Sudeste Asiático na região em que hoje se localizam Filipinas, Malásia e Indonésia, porém seu cultivo foi difundido através dos séculos nas demais regiões de clima propício. Na América, foi trazida por colonizadores na ilha caribenha de São Domingos, no ano de 1516 (SOUZA e CONCEIÇÃO, 2002).

Os países de destaque na produção mundial de bananas, em 2010, são: Índia, China, Filipinas, Equador e o Brasil em 5º com 6,9 milhões de toneladas. Entre os 10 países com maior produção estão quatro asiáticos, um africano e cinco latino-americanos, considerados estes como nações em desenvolvimento (CEPA, 2011; THE ECONOMIST, 2012). Os 10 maiores produtores mundiais de banana estão mostrados na Figura 4.

No Brasil, a bananicultura é uma atividade realizada de norte a sul, com área de cultivo de aproximadamente 500 milhões de hectares, segundo dados do IBGE (2006). Esta área abrange predominantemente a faixa litorânea até os planaltos. O mercado interno absorve a produção quase em sua totalidade, sendo que pouco mais de 1% é destinado a exportação. As regiões Nordeste e Sudeste são as maiores produtoras, respondendo por 66,6% da produção interna. Se a análise for realizada em relação à produção por estado, Santa Catarina tem papel de destaque ocupando a quarta posição nacional (EPAGRI, 2012).

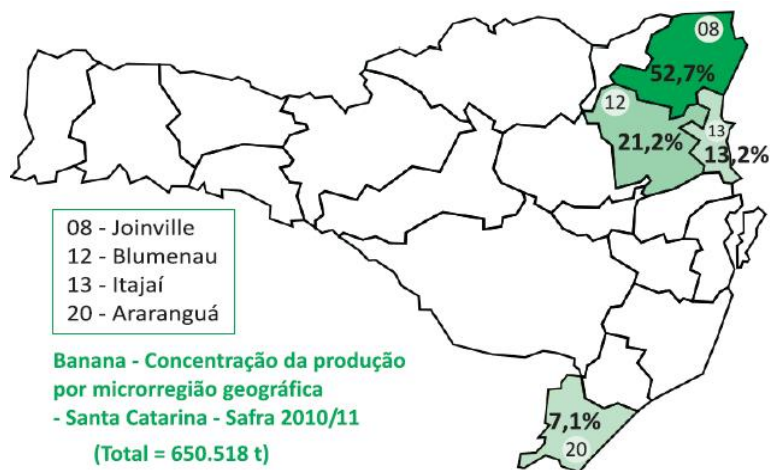
Figura 4. Maiores produtores mundiais de banana (em mil toneladas).



Fonte: The Economist (2010).

Em Santa Catarina, são aproximadamente seis mil produtores, estes são responsáveis por 689.695 mil toneladas de bananas produzidas, numa área de aproximadamente 29.935 hectares plantados, resultando em um rendimento médio de 23.03 quilogramas por hectare (EPAGRI, 2012). Na região do Litoral Norte do Estado estão 85% desta produção. Na Figura 5 são apresentados no mapa os municípios responsáveis pela maior produção.

Figura 5. Concentração da produção de bananas em Santa Catarina.



Fonte: Maia (2013).

Na região do litoral norte catarinense, onde se concentra a maior produção de bananas no estado predominam a produção dos tipos Nanica e Nanicão, que pertencem ao grupo Caturra. Na região Sul, o cultivo são das espécies Enxerto e Branca de Santa Catarina, que são do tipo Prata, também conhecida como Banana Branca (CEPA, 2012).

Segundo o relatório da CEPA (2012), a produção catarinense destinou-se tanto ao mercado interno quanto externo, 42% da produção foi absorvida dentro do próprio estado, 25% foram comercializados com outros estados brasileiros, destacando-se como principais destinos Paraná, São Paulo, Rio Grande do Sul e Rio de Janeiro, os 33% restante foram exportados principalmente destinados para Argentina e Uruguai.

Na cidade de Joinville, estão aproximadamente 110 produtores (IPPUJ, 2011) e de acordo com Maia (2013), na safra 2011/2012 os bananicultores produziram 19.800 toneladas de fruto, com uma área cultivada de 900 hectares, representando um rendimento de 22.000 kg/hectares.

Em estudo realizado por Souza *et al.* (2010), é apresentado que após a colheita a bananeira, ela é cortada e seus resíduos de biomassa (pseudocaule e folhas) são dispostos na própria lavoura até a sua completa decomposição por agentes naturais. Enquanto que nos processos de industrialização, os principais resíduos são as cascas, frutos rejeitados e engaço (base do cacho de bananas). Segundo o mesmo trabalho, para cada tonelada de bananas são gerados: três toneladas de pseudocaule, 480 kg de folhas, 440 kg de cascas e 160 kg de engaços. Com estes dados, estima-se que em 2013, foram geradas no estado 1.847.405 toneladas de pseudocaule e 295.584 toneladas de folhas, que podem ser utilizados na geração de energia.

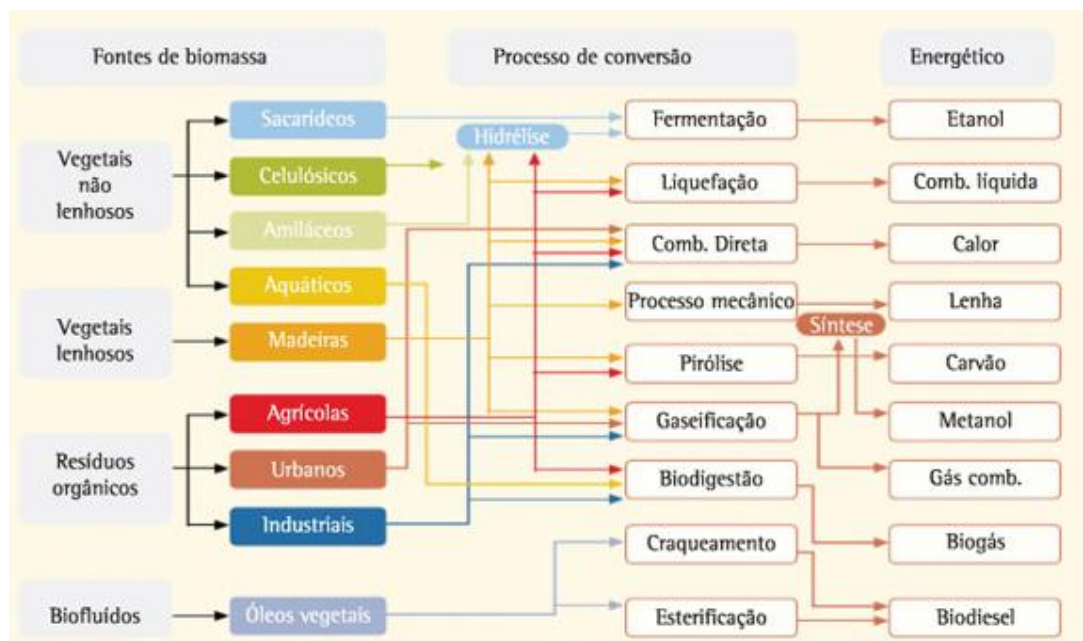
## 2.5 Processos de conversão térmica de biomassa

Para ser utilizada como fonte de energia térmica, a biomassa necessita passar por processos de conversão termoquímica como combustão, gaseificação, pirólise ou liquefação, nos quais os principais produtos gerados são o calor, gás de síntese e/ou gás combustível, bio-óleo e/ou carvão e combustível líquido,



respectivamente (BRIDGWATER, 2006). Na Figura 6 são apresentados esses e outros processos de conversão e seus respectivos produtos.

Figura 6. Processos de conversão energética da biomassa e respectivos produtos.



Fonte: Gomes *et al.* (2013).

### 2.5.1 Combustão

O processo de combustão é um conjunto global de reações exotérmicas. A energia armazenada nas ligações químicas de um combustível é convertida em energia térmica. Essa energia pode ser utilizada para aquecimento de ambientes, geração de vapor para uso em turbinas, indústria pesada, etc. A energia gerada no processo de combustão é chamada de poder calorífico, que consiste na energia liberada por massa combustível (MORAN e SHAPIRO, 2006; BRIDGWATER, 2003).

Na combustão de biomassa, madeira é o combustível mais utilizado. Por outro lado, há um crescente interesse em outros tipos de biomassa, tais como cascas, palha, serragem, resíduos de madeira entre outros (ABUELNUOR *et al.*, 2014).

Em estudos utilizando diferentes fontes de biomassa, Sellin *et al.* (2008) e Samaniego (2007) obtiveram valores de poder calorífico semelhantes: 19,8 MJ/kg para a folha ressecada de bananeira e 23,31 MJ/kg para a palha da cana de açúcar.

### 2.5.2 Liquefação

É um processo de conversão termoquímica que visa à transformação da biomassa em produtos líquidos sob condições específicas de temperaturas moderadas (250-450 °C) e alta pressão (50-200 atm). Na liquefação, ocorre a suspensão da biomassa junto a um solvente e a reação deve acontecer em atmosfera com redução de hidrogênio ou monóxido de carbono com adição opcional de catalisadores. O bio-óleo obtido no processo possui baixo teor de oxigênio se comparado ao obtido no processo de pirólise, também possui viscosidade superior (HUBER *et al.*, 2006).

### 2.5.3 Pirólise

A Pirólise é um processo no qual ocorre ruptura da estrutura molecular original de um determinado composto pela ação do calor. Gómez *et al.* (2003) apresentam um modelo de reações que ocorrem na pirólise de biomassa em atmosfera com pouco oxigênio (O<sub>2</sub>), conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7. Reações para a pirólise de biomassa em atmosfera deficiente de oxigênio (O<sub>2</sub>).

1.	Biomassa úmida + Calor	Biomassa seca + H <sub>2</sub> O(V);	
2.	Biomassa seca + Calor	Charcoal + gases combust. Incondensáveis + licor pirol;	
			$\Delta H_{\text{reação}}$
3.	C+0,5O <sub>2</sub>	CO	(-111) KJ/Mol
4.	C+O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	(-391) KJ/Mol
5.	C+CO <sub>2</sub>	2CO	(172) KJ/Mol
6.	C+H <sub>2</sub> O	CO+H <sub>2</sub>	(175) KJ/Mol
7.	C+2H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub>	(178) KJ/Mol
8.	C+2H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	(-74,8) KJ/Mol
9.	CO+0,5O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	(-283) KJ/Mol
10.	CO+H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	(285) KJ/Mol
11.	CO+3H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	(-250) KJ/Mol

Fonte: Adaptado de Gómez *et al.* (2003).

Segundo Gómez *et al.* (2003), as reações envolvendo carbono sólido (3 a 8) são heterogêneas, já as que envolvem gases (9 a 11) são homogêneas. As reações 3 e 4 apresentam combustão em atmosfera com baixo teor de oxigênio, fornecendo a entalpia necessária para a pirólise. As reações 6 e 7 apresentam a gaseificação do carbono com o vapor d'água e a reação 8 representa a hidrogaseificação ou formação de metano. Na reação 10, observa-se a geração de gás-de-água e na 11 a de formação de metano a partir de CO e H<sub>2</sub>. Nos dados de entalpia das reações 3, 4, 8, 9 e 11 observa-se que são termodinamicamente exotérmicas, e as reações 5, 6, 7 e 10 são endotérmicas.

Na pirólise de biomassa, geralmente ela é aquecida entre 400 e 800 °C, em atmosfera inerte ou com baixa concentração de oxigênio, ocasionando a formação de um resíduo rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta de gases e vapores orgânicos condensáveis (bio-óleo). As proporções desses compostos dependem do método de pirólise empregado (pirólise lenta ou carbonização, pirólise rápida e ultra-rápida ou gaseificação), dos parâmetros do processo e das características do material a ser tratado (BRIDGWATER, 2003).

Como fatores determinantes no rendimento dos produtos resultantes da pirólise em suas frações líquida, sólida e gasosa, Mesa (2011) cita o tipo da biomassa utilizada e os parâmetros determinados no processo e arquitetura do reator, como temperatura, tempo de residência da partícula de biomassa, taxa de aquecimento, pressão utilizada, tipo de atmosfera e uso de catalisadores no reator.

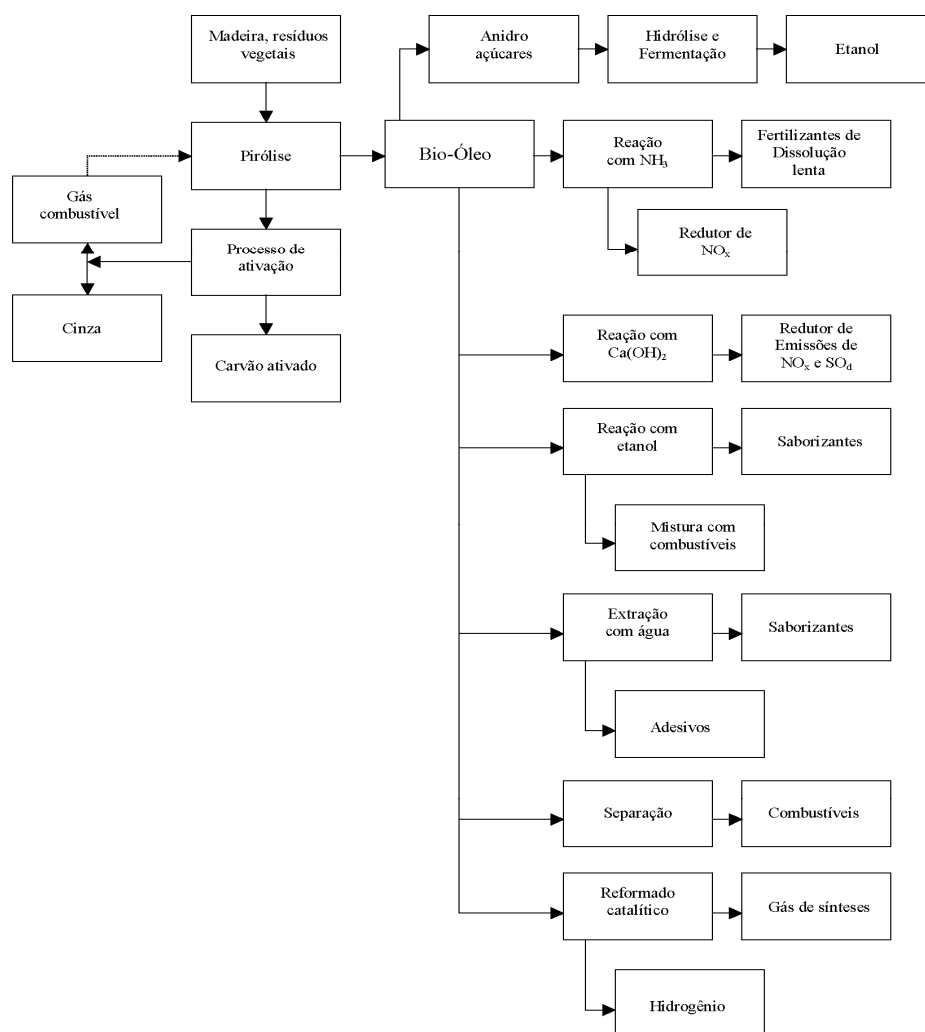
Vários estudos (MESA *et al.*, 2003; SELLIN *et al.*, 2008; ALMEIDA, 2008; FERNANDES, 2012) buscam o desenvolvimento e o aperfeiçoamento da tecnologia para a pirólise no Brasil, a fim de aumentar principalmente a produção de bio-óleo e também buscar elevação no rendimento do carvão. Essas pesquisas, assim como a maioria dos trabalhos que tratam da geração de energia a partir de biomassas, comumente permeiam o uso de resíduos de alta disponibilidade na região em que são elaboradas e vem apresentando resultados promissores, como alto rendimento de líquidos, sólidos e produtos com elevado poder calorífico.

#### 2.5.3.1 Produtos gerados no processo de pirólise

Os produtos obtidos na pirólise de biomassa são o bio-óleo, o carvão vegetal e os gases. Estes apresentam uma série de aplicações, em função das suas características e propriedades físicas e químicas.

O bio-óleo é uma mistura complexa, embora tenha natureza química diferente do petróleo, pode ser analisado como petróleo de origem vegetal obtido pelo processo de pirólise rápida de biomassa. Apresenta coloração marrom escura e sua composição elementar se aproxima à da biomassa. Na Figura 8 é apresentada uma concepção de refinaria de bio-óleo produzido a partir da pirólise rápida, bem como, os produtos extraídos do mesmo e suas aplicações (MESA, 2011).

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



Fonte: Mesa (2003).

De acordo com Mesa (2004), 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 para a produção de resinas fenólicas, que é base de todas as colas para madeiras compensadas, ser usado como aditivo na fabricação de cimento celular, agindo como incorporador de ar na argamassa, atuar como agente emulsionante para petróleo pesado e suas frações viscosas, operando como surfactante e possibilitando 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 a obtenção de frações usadas como aditivo alimentar e ser empregado na produção de fertilizantes de liberação lenta.

O carvão vegetal é um produto importante resultante da pirólise, sua utilização apresenta grandes vantagens em comparação com o uso de carvão mineral, por não conter mercúrio, enxofre e chumbo, e também pelo baixo índice de cinzas presente. Tais aspectos tornam o carvão vegetal uma alternativa em potencial no uso para o processamento de minério de ferro. Porém, pode também ser empregado em vários outros setores como refino de açúcar, como adubo, adsorvente, ou então na produção de gases de síntese com baixo índice de alcatrão (SAMANIEGO *et al.*, 2007).

O gás gerado no processo de pirólise pode ser empregado para geração de energia em turbinas de gás, como gás de síntese que é um importante insumo industrial para uso em combustíveis no geral e inclusive pode ser aproveitado para a secagem da própria biomassa. Se for utilizado misturado com o ar apresenta grande potencial para fluidizar o leito do próprio reator de pirólise (MARTINI, 2009).

#### 2.5.3.2 Pirólise lenta ou carbonização

De maneira convencional, o processo de pirólise lenta, também chamado de carbonização, objetiva a produção de carvão vegetal (rendimento mássico de 35%). No processo, ocorre a decomposição térmica da biomassa pela ação do calor. A faixa de temperatura operacional é de 400 a 450 °C, a presença de ar é controlada, a taxa de aquecimento varia de 0,1 a 1 °C/s, o tempo de residência é

substancialmente elevado, podendo variar entre 600 a 6000 segundos no interior do reator, e o tamanho da partícula varia de 5 a 50 mm (BRIDGWATER, 2003).

Segundo Bridgwater (2003), na pirólise lenta as moléculas geradas possuem um tamanho maior, causa esta que explica a alta viscosidade do bio-óleo, o que traz dificuldades para seu uso na formulação de resinas fenólicas e sua utilização como combustível.

Para a produção do carvão vegetal no processo de pirólise lenta ocorre a concentração do carbono existente na biomassa e os demais elementos presentes são eliminados pela ação da energia térmica em forma de gás. Parte da fração gasosa liberada pode ser condensada, formando o chamado de líquido pirolenhoso, os gases que não podem ser condensados são em parte inflamáveis, a exemplo do CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, dentre outros (FERNANDES, 2012).

#### 2.5.3.3 Pirólise rápida

A pirólise rápida tem como principal produto o bio-óleo, que é produzido em altas quantidades podendo atingir até 75% da biomassa alimentada. Neste caso, a temperatura deve ser controlada entre 450 e 550 °C, a taxa de aquecimento varia de 10 a 200 °C/s, o tempo de residência é da ordem de segundos (de 0,5 a 5 s) e o tamanho da partícula deve ser menor que 1 mm (MESA, 2004; FERNANDES, 2012). Para um processo com temperatura superior a 650 °C, o rendimento predominante é o gasoso (85%), atingindo resultados próximos ao da gaseificação (ALMEIDA, 2008).

A tecnologia para a pirólise rápida já se mostra viável economicamente, com plantas com capacidade superior a 2 toneladas/hora de biomassa. Porém, é necessário o ajuste do processo para aumentar o rendimento da produção de bio-óleo (MESA, 2011; OLIVARES *et al.*, 2008).

- *Reatores de pirólise rápida*

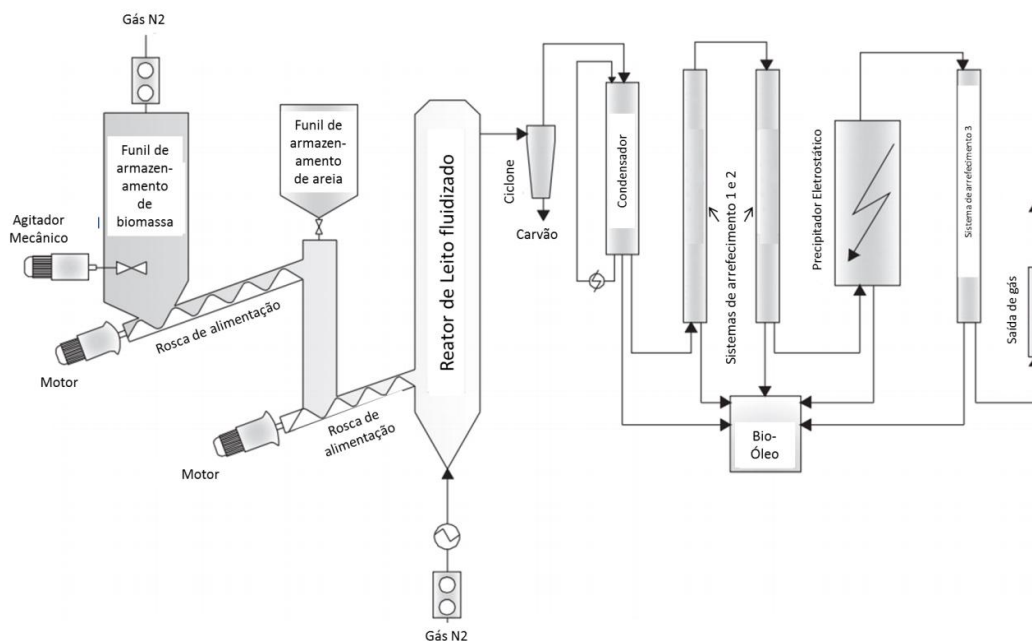
O reator é o principal equipamento necessário para o processo de pirólise e seu valor no processo é de aproximadamente 20%. As demais etapas são a coleta, preparação e armazenamento da biomassa (BRIDGWATER, 2003).

Todos os processos de conversão química são centrados principalmente em um reator, nele são definidos os principais procedimentos de operação e condições de uso adequadas. Neste enfoque, os conhecimentos da cinética química, transferência de calor e massa, mecânica dos fluidos, termodinâmica, aspectos econômicos, proporções de escala da tecnologia e seu uso são de fundamental importância para o desenvolvimento de uma solução viável (MESA, 2011).

Uma ampla variedade de configurações nos reatores tem sido propostas e operadas no mundo para realizar a pirólise rápida de biomassa: de leito fluidizado borbulhante, de leito fluidizado circulante, de pirólise ablativa (reator Vortex), de fluxo arrastado, reator de cone rotativo, reator de pirólise a vácuo, reator ciclônico (tecnologia PyRos de pirólise rápida) (OLIVARES *et al.*, 2008).

Atualmente, várias propostas de reatores de leito fluidizado tem sido operadas com êxito, como o modelo desenvolvido por Heidari *et al.* (2013), para a pirólise da biomassa do *Eucalypto grandis*, apresentado na Figura 9. O processo utilizado possui uma rosca alimentadora que injeta a biomassa junto com a areia de fluidização, que por sua vez abastece uma segunda rosca de alimentação que leva o material (biomassa + areia) para o reator de leito fluidizado, no qual é pirolisado em atmosfera inerte. Após o processo de pirólise, o material é encaminhado a um ciclone para retirada do carvão, e em seguida passa por cinco sistemas de recuperação e coleta de bio-óleo, sendo que o primeiro deles é um condensador, e depois por três sistemas de arrefecimento, no qual, o último é precedido por um precipitador eletrostático. Por último, o sistema possui um duto de saída de gás, o qual pode ser aproveitado no próprio processo como fonte de energia.

Figura 9. Processo de pirólise em reator de leito fluidizado.



Fonte: Heidari *et al.* (2013).

No Brasil, vários trabalhos com reatores de leito fluidizado já foram desenvolvidos, como o reator para gaseificação na Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP, operado com diferentes tipos de biomassas como bagaço de cana e casca de arroz (SÁNCHEZ, 1994).

Outros exemplos são os reatores de leito fluidizado para pirólise de biomassas modelos PPR-10 e PPR-20 desenvolvidos atualmente pela empresa Bioware Desenvolvimento de Tecnologia de Energia e Meio Ambiente Ltda, Campinas-SP. Nestas plantas de pirólise, é possível utilizar diversos tipos de biomassas como palha de cana-de-açúcar, serragem, lixo orgânico, capim elefante, entre outras (MESA, 2011).

## 2.6 Propriedades físicas, químicas e térmicas da biomassa para pirólise rápida

Para processos de conversão termoquímica como a pirólise rápida, as propriedades e características da biomassa são de fundamental importância para maior rendimento de seus produtos e por consequência seu melhor aproveitamento energético.



De modo geral, a caracterização das biomassas ocorre principalmente pelas seguintes propriedades: a) físicas: massa específica, granulometria e densidade; b) químicas: teores de umidade, voláteis, cinzas, carbono fixo, teores de CHNS elementar, e poder calorífico; d) Térmicas: Análise Termogravimétrica – ATG e Análise Térmica Diferencial – ATD, Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC (MESA, 2011).

Na sequência são descritas as principais propriedades físicas, químicas e térmicas de relevância para a caracterização de biomassas utilizadas na pirólise rápida.

### 2.6.1 Granulometria

A biomassa para ser utilizada no processo de pirólise rápida deve ter aproximadamente 1 mm de diâmetro máximo da partícula, tamanho este próximo a um grão de areia, possibilitando assim uma melhor fluidez dentro do reator (MESA, 2004).

De acordo com Chen *et al.* (2013), o tamanho inferior a 1 mm de diâmetro da partícula é essencial para um melhor rendimento dos produtos das frações líquida e gasosa, possibilitando condução uniforme do calor em toda sua extensão e rapidamente sendo pirolisada. Partículas com tamanho maior sofrem um processo de encolhimento e a pirólise não acontece por completo gerando maior quantidade de carvão.

### 2.6.2 Teor de umidade

O teor de umidade recomendado para a pirólise rápida é entre 7% e 15% (BRIDGWATER, 2003; MESA, 2004; HEIDARI *et al.*, 2013, SAMANIEGO, 2007). Esse é um fator fundamental para que não se tenha elevado teor de água no bio-óleo, que reduz o poder calorífico inferior (PCI) do combustível, ou a necessidade de um maior aquecimento do reator para otimizar o processo de aquecimento das partículas durante a pirólise (FERNANDES *et al.*, 2013).

Para biomassa com umidade superior é necessário realizar um processo de secagem até atingir o parâmetro recomendável.

### 2.6.3 Teor de sólidos voláteis

O teor de sólidos voláteis apresenta a quantidade mássica dos componentes da biomassa que primeiramente são pirolisados. Ele representa as frações lignocelulósicas presentes nas biomassas vegetais. Esses componentes, formados por hidrocarbonetos, são vaporizados da biomassa e facilmente pirolisados (ALMEIDA, 2009).

A presença de altos teores de materiais voláteis é importante, pois interfere no rendimento direto dos produtos de pirólise, pois quanto maior o seu teor maior será a reatividade e, conseqüentemente, a facilidade de ser pirolisado e ter maior rendimento da fração líquida (MESA, 2011).

### 2.6.4 Teor de cinzas e carbono fixo

As cinzas são o resultado da combustão da biomassa, que ocorre em altas temperaturas, esse material é considerado inerte, devido a sua não capacidade de geração de calor e reação (GONÇALVES, 2010).

As cinzas são compostas de materiais inorgânicos como o Al, P, Fe, K, Ca, Si e Mg, e na estrutura da biomassa são encontrados entre cadeias carbônicas. Geralmente, biomassas vegetais apresentam baixa concentração de cinzas, de 0,3 a 1%, porém em algumas biomassas teores bem maiores que estes já foram encontrados, como 23% na casca de arroz (MAIA, 2013).

Nos combustíveis, as cinzas podem ser originadas por: metaloides, elementos metálicos e semi-metais presentes na estrutura do material. Na biomassa por: areia, sais, pirita e argila junto à biomassa e fragmentos agregados à mesma em sua colheita/processamento (materiais que se unem no manuseio e transporte) (NOGUEIRA, 2008).

No processo de pirólise, o alto teor de cinzas impacta na redução do rendimento das frações líquida e gasosa e no aumento do carvão (MESA, 2004).

O teor de carbono fixo representa a massa restante após a liberação de compostos voláteis, excluindo as cinzas e teores de umidade (GARCÍA *et al.*, 2012).

### 2.6.5 Teores de CHNS

Os teores de C (carbono), H (hidrogênio), O (oxigênio) e S (enxofre) são os que mais contribuem para o poder calorífico da biomassa. A análise elementar permite quantificar o potencial de geração de energia, tanto para a biomassa, quanto para os produtos gerados (FERNANDES *et al.*, 2013).

As porcentagens de N e S contidas em um combustível permitem analisar o impacto ambiental de seu uso, bem como, seu potencial corrosivo. As concentrações de C, H e O permitem determinar o valor de aquecimento, e a proporção teórica de combustão que ocorrem nos processo de termoconversão. Segundo García *et al.* (2012), para biomassas vegetais, geralmente, são esperados de 45% a 54% de C, de 5,6% a 7% de H, de 40% a 48% de O e menos de 1% de enxofre.

#### 2.6.6 Poder calorífico

A capacidade de produção de energia pela combustão de um combustível é quantificado pelo seu poder calorífico, que pode ser definido ainda como a quantidade de energia na forma de calor liberada pela combustão de uma unidade de massa da biomassa (MORAN e SHAPIRO, 2006).

O poder calorífico é subdividido em dois tipos. O primeiro é o poder calorífico superior (PCS) que considera o estado físico dos produtos na mesma temperatura inicial do ensaio. O segundo é o poder calorífico inferior (PCI) que considera o estado final dos produtos como sendo de vapor, neste caso calculado como o poder calorífico superior menos o calor da vaporização da água (ALMEIDA, 2008).

Nas biomassas é possível relacionar o PCS com a quantidade de ligações químicas existentes entre seus elementos, desta forma, se a fração mássica dos componentes da biomassa for conhecida, o cálculo do PCS pode ser efetuado (CAMARGO, 2006). O poder calorífico pode ainda ser quantificado a partir dos resultados da análise elementar da biomassa (MAIA, 2013).

#### 2.6.7 Propriedades térmicas

A forma capaz de acompanhar, promover, acelerar ou desacelerar processos é o calor, essas transformações afetam o material podendo envolver a variação de sua massa, suas propriedades elétricas e mecânicas. O acompanhamento de como

essas mudanças acontecem no decorrer do processo é o principal objetivo das análises térmicas (CASTELLÓ, 2009).

Análise térmica é uma definição que envolve um grupo de métodos, onde uma propriedade física ou química de determinada substância, ou de um de seus produtos é acompanhada numa relação de tempo e temperatura, no enfoque que a temperatura atua sob uma programação específica (CANEVAROLO, 2004).

As biomassas são comumente caracterizadas utilizando as seguintes análises: Análise Termogravimétrica (ATG), Análise Termogravimétrica Derivativa (DTG), Análise Térmica Diferencial (ATD) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que resultam em parâmetros para análise. A análise termogravimétrica consiste em um procedimento contínuo de medição da variação da massa de uma amostra em relação ao tempo e temperatura a qual é submetida. A temperatura geralmente sofre uma variação de 5 a 10 °C/min de taxa de aquecimento (GONÇALVES, 2010).

A técnica da termogravimetria é apropriada para estudo da capacidade que uma substância possui para manter sua massa inalterada sob condições como combustão ou pirólise. É possível também através de sua análise, a escolha das faixas de temperaturas visando à redução do consumo de energia no processo, diretamente ligado a qualidade do combustível. Uma relação do rendimento gravimétrico e a perda de massa da lignina são fundamentais para a determinação da qualidade da biomassa (GONÇALVES, 2010).

A análise térmica diferencial (ATD) aponta a diferença entre a temperatura da amostra em estudo com um material de referência em que suas propriedades são conhecidas, a condições idênticas, dessa forma por correlação os parâmetros são determinados. Para esta análise o calor empregado para as variações de temperatura não é considerado, apenas são apresentadas as temperaturas nas quais houve mudanças na amostra, e se essas transformações são com liberação de calor, endotérmicas ou exotérmicas com consumo de calor. Essas mudanças são representadas nos chamados picos ATD das transformações respectivas (CASTELLÓ, 2009; LUCAS *et al.*, 2001).

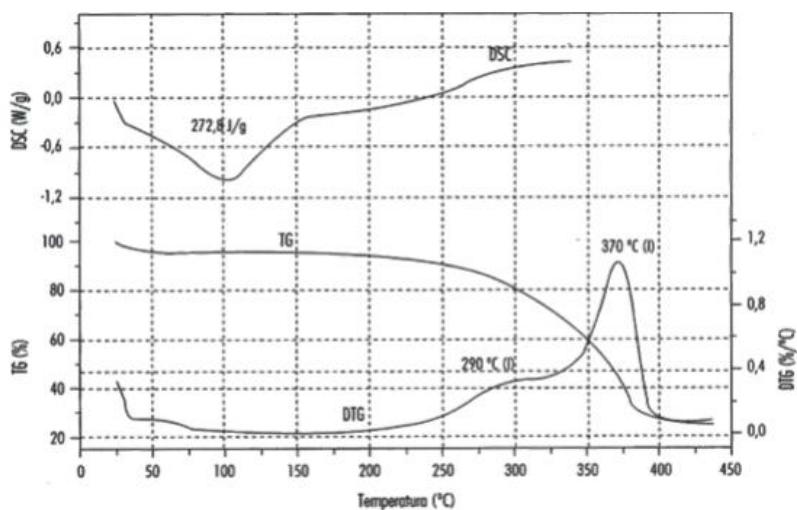
Segundo Almeida (2008), três fenômenos podem ser destacados quando ocorre o aumento da temperatura no processo de pirólise de biomassa. No primeiro estágio, até atingir a temperatura de 180 °C, a biomassa absorve o calor e perde umidade e apresenta comportamento endotérmico. Na segunda etapa, que acontece

entre 180 °C e 370 °C iniciam-se as reações de pirólise, na qual a hemicelulose é degradada e a celulose e a lignina são parcialmente degradadas.

Na Figura 10 são apresentadas as curvas de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) e Análise Termogravimétrica/Termogravimétrica Diferencial (TG/DTG). A partir de 250 °C, as reações passam a ser exotérmicas. Como observado pela curva de DTG, na temperatura de 290 °C, ocorre a maior taxa de degradação da hemicelulose, após esta etapa até atingir 370 °C, ocorre a degradação completa da celulose, nessa fase há uma intensa liberação de gases como CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Na terceira fase, acima de 370 °C, a lignina é degradada e ocorre a formação de hidrocarbonetos e alcatrões. Nesta etapa, aproximadamente 50% do carbono fixo é formado (ALMEIDA, 2008).

Figura 10. Processos de conversão termoquímica de biomassa e produtos gerados.



Fonte: Almeida (2008).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Biomassa

As amostras utilizadas como biomassa para a realização do processo de pirólise rápida foram obtidas de uma plantação da região do Quiriri, na cidade de Joinville – SC. Para este estudo foram utilizadas apenas as folhas naturalmente secas e coletadas diretamente da bananeira, como apresentado na Figura 11.

Figura 11. Folhas de bananeira ressecadas.



As folhas ressecadas não necessitaram passar por processo de secagem, por já apresentarem umidade, de 7,8%, adequada para o processo de pirólise rápida, a qual foi determinada seguindo a norma ASTM E871-82 (2006).

Após a coleta, as amostras foram trituradas em triturador forrageiro modelo CID 125 mm (Figura 12), com três passagens visando obter partículas com tamanho

aproximado de 1 mm, adequado para o processo de pirólise, conforme descrito por Mesa (2004). As amostras trituradas foram submetidas à análise granulométrica (ASTM E828-81, 2004) empregando peneiras da série Tyler com diferentes malhas, com tempo de agitação de 15 min e frequência de 80 Hz.

Para o cálculo do diâmetro médio das partículas utilizou-se a Equação 1 do Diâmetro Médio de Sauter (GOMIDE, 1983).

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_{pi}}} \quad (1)$$

Onde:

$d_p$  - média superficial dos diâmetros (mm).

$x_i$  - fração mássica das partículas com diâmetro médio igual a  $d_{pi}$ .

$d_{pi}$  - diâmetro médio das partículas retidas entre uma peneira e a sua subseqüente (mm).

Figura 12. Triturador.



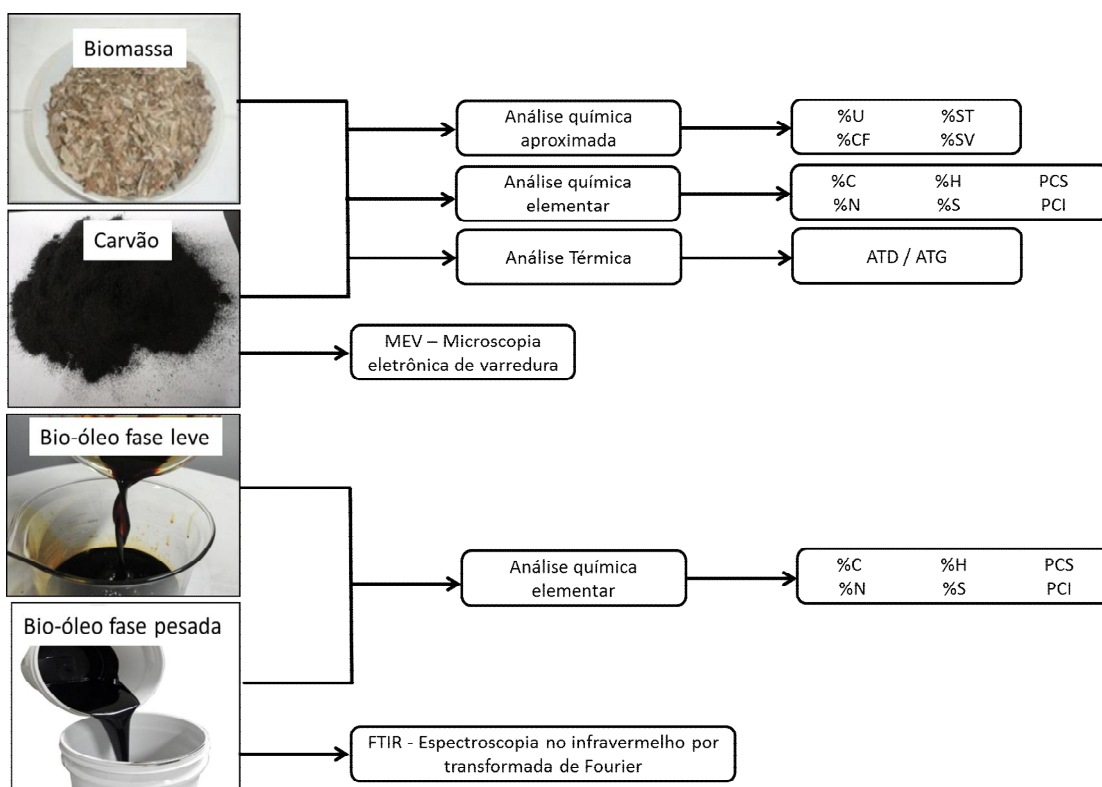
A fim de avaliar as características e propriedades da biomassa a mesma foi separada em três frações, a primeira contendo a biomassa com tamanho de

partículas variado denominado amostra A, a segunda contendo partículas inferiores a 0,35 mm de diâmetro, chamada de amostra B e a terceira com partículas com granulometria superior a 0,35mm, chamada amostra C.

### 3.2 Caracterização física e química da biomassa das folhas de bananeira e dos produtos gerados na pirólise

Na Figura 13 está apresentado o fluxograma relacionado às análises realizadas nas amostras de biomassa e produtos da pirólise.

Figura 13. Análises realizadas nas amostras de biomassa e produtos da pirólise.



#### 3.2.1. Caracterização da biomassa

##### 3.2.1.1 Análise química aproximada

Pela análise química aproximada foram determinados os teores de umidade (%U), sólidos totais (%ST) e voláteis (%SV), cinzas e carbono fixo (%CF) das amostras por termogravimetria (secagem em estufa e queima em mufla). Todos os



procedimentos foram realizados em triplicata e os cadinhos utilizados foram limpos e secos previamente.

Para a determinação da umidade e de sólidos totais, foram utilizados os procedimentos descritos nas normas ASTM E1871-82 (2006) e ASTM E1756-08 (2008), respectivamente. Nos ensaios foram empregados 0,5 mg das amostras e as mesmas foram secas em estufa a 105 °C, durante três horas, conforme os procedimentos descritos nas normas.

As análises foram realizadas em triplicata nas amostras da biomassa das folhas de bananeira nas frações integral, fina e grossa.

Para o cálculo da umidade (%U), utilizou-se a Equação 2:

$$\%U = \frac{mu - ms}{mu} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde, *mu* representa a massa da amostra úmida inicial, *ms* é a massa da amostra após a secagem a 105 °.

Para o cálculo de sólidos totais, empregou-se a Equação 3:

$$\%ST = \frac{ms}{mu} \cdot 100 \quad (3)$$

Para a determinação de materiais voláteis, empregou-se a metodologia ASTM E872-82 (2006). As Equações 4 e 5 foram utilizadas para o cálculo do teor de sólidos voláteis, também descrita por García *et al.* (2012).

$$A = \frac{mu - mcal}{mu} \cdot 100 \quad (4)$$

Onde, *mcal* representa a massa da amostra calcinada após queima em mufla a 575°C por 3 h. O teor de material volátil é então determinado pela Equação 5, onde se subtrai o valor encontrado na Equação 4 (A) pela umidade encontrada na Equação 2:

$$\%SV = A - \%U \quad (5)$$

O teor de cinzas foi obtido pela Equação 6, após queima em mufla a 575 °C durante 3 h, conforme García *et al.* (2012) e ASTM E1755-01 (2007).

$$\%cinzas = \frac{m_{cal}}{m_s} \cdot 100 \quad (6)$$

O teor de carbono fixo foi determinado utilizando a Equação 7 por meio dos valores de cinzas e sólidos voláteis, anteriormente determinados pelas Equações 5 e 6, respectivamente (GARCÍA *et al.*, 2012).

$$\%CF = 100 - (\%cinzas + \%SV) \quad (7)$$

### 3.2.1.2 Análise química elementar

Foram determinados os teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) por analisador elementar e enxofre (S) por espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), modelo Spectro Cirrus CCD, pela Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP.

O método consiste na queima das amostras em atmosfera oxidante, com combustão completa desenvolvida. As amostras são reduzidas a um grupo de gases, tais como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>, os quais são continuamente medidos e a partir destes, são calculados os percentuais dos elementos C, H, N e S (GARCIA *et al.*, 2012).

As análises foram realizadas em duplicata nas amostras da biomassa das folhas de bananeira nas frações integral, fina e grossa.

### 3.2.1.3 Poder calorífico

O poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) das folhas de bananeira foram determinados por bomba calorimétrica, modelo 1241 Parr, seguindo as

normas ABNT NBR 8633 e ABNT 8636, indicadas para o carvão vegetal, porém adaptada para qualquer combustível sólido.

Os ensaios foram efetuados no Núcleo de Extensão do Departamento de Química - UFMG. As análises foram realizadas em duplicata para a fração integral da folha de bananeira.

#### 3.2.1.4 Avaliação do comportamento térmico da biomassa

Para o estudo do comportamento térmico da folha de bananeira foram realizadas Análise Termogravimétrica - ATG e Análise Térmica Diferencial - ATD.

As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, faixa de temperatura da ambiente até 900 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, em analisador térmico simultâneo, modelo Netzsch STA 449F3, no Laboratório de Polímeros e Compósitos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

As análises foram realizadas nas amostras da biomassa das folhas de bananeira nas frações fina e grossa.

### 3.3 Pirólise rápida dos resíduos de folhas da bananeira

A pirólise rápida dos resíduos folhas de bananeira foi realizada em um reator de leito fluidizado em escala piloto, pertencente à empresa Bioware Desenvolvimento de Tecnologia de Energia e Meio Ambiente Ltda, Campinas-SP.

A planta de pirólise rápida modelo PPR-10 foi utilizada para a realização dos experimentos, e está demonstrada na Figura 14. Ela possui capacidade de aproximadamente 10 kg/h de alimentação de biomassa.

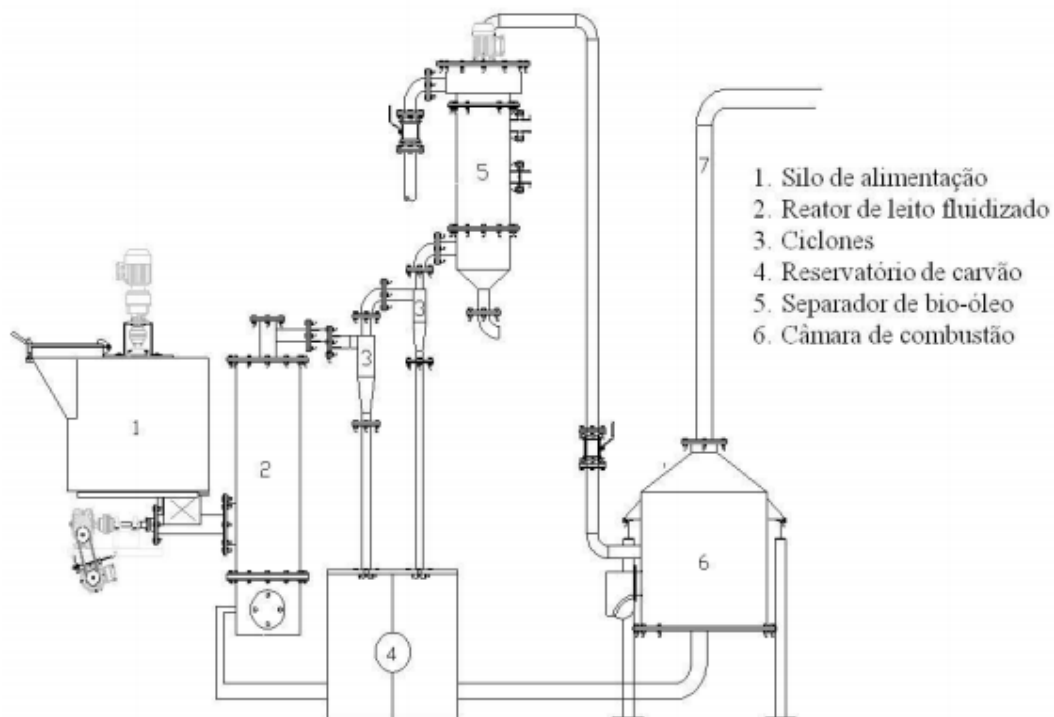
Figura 14. Planta de pirólise rápida Modelo PPR-10.



Fonte: Mesa (2011).

Os principais componentes da planta de pirólise PPR-10 são mostrados no esquema da Figura 15, os quais são: silo de alimentação, rosca de alimentação, reator de pirólise revestido com material refratário, ciclone para separação do material particulado, recuperador de bio-óleo e câmara de combustão acoplada a um trocador de calor. O sistema possui uma série de sensores que servem de instrumentos de coleta de dados de temperatura e pressão, que são transmitidos a um sistema de aquisição e monitoramento de dados.

Figura 15. Esquema da planta de pirólise rápida Modelo PPR-10 da empresa Bioware.



Fonte: Mesa (2011).

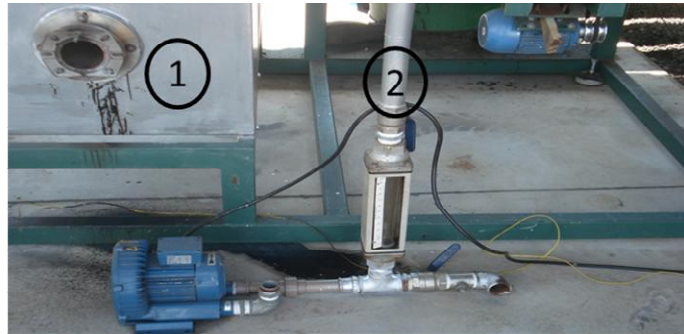
Os testes de pirólise rápida foram realizados em triplicata de acordo com as etapas descritas a seguir e as fotos destas etapas são mostradas na Figura 16.

- No interior do reator foram adicionados 7 kg de areia (composta principalmente por quartzo), com o objetivo de aumentar a troca de calor com a biomassa;
- Foram injetados 10 Nm<sup>3</sup>/h de ar no interior do reator para fluidizar o leito;
- A temperatura interna do reator foi aumentada gradativamente até cerca de 560 °C e o tempo para atingir esta condição foi de aproximadamente 30 min;
- A biomassa foi então alimentada continuamente, com uma taxa de alimentação de 12 kg/h, através do silo e por intermédio de uma rosca alimentadora foi transportada ao interior do reator e a vazão de ar foi aumentada para 15 Nm<sup>3</sup>/h para estabilizar o leito;
- No reator, a biomassa foi pirolisada continuamente gerando os produtos gasosos condensáveis e não condensáveis, os quais foram encaminhados

para um conjunto de ciclones sequenciais para a retirada de partículas finas de carvão que podem ter sido arrastadas com os gases;

- Os gases foram então resfriados em um condensador com água na temperatura ambiente, ocasionando a formação do bio-óleo, fase leve e fase densa, os quais foram separados em uma centrífuga;
- Os gases não condensáveis foram encaminhados a uma câmara de combustão, e a energia liberada na queima foi usada para aquecer o ar de fluidização;
- O sistema de aquisição de dados permaneceu operante durante todo o processo, permitindo o controle da pressão e temperatura no reator e nos sistemas de recuperação do bio-óleo;
- Ao final do processo de pirólise, após resfriamento do sistema foi retirada a fração sólida (carvão) gerada do fundo do reator.

Figura 16. Etapas do processo de pirólise



(a) Câmara de combustão (1), sistema de injeção de ar (2)



(b) Silo de armazenamento de biomassa (1), reator de pirólise (2)



(c) Adição de areia



(d) Sistema de coleta de carvão



(e) Sistemas de recuperação de bio-óleo



(f) Sistema de aquisição de dados

### 3.4 Balanços de massa e energia no processo de pirólise

No processo de pirólise rápida foram coletados e pesados o carvão e a fração líquida composta pelas duas fases do bio-óleo (densa e leve). No entanto, foi observado arraste de parte do bio-óleo fase densa na fase leve. Em função disto, foi realizada a destilação da fração leve coletada, para separação da fase densa e cálculo do rendimento mássico de cada uma. A temperatura empregada no processo foi de 100 °C, mantida por 1 h. Na Figura 17 está apresentado o esquema utilizado para a realização do experimento.

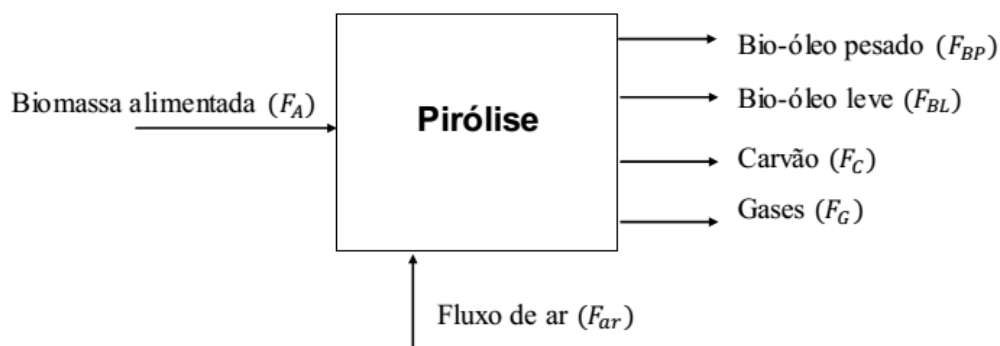
Figura 17. Destilação da fase densa do bio-óleo.



Os gases não condensáveis produzidos na pirólise não foram coletados, devido ao seu aproveitamento como combustível durante o processo, conforme descrito anteriormente. O fluxo mássico dos gases ( $F_G$ ) foi então determinado a partir do balanço de massa aplicado no processo (esquematizado na Figura 18) e a Equação 8 descrita a seguir.



Figura 18. Diagrama de fluxos de entrada e saída dos materiais.



Onde:

$F_A$ : Biomassa alimentada;

$F_{AR}$ : Ar de fluidização;

$F_{BP}$ : Bio-óleo denso;

$F_{BL}$ : Bio-óleo leve;

$F_C$ : Carvão;

$F_G$ : Gases.

A equação geral do balanço de massa para o processo é representada pela Equação 8 (FELDER, 2005):

$$F_A + F_{ar} = F_{BP} + F_{BL} + F_C + F_G \quad (8)$$

O rendimento mássico (%) dos produtos foi determinado a partir da relação entre a quantidade de cada produto gerado após a pirólise rápida e quantidade de biomassa alimentada.

O balanço de energia do processo de pirólise foi realizado a partir dos dados de poder calorífico superior (PCS) da biomassa e dos produtos de pirólise. A Equação 9 representa a equação base para o cálculo do balanço de energia (MORAN e SHAPIRO, 2006).

$$F_A * PCS_A + E = F_{BP} * PCS_{BP} + F_{BL} * PCS_{BL} + F_C * PCS_C + F_G * PCS_G \quad (9)$$

Onde:

E: Energia consumida durante o processo;

$PCS_i$  : Poder calorífico superior do componente i.

Para o cálculo do balanço de energia o valor considerado para o PCS dos gases foi de 7,05 MJ/kg (MESA, 2011) e o poder calorífico superior (PCS) dos produtos (carvão e bio-óleo fase leve e densa) foram determinados, conforme descrito no item 3.5.

Para o cálculo dos rendimentos energéticos foi considerada a energia útil do sistema, segundo a Equação 10.

$$E_U = E_P - E_C \quad (10)$$

Onde:

$E_U$ : Energia útil;

$E_P$ : Energia primária (EP);

$E_C$ : Energia consumida no sistema.

O sistema de leito fluidizado utiliza ar para fluidizar o leito de areia e a biomassa durante a pirólise no reator. Em função da quantidade de ar estequiométrica alimentada, parte da biomassa entra em combustão e libera a energia necessária para a manutenção da temperatura interna do reator (auto-térmico) entre 480 °C e 500 °C. Segundo Mesa (2011), para a maioria das biomassas, a quantidade de ar estequiométrico para combustão total é entre 6 e 7 kg de ar/kg de biomassa alimentada. Nos testes efetuados a vazão de ar alimentada ao reator foi de aproximadamente 0,6 kg de ar/kg de biomassa, ou seja, 10% em relação ao estequiométrico. Desta forma, considerou-se no cálculo da energia primária, o fato de 10% da biomassa alimentada se converter em gases de combustão, assim, energia primária contida em cada material foi calculada a partir da Equação 11.

$$E_P = 0,9 \times (F_A \times PCS_A) \quad (11)$$

Onde:

$E_P$ : Energia primária;

$F_A$ : Vazão da biomassa alimentada;

$PCS_A$ : Poder calorífico superior da biomassa alimentada.

Para o cálculo do rendimento energético de cada produto da pirólise, foram utilizadas as Equações 12, 13 e 14, onde:

$$\text{Energia contida nos produtos, [MJ/h]} = F_i [\text{kg.h}] \times \text{PCS}_i [\text{MJ/kg}] \quad (12)$$

$$\text{Rendimento energético (base energia primária), [\%]} = \frac{F_i \times \text{PCS}_i}{F_A \times \text{PCS}_A} \times 100 \quad (13)$$

$$\text{Rendimento energético (base energia útil), [\%]} = \frac{F_i \times \text{PCS}_i - E_C}{F_A \times \text{PCS}_A} \times 100 \quad (14)$$

Onde:

$F_i$ : Vazão do componente  $i$ ;

$\text{PCS}_i$ : Poder calorífico superior do componente  $i$ ;

$F_A$ : Vazão da biomassa alimentada;

$\text{PCS}_A$ : Poder calorífico superior da biomassa alimentada;

$E_C$ : Energia consumida.

### 3.5 Caracterização dos produtos gerados na pirólise rápida

#### 3.5.1 Fração Líquida

A fração líquida obtida na pirólise é composta pelo bio-óleo fase leve (extrato ácido) e bio-óleo fase densa. Para estes materiais foi realizada a análise elementar pelo Laboratório de Química e Mineralogia da ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) de São Paulo/SP. O percentual de C, H e N foi determinado pelo método PO-GT-6013 e de S pelo método PO-GT-6012 (analisador SC-LECO).

O poder calorífico das duas fases foi determinado pelo método PO-GT-6014, também pela ABCP de São Paulo-SP.

A análise dos grupos químicos presentes nas amostras de bio-óleo fase densa foi realizada por Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em espectrofotômetro marca Perkin Elmer One B, em 12 varreduras, de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $650 \text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando o acessório para reflexão total atenuada (ATR) no Laboratório de Caracterização de Materiais da UDESC de Joinville-SC.

A caracterização da água ácida extraída no processo de destilação foi realizada por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG/MS). A amostra foi injetada diretamente no cromatógrafo Agilent 7890A, com coluna HP-5.

A análise foi realizada nas seguintes condições:

- Volume de amostra: 0,2  $\mu$ L, 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. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental da UNIVILLE.

### 3.5.2 Fração sólida

O produto de natureza sólida resultante do processo de pirólise rápida constitui-se basicamente do carvão de pirólise, o qual foi caracterizado por análise elementar de C, H e N em analisador elementar Perkin-Elmer modelo CHN 2400 e S em espectrofotômetro de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES) Spectro Ciros CCD, na Central Analítica do Instituto de Química - USP.

Pela análise química aproximada foram determinados os teores de umidade (%U), sólidos totais (%ST) e voláteis (%SV), cinzas e carbono fixo (%CF) das amostras por termogravimetria (secagem em estufa e queima em mufla). Todos os procedimentos foram realizados em triplicata e os cadinhos utilizados foram limpos e secos previamente.

Para a determinação da umidade e de sólidos totais, foram utilizados os procedimentos descritos na norma ASTM D1762-84, respectivamente. Nos ensaios foi empregado 0,5 mg das amostras e as mesmas foram secas em estufa a 105 °C, durante três horas, conforme os procedimentos descritos nas normas. As análises foram realizadas em triplicata nas amostras da biomassa das folhas de bananeira nas frações integral, fina e grossa.

A determinação do poder calorífico do carvão com tamanhos de partículas variados chamado carvão A e de duas frações do carvão, uma mais fina (Carvão B - partículas inferiores a 0,35 mm de diâmetro) e outra mais grossa (Carvão C -

partículas com tamanho superior a 0,35 mm de diâmetro), foi realizada em bomba calorimétrica, modelo 1241 Parr, seguindo as normas da ABNT MB-2850 e ABNT NBR 8628, pelo Núcleo de Extensão do Departamento de Química – UFMG.

A estrutura e morfologia da superfície das amostras de carvão foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em microscópio ZEISS DSM 940A, no Laboratório de Caracterização de Materiais da UDESC, Joinville - SC. As amostras foram previamente metalizadas em ouro e as micrografias da superfície foram obtidas empregando voltagem de 20 kV.

A Análise Termogravimétrica - ATG e Análise Térmica Diferencial – ATD, foram realizadas sob atmosfera oxidante, faixa de temperatura da ambiente até 900 °C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, em analisador térmico simultâneo, modelo Netzsch STA 449F3, no Laboratório de Polímeros e Compósitos da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

As análises foram realizadas nas amostras de carvão A e frações de carvão B e carvão C.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Avaliação das características físicas e químicas da biomassa

Os resultados das análises realizadas com a biomassa folhas de bananeira ressecadas estão demonstrados a seguir.

#### 4.1.1 Análise granulométrica

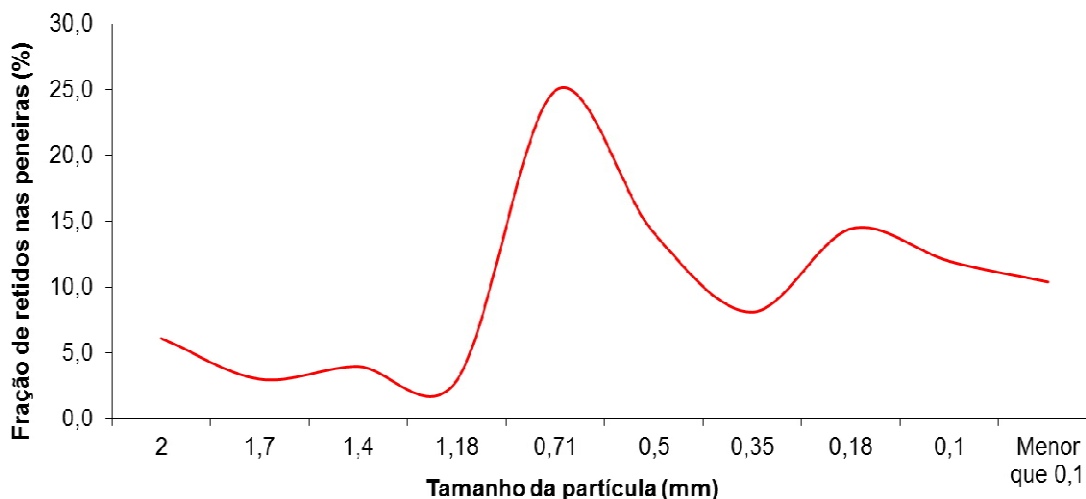
Na Tabela 1 estão apresentados a porcentagem em massa retida e os diâmetros médios e ponderado das partículas de folhas de bananeira e na Figura 19 a distribuição granulométrica.

Tabela 1. Análise granulométrica das partículas das folhas de bananeira ressecadas após trituração.

$d_{pi}$ (mm)	$x_i$ (%)	$d_p$ (mm)
>2	6,13	
1,85	3,01	
1,55	3,98	
1,29	2,9	1,78
0,945	24,93	
0,605	14,14	
0,425	8,12	
0,265	14,42	0,27
0,14	11,98	
0,05	10,39	

Levando em consideração os dois picos das curvas, os resultados foram divididos em duas faixas para realizar o cálculo do diâmetro médio das partículas. O diâmetro médio da 1ª faixa foi de 1,78 mm e da 2ª faixa foi de 0,27 mm. Segundo Gomide (1993), o diâmetro médio da 1ª faixa analisada se enquadra na classificação de sólidos granulares (0,5-10 mm) e o da 2ª faixa se na classificação de pós (1  $\mu$ m - 0,5 mm). Esses diâmetros aproximam-se do diâmetro adequado (de 1 a 2 mm) descrito por Samaniego (2007) e por Mesa (2004) para processo de pirólise rápida. Porém, deve-se considerar o fato de que alimentação de biomassa com distribuições granulométricas diferentes pode ocasionar a segregação dos materiais em silos e em reatores de pirólise rápida.

Figura 19. Análise granulometria de folhas de bananeira ressecadas após trituração.



No gráfico da Figura 19, observa-se que 84,5% das partículas apresentaram tamanho aproximado de 1 mm (retidas em malha inferior a 1,18 mm). Conforme Mesa (2004), este é adequado para a realização do processo de pirólise rápida.

Observa-se que a curva granulométrica da folha apresenta comportamento com tendência bimodal. Este comportamento é típico de biomassa vegetal, conforme evidenciado por Mesa (2011) e Gómez (1996) em estudo com cana-de-açúcar e por Gómez (2002) em estudo com capim elefante. Para as folhas ressecadas de bananeira, as maiores frações foram obtidas para partículas com diâmetros médios de 0,945 mm (24,93%), seguido de partículas com 0,265 mm (14,42%).

O comportamento bimodal está relacionado com a quantidade e comportamento dos materiais voláteis e cinzas presentes na biomassa ao serem triturados. Mesa (2011) demonstra a partir de resultados de caracterização de cana-de-açúcar integral para uso em pirólise, que as populações de cana que apresentam partículas com menor diâmetro médio possuem maior quantidade de cinzas. A existência de alto teor de cinzas favorece uma maior trituração na fração diferenciando-a das restantes frações que ficam em formas de fibras e esses fatores vão influenciar na pirólise da biomassa no reator.

#### 4.1.2 Análise química elementar e aproximada

Os resultados da análise química elementar CHN e S e do poder calorífico das amostras de folhas ressecadas de bananeira e de outras biomassas descritas na literatura estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. CHNS e poder calorífico das folhas ressecadas de bananeira e de outras biomassas descritas na literatura.

Biomassa	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
<b>Amostra A<sup>1</sup></b>	43,55 ± 0,36	6,21 ± 0,01	0,86 ± 0,03	0,95 ± 0	17,1 ± 0,3	15,6 ± 0,1
<b>Amostra B<sup>2</sup></b>	43,07 ± 0,14	6,27 ± 0,04	0,81 ± 0,02	0,21 ± 0	-	-
<b>Amostra C<sup>3</sup></b>	43,28 ± 0,15	6,23 ± 0,02	0,98 ± 0,08	0,49 ± 0	-	-
<b>Pínus<sup>4</sup></b>	49,25	5,99	0,06	0,03	20,02	-
<b>Eucalipto<sup>4</sup></b>	49,00	5,87	0,30	0,01	19,42	-
<b>Casca de arroz<sup>4</sup></b>	40,96	4,30	0,40	0,02	16,14	-
<b>Bagaço de Cana<sup>4</sup></b>	44,80	5,35	0,38	0,01	17,33	-
<b>Casca de coco<sup>4</sup></b>	48,23	5,23	2,98	0,12	19,04	-

<sup>1</sup>Partículas com diâmetro variado, <sup>2</sup>Partículas com diâmetro inferior a 0,35mm, <sup>3</sup>Partículas com diâmetro superior a 0,35mm

Fonte: <sup>4</sup>JENKINS (1990).

Na amostra A (com partículas de tamanho variado), observou-se que na análise elementar 43,55% é composto de C, H resultou em 6,21%, 0,86% de N e 0,95% de S. O poder calorífico superior (PCS) da amostra A foi de 17,1 MJ/kg. Estes valores são semelhantes a outras biomassas já estudadas por Jenkins (1990) como a casca de arroz, com 40,96% de C, 4,30% de H, 0,40% de N, 0,02% de S e PCS de 16,14 MJ/kg. Outra biomassa com valores semelhantes é a do bagaço de cana-de-açúcar com 48,23% de C, 5,23% de H, 0,38% de N, 0,01% de S e PCS de 19,04 MJ/kg. Cabe ressaltar que os valores obtidos para S, principalmente da amostra A (0,95%), são valores próximos ao limite descrito por Fernandes *et al.* (2013) que é de até 1% para biomassas.

Comparando-se as amostras C de partículas com tamanho superior a 0,35 mm e B de tamanho inferior a 0,35 mm, as maiores variações de teores foi em relação a N de 0,98% para a amostra C e 0,81% para a amostra B, e também para o



S, onde 0,49% foi observado para a amostra C e 0,21% para B. Em todas as amostras os teores de N e S foram inferiores a 1%.

Os baixos teores de nitrogênio e enxofre encontrados na biomassa são características importantes, pois dessa forma, ocorrerá pouca geração de óxidos de enxofre e nitrosos, que são gases tóxicos e corrosivos (SÄNGER *et al*, 2001).

O PCS obtido da folha de bananeira (17,10 MJ/kg) se assemelha ao obtido em outras biomassas como a do bagaço de cana, de 17,33 MJ/kg, e ao eucalipto, de 19,42 MJ/kg. Esse valor de PCS determinado para as folhas ressecadas demonstra também potencial para uso direto como combustível em processos de combustão, possuindo energia suficiente para a produção de calor em aplicações de escala industrial (JENKINS, 1990; CAMARGO, 2006; OLADEJI, 2010).

Os resultados da análise química aproximada da biomassa das folhas de bananeira ressecadas estão apresentados na Tabela 3, assim como resultados determinados para outras biomassas descritas na literatura.

Tabela 3. Análise química aproximada das folhas ressecadas da bananeira e de biomassas descritas na literatura.

<b>Biomassa</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Sólidos Totais (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Sólidos Voláteis (%)</b>	<b>Carbono Fixo (%)</b>
<b>Amostra A</b>	7,81 ± 0,38	92,19 ± 0,38	6,23 ± 0,43	78,17 ± 0,9	15,6 ± 0,47
<b>Amostra B</b>	8,28 ± 0,04	91,72 ± 0,04	12,28 ± 1,59	74,97 ± 3,73	12,75 ± 2,23
<b>Amostra C</b>	8,64 ± 0,58	91,36 ± 0,58	13,08 ± 5,66	80,16 ± 3,2	6,76 ± 2,93
<b>Folhas de bananeira<sup>1</sup></b>	14,76	-	7,44	77,80	14,76
<b>Pseudocaule de bananeira<sup>1</sup></b>	15,83	-	8,04	74,47	17,49

Fonte: <sup>1</sup>FERNANDES (2012).

A umidade foi de 7,81% para a amostra A, 8,64% para a Amostra C e 8,28% para a amostra B. Estes valores estão adequados aos parâmetros para a realização da pirólise, que é entre 7% e 15% (SAMANIEGO, 2007). Estes valores garantem a produção de bio-óleo com baixo índice de umidade, o que aumenta seu potencial energético para o uso como combustível (COUTO, 2004).

Para as cinzas, a amostra A da folha de bananeira ressecada apresentou menor valor (6,23%), se comparado com as amostras C (13,08%) e B (12,28%). Porém, ambos os valores estão de acordo com níveis descritos por García *et al*. (2012), que podem variar entre 0,4% e 22,6%, valores também comparáveis aos

descritos por Fernandes (2012), com 7,44% para folhas de bananeira e 8,04% para o pseudocaule.

O alto teor de sólidos voláteis apresentados pelas amostras (78,17% para a amostra A, 80,16% para a amostra C e 74,97% para a amostra B) indica a quantidade de frações lignocelulósicas que são degradadas termicamente gerando os vapores e gases, favorecendo a formação de produtos líquidos e gasosos na pirólise (GENTIL, 2008).

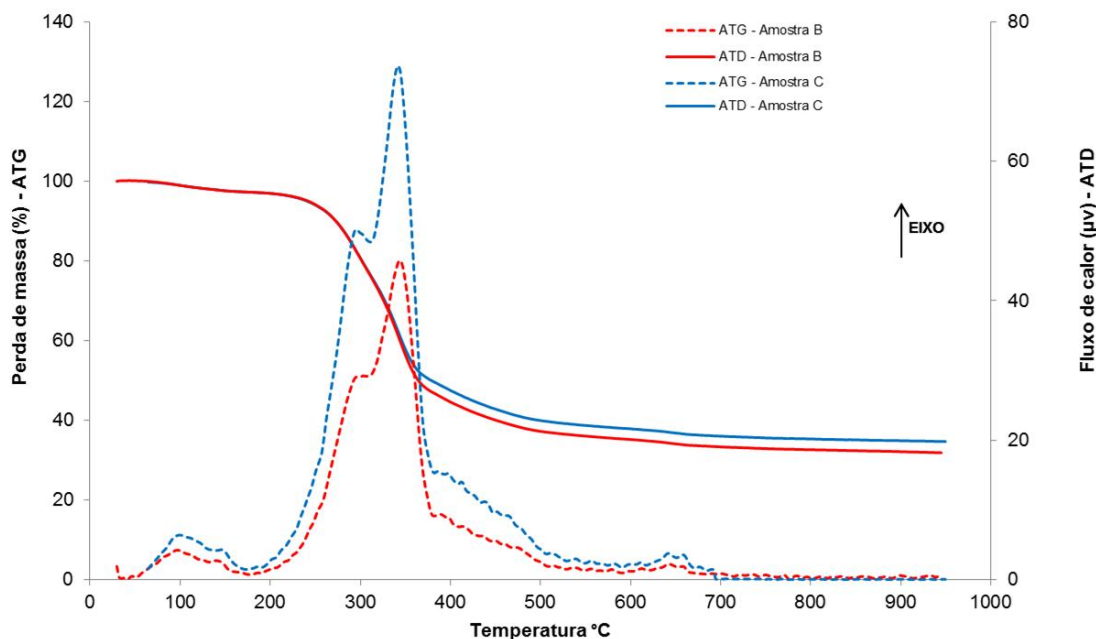
As amostras apresentaram valores de carbono fixo de 15,6% para a amostra A, 6,76% para a amostra C e 12,75% para a amostra B, próximos aos encontrados por Fernandes (2012) de 14,76% e 17,49% para a folha e o pseudocaule da bananeira respectivamente. Níveis de carbono fixo são geralmente encontrados em teores que variam de 7% a 20% (GARCÍA *et al.* 2012).

#### 4.1.3 Comportamento térmico

As curvas da Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Térmica Diferencial (ATD) em atmosfera inerte das folhas de bananeira estão apresentadas na Figura 19. As curvas de ATG e ATD das frações B e C das partículas de folhas de bananeira apresentaram três estágios de degradação térmica e de liberação de energia, observando comportamento térmico semelhante para as duas frações. A única diferença observada foi que a fração de partículas B da biomassa apresentou menor intensidade dos picos em ATD, em função da menor presença de materiais voláteis. O primeiro estágio de degradação térmica ocorreu da temperatura ambiente até aproximadamente 175 °C, atribuído à evaporação da água contida na biomassa. No segundo estágio, de aproximadamente 176 °C a 580 °C ocorreu a maior perda de massa e liberação de energia (pico máximo em 450 °C), atribuída à degradação dos materiais voláteis, hemicelulose, celulose e parte da lignina constituintes da biomassa. No terceiro estágio, de aproximadamente 580 °C a 710 °C ocorreu a degradação da lignina remanescente (FERNANDES, 2012).

O comportamento térmico observado para as amostras foi semelhante aos obtidos por Fernandes (2012), que analisou amostras de folha e pseudocaule de bananeira e também encontrou três estágios de degradação térmica, com perfis de temperaturas semelhantes para os observados na Figura 20.

Figura 20. Comportamento térmico das folhas de bananeira (frações B e C) por ATG e ATD.



#### 4.2 Rendimento mássico dos produtos gerados na pirólise

Na Tabela 4 estão apresentados os valores de rendimento mássico dos produtos de pirólise das folhas de bananeira obtidas neste trabalho, assim como os produtos determinados por outros autores a partir de diferentes biomassas.

Tabela 4. Rendimento mássico (%) dos produtos gerados na pirólise obtidos por balanço de massa.

<b>Biomassa</b>	<b>Líquidos (%)</b>	<b>Sólidos (%)</b>	<b>Gases (Por diferença) (%)</b>
<b>Folha de bananeira</b>	27,04	23,31	49,64
Cana de açúcar tipo 1 <sup>1</sup>	58,21	23,12	18,67
Cana de açúcar tipo 2 <sup>1</sup>	56,00	25,46	18,54
Palha de cana de açúcar <sup>2</sup>	45,00	25,00	30,00
Casca de coco <sup>3</sup>	29,50	29,50	41,00
Sabugo de milho <sup>3</sup>	37,40	20,10	42,50
Casca de amendoim <sup>3</sup>	40,50	27,10	32,50
Casca de arroz <sup>3</sup>	41,20	17,30	41,50
Palha de arroz <sup>3</sup>	47,00	21,20	31,80
Madeira (Subabul) <sup>3</sup>	22,60	19,30	58,10

Fontes: <sup>1</sup>Mesa (2011), <sup>2</sup>Almeida (2008), <sup>3</sup>Raveedran *et al* (1996).

O rendimento da fração líquida (fase densa mais leve) foi de 27,04%, o qual foi inferior aos obtidos por Mesa (2011) na pirólise de cana-de-açúcar nos dois tipos analisados (58,21% - tipo 1 e 56,00% - tipo 2), por Almeida (2008) para a palha da cana, com rendimento de 45,00%, e por Raveedran *et al.* (1996) para o sabugo de milho (37,40%), casca de amendoim (40,50%), casca de arroz (41,20%) e palha de arroz (47,00%). Porém, foi próximo ao da casca de coco (29,50%) e da madeira obtidos por Subabul (22,60%).

O rendimento da fração leve do bio-óleo (água ácida) foi de 10,01% e da fase densa de 17,03%. Estes valores foram inferiores aos obtidos para a cana de açúcar tipos 1 e 2 pirolisadas por Mesa (2011), de 20,00% e 20,90%, respectivamente, para a fase leve e de 20,00% e 16,36% para a fase densa. O menor rendimento da fração líquida obtido para as folhas da bananeira pode ser atribuído às etapas de separação (condensação e centrifugação) do bio-óleo na planta de pirólise, uma vez que foi observado durante o processo arraste de parte do bio-óleo com os gases não condensáveis, ou ainda, devido às variações da composição e da distribuição granulométrica das partículas de biomassa.

A fração sólida (carvão vegetal) apresentou o menor rendimento (23,31%) entre os produtos, este valor se encontra na faixa obtida e apresentada em literatura para as biomassas cana de açúcar tipo 1 (23,12%) e tipo 2 (25,46%) avaliadas por Mesa (2011) e para sabugo de milho (20,10%), casca de arroz (17,30%), palha de arroz (21,20%) e madeira de Subabul (19,30%) estudadas por Raveedran *et al.* (1996). O rendimento de sólidos está diretamente ligado à quantidade de cinzas, carbono fixo e lignina presente no material.

O rendimento da fração gasosa foi o maior encontrado (49,64%), em comparação à literatura, sendo inferior apenas ao encontrado por Raveedran *et al.* (1996) para a madeira de Subabul (58,10%). Esse elevado rendimento na fração gasosa aponta para um alto teor de celulose presente no material.

Um estudo mais detalhado das características da biomassa e dos parâmetros operacionais da planta piloto utilizada na pirólise da biomassa folha de bananeira é necessário, visando à otimização do processo para um maior rendimento em bio-óleo, característico da pirólise rápida, principalmente, relacionados ao tamanho e densidade das partículas de biomassa e à etapa de separação do bio-óleo.

### 4.3 Avaliação das características e propriedades dos produtos gerados na pirólise

Nos itens a seguir estão apresentados os resultados da caracterização física e química realizada para as frações sólida e líquida.

#### 4.3.1 Fração Sólida (carvão vegetal)

Os resultados da análise química elementar CHN e S e do poder calorífico do carvão vegetal obtido da pirólise das folhas ressecadas de bananeira estão apresentados na Tabela 5, juntamente com resultados descritos por outros autores para diferentes biomassas.

Tabela 5. CHNS e poder calorífico do carvão da pirólise das folhas ressecadas de bananeira, e de outras biomassas descritas na literatura.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
<b>Carvão A</b> <sup>1</sup>	48,05 ± 1,36	3,25 ± 0,12	1,20 ± 0,07	0,33 ± 0	18,2 ± 0,1	16,7 ± 0,1
<b>Carvão B</b> <sup>2</sup>	48,83 ± 1,38	3,26 ± 0,01	1,19 ± 0,06	0,40 ± 0	16,6 ± 0,0	15,1 ± 0,0
<b>Carvão C</b> <sup>3</sup>	47,27 ± 1,35	3,15 ± 0,1	1,15 ± 0,04	0,25 ± 0	19,6 ± 0,2	18,1 ± 0,3
Carvão folha <sup>4</sup>	63,07	3,58	2,59	0,27	-	-
Carvão pseudocaule <sup>4</sup>	43,99	3,53	0,7	0,13	-	-
Cana tipo 1 <sup>5</sup>	-	-	-	-	20,73	-
Cana tipo 2 <sup>5</sup>	-	-	-	-	21,03	-
Cana tipo 3 <sup>5</sup>	-	-	-	-	19,78	-

<sup>1</sup>Partículas com diâmetro variado, Partículas com diâmetro inferior a 0,35mm, <sup>2</sup>Partículas com diâmetro superior a 0,35mm

Fontes: <sup>4</sup>Fernandes (2012), <sup>5</sup>Mesa (2011).

O carvão vegetal apresentou valores elevados de poder calorífico superior (PCS) de 18,2 MJ/kg para a amostra A, 19,6% para a amostra C e 16,6% para a fração do carvão B. Esses valores equiparam-se aos obtidos por Mesa (2011), que alcançou 20,73%, 21,03% e 19,78% respectivamente para os três tipos de cana de açúcar estudados. Esse resultado demonstra o potencial do uso do carvão para uso direto como combustível em processos de combustão (CAMARGO, 2006).

O teor de carbono obtido foi próximo nas 3 frações, 48,05% para o carvão A, 47,27% para a fração do carvão C e 48,83 para a fração do carvão B, esses valores foram inferiores aos obtidos por Fernandes (2012), para o carvão de pirólise da folha (63,07%), porém foram superiores aos do pseudocaule da bananeira (43,99%). O

alto teor de carbono indica a existência de matéria orgânica para decomposição, e que ainda possui potencial para uso como combustível. Os teores encontrados de enxofre, nitrogênio e hidrogênio das amostras foram baixos.

A análise química aproximada do carvão obtido da pirólise da biomassa das folhas ressecadas de bananeira está apresentada na Tabela 6.

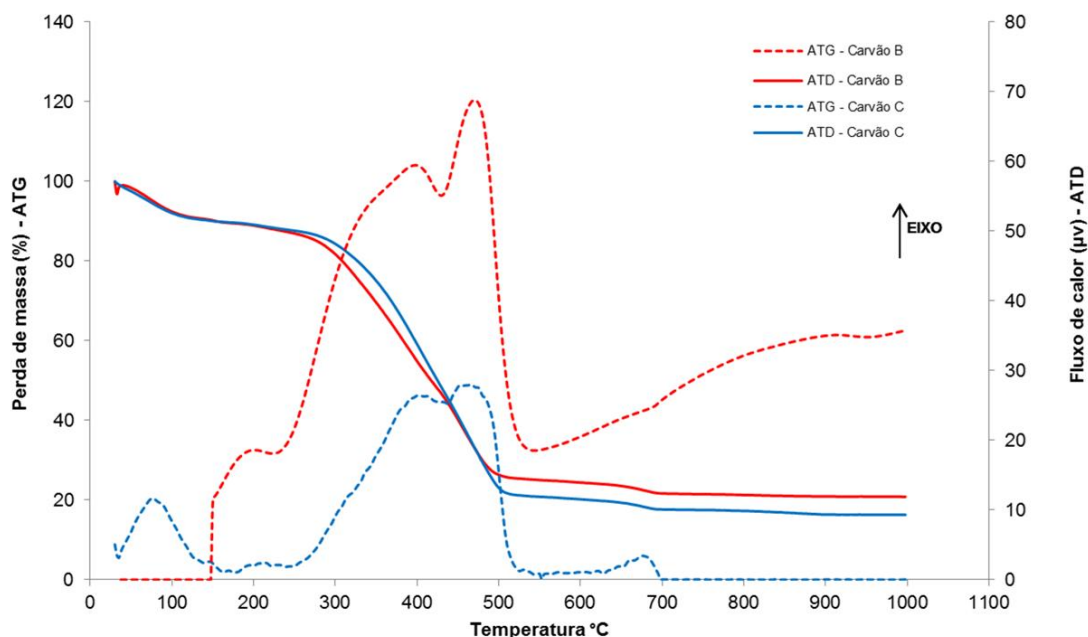
Tabela 6. Análise química aproximada do carvão da pirólise das folhas ressecadas de bananeira.

Amostra	Teor de Umidade (%)	Sólidos Totais (%)	Cinzas (%)	Sólidos Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)
Carvão B	1,68 ± 0,13	98,32 ± 0,13	23,50 ± 0,27	53,20 ± 1,01	23,20 ± 0,01
Carvão C	2,27 ± 0,23	97,73 ± 0,23	20,21 ± 0,31	60,65 ± 1,42	12,76 ± 2,17

As amostras de carvão apresentaram baixos teores de umidade e carbono fixo e altos teores de sólidos voláteis, o que indica que parte do material não foi degradado na pirólise, o que explica o baixo rendimento em bio-óleo.

Na Figura 21 estão apresentadas as curvas da Análise Termogravimétrica - ATG e Análise Térmica Diferencial - ATD em atmosfera oxidante das frações B e C do carvão obtido na pirólise.

Figura 21. Comportamento térmico do carvão (frações B e C) em ATG e ATD.



Verifica-se das curvas de ATG e ATD que as frações B e C de carvão apresentaram comportamento térmico semelhante, com três estágios principais de

degradação térmica. No primeiro estágio, da temperatura ambiente até aproximadamente 150 °C houve perda de massa da amostra C de carvão de 12,0%, relacionada à umidade presente. Este evento não foi observado para a amostra grossa em função de problemas de detecção do evento nesta faixa pelo equipamento de análise (MAIA, 2013).

No segundo estágio, de 150 °C a 215 °C houve perda de massa relacionada à degradação das frações de hemicelulose para as duas frações de carvão, com maior intensidade para a fração C, de 70,2%. No terceiro estágio, acima dos 530 °C ocorreu a degradação da celulose e lignina restantes. A fração B de carvão apresentou maior resistência térmica à degradação do que a fração grossa.

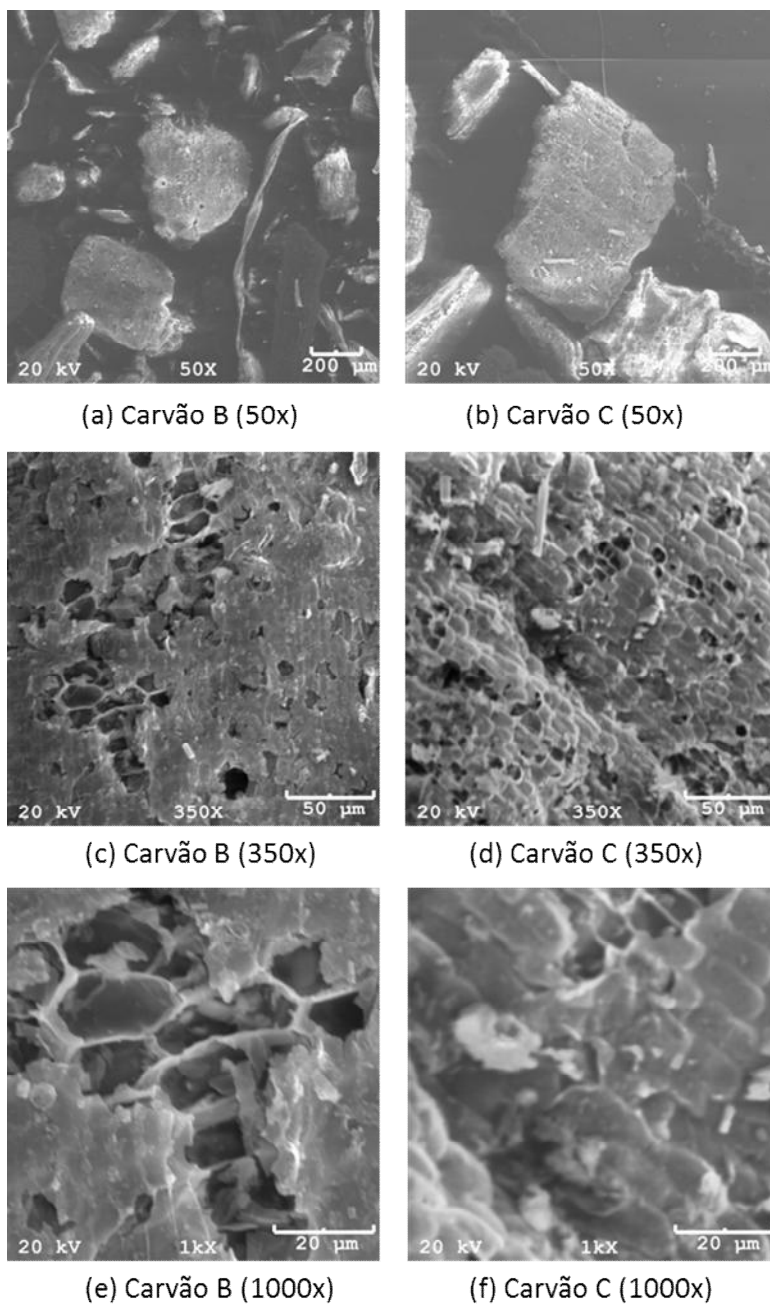
O pico exotérmico com alto fluxo de calor liberado observado no segundo estágio de degradação das amostras indica que ainda existe material sólido não pirolisado nas amostras de carvão, como compostos voláteis e carbono, evidenciado na análise elementar e aproximada. Neste caso, o material em um processo de combustão possui poder calorífico significativo para ser usado como combustível na geração de energia (FERNANDES, 2012).

Na Figura 22 são mostradas as micrografias de MEV das frações B e C do carvão vegetal obtido da pirólise das folhas da bananeira. Das micrografias do carvão obtido da pirólise das folhas de bananeira, Figuras 22 (a) e (b), verifica-se que as estruturas apresentam formatos e tamanhos bastante irregulares. Esta diferença se deve ao tamanho e estrutura da biomassa vegetal após trituração.

Com o aumento em 350 vezes, Figuras 22 (c) e (d), observa-se que ambas as amostras apresentam poros nas suas estruturas. A fração do carvão B possui poros com diâmetro de aproximadamente 25 µm, com formato hexagonal, enquanto que a fração do carvão C apresenta maior número de poros com tamanhos menores, de aproximadamente 15 µm, com formato elipsoidal.

Com o aumento em 1000 vezes, Figuras 22 (e), fica evidenciado o formato hexagonal dos poros da fração de carvão B, com estrutura bastante semelhante a favo de mel. Essas estruturas indicam que ainda há material lignocelulósico no carvão vegetal que pode ser pirolisado ou ainda ser usado como combustível (FERNANDES, 2012). O formato mais alongado observado na Figura 22 (f) pode ser atribuído a uma maior degradação da fração grossa do material na temperatura utilizada no processo.

Figura 22. MEV do carvão obtido da pirólise das folhas de bananeira – carvão B (a), (c), (e) e carvão C (b), (d) e (f), com aumento de 50, 350 e 1000x.



A estrutura porosa encontrada no carvão vegetal demonstra que este pode ser empregado como adsorvente. No entanto, testes de porosidade, área superficial e capacidade de adsorção devem ser realizados, objetivando melhor análise. Carvões vegetais obtidos por pirólise e combustão de diferentes biomassas agroindustriais vêm sendo estudados e tem sido demonstrado seu uso em diferentes aplicações. Chaala e Roy (2003) apontam sua utilização como adsorvente, podendo



ser empregado na eliminação de elementos tóxicos pesados (cádmio, cobre, zinco e níquel) em águas residuais, como adubo, por possuir elevada quantidade de nutrientes como NPK. Pode ainda ser utilizado na geração de calor quando incinerado separado ou misturado a outros combustíveis, como material complementar junto a outros produtos para a construção de estradas (asfalto).

#### 4.3.2 Fração líquida (bio-óleo e água ácida)

Os cromatogramas de CG/MS da água ácida obtida da pirólise das folhas estão no Anexo I. Na Tabela 7 são apresentados os compostos químicos identificados a partir desta análise.

Tabela 7. Compostos químicos determinados por CG/MS da água ácida da pirólise das folhas da bananeira, fórmulas moleculares, tempos de retenção na coluna (t<sub>R</sub>) e concentração.

<b>Pico</b>	<b>Nome Composto</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>t<sub>R</sub> (min)</b>	<b>Concentração (% v/v)</b>
1	Ácido Acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,92	21,6
2	Propanona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	2,09	35,1
3	Ácido propanoico	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,31	0,3
4	Piridina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	2,76	0,4
5	1-Hidroxi-2-butanona	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2,94	2,9
6	Furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3,22	12,9
7	Acetato de acetol	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	4,00	4,8
8	2-Ciclopentano-1-one, 2-metil	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	4,33	1,4
9	2(5H)-Furanona	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	4,50	2,0
10	2,5-hexanodiona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	4,64	0,4
11	2(5H)-Furanona,5-metil	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,76	0,5
12	2-Formol-5-metilfuran	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,95	1,0
13	Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	5,10	1,0
14	1,2-Ciclopentanodiona,3-metil	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	5,62	2,5
15	2-Ciclopenteno-1-ona, 2,3-dimetil	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O	5,71	0,7
16	4-metil-fenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	5,99	1,0
17	o-Metoxifenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	6,17	4,9
18	2-Ciclopenteno-1-ona, 3-etil-2-hidroxi	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	6,43	0,4
19	p-Etilfenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	6,78	0,4
20	p-Cresol, 2-metoxi	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	7,04	2,1
21	4-Etilguaicol	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	7,70	0,6
22	Fenol, 2,6-dimetoxi-eugenol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	8,27	0,1

Observa-se na Tabela 7, a presença de compostos químicos complexos, os quais possuem funções químicas variadas, como: cetonas, fenóis, álcoois e furfurais. Muitos dos compostos químicos encontrados na água ácida estão relacionados à desidratação, isomerização e fragmentos de celulose e hemicelulose (fenóis leves e ácidos orgânicos) (FERNANDES, 2012). O furfural é comumente utilizado na indústria petrolífera como um desaromatizante para óleos lubrificantes, agindo na extração de compostos aromáticos polinucleados que ocasionam alterações na viscosidade dos produtos (MARIANO, 2001). Os compostos fenólicos encontrados derivam do craqueamento das unidades fenilpropano da estrutura macrocelular da lignina, como o fenol, 4-metil-fenol e também o-metoxifenol, que possuem alto valor comercial. Neste caso, o refino da água ácida permite a extração dos compostos aromáticos (MARTINI, 2009).

Na Figura 23 está apresentado o espectro FTIR/ATR da amostra de bio-óleo fase densa das folhas da bananeira. As principais bandas e as funções químicas correspondentes observadas no espectro são apresentadas na Tabela 8. Observa-se a presença de éteres, aromáticos, alcanos, fenóis e álcoois.

Figura 23. Espectro FTIR/ATR do bio-óleo (fase densa) obtido da pirólise das folhas de bananeira.

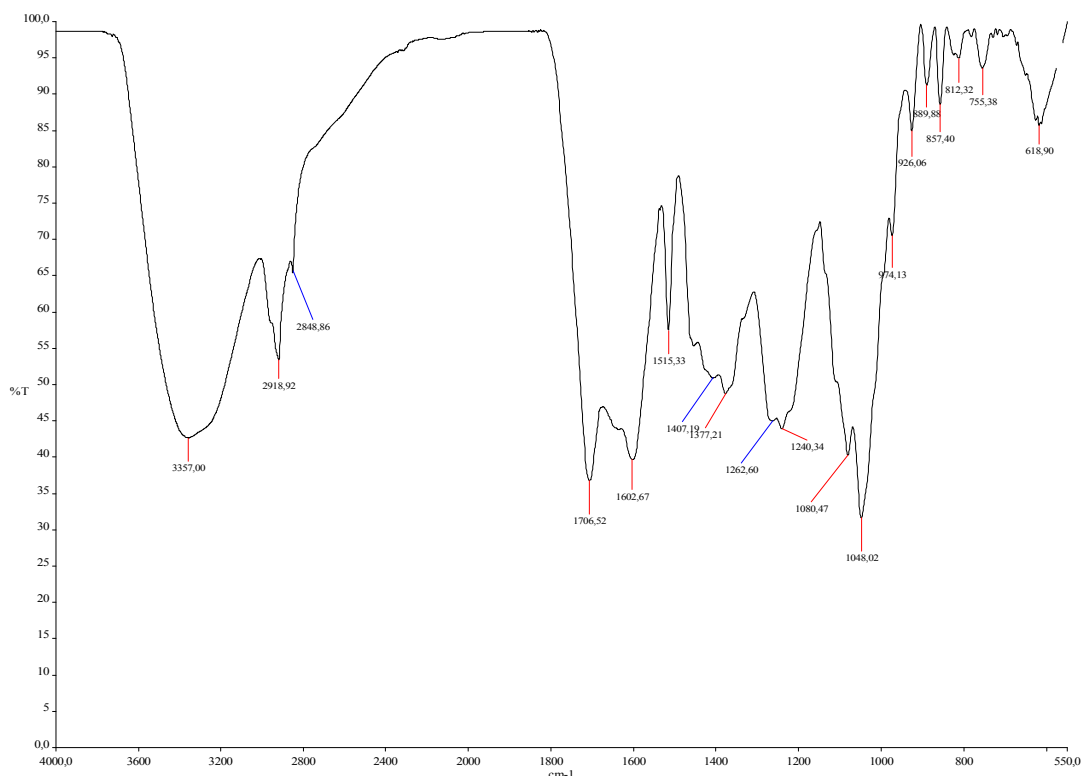


Tabela 8. Número de onda e funções químicas do bio-óleo (fase densa) obtidos do espectro FTIR/ATR.

Função química		Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Álcool, fenóis	O-H	3357,00
Alcanos (alifáticos)	C-H	2918,92
Alcanos (alifáticos)	C-H	2848,86
Aldeído, cetona, ésteres	C=O	1706,52
Aromáticos/Alifáticos	C-H	1602,67
Aromáticos/Alifáticos	C-H	1515,33
Alcanos (alifáticos)	C-H	1407,19
Alcanos (alifáticos)	C-H	1377,21
Éter	C-O	1262,60
Éter	C-O	1240,34
Álcool, éter, fenol	C-O	1080,47
Éster	C-O	1048,02
Alcanos (alifáticos)	C-H	755,38
Alcanos (alifáticos)	C-H	618,90

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados das análises de CHNS e poder calorífico superior e inferior para as duas fases do bio-óleo (fase densa e fase leve) obtido da pirólise das folhas de bananeira.

Tabela 9. CHNS e poder calorífico do bio-óleo.

Amostra	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Bio-óleo (denso)	55,96	7,83	0,87	0,08	25	46,84
Bio-óleo (leve)	16,99	8,84	-	0,01	1,22	-

Os resultados apresentados demonstram que o bio-óleo da fase densa apresenta alto poder calorífico, de 25 MJ/kg. Esse valor é próximo aos obtidos por Mesa (2011), de 25,75, 26,21 e 24,54 MJ/kg, para os três tipos de cana pirolisados. O alto índice de concentração de carbono (55,96%) no bio-óleo fase densa permite corroborar o grande potencial para seu uso como combustível, assim como os baixos teores de enxofre e nitrogênio. A fase leve apresentou menor valor de poder calorífico em função das características dos compostos químicos presentes.

#### 4.4 Balanço de energia na preparação da biomassa e processo de pirólise

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados do consumo de energia por equipamento e do total consumido durante o processo de preparação e pirólise das folhas de bananeira.

Tabela 10. Energia consumida na preparação da biomassa e pirólise rápida.

<b>Energia consumida no processo</b>	<b>Consumo (kWh)</b>
Triturador	2,49
Motor do soprador	0,38
Motor da rosca de alimentação	0,38
Motor do recuperador	0,38
Silo de Alimentação	0,31
Câmara de Combustão	1,64
<b>Energia Total Consumida</b>	<b>5,58</b>

O rendimento energético dos produtos da pirólise das folhas de bananeira ressecadas está apresentado na Tabela 11.

Tabela 11. Rendimento energético dos produtos da pirólise das folhas da bananeira.

<b>Produtos</b>	<b>Energia contida nos produtos (kWh)</b>	<b>Rendimento energético - base energia primária (%)</b>	<b>Rendimento energético - base energia útil (%)</b>
Bio-óleo Denso	8,96	20,30	21,80
Bio-óleo Leve	0,65	1,48	1,59
Carvão	15,40	34,90	37,50
Gases	23,99	54,30	58,50

Observa-se do balanço de energia (Tabelas 10 e 11), que a potência líquida gerada a partir da pirólise e dos produtos obtidos foi de 41,01 kWh para o total de biomassa alimentada na planta (12 kg/h). Mesa (2011) obteve valores de rendimento energético próximos aos encontrados (50,25 kWh para a cana tipo 1 e 52,50 kWh para a tipo 2). Problemas no separador do bio-óleo podem ter ocasionado arraste de líquido pelo gás, e dessa forma influenciado negativamente no rendimento do bio-óleo. Para tanto, novos testes devem ser realizados. As variações encontradas nos resultados apontam a necessidade de uma análise específica nas condições de operação do reator, objetivando adequar os parâmetros para uma melhor adequação à biomassa da folha de bananeira. Os resultados alcançados

demonstram o potencial no uso da folha da bananeira no processo de pirólise rápida, considerando este estudo pioneiro, maiores rendimentos da fração líquida podem ser alcançados se as condições do processo foram adequadas, melhorando o rendimento energético do mesmo.

## CONCLUSÃO

Os rendimentos dos produtos gerados na pirólise das folhas de bananeira foram de 27,04% para os líquidos, 23,31% para os sólidos e 49,64% para os gases, se assemelhando ao rendimento de outras biomassas vegetais descritas na literatura.

O bio-óleo fase densa apresentou alto valor de poder calorífico, de 25 MJ/kg, e baixos teores de nitrogênio e enxofre elementar, apresentando características para uso como combustível.

Dentre os compostos químicos encontrados no bio-óleo fase leve (água ácida), destacam-se ácido acético, propanona e furfural, fenol, 4-metil-fenol, o-metoxifenol e p-etilfenol, os quais possuem aplicações industriais e alto valor de mercado.

O carvão vegetal apresentou elevados poder calorífico (18,2 MJ/kg) e teor de carbono (48,05%), podendo ser aplicado como combustível, e estrutura e morfologia favorável para uso como adsorvente.

No balanço de energia foi determinada uma potência líquida gerada a partir dos produtos de 41,01 kWh, demonstrando viabilidade energética na realização do processo.

As folhas de bananeira ressecadas apresentaram potencial para a geração de insumos químicos e produtos combustíveis pelo processo de pirólise rápida em reator de leito fluidizado. Porém, ajustes devem ser feitos visando à diminuição das perdas de processo, como a melhoria na etapa de moagem para adequação das partículas ao processo de leito fluidizado e nas etapas de separação de bio-óleo fase densa e leve.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- ✓ Avaliar a disponibilidade de resíduos da bananicultura para uso no processo de pirólise rápida.
- ✓ Otimizar o processo de separação de bio-óleo visando o incremento do rendimento da fração líquida.
- ✓ Realizar estudo do bio-óleo para compará-lo com óleo diesel para avaliar seu uso como combustível.
- ✓ Caracterizar por isotermas de adsorção o carvão vegetal gerado na pirólise dos resíduos, para avaliar seu uso como adsorvente.
- ✓ Avaliar possíveis aplicações industriais para os produtos gerados.
- ✓ Realizar estudo de viabilidade econômica no processo de pirólise rápida dos resíduos da bananicultura.

## REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 8.628: Carvão mineral - Determinação do poder calorífico superior e do poder calorífico inferior - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

\_\_\_\_\_. NBR 8633: Carvão vegetal - determinação do poder calorífico - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1984.

ABUELNUOR, A. A. A.; WAHID, M. A.; HOSSEINI, S. E.; SAAT, A.; SAQR, K. M.; SAIT, H. H.; OSMAN, M. Characteristics of biomass in flameless combustion: A review. *Renewable and sustainable Energy Reviews*, v. 33, p. 363-370, 2014.

ASTM - Annual Book of ASTM standards: E828-81. Standard Test Method for Designating the Size of RDF-3 From its Sieve Analysis, 2004.

\_\_\_\_\_. E 871 - 82. Standard Test Method Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, 2006.

\_\_\_\_\_. E 872 – 82. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, 2006.

\_\_\_\_\_. E 1755-01. Standard Test Method for Ash in Biomass, 2007.

\_\_\_\_\_. E 1756-08. Standard Test Method for Determination of Total Solids in Biomass, 2008.

\_\_\_\_\_. E 1762-84. Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal, 2013.

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: 04/2014.



ALMEIDA, M. B. B. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico. Dissertação de mestrado. Mestrado em Ciências e tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

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

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.

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.

CANEVAROLO, J. R. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, 2004.

CASTELLÓ, M. L. Estudo da glicerina por Análises Térmicas. Dissertação de mestrado. Mestrado em Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

CEPA – Centro de Socioeconomia e Planejamento Agrícola, Epagri, Santa Catarina. Síntese Anual da Agricultura de Santa Catarina (2011/2012), 2012. Disponível em: [http://cepa.epagri.sc.gov.br/Publicacoes/Sintese\\_2012/sintese%202012.pdf](http://cepa.epagri.sc.gov.br/Publicacoes/Sintese_2012/sintese%202012.pdf). Acesso em 01/2014.

CHAALA, A.; ROY, C. Recycling of meat and bone meal animal feed by vacuum pyrolysis. *Environmental Science & Technology*. 2003.

CHEN, L.; DUPONT, C.; SALVADOR, S.; GRATEAU, M.; BOISSONNET, G.; SCHWEICH, D. Experimental study on fast pyrolysis of free-falling millimetric biomass particles between 800 °C and 1000 °C. *Fuel*, v. 106, p. 61-66, 2013;

CHOI, H. S.; CHOI, Y. S.; PARK, H. C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions. *Renewable Energy*, v. 42, p. 131-135, 2012.

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

EPAGRI – Empresa de pesquisa agropecuária e extensão rural de Santa Catarina. Comparativo das Safras. 2012. Disponível em: [http://www.epagri.sc.gov.br/?page\\_id=2623](http://www.epagri.sc.gov.br/?page_id=2623). Acesso em 07/2014.

FELDER, R. M. Princípios elementares dos processos químicos. Rio de Janeiro: LTC, 3a. Edição, 2005.

FERNANDES, E. R. K. Valorização de resíduos gerados na bananicultura por conversão termoquímica por pirólise. Dissertação de mestrado, Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville, 2012.

FERNANDES, E. R. K.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. *Energy Conversion and Management*, v. 75, p. 603-608, 2013;

GARCÍA, R.; PIZZARO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*, v. 103, p. 249-258, 2012.

GENTIL, L. V. B. Tecnologia e Economia do Brique de Madeira. Tese de doutorado, Doutorado em Ciências Florestais, Universidade de Brasília – UnB, Brasília, 2008.

GOMES, C. F. S.; MAIA, A. C. C. Ordenação de alternativas de biomassa utilizando o apoio multicritério à decisão. *Produção*, v. 23, n.3, p. 488-499, São Paulo, 2013.

GÓMEZ, E. O. Projeto, construção e avaliação preliminar de um reator de leito fluidizado par gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 1996.

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, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2002.

GÓMEZ, E. O.; CORTEZ, L. A. B.; MESA, J. M.; SEYE, O.; LINERO, F. A. B. Projeto de pirólise rápida contínua de biomassa com ar em reator de leito fluidizado atmosférico. In. 3. Encontro de energia no meio rural, Campinas, 2003.

GOMIDE, R. Operações Unitárias. São Paulo: Edição do autor, v.1, 1983, 293p.

GONÇALVES J. Evaristo. Avaliação energética e ambiental de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de *eucalyptus grandis*. Tese de doutorado, Doutorado em agronomia, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2010.

HEIDARI, A.; STAHL, R.; YOUNESI, H.; RASHIDI, A.; TROEGER, N.; GHOREYSHI, A. A. Effect of process conditions on product yield and composition of fast pyrolysis of *Eucalyptus grandis* in fluidized bed reactor; Journal of industrial and engineering chemistry, v. 20, i. 4, p. 2594-2602, 2013;

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. Chemical Reviews, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE ESTATÍSTICA E GEOGRAFIA. Censo Agropecuário. Rio de Janeiro. 2006. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/link.php?codmun=420910>, Acesso em 07/2014.

IPPUJ – Fundação instituto de pesquisa e planejamento para o desenvolvimento sustentável de Joinville. Joinville Cidade em dados 2010/2011. Joinville: Prefeitura Municipal, 2011.

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.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: *E-papers*, 2001.

MAIA, B. G. O. Valorização de resíduos da bananicultura e da rizicultura na produção de briquetes. Dissertação de mestrado. Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville - UNIVILLE, Joinville, 2013.

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. Mestrado em Química, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Santa Maria, 2009.

MESA, 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. 4, p. 32-36, 2003.

MESA, J. M. Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para sua otimização. Tese de Doutorado, FEAGRI, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2004.

MESA, L. R. Estudo da pirólise de cana-de-açúcar integral. Dissertação de mestrado. Mestrado em Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2011.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de Pinus oocarpa, parte I: Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. Revista Árvore [online]. 2005, vol.29, n.3, pp. 461- 470. ISSN 0100- 6762.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. Princípios de Termodinâmica para Engenharia. Rio de Janeiro: Editora LTC, 4ª edição, 2006.

NOGUEIRA, G. Combustão e gaseificação de biomassa sólida. Brasília. Ministério de Minas e Energia, 2008.

OLADEJI, J.T. Fuel Characterization of Briquettes Produced from Corncob and Rice Husk Resides. The Pacific Journal of Science and Technology, v. 11, n.1, 2010.

OLIVARES, E; ROCHA, J. D; MESA, J. M; BROSSARD, L. E. Pirólise rápida de materiais lignocelulósicos para a obtenção de bio - óleo. In: CORTEZ, L.A.B ; SILVA, E.E; OLIVARES, E. Biomassa para energia. Ed.Unicamp, Campinas/SP. Capítulo 11, p.353- 418, 2008.

RAVEEDRAN K., A. GANESH., K. KHILAR. Heating value of biomass and biomass pyrolysis products. Fuel, v. 75, n. 8, p. 987-998, 1996.

REN21–Renewable Energy Policy Network for the 21st Century.2013; Disponível em [http://www.ren21.net/portals/0/documents/resources/gsr/2013/gsr2013\\_lowres.pdf](http://www.ren21.net/portals/0/documents/resources/gsr/2013/gsr2013_lowres.pdf)  
Acesso em 03/2014.

ROCHA, J. D. Bio-óleo obtido por hidropirólise de biomassa como precursor de materiais carbonosos. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, 1997.

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.

SÁNCHEZ, C. G. Estudo da devolatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas – SP, 1994.

SÄNGER, M.; WERTHER, J.; OGADA, J. NO<sub>x</sub> and N<sub>2</sub>O emission characteristics from fluidized bed combustion of semi-dried municipal sewage sludge. *Fuel*, v. 80, p.167-177, 2001.

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.

SOARES, A. L.; GARCIA, E. Q.; LOPES, E. A.; RODRIGUES, K. H. C.; Eficiência dos bioinseticidas *Beauveria bassiana* e *Metarhizium anisopliae* no controle biológico de *Cosmopolitism sordidus* (Germar, 1824) (Coleoptera: Curculionidae). *Revista do Centro Universitário de Patos de Minas*. ISSN 2178-7662. Patos de Minas, UNIPAM, v. 3, p. 10-20, 2012

SOUZA, A.T.; CONCEIÇÃO, O. A. Fatores que afetam a qualidade da banana na agricultura familiar catarinense. Florianópolis: Instituto Cepa/SC, p. 80, 2002.

SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T. M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v.14, n.14, p. 438-443, 2010.

THE ECONOMIST; Bananas; 2012; Disponível em: <<http://www.economist.com/blogs/graphicdetail/2012/11/focus-1>, Acesso em 07/2014.

YANG, S.I.; WU, M.S.; WU, C.Y.; Application of biomass fast pyrolysis part I: Pyrolysis characteristics and products. *Energy*, v. 66, p. 162-171, 2014.

YILDIZ, G.; PRONK, M.; DJOKIC, M.; GEEMC, K. M.; RONSSE, F.; DURENB R.; PRINS, W.; A Validation of a new set-up for continuous catalytic fast pyrolysis of biomass coupled with vapour phase upgrading; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 103, p. 343-351, 2013;

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

