Avaliação da Produtividade de Biomassas Lignocelulósicas e Potencial de Utilização Para Fins Energéticos

Luísa A. Higuchi

Katia Tannous

# Avaliação da Produtividade de Biomassas Lignocelulósicas e Potencial de Utilização Para Fins Energéticos

Luísa Azevedo Higuchi e Katia Tannous

Campinas

2016

Sistema de Bibliotecas da UNICAMP / Diretoria de Tratamento da Informação Bibliotecária: Helena Joana Flipsen – CRB-8ª / 5283

| H539a | Higuchi, Luísa Azevedo.   |
|-------|---|
|       | Avaliação da produtividade de biomassas lignocelulósicas e  |
|       | potencial de utilização para fins energéticos / Luísa Azevedo   |
|       | Higuchi, Katia Tannous Campinas, SP : [s.n.], 2015.   |
|       | 103 p (Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos  |
|       | Multifásicos/Unicamp).  |
|       | ISBN: 9788591876600   |
|       | 1. Biomassa. 2. Lignocelulose. 3. Recursos energéticos.<br>I. Tannous, Kátia. II. Título. III. Série. |
|       | CDD, 662.88   |

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Faculdade de Engenharia Química/Unicamp

Endereço: Av. Albert Einstein, 500

Cidade Universitária "Zeferino Vaz"

13083-852 Campinas - SP

Fone: (19) 3521 3927

Home page: http://www.feq.unicamp.br/index.php/katia-tannous

1<sup>a</sup> edição, e-book (2015)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação.

dos direitos autorais (Lei n 9.610).

Higuchi, Luísa Azevedo e Tannous, Katia

Avaliação da Produtividade de Biomassas Lignocelulósicas e Potencial de Utilização Para Fins Energéticos/ Luísa Azevedo Higuchi e Katia Tannous – Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2015.

103p. - (Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos Multifásicos/Unicamp).ISBN 978-85-918766-0-0

### Autores e Endereços

#### Luísa Azevedo Higuchi e Katia Tannous

Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos

Faculdade de Engenharia Química

Universidade Estadual de Campinas

Endereço: Av. Albert Einstein, 500.

Cidade Universitária "Zeferino Vaz"

CEP: 13083-852 Campinas - SP

Fone: (19) 3521 3927

e-mails: luisa.higuchi@gmail.com; katia@feq.unicamp.br

Home page: http://www.feq.unicamp.br/index.php/katia-tannous

### Apresentação

Desde 2010, o Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos Multifásicos da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp busca aprimorar o conhecimento na área de biomassas e suas potencialidades visando a geração de energia. Nesta publicação apresentamos a prática de procedimentos básicos, recomendações para obtenção da melhor qualidade das amostras e os resultados de algumas pesquisas relativas as caracterizações física, química e térmica dos mais variados tipos de biomassas sendo estas residuais e plantios energéticos.

Este material poderá contribuir e ajudar no conhecimento de técnicos, acadêmicos e demais interessados no segmento, assim como para com a sociedade.

Katia Tannous Professora Associada da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp

### Agradecimentos

Os autores agradecem aos alunos, Francisco Otavio Miranda Farias, Rodrigo Barroso Matos, Aline Gallo De Mitri, Fellipe S. B. Mello, Joana Bratz Lourenço e Vicente Nascimento Franco pela dedicação e exploração experimental durante sua permanência no Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos Multifásicos.

À Capes, Fapesp e CNPq pelo apoio financeiro.

## Sumário

| CAPÍTULO I - AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS BRA              | SILEIRAS |
|--|----------|
| I 1. Madeiras Provenientes de Plantio Energético e de Resíduos de Indústria Movel eira |          |
| 1.1. MADEIRAS I ROVENEMES DE L'EANTIO EMERGENCO E DE RESIDUOS DE INDUSTRIA MOVELEIRA   | 10       |
| I.1.2. Resíduos da Indústria Moveleira   |          |
| I.1.2.1. Caixeta (Tabebuia cassinoides (Lam.) DC.) – Resíduo                           |          |
| I.1.2.2. Jequitibá-rosa (Cariniana legalis (Mart.) Kuntze) - Resíduo                   |          |
| I.2. OURIÇO DA CASTANHA-DO-BRASIL (BERTHOLLETIA EXCELSA HUMBOLDT E BONPLAND)           | 17       |
| I.3. Ouriço da Castanha Sapucaia ( <i>Lecythis pisonis</i> Cambess)                    |          |
| I.4. ENDOCARPO DO FRUTO DO TUCUMÃ ( <i>Astrocaryum aculeatum</i> Meyer)                |          |
| I.5. BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR ( <i>SACCHARUM OFFICINARUM</i> L.)                       | 19       |
| I.6. FIBRAS E PÓ DE COCO ( <i>Cocos nucifera</i> L.)                                   | 21       |
| I.7. CASCA DE ARROZ ( <i>ORIZA SATIVA</i> L.)  | 23       |
| I.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS  | 25       |
| CAPÍTULO II – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA  |          |
| II.1. Pré-tratamento das Amostras  |          |
| II.1.1. Moagem   |          |
| II.1.2. Amostragem   |          |
| II.2. Distribuição Granulométrica e Diâmetro Médio das Partículas                      | 31       |
| II.3. Massa Específica   | 33       |
| II.3.1. Massa Específica Real  | 33       |
| II.3.2. Massa Específica Aparente  |          |
| II.3.3. Porosidade   |          |
| II.4. ESFERICIDADE   |          |
| II.5. COMENTARIOS FINAIS   |          |
| II.6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS  | 43       |
| CAPÍTULO III – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA  |          |
| III.1. Determinação dos Teores de Polissacarídeos                                      | 45       |
| III.1.1. Pectina   |          |
| III.1.2. Hemicelulose  | 46       |

| III.1.3. Celulose   | 46        |
|---|-----------|
| III.1.4. Cálculo dos Teores de Polissacarídeos  |           |
| III.2. Determinação do Teor de Lignina Total  | 49        |
| III.2.1. Lignina Solúvel  | 49        |
| III.2.2. Lignina Insolúvel  | 50        |
| III.2.3. Lignina Total  | 50        |
| III.3. Aplicação da Metodologia em Diversas Biomassas   | 50        |
| III.4. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR (CHN-S-O)   | 52        |
| III.5. Aplicação do Método em Diversas Biomassas  | 52        |
| III.6. Comentários finais   | 54        |
| III.7. Referências Bibliográficas   | 54        |
| CAPÍTULO IV – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA  | 56        |
| IV.1. Análise Imediata  | 56        |
| IV.1.1. Teor de Umidade   | 56        |
| IV.1.1.1. Norma ABNT NBR 8112 (Método de determinação da análise imediata para carvão veg     | etal)     |
| (Adaptada)  | 56        |
| IV.1.1.2. Norma ASTM E871-82 (Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Woo   | od Fuels) |
| (Adaptada)  | 56        |
| IV.1.2. Teor de Materiais Voláteis  | 57        |
| IV.1.2.1. Norma ABNT NBR 8112 (Adaptada)  | 57        |
| IV.1.2.2. Norma ASTM E872-82 (Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Par | ticulate  |
| Wood Fuels) (Adaptada)  | 58        |
| IV.1.3. Teor de Cinzas  | 58        |
| IV.1.3.1. Norma ABNT NBR 8112 (Método de determinação da análise imediata para carvão veg     | etal)     |
| $(Adaptada) \dots (All p + 255, p) (p) + 1 + p + p + p + p + p + p + p + p + p$               |           |
| IV.1.3.2. Norma ASIM E1/55-01 (Standard Test Method for Ash in Biomass) (Adaptada)            |           |
| IV.1.4. Teor de Carbono Fixo  |           |
| IV.1.3. Aplicação das Melodologias em Diversas Biomassas                                      |           |
| IV.2. PODER CALORIFICO SUPERIOR (PCS) E PODER CALORIFICO INFERIOR (PCI)                       |           |
| IV.2.1. Poder Calorifico Superior (PCS)   |           |
| IV.2.2. Poder Calorifico Inferior (PCI)   |           |
| IV.2.5. Aplicação das Metodologias em Diversas Biomassas                                      |           |
| IV.3. COMENTARIOS FINAIS  | 63        |
| IV.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS  | 63        |

| CAPÍTULO V – ESTUDO MORFOLÓGICO DE BIOMASSAS  | 64           |
|---|--------------|
| V.1. Processamento de Amostras de Biomassas Vegetais para Microscopia Eletrônica de V   | ARREDURA     |
| (MEV)   | 64           |
| V.2. ETAPAS GERAIS DO PROCESSAMENTO DE AMOSTRAS PARA MEV                                | 64           |
| V.2.1. Coleta, Seleção e Limpeza  |              |
| V.2.2. Exposição da Amostra   | 65           |
| V.2.2.1. Corte com Lâmina   | 65           |
| V.2.2.2. Criofratura  | 65           |
| V.2.3. Estabilização da Amostra   | 65           |
| V.2.4. Desidratação e Secagem das Amostras  |              |
| V.2.5. Montagem e Cobertura   | 68           |
| V.2.6. Conservação das Amostras   | 69           |
| V.3. Aplicação em Amostras de Biomassas em Microscopia Eletrônica de Varredura          | 69           |
| V.3.1. Madeiras Provenientes de Plantio Energético e de Resíduos de Indústria Moveleira | 69           |
| V.3.2. Ouriço da Castanha-do-brasil (Bertholletia excelsa Humboldt e Bonpland)          |              |
| V.3.3. Ouriço da Castanha da Sapucaia (Lecythis pisonis Cambess)                        |              |
| V.3.4. Endocarpo do fruto do Tucumã (Astrocaryum aculeatum Meyer)                       |              |
| V.3.5. Bagaço da Cana-de-açúcar (Saccharum officinarum L.)                              |              |
| V.3.6. Fibras de Coco (Cocos nucifera L.)   |              |
| V.3.7. Casca de Arroz (Oriza sativa L.)   |              |
| V.4. Comentários Finais   | 89           |
| V.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS   | 90           |
| CAPÍTULO VI – CORRELAÇÕES ENTRE MORFOLOGIA E DEMAIS PROPRIEDADES                        |              |
| VI.1. Estrutura Microscópica das Biomassas  | 95           |
| VI.2. BIOMASSAS FIBROSAS: BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E FIBRAS DE COCO                     | 96           |
| VI.3. BIOMASSAS DE FRUTOS AMAZÔNICOS: OURIÇO DA CASTANHA-DO-BRASIL, OURIÇO DA CASTANH   | A SAPUCAIA E |
| Caroço do Fruto do Tucumã   | 97           |
| VI.4. BIOMASSAS DE MADEIRAS: EUCALIPTO, CAIXETA, JEQUITIBÁ-ROSA                         |              |
| VI.5. BIOMASSA DE CASCA DE ARROZ  |              |
| VI 6 COMENTÁRIOS FINAIS   | 102          |
|   | 102          |
| VI. / . NEFEKENCIAS DIBLIUGKAFICAS  |              |

## CAPÍTULO I - AVALIAÇÃO DA PRODUTIVIDADE DE BIOMASSAS LIGNOCELULÓSICAS BRASILEIRAS

#### I.1. Madeiras Provenientes de Plantio Energético e de Resíduos de Indústria Moveleira

### I.1.1. Eucalipto (*Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden) – Plantio Energético

A Figura I.1 mostra a área plantada com plantio florestal de eucalipto nos estados de maior produtividade. No ano de 2012, a área total no Brasil foi de 5,1 milhões de hectares, sendo a maior área de plantio localizada no estado de Minas Gerais (1,4 milhões ha), seguida por São Paulo (1,0 milhões ha) e Bahia (0,6 milhões ha).



Figura I.1 - Área plantada de eucalipto (Adaptado de: Anuário Estatístico ABRAF 2013, base ano 2012)

A madeira de eucalipto é largamente utilizada na indústria de papel e celulose, na confecção de painéis de madeira industrializados, na produção de serrados e de compensados, além de ser fonte de carvão vegetal e lenha, para a indústria metalúrgica (ABRAF, 2013). Os resíduos gerados durante colheita а е processamento do eucalipto incluem os tocos deixados no campo após a colheita, resíduos provenientes da colheita florestal, serragem gerada pelas máquinas durante o corte das árvores e, ainda, materiais descartados, como galhos grossos,

ponteiros e árvores que se quebram durante a colheita.

Segundo Bauer (2001) e Andrade *et al.* (2009), a somatória deste material residual resulta em aproximadamente 16 m<sup>3</sup>/ha, variando de 2 a 8 % da produção total, resultando em 81,6 milhões de m<sup>3</sup> de resíduos gerados apenas no ano de 2012. A estimativa da produção de resíduos realizada com base nesses dados encontra-se na Tabela I.1, pela qual se observa o aumento da produção de resíduos em aproximadamente 50% entre os anos de 2005 e 2012.

Tabela I.1 – Estimativa de resíduos da extração de eucalipto no Brasil

| Ano  | Área Plantada (ha) | Quantidade de Resíduo (m <sup>3</sup> ) | Quantidade de Resíduo (t) |
|------|--------------------|---|---------------------------|
| 2012 | 5.102.030          | 81.632.480                              | 44.897.864                |
| 2011 | 4.873.952          | 77.983.232                              | 42.890.778                |
| 2010 | 4.754.334          | 76.069.344                              | 41.838.139                |
| 2009 | 4.515.750          | 72.252.000                              | 39.738.600                |
| 2008 | 4.258.704          | 68.139.264                              | 37.476.595                |
| 2007 | 3.751.867          | 60.029.872                              | 33.016.430                |
| 2006 | 3.549.147          | 56.786.352                              | 31.232.494                |
| 2005 | 3.407.204          | 54.515.264                              | 29.983.395                |

Fonte: Anuários Estatísticos ABRAF (2006 - 2013)

#### I.1.2. Resíduos da Indústria Moveleira

Além dos resíduos gerados durante a extração da madeira no campo, há também uma grande quantidade de resíduos gerados na indústria moveleira, produzidos nas diversas etapas da confecção de móveis. Estes resíduos são classificados de acordo com o tamanho da partícula. A partir do uso de trituradores de madeira, são obtidos os cavacos, partículas de dimensões máximas de 50 x 20 mm. Com o uso de plainas, obtém-se a maravalha ou cepilho, lascas cujo tamanho excede 2,5 mm. Há também a serragem, decorrente do uso de serras, que é composta por partículas variando de 0,5 a 2,5 mm. Nas etapas de acabamento, principalmente durante o lixamento, é gerado o pó de madeira, correspondendo às partículas com menos de 0.5 mm (CASSILHA et al., 2004).

A soma de todos esses resíduos gerados durante o processamento da madeira, chega a 50% do volume da matéria-prima utilizada. Esta grande perda de material ocorre devido tanto à baixa qualidade da matéria-prima utilizada, quanto por desconhecimento das características tecnológicas básicas da madeira e pela utilização de tecnologias precárias (MELO et al., 2012).

Apesar das regiões Sul e Sudeste ainda possuírem o maior número de empresas do ramo,

a região da Amazônia Oriental vem apresentando notável crescimento dessa atividade, principalmente o Estado do Pará. Porém, devido à baixa tecnologia disponível na região, o rendimento da produção é baixo, gerando grande quantidade de resíduos.

Tomando o exemplo apresentado por Gerwing et al. (2000), uma empresa de processamento de madeira localizada em Paragominas/PA tem rendimento de cerca de 34% e utilização de apenas 45% dos resíduos gerados, sendo esse aproveitamento apenas em forma de carvão, enquanto uma empresa madeireira moderna, com disponibilidade de alta tecnologia, localizada nos EUA, possui um rendimento de 60% e utiliza 100% dos resíduos que gera, sendo estes aproveitados como pasta de celulose e para a geração de energia elétrica.

No Brasil ainda há pouco controle sobre a produção de resíduos provenientes do setor moveleiro e consequentemente as informações são escassas. Na Tabela I.2, têm-se os dados referentes a esta produção obtidos pelo IBGE (IBGE\_a, 2010), onde é notável o número pequeno de empresas fornecedoras esses dados frente ao grande número de empresas do setor.

Em estudo local realizado por Hillig (2009), envolvendo empresas do polo moveleiro de Bento



Figura I.2 - Principais polos moveleiros no Brasil (Elaborado com base nos dados de UNICAMP-IE-NEIT, 2002)

Gonçalves/RS e suas proximidades, foi feito um levantamento da quantidade de resíduos gerados mensalmente na produção de cada tipo de produto: madeiras, MDF ("*Medium Density Fiberboard*"), aglomerados e compensados. A partir destes dados calculou-se uma estimativa da produção anual de resíduos (Tabela I.3), que incluem serragem, desperdícios e resíduos de madeira, ainda que aglomerados em bolas, briquetes e semelhantes.

Nas Tabelas I.2 e I.3, "N° Informações" refere-se ao número de empresas que contribuíram com informações ao estudo citado. Na Tabela I.3 apresentam-se os dados referentes (N° Inf.) à produção de resíduos levantados pelo estudo de Hillig (2009), onde esta é dividida nas áreas de produção de madeiras (Mad.), chapas de fibra de madeira de média densidade (MDF), aglomerados (Agl.) e compensados (Com.).

### I.1.2.1. Caixeta (*Tabebuia cassinoides* (Lam.) DC.) – Resíduo

A caixeta é uma árvore de ocorrência natural em áreas alagadas da planície litorânea da Mata Atlântica (Figura I.3), que originalmente estendiase por 17 estados e no ano de 2013 permaneciam apenas 12,5% de sua área original de 1,3 milhões de km<sup>2</sup> (Fundação SOS Mata Atlântica, 2013). Essas áreas onde há alta densidade de árvores do tipo caixeta são formações florestais naturais conhecidas como caixeitais. A exploração da caixeta é realizada apenas em áreas de florestas naturais.

A caixeta tem crescimento rápido e madeira de alta permeabilidade e leveza, que não deforma durante a secagem, o que permite que esta receba um bom acabamento. Estas características permitem que a madeira da caixeta seja utilizada para a fabricação de lápis de alta qualidade, saltos para sapatos, caixas de embalagem para produtos, tais como perfumes e charutos, produção de artesanato, brinquedos, molduras, móveis e instrumentos musicais (CASTRO, 2002).

Devido à exploração da madeira ter sido proibida de 1989 até 1992, a produção de lápis que era até então o maior mercado da madeira caixeta, passou a utilizar outras madeiras. Outro fator que dificultou, desde então, a volta da competitividade desta madeira e o amplo uso da madeira de reflorestamento de pinus que, apesar de não possuir alta qualidade, têm preços mais baixos e alta disponibilidade.

A extração da madeira caixeta gera resíduos provenientes de galhos de diâmetro inferior a 5 cm, árvores quebradas ou danificadas e toras abandonadas ou esquecidas no campo. Além disso, os resíduos gerados nas serrarias podem processadas. chegar a quase metade do volume das toras

| Ano  | Nº Informações | Quantidade (t) |
|------|----------------|----------------|
| 2011 | 112            | 1.743.114      |
| 2010 | 117            | 1.682.475      |
| 2009 | 121            | 1.555.291      |
| 2008 | 129            | 2.081.433      |
| 2007 | 136            | 2.851.571      |
| 2006 | 143            | 2.913.760      |
| 2005 | 132            | 3.164.291      |

Tabela I.2 – Estimativa de produção de resíduos

Fonte: IBGE – Prodlist 2010

-

Tabela I.3 - Produção de resíduos anual em empresas próximas ao polo de Bento Gonçalves/RS

| Município       | Nº Inf. | Mad. (t)  | MDF (t)  | Agl. (t)  | Com. (t) | Total     |
|-----------------|---------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|
| Bento Gonçalves | 27      | 4.996,08  | 1.692,96 | 11.702,40 | 127,08   | 18.518,52 |
| Caxias do Sul   | 35      | 2.540,16  | 51,24    | 47,76     | 521,76   | 3.160,92  |
| Flores da Cunha | 14      | 8.735,04  | 1.181,76 | 1.468,08  | 44,64    | 11.429,52 |
| Lagoa Vermelha  | 18      | 300,72    | 1.057,92 | 1.291,08  | 10,68    | 2.660,4   |
| Total           | 94      | 16.572,00 | 3.983,88 | 14.509,32 | 704,16   | 35.769,36 |

# I.1.2.2. Jequitibá-rosa (*Cariniana legalis* (Mart.) Kuntze) - Resíduo

O Jequitibá-rosa é uma árvore semicaducifólia, com altura entre 7 e 60 m e diâmetro na altura do peito (DAP), referente a circunferência do tronco à altura de 1,30 m do solo sendo este entre 15 e 400 cm. Esta é uma espécie fornecedora de madeira de alto valor econômico, sendo uma das maiores árvores da flora brasileira.

Ocorre naturalmente na floresta atlântica (Figura I.3), em baixadas e encostas úmidas, sendo

encontrada em pequenos grupos. Esta espécie está incluída na lista oficial das espécies brasileiras ameaçadas de extinção, estando na categoria vulnerável, devido a sua exploração desordenada e sem replantio (EMBRAPA TC, 2002).

Sua madeira é utilizada para produzir compensados, laminados, móveis, saltos para sapatos, brinquedos, lápis, artigos escolares, fósforos, tonéis, cabos de vassoura, além de ser utilizada na construção civil e na marcenaria (EMBRAPA\_F, 2005).



Figura I.3 - Área de ocorrência natural da madeira caixeta e jequitibá-rosa: Mata-Atlântica

(Adaptado de: ECOA, 2010)

# I.2. Ouriço da Castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* Humboldt e Bonpland)

A castanheira é uma árvore de grande porte da família *Lecythidaceae* de tronco cilíndrico e reto, podendo atingir de 30 a 50 m de altura e até 2 m de diâmetro. Esta espécie ocorre em agrupamentos conhecidos como castanhais por toda a região Amazônica e na Venezuela, Colômbia, Peru, Bolívia e Guianas, em áreas de solo argiloso e arenoso-argiloso (EMBRAPA\_R, 2010).

Uma castanheira produz, em média, 29 ouriços por ano e 470 castanhas (CYMERYS et

al., 2005). A castanha-do-brasil possui alto valor nutritivo, sendo muito consumida *in natura*, ou como ingrediente em outros alimentos (EMBRAPA\_R, 2010).

Em estimativa realizada por Lobo (2002), a cada 1 kg de castanhas-do-brasil limpas produzidas, obtêm-se 1,4 kg de resíduos, que incluem o ouriço da castanha e as cascas das amêndoas. Utilizando esta mesma estimativa de dados da produção de castanha-do-pará levantados pelo IBGE, foram obtidos os valores evolutivos à 2011 apresentados na Figura I.4.



Figura I.4 - Estimativa da produção de resíduos de castanha-do-brasil (1990 – 2011) (Fonte: IBGE b, 2015)

Observa-se que a produção de resíduos devido à extração da castanha-do-brasil mantevese aproximadamente constante entre os anos de 2001 e 2008, apresentando crescimento desde então.

# I.3. Ouriço da Castanha Sapucaia (*Lecythis pisonis* Cambess)

А castanha sapucaia é uma árvore pertencente à família Lecythidaceae, podendo alcançar de 30 a 40 m de altura, e diâmetro entre 60 e 180 cm. Esta espécie é caracterizada por folhas ovado-oblongas, e madeira pardoalaranjada, lisa, pesada, escura, muito usada no do Estado Pará na construção civil (CAVALCANTE, 1976). Há ocorrência natural da sapucaia em quase toda região Amazônica e, também, na região de Mata Atlântica.

Quando as sementes alcançam a maturidade, a tampa do ouriço se destaca liberando-as. Estas, devido ao sabor agradável e à característica oleaginosa, podem ser consumidas cruas, cozidas ou assadas. Estas servem de alimento local e fonte de renda, sendo muito exportados para Europa com o nome de "Sapucaianuts" (CAVALCANTE, 1976).

# I.4. Endocarpo do Fruto do Tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer)

O tucumã é o fruto produzido pela palmeira Astrocaryum aculeatum, também conhecido como tucumã-do-amazonas, espécie de estirpe reta com aproximadamente 15 m de altura, podendo atingir até 25 m (NASCIMENTO, 2012). Uma palmeira é capaz de produzir, em média, 720 frutos por ano, que correspondem a aproximadamente 12 kg (COSTA et al., 2005). Seu fruto pode ser classificado como drupa, possuindo forma globosa ou elipsoide e casca de cor alaranjada ou amarelaesverdeada e diâmetro entre 3,5 e 4,5 cm (COSTA et al., 2005 e CAVALCANTE, 1976). Essa espécie pode ser encontrada na Região Amazônica, principalmente nos Estados do Pará, Roraima, Mato Grosso, Rondônia e Acre e, também, na Colômbia, Venezuela, Trindade, Guiana e Bolívia (LEITÃO, 2008).

A polpa do tucumã é compacta, firme, fibrosa, rica em proteínas, em calorias e em vitamina A, tendo cerca de 7 a 8 mm de espessura. Esta é largamente consumida pelas populações locais tanto *in natura*, como utilizada para rechear sanduíches ou preparar sorvetes.

O caroço do tucumã, resíduo decorrente do consumo desse fruto, possui em seu endosperma óleos, que podem ser utilizados na produção de cosméticos, enquanto o restante do caroço (endocarpo) pode ser utilizado como biomassa para a produção de energia.

# I.5. Bagaço da Cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.)

Desde o período colonial, a cana-de-açúcar representa uma das principais culturas da economia brasileira. Ainda hoje o Brasil é o maior produtor mundial de cana, açúcar e etanol (MAPA\_a, 2015). A região Sudeste lidera a produção nacional, seguida pela região Nordeste, tendo produzido cerca de 500 milhões de toneladas de cana no ano de 2012, enquanto no Brasil todo se produziu 720 milhões de toneladas no mesmo ano (IBGE\_c, 2013). Ainda em 2012 foram produzidas no mundo todo 1,7 bilhões de toneladas de cana, sendo o maior produtor o Brasil, responsável por aproximadamente 42% desta, seguido por Índia e China (FAOSTAT, 2012).

Desde 2009, a expansão do plantio da canade-açúcar é orientada pelo Zoneamento Agroecológico da Cana-de-açúcar, baseado em estudos realizados pela Embrapa, que a partir de informações geográficas, climáticas, econômicas e sociais de cada região, mapeou as áreas mais aptas a receber a cultura da cana e aquelas a serem protegidas como a Bacia do Alto Paraguai e os biomas Amazônia e Pantanal (MAPA\_b, 2009). Na Figura I.5 são mostradas as principais regiões produtoras de cana-de-açúcar, destacando-se a distância entre estas e o bioma Amazônico.

O setor sucroalcooleiro gera como principais resíduos a palha e as pontas, que ainda durante a colheita da cana são deixadas no campo, e o bagaço da cana, gerado após a moagem, para extração do caldo da cana.

Segundo Santos et al. (2012), estima-se a produção de 1 tonelada de cana-de-açúcar gere como resíduo cerca de 250 kg de bagaço e 204 kg de palha. A partir dessa estimativa e de dados relativos à produção de cana obtidos pelo IBGE, entre os anos de 1990 e 2011 (IBGE\_c, 2013), calculou-se uma estimativa da produção de resíduos, apresentados na Figura I.6.

Observa-se, pela Figura I.6, o crescimento acelerado da produção de resíduos gerados pela cultura da cana-de-açúcar, principalmente a partir do ano de 2002, havendo um aumento de 180% entre os anos de 1990 e 2011.



Figura I.5 - Principais regiões produtoras de cana-de-açúcar no Brasil (Fonte: UNICA, 2008)



Figura I.6 - Estimativa de produção de resíduos provenientes da cana-de-açúcar

#### I.6. Fibras e Pó de Coco (Cocos nucifera L.)

A cultura do coco encontra-se disseminada pelas regiões tropicais na Ásia, África, América Latina e Regiões do Pacífico, havendo 86 países produtores com área plantada total de cerca de 11,6 milhões de hectares (SIQUEIRA, 2002).

Em todo o mundo o coco-da-baía (*Cocos nucifera* L.) é considerado uma oleaginosa, sendo seu óleo utilizado na indústria e para fins culinários. No Brasil, o coco é utilizado

principalmente como fruta, sendo que em seu estado imaturo é extraída a água de coco e seus derivados, e de seu fruto maduro, uma grande variedade de produtos (ABREU, 2013). Outro produto que pode ser extraído do coco são as fibras de sua casca, utilizadas como estofamento de veículos, enchimento de colchões, na tapeçaria e na cordoaria (SIQUEIRA, 2002).

Com o aumento do consumo da água de coco, os resíduos deste tem se tornado um grande

problema, principalmente em regiões de praias, nas quais o lixo coletado chega a ser composto em 70% por cascas de coco verde. Outro agravante do aumento da produção de resíduos é a lenta decomposição da casca do coco, que pode levar até oito anos e o fato dessa ser vetor de diversas doenças (MACHADO, 2009).

Segundo Silveira (2008), cada fruto do coco gera 1,5 kg de casca como resíduo, equivalente a 80% do peso total do fruto (ROSA, 2001). Com base nessa informação e nos dados da produção de coco-da-baía no Brasil nos anos de 1990 a 2011 obtidos pelo IBGE (IBGE\_c, 2013), foi realizada uma estimativa da produção de resíduos nesse período, como se encontra na Figura I.7.

Observa-se o crescimento da produção de resíduos do coco verde no período apresentado, mantendo-se em torno de 3 milhões de toneladas nos últimos anos, período de 2002 a 2011.



Figura I.7 – Estimativa de resíduos para o coco verde entre 1990-2011 (Fonte: IBGE c, 2013)

#### I.7. Casca de Arroz (Oriza sativa L.)

O arroz é uma planta gramínea do gênero *Oriza* cultivada pelo homem há mais de 7000 anos e, atualmente, o segundo cereal mais abundante do mundo. A maior produção de arroz fora do continente asiático (que detém 90% da produção mundial) é a brasileira. O cultivo do arroz no Brasil possui um polo na Região Sul, onde é praticado o cultivo irrigado, correspondente a 74% da produção nacional no ano de 2011. O maior Estado produtor é o Rio Grande do Sul, com produção de mais de 8 milhões de toneladas de arroz em casca em 2011, o que corresponde a 66% da produção nacional (IBGE\_c, 2013).



Figura I.8 - Produção de arroz no Brasil (Fonte: SILVA et al., 2014)

Segundo Furlan (2009), a casca do arroz gerada como resíduo durante seu processo de beneficiamento representa, em média, 23% em peso do grão *in natura*. Com base nesse dado, apresenta-se na Figura I.9, a estimativa de resíduos

gerados pela produção de arroz entre os anos de 1990 e 2011.

O arroz é uma espécie de vegetal monocotiledôneo que, assim como outras espécies de cereais, possuem cariopses como sua unidade de propagação. Cariopses são frutos indeiscentes contendo apenas uma semente (LEUBNER, 2013), nos quais a casca da semente se encontra fundida ao pericarpo, casca do fruto. Dentro do grão encontra-se a parte comestível, correspondente ao endosperma que contém proteínas e amido, podendo constituir até 86% do fruto (ESAU, 1977).

Conforme nota-se pela Figura I.9, a produção da casca de arroz cresceu 82% entre os anos de 1990 e 2011, apresentando seu maior resultado no ano de 2011, no qual se estima a produção de resíduos em 3,1 milhões de toneladas.



Figura I.9 - Estimativa da produção anual de casca de arroz como resíduo entre os anos de 1990 – 2011 (Fonte: IBGE\_c, 2013)

#### ABREVIAÇÕES

ABRAF – Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EMBRAPA\_F – Embrapa Florestas

EMBRAPA\_R – Embrapa Rondônia

EMBRAPA TC - Embrapa Tabuleiros Costeiros

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografía e Estatística

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

UNICA - União da Indústria de Cana-de-açúcar

#### I.8. Referências Bibliográficas

- ABRAF Anuário Estatístico ABRAF 2013 ano base 2012. Brasília: 2013. Disponível em: <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABR AF13/ABRAF13\_BR.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013.
- ABREU, F. A. P., Aproveitamento Industrial do Coco-da-baía Maduro (Coco Seco). Disponível em: <a href="http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo\_1943.pdf">http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo\_1943.pdf</a>>. Aces

so em: 2 dez. 2013.

- ANDRADE, T. C. G. R.; OLIVEIRA, H. R.;
  SILVA, J. O. V.; MASCARENHAS, D. V.
  B., Estimativa dos Resíduos Gerados na Cultura do Eucalipto (*Eucalyptus spp.*) no Estado de Tocantins. 2º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 16 e 17 abr. 2009, Recife.
- BAUER, S. R. T., Resíduos da Exploração Florestal de *Eucalyptus grandis* Hill Ex Maiden para Geração de Energia Elétrica. Dissertação Mestrado, UNESP Botucatu, jan. 2001.
- CASSILHA, A. C.; PODLASEK, C. L.; JUNIOR,
  E. F. C.; SILVA, M. C.; MENGATTO, S. N.
  F., Indústria Moveleira e Resíduos Sólidos:
  Considerações para o Equilíbrio Ambiental.
  Revista Educação & Tecnologia. nº 8, set.
  2004.
- CASTRO, R. C. F., Análise Econômica do Manejo da Caixeta – *Tabebuia cassinoides* (Lam.) dc na Região do Vale do Ribeira/SP: Um Estudo de Caso. Dissertação de Mestrado. USP, Piracicaba, nov. 2002.
- CAVALCANTE, P. B., Frutas Comestíveis da Amazônia. 3ª ed. Belém: INPA, 1976.
- COSTA, J. R.; LEEUWEN, J. V.; COSTA, J. A., Tucumã-do Amazonas em: Frutíferas e

Plantas Úteis na Vida Amazônica. Belém: CIFOR, Imazon, 2005.

- CYMERYS, M.; WADT, L.; KAINER, K.; ARGOLO, V., Castanheira em: Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica. Belém: CIFOR, Imazon, 2005.
- ECOA, Atlas dos Remanescentes Florestais da Mata Atlântica. Publicado em 1 de jun. de 2012. Disponível em: <a href="http://www.riosvivos.org.br/canal.php?c=167&mat=15676">http://www.riosvivos.org.br/canal.php?c=167&mat=15676</a>>. Acesso em: 22 mai. 2015.
- EMBRAPA\_F. Circular Técnica 107 Jequitibárosa. Autor: Paulo Ernaini Ramalho Carvalho. 1<sup>a</sup> impressão, Colombo: Dez. 2005. Disponível em: <a href="http://www.cnpf.embrapa.br/publica/circtec/edicoes/circ-tec">http://www.cnpf. embrapa.br/publica/circtec/edicoes/circ-tec</a> 107.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013.
- EMBRAPA\_R. Folder Castanha-do-brasil. Porto Velho, abr. de 2010. Disponível em: <http://www.cpafro.embrapa.br/media/arquiv os/publicacoes/folder\_castanhadobrasil\_1.pd f>. Acesso em: 22 nov. 2013.
- EMBRAPA\_TC. Jequitibá-rosa (*Cariniana legalis*) Espécie em extinção da Floresta Atlântica. out. 2002. Disponível em: <http://www.cpatc.embrapa.br/download/ FolderJequitiba Rosa.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013

- ESAU, K., Anatomy of Seed Plants. 2<sup>a</sup> ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1977.
- FAOSTAT The Statistics Division of the Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <a href="http://faostat.fao">http://faostat.fao</a>. org/>. Acesso em: 22 nov. 2013.
- FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA, Atlas da Mata Atlântica, ano 2013. Disponível em: <https://www.sosma.org.br/projeto/atlas-damata-atlantica/>. Acesso em: 22 mai. 2015.
- FURLAN, V. J. M., Produção de Bioetanol a partir de Resíduos Celulósicos da Agroindústria do Arroz. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2009.
- GERWING, J.; VIDAL, E.; VERÍSSIMO, A.; UHL, C. O Rendimento no Processamento de Madeira no Estado do Pará. Série Amazônia (vol. 18, p. 38). Belém: Imazon, publicado em 2000. Disponível em: <a href="http://www.imaz">http://www.imaz on.org.br/publicacoes/serie-amazonia/o-rendi mento-no-processamento-de-madeira-no-es tado-do-para>. Acesso em: 23 out. 2013.</a>
- HILLIG, É.; SCHNEIDER, V. E.; PAVONI, E. T., Geração de Resíduos de Madeira e Derivados da Indústria Moveleira em Função das Variáveis de Produção. Produção, 19 (2), p. 292-303, 2009.
- IBGE\_a Produção e Vendas dos Produtos e/ou

Serviços Industriais, Segundo as Classes de Atividades e os Produtos – CNAE 0500 até 1722 – Prodlist Indústria 2010. Código Prodlist: 1610.2090. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Industrias\_Extrativas\_e \_de\_Transformacao/Pesquisa\_Industrial\_An ual/Produto2011/Tabela1.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013.

- IBGE\_b SIDRA: Sistema IBGE de Recuperação Automática, Dados de Produção -Extração Vegetal (Castanha-do-brasil) (anos 1990 – 2011). Disponível em: <a href="http://www.sidra.ib">http://www.sidra.ib</a> ge.gov.br/>. Acesso em: 22 mai. 2015.
- IBGE\_c SIDRA: Sistema IBGE de Recuperação Automática, Produção Agrícola Municipal 2013 - (anos 1990 – 2011). Disponível em: < http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/pesquisas/p am/default.asp?o=18&i=P>. Acesso em: 22 mai. 2015.
- LEITÃO, A. M., Caracterização Morfológica e Físico-química de Frutos e Sementes de Astrocaryum aculeatum Meyer (Arecaceae), de uma Floresta Secundária. Tese de doutorado, UFAM: out. 2008.
- LEUBNER, G., The Seed Biology Place. Disponível em: <a href="http://www.seedbiology.de">http://www.seedbiology.de</a>. Acesso em: 11 out. 2013.
- LOBO, J. M. C. O. P. C., Avaliação do Potencial

Energético de Resíduos de Biomassa Amazônica. In Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural, 29 a 31 out. 2002, Campinas. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php ?script=sci\_arttext&pid=MSC00000002200 2000100026&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 29 out. 2013.

- MACHADO, K. C.; DAMM, D. D.; JUNIOR, C.
  C. M. F., Reaproveitamento Tecnológico de Resíduo Orgânico: Casca de Coco Verde na Produção de Gabinetes Ecológicos de Computadores. 2º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. Três Passos: 8, 9, 10 jul. 2009.
- MAPA\_a, Culturas: Cana-de-açúcar. Disponível em: <a href="http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar">http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cana-de-acucar</a>. Acesso em: 22 mai. 2015.
- MAPA\_b, Zoneamento Agroecológico da Canade-Açúcar. Disponível em: <a href="http://www.cn">http://www.cn</a> ps.embrapa.br/zoneamento\_cana\_de\_acucar /ZonCana.pdf>. Acesso em: 22 nov. 2013.
- MELO, L. E. L.; SILVA, C. J.; LOPES, K. V.; BRITO, P. G. M.; SANTOS, I. S., Resíduos de Serraria no Estado do Pará: Caracterização, Quantificação e utilização Adequada. Floresta e Ambiente, 19(1):113-

 116,
 2012.
 Disponível
 em:

 <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2012.012>
 .
 .
 .

 . Acesso em: 8 out. 2013.
 .
 .
 .

- NASCIMENTO, V. F., Caracterização de biomassas amazônicas – ouriço de castanhado-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã – visando sua utilização em processos de termoconversão. Dissertação de Mestrado, 2012, FEQ/Unicamp.
- ROSA, M. F.; ABREU, F. A. P.; FURTADO, A.
  A. L.; BRÍGIDO, A. K. L.; NORÕES, E. R.
  V., Processo Agroindustrial: Obtenção de Pó de Casca de Coco Verde – Comunicado Técnico 61. Embrapa: Fortaleza, dez. 2001.
- SANTOS, L. A.; SOUZA, J. E. A.; BARBOZA, A. S. R.; DIAS, A. B. A.; SILVA, V. S. G.; ALVES, G. H. O.; MENDES, M. R.; MENEZES, R. K. O., Análise do Potencial dos Resíduos Energético Agrícolas Provenientes da Cana-de-Açúcar em Alagoas visando a Geração de Energia. 5º Encontro Nacional de Tecnologia Química, Maceió/ AL 26 a 28 de agosto de 2012. Disponível <http://www.abq.org.br/entequi/2012/ em: trabalhos/50/50-349-13848. html>. Acesso em: 22 nov. 2013.
- SILVA, O. F.; WANDER, A. E.; FERREIRA, C. M., Árvore do Conhecimento: Arroz -

Mercado, Comercialização e Consumo. Disponível em: <<u>http://www.agencia.</u> cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT 000fok5vmke02wyiv80bhgp5prthhjx4.html> . Acesso em: 15 abr. 2014.

- SILVEIRA, M. S., Aproveitamento das Cascas de Coco Verde para Produção de Briquete em Salvador – BA. (Dissertação de Mestrado) UFBA, 163 p.
- SIQUEIRA, L. A.; ARAGÃO, W. M.; TUPINAMBÁ, E.A., A Introdução do coqueiro no Brasil, importância histórica e agronômica, 24p. Aracaju: 2002. (Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos, 47). Disponível em: <a href="http://www.cpatc.embrapa.br/download/">http://www.cpatc.embrapa. br/download/</a> Documentos47.pdf>. Acesso em: 2 dez. 2013.
- VALENÇA, A. C.; PAMPLONA, L.; SOUTO, S., Os novos desafios para a indústria moveleira no Brasil. Publicado em mar. de 2002. Disponível em: < http://www.bndes.gov.br/ SiteBNDES/bndes/bndes\_pt/Institucional/Pu blicacoes/Consulta\_Expressa/Setor/Produtos \_Florestais/200203\_7.html>. Acesso em: 22 mai. 2015.
- UNICA, Relatório de Sustentabilidade ano 2008. Disponível em: <a href="http://www.unica.com.br/gri/>gri/>. Acesso em: 30 jun. 2015.">http://www.unica.com.br/gri/>gri/>. Acesso em: 30 jun. 2015.</a>

UNICAMP-IE-NEIT. Estudo da competitividade de cadeias integradas no Brasil: impactos das zonas de livre comércio – Cadeia: Madeira e Móveis. Campinas, 2002. 212 p. Relatório técnico disponível em: < http://www.mdic. gov.br/ arquivos/dwnl\_1201201979.pdf>. Acesso em: 9 set. 2015.

### CAPÍTULO II – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

#### II.1. Pré-tratamento das Amostras

A redução do tamanho da biomassa, transformando-a em partículas de dimensões reduzidas é considerada um pré-tratamento de extrema importância tanto para componentes logísticos (ex.: transporte, distribuição e armazenamento de biomassas), para componentes tecnológicos (ex.: seleção de equipamentos utilizados em conversão energética), bem como componentes econômicos visto que as partículas de tamanho reduzido levam à maior eficiência dos processos de conversão energética (MIAO et al., 2011). Esse processo, realizado por moagem, também faz com que a área superficial da biomassa seja maior, assim como o tamanho de seus poros e aumenta o contato entre as partículas, beneficiando o processo de compactação, que passa a produzir briquetes e pellets de maior densidade e, portanto, mais eficientes.

#### II.1.1. Moagem

A moagem é um processo fundamental do pré-tratamento para que a matéria-prima seja adequada ao processo de conversão escolhida. Para realizar este procedimento, as biomassas podem ser moídas utilizando um moinho do tipo martelo, variando o tempo de residência da amostra de acordo com sua rigidez. No caso de biomassas muito fibrosas, leves e flexíveis, como as fibras do coco verde (mesocarpo), bagaço e palha de cana-de-açúcar, são mais recomendáveis que se utilize um moinho de facas.

Na Tabela II.1 são apresentados a quantidade de amostra e os tempos de moagem recomendados para algumas biomassas, com base em ensaios experimentais.

#### II.1.2. Amostragem

De acordo com a quantidade de amostras a serem executadas, o material resultante da moagem deve ser, então, separado em porções iguais em massa que sejam suficientes para realizar os ensaios seguintes. Para realizar a separação de pequenas quantidades de amostra, pode-se utilizar um separador de amostras rotatório acoplado a um alimentador vibratório, montar um cone estável, ou simplesmente uniformizar a amostra em uma bandeja de alumínio  $(0,2 \times 0,3 \text{ m})$  e dividi-la em 6 a 8 partes iguais. Nestes processos busca-se manter a mesma espessura de material (em torno de 0,005 m), frações iguais e retirar 3 porções. O processo deve ser repetido até que se obtenha massa suficiente para realização dos ensaios de peneiramento (ou outra análise) considerando uma massa de 0,005 a 0,015 kg dependendo da natureza do material. Após a separação, as amostras passam pelo processo de granulometria, conforme descrito a seguir no Item II.2. Recomenda-se que este e os outros ensaios sejam realizados em triplicata de modo a gerar resultados mais precisos.

| Biomassa                                      | Quantidade de<br>amostra (g) | Tempo de moagem<br>(s) | Tempo de parada<br>dos martelos (s) |
|---|------------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Madeira eucalipto <sup>1</sup>                | 17                           | 10                     | 11                                  |
| Resíduo de caixeta <sup>3</sup>               | 17                           | 10                     | 11                                  |
| Resíduo de jequitibá-rosa <sup>3</sup>        | 17                           | 10                     | 11                                  |
| Ouriço da castanha-do-<br>brasil <sup>2</sup> | ~50                          | 30                     | 16                                  |
| Ouriço da castanha<br>sapucaia <sup>2</sup>   | ~50                          | 20                     | 16                                  |
| Caroço do fruto do tucumã <sup>1</sup>        | 70                           | 30                     | 16                                  |

Tabela II.1 - Tempo de moagem recomendado para as biomassas em moinho martelo

Fonte: (1) Lourenço (2012), (2) Nascimento (2012) e (3) Farias (2012).

#### II.2. Distribuição Granulométrica e Diâmetro Médio das Partículas

Depois de moídas, as partículas de biomassa podem passar por um processo de peneiramento para a obtenção da sua distribuição granulométrica. Neste processo pode-se utilizar uma série de peneiras de acordo com a classificação Tyler (razão entre abertura de peneiras subsequentes iguais a  $\sqrt{2}$  ou  $\sqrt[4]{2}$ ) colocadas com vibração (nível 9 ou 10, vibrador Granutest) por um período de tempo (10 a 15 min). A massa a ser peneirada (ex.: 10 g para o ouriço da castanha-do-brasil) deve ser tal que não ocorra obstrução das peneiras, a qual pode interferir nos resultados. Após o tempo estabelecido, pesa-se a massa retida em cada uma das peneiras e calculam-se as frações correspondentes a cada uma (Tabela I.2)..

| Faixa de diâmetro<br>(µm) | $d_{pi}(\mu m)$ | Massa retida<br>(g) | $x_i(-)$ | $\frac{x_i/d_{pi}}{(\mathbf{mm}^{-1})}$ | $\overline{d}_p$ (µm) |
|---------------------------|-----------------|---------------------|----------|---|-----------------------|
| < 297                     | -               | 0,00                | 0,00     | -                                       |                       |
| -297 + 420                | 358,5           | 0,07                | 0,0070   | 1,95E-05                                | _                     |
| -420 + 600                | 510,0           | 1,45                | 0,145    | 2,84E-04                                | -                     |
| -600 + 850                | 725,0           | 7,30                | 0,730    | 1,01E-03                                | 702,60                |
| -850 + 1180               | 1015,0          | 1,05                | 0,105    | 1,03E-04                                | -                     |
| -1180 + 1680              | 1430,0          | 0,13                | 0,0130   | 9,09E-06                                | -                     |
| >1680                     | -               | 0,00                | 0,00     | -                                       | -                     |
|                           | Total           | 10                  | 1,00     |   |                       |

| T 1 1 H A F 1 1                | 1  | 7.1                    | C A ' 1             | 1 1 /                |
|--------------------------------|--|------------------------|---------------------|----------------------|
| Labola II 7. Evomplo de lima   | distribution granula                     | matrica licando como r | rataranala a haaaa  | $\mathbf{n}$         |
| 1 abela 11.2. Exemplo de una o | 115111111111111111111111111111111111111  | incunca usanuo como i  | ובובובוונום ט טמצמנ | A) UC CAHA-UC-ACUCAI |
|                                | and the the provide the provide the test |                        |                     |                      |



Figura II.1 - Distribuição granulométrica do ouriço da castanha-do-brasil

O diâmetro médio de Sauter é definido como o diâmetro da partícula cuja relação superficie/ volume é a mesma para todas as partículas. Esta definição tem sua grande importância em aplicações em leito fluidizado, em escoamento em meios porosos, em cinética e em catálise. Então, o diâmetro é explicitado da seuinte forma pela Equação II.1,

$$\bar{d}_p = \frac{1}{\Sigma\left(\frac{x_i}{d_i}\right)} \tag{II.1}$$

sendo:

 $\bar{d}_p$  = diâmetro médio de Sauter  $x_i$  = fração mássica retida na peneira "i"  $d_i$  = diâmetro médio aritmético entre duas peneiras consecutivas

Pode-se calcular o diâmetro médio entre duas peneiras consecutivas ( $d_i$ ) através da Equação II.2:

$$d_i = \frac{d_{pi} + d_{pi+1}}{2}$$
(II.2)

sendo:

 $d_{pi}$  = diâmetro da peneira "i"  $d_{pi+1}$  = diâmetro da peneira "i+1" subsequente

Como ilustração do diâmetro médio referente à distribuição apresentada na Tabela II.2 e Figura II.1, uma amostra do ouriço da castanha moída foi de aproximadamente 700 µm.

#### II.3. Massa Específica

#### II.3.1. Massa Específica Real

A determinação da massa específica real de uma biomassa pode ser feita através de um picnômetro a gás Hélio ou Nitrogênio. Inicialmente as amostras são pesadas em balança analítica para determinar sua massa (m<sub>s</sub>) e antes da realização da análise, são submetidas a purgas com o gás de referência para retirar possíveis impurezas e umidade.

O picnômetro a gás possui duas câmaras, de volumes conhecidos, ligadas por uma válvula de expansão. Uma das câmaras possui uma célula, também de volume determinado, na qual é inserida a amostra de biomassa e a outra câmara é tida como referência. Assim, injeta-se o gás hélio pressurizando a câmara contendo a amostra até determinada pressão (P<sub>1</sub>) e, então, abre-se a válvula de expansão que leva a uma pressão mais baixa (P<sub>2</sub>). Por meio dos valores das pressões medidas, e dos volumes das câmaras, calcula-se o volume do sólido, *Vs* (biomassa), como mostrado na Equação II.3 (MOURA e FIGUEIREDO, 2002; WEBB e ORR, 1997).

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e)$$
(II.3)

e

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1}$$
(II.4)

sendo  $P_1$  e  $P_2$  as pressões antes e após a abertura da válvula, respectivamente,  $V_a$  o volume da câmara contendo a amostra e  $V_e$  o volume da segunda câmara (expansão).

A seguir, calcula-se a massa específica real da biomassa ( $\rho_s$ ) a partir da Equação II.,

$$\rho_s = \frac{m_s}{v_s} \tag{II.5}$$

#### II.3.2. Massa Específica Aparente

Pode-se determinar a massa específica aparente da biomassa utilizando-se um porosímetro de mercúrio. Este equipamento permite inferir diversas informações acerca da estrutura do material, como sua porosidade e a distribuição do tamanho de seus poros. Devido à alta tensão superficial do mercúrio, este não penetra nos poros da amostra quando não há nenhuma pressão externa, envolvendo-a apenas, e permite calcular o volume das partículas incluindo o volume de seus poros de forma precisa.

Para realizar esta análise, coloca-se a amostra, de massa já determinada  $(m_s)$ , em um penetrômetro (porta-amostras) de volume

conhecido  $(V_c)$  e previamente pesado  $(m_c)$ . A seguir, o penetrômetro é evacuado e preenchido com mercúrio, sendo aferida a massa total  $(m_t)$  correspondente à massa de mercúrio, acrescida da massa da amostra e da massa do penetrômetro.

Assim, pode-se determinar por diferença a massa de mercúrio  $(m_{Hg})$  e, conhecendo-se sua massa específica, determina-se o valor ocupado por este  $(V_{Hg})$ . Com este valor e o volume no penetrômetro vazio  $(V_c)$ , encontra-se o volume da amostra  $(V_s)$ , de acordo com a Equação II.6.

$$m_{Hg} = m_t - (m_c + m_s)$$
 (II.6)

$$V_s = V_c - V_{Hg} \tag{II.7}$$

Então, calcula-se a massa específica aparente da biomassa ( $\rho_p$ ) pela Equação II.8.

$$\rho_p = \frac{m_s}{v_s} \tag{II.8}$$

#### II.3.3. Porosidade

A partir das massas específicas real e aparente, pode-se calcular a porosidade das partículas de biomassa a partir da Equação II.9 (BASU, 2010):

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \tag{II.9}$$

Na Tabela II.3 apresentam-se alguns resultados experimentais obtidos para a massa específica real e aparente de diversas biomassas vegetais.

#### **II.4. Esfericidade**

As partículas de biomassa resultantes de moagem podem ser classificadas segundo algumas geometrias regulares pré-definidas, como formato cilíndrico, paralelepípedo retangular, esferóide prolato ou, ainda, podem apresentar geometria irregular.

Para determinar a esfericidade das partículas podem-se obter as medidas em três dimensões de certo número partículas (ex.: 100 ou superior), utilizando um micrômetro e paquímetro e em seguida aplicar esses dados a uma das equações empíricas apresentadas na Tabela II.4. Inúmeras definições podem ser aplicadas, mas quatro delas serão discutidas aqui, sendo estas considerando três dimensões, Wadell (1935) e Curray (1951), e duas dimensões, Riley (1941) e Massarani e Peçanha (1986). Pelo método de Wadell (1935), a esfericidade de uma partícula é proporcional a razão entre a área superficial de uma esfera de mesmo volume da partícula  $(S_e)$  e a área superficial da partícula  $(S_p)$ .

Curray (1951) propõe que a esfericidade seja proporcional à raiz cúbica da razão entre o volume da partícula ( $V_s$ ) e o volume da esfera que a circunscreve ( $V_{cc}$ ).

Tem-se, portanto, o método de Riley (1941), pelo qual determina-se a esfericidade como a raiz quadrada da razão entre o diâmetro da circunferência inscrita ( $d_{CI}$ ) e o diâmetro da circunferência circunscrita ( $d_{CC}$ ) à partícula.

Um método semelhante a este é aquele desenvolvido por Massarani e Peçanha (1986), no qual se propõe que a esfericidade de uma partícula possa ser descrita como a razão entre o diâmetro da circunferência inscrita ( $d_{Cl}$ ) à partícula e o diâmetro da circunferência circunscrita a mesma. Na Tabela II.4 são apresentadas equações para a esfericidade que utilizam medidas das partículas apenas em duas dimensões.

Algumas biomassas foram caracterizadas como: bagaço de cana de açúcar e fibra de coco como geometria cilíndrica, as madeiras, como paralelepípedo, os ouriços das castanhas e o endocarpo do tucumã como forma irregular, e a casca de arroz como esferoide prolato.
|                                |                       | Massa Específica   | Massa Específica           | Descended a |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|-------------|
| Material                       | $\overline{d}_p$ (µm) | Real $(\rho_s)$    | Aparente ( $\rho_p$ )      | Porosidade  |
|                                |                       | $(kg/m^3)$         | $(kg/m^3)$                 | (-)         |
|                                | 508,73                | $1575,95 \pm 4,00$ |                            | 0,75        |
| Eucalipto <sup>3</sup>         | 986,67                | $1571,87 \pm 3,73$ | $395 \pm 5 \times 10^{-5}$ | 0,75        |
|                                | 1997,71               | $1503,72 \pm 5,10$ |                            | 0,74        |
|                                | 500                   | $1549,1 \pm 8,17$  |                            |             |
|                                | 715                   | $1564, 1 \pm 2,09$ |                            |             |
| Caixeta <sup>1</sup>           | 1006                  | $1582,2 \pm 6,14$  | -                          | -           |
|                                | 1420                  | $1596,2 \pm 5,12$  |                            |             |
|                                | 1993                  | $1655,5 \pm 4,59$  |                            |             |
|                                | 494                   | $1564,6 \pm 0,003$ |                            | 0,51        |
|                                | 681                   | $1588,8 \pm 0,007$ |                            | 0,52        |
| Jequitibá rosa <sup>1,3</sup>  | 986                   | $1569,6 \pm 0,017$ | $770 \pm 5 \times 10^{-5}$ | 0,51        |
|                                | 1395                  | $1581,6 \pm 0,011$ |                            | 0,51        |
|                                | 2008                  | $1553,4 \pm 0,005$ |                            | 0,50        |
|                                | 496                   | $1460,0 \pm 0,61$  |                            |             |
| Ouriço da                      | 706                   | $1454,4 \pm 0,22$  |                            |             |
| castanha-do-                   | 989                   | $1461,7 \pm 0,44$  | -                          | -           |
| brasil <sup>1</sup>            | 1494                  | $1455,7 \pm 0,59$  |                            |             |
|                                | 2080                  | $1462,0 \pm 2,08$  |                            |             |
| Ouries de                      | 497,3                 | $1478,4 \pm 1,31$  |                            | 0,54        |
| Ouriço da $a_{a}$              | 976,1                 | $1475,5 \pm 5,18$  | 677,59                     | 0,54        |
| castanha sapucaia <sup>2</sup> | 1973,4                | $1478,9 \pm 3,37$  |                            | 0,54        |

Tabela II.3 – Dados experimentais de massa específica real e aparente e porosidade para biomassas vegetais de diferentes diâmetros

Fontes: (1) Farias (2012), (2) Nascimento (2012), (3) Lourenço (2012).

| Massa Es<br>Material d̄ <sub>p</sub> (μm) Real<br>(kg/1 |         | Massa Específica<br>Real (ρ <sub>s</sub> )<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Massa Específica<br>Aparente (ρ <sub>p</sub> )<br>(kg/m <sup>3</sup> ) | Porosidade<br>(-) |
|---|---------|--|--|-------------------|
| Caraca da fruta da                                      | 502,47  | $1442,6 \pm 1,76$  |  | 0,23              |
| tucumã <sup>3</sup>                                     | 1017,46 | $1428,3 \pm 0,68$  | 1115,01  | 0,22              |
| tucuma  | 2017,37 | $1424,6 \pm 0,67$  |  | 0,22              |
|   | 501     | $1462,6 \pm 7,10$  |  |                   |
| Bagaço de cana-de-<br>açúcar <sup>2</sup>               | 700     | $1550,5 \pm 4,70$  |  |                   |
|   | 925     | $1558,9 \pm 7,11$  | -  | -                 |
|   | 1400    | $1589,7 \pm 6,89$  |  |                   |
|   | 1970    | $1595,1\pm 23,96$  |  |                   |
|   | 427     | $1470, \pm 17,06$  |  |                   |
|   | 677     | $1460, 1 \pm 15, 60$   |  |                   |
| Fibra de coco <sup>1</sup>                              | 896     | $1443,7 \pm 21,88$   | -  | -                 |
|   | 1275    | $1364, 1 \pm 6, 80$  |  |                   |
|   | 1893    | $1328,2 \pm 10,60$   |  |                   |
|   | 1023    | $1616,2 \pm 8,45$  |  | 0,39              |
|   | 1431    | $1712,2 \pm 4,22$  | 000 76   | 0,42              |
| Casca de arroz  | 2189    | $1714,5 \pm 9,87$  | 988,70   | 0,42              |
|   | 2738    | $1701,3 \pm 13,25$   |  | 0,42              |

Tabela II.3 (*continuação*) – Dados experimentais de massa específica real e aparente e porosidade para biomassas vegetais de diferentes diâmetros

Fontes: (1) Farias (2012), (2) Matos e Tannous (2011), (3) Lourenço (2012).

|               | Geometria        | Cilíndrico  | Paralelepípedo<br>retângulo  | Esferóide prolato   |
|---------------|------------------|---|--|---|
|               | Biomassas        | Bagaço de cana<br>Fibra de coco   | Resíduos das madeiras<br>jequitibá rosa e caixeta, e<br>madeira eucalipto  | Casca de arroz  |
| A             | utor/Método      |   |  |   |
| //Específica  | Wadell<br>(1935) | $\varphi_W = \frac{S_e}{S_p} = 2\left(\frac{3}{4}r^2a\right)^{\frac{2}{3}}\frac{1}{ra+r^2}$   | $\varphi_W = \frac{S_e}{S_p} = \frac{\left(3\frac{abc}{4\pi}\right)^2}{ab + ac + bc}$  | $\varphi_W = \frac{S_e}{S_p} = \frac{2(abc)^{\frac{1}{3}}}{b^2 + 90ab}$                       |
| Equação Geral | Curray<br>(1951) | $\varphi_{C} = \left[\frac{V_{s}}{V_{ec}}\right]^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3}{4}r^{2}a\right)^{\frac{1}{3}}$ $*\left(r^{2} + \frac{a^{2}}{4}\right)^{-\frac{1}{2}}$ | $\varphi_C = \left[\frac{V_s}{V_{ec}}\right]^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{3abc}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$ $* \left(\frac{a^2 + b^2}{4}\right)^{-\frac{1}{2}}$ | $\varphi_C = \left[\frac{V_s}{V_{ec}}\right]^{\frac{1}{3}} = \frac{(abc)^{\frac{1}{3}}}{a/2}$ |

Tabela II.4: Método de equações de esfericidade para geometrias regulares tridimensionais (adaptado de Farias,

2012)

|                                  | de Farias, 2012)    |   |  |   |   |  |  |
|----------------------------------|---------------------|---|--|---|---|--|--|
|                                  |                     | Cilíndrico  | Paralelepípedo<br>retângulo  | Esferóide prolato                           | Irregular                                   |  |  |
| Geometria                        |                     |   |  |   |   |  |  |
|                                  |                     | D   | Resíduos das   |   | Ouriço da castanha-                         |  |  |
| Biomassas                        | Biomassas           | Fibra de coco   | rosa e caixeta, e  | Casca de arroz                              | caroço do fruto do                          |  |  |
|                                  |                     |   | madeira eucalipto  |   | tucumã                                      |  |  |
| A                                | utor/Método         |   | 4  |   |   |  |  |
| Equação Geral/Específica<br>م ال | Riley               | $\varphi_{R=} \left[ \frac{d_{CI}}{d_{CC}} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{r}{r}$ | $\varphi_{R=} \left[ \frac{d_{CI}}{d_{CC}} \right]^{\frac{1}{2}} =$      | $[d_{CI}]^{\frac{1}{2}}$                    | $[d_{CI}]^{\frac{1}{2}}$                    |  |  |
|                                  | (1941)              | $\sqrt{\left[r^{2} + \left(\frac{a}{2}\right)^{2}\right]^{\frac{1}{2}}}$        | $\sqrt{\left[r^{2} + \left(\frac{a}{2}\right)^{2}\right]^{\frac{1}{2}}}$ | $\varphi_{R=}\left[\frac{1}{d_{CC}}\right]$ | $\varphi_{R=}\left[\frac{1}{d_{CC}}\right]$ |  |  |
|                                  | Massarani           | $\varphi_M = rac{d_{CI}}{d_{CC}} =$  | $\varphi_M = rac{d_{CI}}{d_{CC}} =$                                     | $d_{cl}$                                    | $d_{CI}$                                    |  |  |
|                                  | e Peçanha<br>(1986) | $\frac{r}{\left[r^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}$         | $\frac{r}{\left[r^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}}$  | $\varphi_M = \frac{\alpha_{CI}}{d_{CC}}$    | $\varphi_M = \frac{d_{CC}}{d_{CC}}$         |  |  |

Tabela II.4 (Continuação): Método de equações de esfericidade para geometrias regulares tridimensionais (adaptado

As medições das partículas podem também ser geradas através da captação de imagem por um software de processamento de imagens digitalizadas, chamado APOGEO (Figura II.2 e II.3), desenvolvido no LaProM/FEQ/UNICAMP (SILVA; TANNOUS, 2012). Após a digitalização das partículas através de um escâner, o software processa as imagens (arquivo .jpeg) em duas dimensões, mas sugere o valor da terceira dimensão para diferentes formas de partículas.



Figura II.2: Processamento de Imagem

A esfericidade pode ser calculada automaticamente, de acordo com as equações disponíveis em seu banco de dados (Tabela II.3), para a forma do material previamente definida. Para a determinação da esfericidade das biomassas, aplicando o software APOGEO, o



Figura II.3: Medida dos diâmetros inscrito e circunscrito

valor da terceira dimensão (3D) foi proveniente do banco de dados de valores obtidos manualmente.

Os resultados experimentais de esfericidade para algumas biomassas estão apresentados na Tabela II.4.

|                        |                       | Esfericidade (φ)    |                  |                                      |                                       |  |  |
|------------------------|-----------------------|---------------------|------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| Material               | $\overline{d}_p$ (µm) | Wadell (1935)       | Curray<br>(1951) | Riley<br>(1941)                      | Massarani e<br>Peçanha<br>(1986)      |  |  |
|                        | 508,73                | $0.36 \pm 0.13$     | $0.23 \pm 0.04$  | $0.40 \pm 0.05$                      | $0.16 \pm 0.04$                       |  |  |
| Eucalipto <sup>3</sup> | 986,67                | $0.41 \pm 0.13$     | $0.27 \pm 0.07$  | $0,40 \pm 0,00$<br>$0.41 \pm 0.09$   | $0.18 \pm 0.08$                       |  |  |
| 1                      | 1997,71               | $0,50 \pm 0,07$     | $0,30 \pm 0,06$  | $0,41 \pm 0,07$                      | $0,17 \pm 0,06$                       |  |  |
|                        | 500                   |                     |                  |                                      |                                       |  |  |
|                        | 715                   | $0,43 \pm 0,06$     | $0,28 \pm 0,04$  | $0,48 \pm 0,05$                      | $0,23 \pm 0,04$                       |  |  |
| Cainatal               | 1006                  | $0,52 \pm 0,06$     | $0,35 \pm 0,06$  | $0,51 \pm 0,04$                      | $0,26 \pm 0,04$                       |  |  |
| Caixeta                | 1000                  | $0,54 \pm 0,08$     | $0,3/\pm 0,0/$   | $0,54 \pm 0,08$                      | $0,29 \pm 0,08$                       |  |  |
|                        | 1420                  | $0,38 \pm 0,03$     | $0,42 \pm 0,03$  | $0,00 \pm 0,00$                      | $0,30 \pm 0,07$                       |  |  |
|                        | 1993                  | $0,39 \pm 0,04$     | $0,40 \pm 0,04$  | $0,04 \pm 0,00$                      | $0,42 \pm 0,11$                       |  |  |
|                        | 494                   | $0,42 \pm 0,06$     | $0,32 \pm 0,04$  | $0,20 \pm 0,04$                      | $0,11 \pm 0,03$                       |  |  |
| Ioguitikó              | 681                   | $0,\!43 \pm 0,\!04$ | $0,32 \pm 0,02$  | $0,20 \pm 0,02$                      | $0,10 \pm 0,01$                       |  |  |
| Jequiliba              | 986                   | $0,\!42 \pm 0,\!05$ | $0,32 \pm 0,03$  | $0,20 \pm 0,03$                      | $0,10 \pm 0,02$                       |  |  |
| rosa                   | 1395                  | $0,\!43 \pm 0,\!05$ | $0,34 \pm 0,03$  | $0,21 \pm 0,03$                      | $0,12 \pm 0,02$                       |  |  |
|                        | 2008                  | $0,\!42 \pm 0,\!06$ | $0,33 \pm 0,04$  | $0,20 \pm 0,03$                      | $0,11 \pm 0,02$                       |  |  |
|                        | 496                   |                     |                  |                                      |                                       |  |  |
|                        | 706                   | _                   | _                | $0,74 \pm 0,12$                      | $0,55 \pm 0,17$                       |  |  |
| Ouriço da              | 080                   | _                   | -                | $0,73 \pm 0,11$                      | $0,55 \pm 0,17$                       |  |  |
| castanha-do-           | 989                   | _                   | -                | $0,68 \pm 0,11$                      | $0,48 \pm 0,15$                       |  |  |
| brasil                 | 1494                  | _                   | _                | $0,71 \pm 0,12$                      | $0,52 \pm 0,17$                       |  |  |
|                        | 2080                  | _                   | _                | $0,72 \pm 0,12$                      | 0,53 ± 0,17                           |  |  |
| Ourico da              | 497,3                 | _                   | _                | $0.636 \pm 0.11$                     | $0.416 \pm 0.15$                      |  |  |
| castanha               | 976,1                 | _                   | _                | $0,030 \pm 0,11$<br>$0.692 \pm 0.11$ | $0,490 \pm 0.15$                      |  |  |
| sapucaia <sup>2</sup>  | 1973 4                | _                   | _                | $0.823 \pm 0.08$                     | $0.684 \pm 0.12$                      |  |  |
| Jupatuna               | 1773,7                |                     |                  | .,,00                                | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · |  |  |

Tabela II.4 – Dados experimentais esfericidade para biomassas vegetais de diferentes diâmetros

Fontes: (1) Farias (2012), (2) Nascimento (2012), (3) Lourenço (2012).

|   |                       |                     | Esferic           |                     |                                  |
|---|-----------------------|---------------------|-------------------|---------------------|----------------------------------|
| Material                                  | $\overline{d}_p$ (µm) | Wadell (1935)       | Curray<br>(1951)  | Riley<br>(1941)     | Massarani e<br>Peçanha<br>(1986) |
| Caraca da fruta                           | 502,47                | _                   | _                 | 0,82±0,13           | 0,67±0,13                        |
| Caroço do fruto                           | 1017,46               | _                   | _                 | $0,84{\pm}0,07$     | 0,71±0,12                        |
| do tucuma                                 | 2017,37               | _                   | _                 | 0,89±0,05           | $0,79\pm0,09$                    |
| Bagaço de cana-<br>de-açúcar <sup>2</sup> | 501                   | $0,\!47 \pm 0,\!06$ | $0,16 \pm 0,04$   | $0,22 \pm 0,04$     | $0,05 \pm 0,02$                  |
|   | 700                   | $0,\!48\pm0,\!06$   | $0,\!17\pm0,\!05$ | $0,\!24 \pm 0,\!05$ | $0,06 \pm 0,03$                  |
|   | 925                   | $0,\!49\pm0,\!07$   | $0,\!18\pm0,\!06$ | $0,\!24 \pm 0,\!06$ | $0,06 \pm 0,03$                  |
|   | 1400                  | $0,\!54\pm0,\!09$   | $0,22 \pm 0,08$   | $0{,}28\pm0{,}08$   | $0,09 \pm 0,05$                  |
|   | 1970                  | $0,56 \pm 0,11$     | $0,\!25\pm0,\!12$ | $0,31 \pm 0,11$     | $0,11 \pm 0,09$                  |
|   | 427                   | $0,36 \pm 0,03$     | $0,\!09\pm0,\!02$ | $0,15 \pm 0,01$     | $0,02 \pm 0,01$                  |
|   | 677                   | $0,\!40\pm0,\!04$   | $0,\!11\pm0,\!02$ | $0,\!18 \pm 0,\!01$ | $0,03 \pm 0,01$                  |
| Fibra de coco <sup>1</sup>                | 896                   | $0,\!42 \pm 0,\!06$ | $0,12 \pm 0,04$   | $0,\!19\pm0,\!02$   | $0,04 \pm 0,02$                  |
|   | 1275                  | $0,34 \pm 0,06$     | $0,\!08\pm0,\!05$ | $0,15 \pm 0,03$     | $0,02 \pm 0,03$                  |
|   | 1893                  | $0,31 \pm 0,04$     | $0,\!06\pm0,\!02$ | $0,12 \pm 0,01$     | $0,01 \pm 0,01$                  |
|   | 1023                  | $0,46 \pm 0,12$     | $0,\!19\pm0,\!02$ | $0,37 \pm 0,07$     | $0,14 \pm 0,04$                  |
| Casaa da arraz <sup>1</sup>               | 1431                  | $0,\!43 \pm 0,\!18$ | $0,21 \pm 0,04$   | $0,\!42 \pm 0,\!35$ | $0,\!18 \pm 0,\!03$              |
| Casca de alloz                            | 2189                  | $0,\!47\pm0,\!07$   | $0,25 \pm 0,04$   | $0,\!49\pm0,\!04$   | $0,\!25 \pm 0,\!49$              |
|   | 2738                  | $0,\!45 \pm 0,\!03$ | $0,\!27\pm0,\!02$ | $0,53 \pm 0,01$     | $0,\!29 \pm 0,\!01$              |

Tabela II.4 (Continuação) - Dados experimentais esfericidade para biomassas vegetais de diferentes diâmetros

Fontes: (1) Farias (2012), (2) Matos e Tannous (2011), (3) Lourenço (2012).

## II.5. Comentários Finais

Para biomassas vegetais com partículas de diâmetro médio entre 427  $\mu$ m e 2738  $\mu$ m, os dados de massa específica real encontram-se em um intervalo de 1328 kg/m<sup>3</sup> a 1700 kg/m<sup>3</sup>, sendo os valores mais baixos encontrados para as fibras de coco e os valores mais altos referentes à casca de arroz. Para a massa específica aparente, encontrou-se valores entre 395 kg/m<sup>3</sup> e 1115 kg/m<sup>3</sup>. Portanto, a partir desses dados, tem-se porosidade variando de 0,22 a 0,75.

Devido às diferentes geometrias das biomassas, quando se têm partículas muita alongadas, como as fibras de coco, obtêm-se valores de esfericidade de muito baixos (0,01) enquanto que, para as partículas de formato irregular, a esfericidade varia de cerca de 0,30 a valores bastante elevados (0,89), como é observado para partículas do caroço de tucumã.

## II.6. Referência Bibliográficas

- BASU, P., Biomass gasification and pyrolysis -Practical design and theory. Estados Unidos: Academic Press, 365 p., 2010.
- CURRAY, J. K., Analysis of sphericity and roundness of quartz grains. Tese de Mestrado em mineralogia. Pensylvania State

University, 1951.

- FARIAS, F. O. M., Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético. Tese de mestrado em Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2012.
- LOURENÇO, J. B., Estudo das características fluidodinâmicas de misturas da madeira de eucalipto e do caroço do fruto do tucumã com inerte visando aplicação em processos de termoconversão. Dissertação de Mestrado, 2012, FEQ/Unicamp.
- MASSARANI, G.; PEÇANHA, R. P., Dimensão característica e formas de partículas, Anais do XIV Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, Campinas, 1986, p. 313-312.
- MATOS, R.; TANNOUS, K., Preparação e caracterização do bagaço de cana de açúcar.
  XIX Jornada de jovens investigadores AUGM. Ciudad del Este, 2011. p. 1 11.
- MIAO, Z.; GRIFT, T. E.; HANSEN, A. C.; TING, K. C.. Energy requirement for Comminution of biomass in relation to particle physical properties. Industrial Crops and Products. v.33, p. 504 – 513, 2011.
- MOURA, M. J.; FIGUEIREDO, M. M., Aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à caracterização da

madeira de *E. globulus*. Silva Lusitana 10(2): 207-216. Lisboa, 2002.

- NASCIMENTO, V. F., Caracterização de Biomassas Amazônicas – Ouriço de Castanha-do-brasil, Ouriço de Sapucaia e Caroço do Fruto do Tucumã – Visando sua Utilização em Processos de Termoconversão. Dissertação de Mestrado, 2012, FEQ/Unicamp.
- RILEY, N. A., "Projection Sphericity", Journal of Sedimentary Research, v. 11, n. 2, p. 94-95, 1941.
- TANNOUS, K.; SILVA, F.S., Particles and Geometric Shapes Analyzer APOGEO. In: Mehdi Khosrow-Pour. (Org.). Encyclopedia of Information Science and Technology, Third Edition. 3ed.Hershey: IGI Global, 2014, v. V, p. 3568-3579.
- WADELL, H., Volume, Shape and Roundness of Quartz Particles, Journal of Geology, v. 43, p. 250–280, 1935.
- WEBB, P.A.; ORR, C., Analytical methods in fine particle technology. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA, 1997.

## CAPÍTULO III – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Este capítulo tem por intuito apresentar ao leitor algumas metodologias aplicadas à diferentes biomassas e uma discussão da confiabilidade destas perante a diversidade dos materiais.

## III.1. Determinação dos Teores de Polissacarídeos

A determinação dos teores de polissacarídeos (pectina, hemicelulose e celulose) pode ser realizada com base no método de Kamisaka (1990) e no método de ácido fenol-sulfúrico (DUBOIS, 1956), consistindo na separação dos componentes realizada por extração e quantificação obtida através do teor de glicose, conforme procedimento descrito na Figura III.1.

As biomassas vegetais, previamente moídas em moinho de bolas (pó), devem ser homogeneizadas com 5 mL de água destilada em um misturador do tipo vórtex. A mistura é, então, centrifugada por 10 min à frequência de 1000 X g.

O sólido resultante da centrifugação é adicionado a uma solução contendo 5 mL de água, 5 mL de acetona e uma mistura de metanol e clorofórmio 1:1 (v/v). Novamente centrifuga-se a mistura obtendo um material sólido que, em seguida, é deixado em capela à temperatura ambiente pelo período de 24 h. Após esse período, o sólido é adicionado a uma solução de 5 mL de R-amilase pancreática e de 0,1 M de solução tampão de acetato de sódio (pH=6,5), na qual deve permanecer por 3 h à temperatura de 37 °C. Decorrido esse tempo, a solução é centrifugada e o material sólido, no qual estão presentes os polissacarídeos, é recuperado, enquanto o amido permanece na solução sobrenadante.

## III.1.1. Pectina

Utilizando o material sólido recuperado no procedimento descrito anteriormente, são realizadas três extrações com 3 mL de oxalato de amônio, solução 20 mM e pH 4, mantendo a mistura a 70 °C por 1 h durante cada repetição. A partir dessa extração obtém-se a fração de pectina, que permanece no líquido sobrenadante em uma mistura pectina-oxalato, totalizando um volume final de 9 mL.

As etapas de remoção de amido e obtenção da pectina podem ser realizadas a fim de verificar a presença destes elementos na estrutura vegetal das biomassas. Sabe-se que o amido é encontrado em raízes, caules e sementes e a pectina ocorre majoritariamente em frutos como a maçã e frutas cítricas (UENOJO et al., 2007).

## III.1.2. Hemicelulose

A hemicelulose corresponde a um conjunto de polissacarídeos que têm como característica a solubilidade em soluções alcalinas e a insolubilidade em água. Esses polissacarídeos encontram-se fortemente ligados à celulose, sendo compostos por pentoses, tais como D-xilose e Larabinose, hexoses, como D-galactose, D-glicose e D-manose e ácido urônico (SILVA et al., 1998).

Utilizando o resíduo da extração realizada para obtenção da pectina, é feita uma nova extração, com 3 mL de hidróxido de sódio 0,1 M à temperatura ambiente, de modo a obter-se a primeira fração de hemicelulose. A mistura obtida é levada a um dessecador a vácuo e, então, centrifugada por 10 min. Nesta etapa são obtidos 3 mL de líquido sobrenadante contendo a primeira fração de hemicelulose, denominada hemicelulose A.

Após retirar o líquido sobrenadante contendo a primeira fração, o sólido residual é extraído utilizando-se 2 mL de hidróxido de sódio 17,5% (m/v) e mantido em um dessecador à vácuo por 8 h à temperatura ambiente. Em seguida, a mistura é centrifugada, resultando em 4 mL de líquido sobrenadante, correspondentes à segunda fração de hemicelulose, denominada hemicelulose B.

## III.1.3. Celulose

O teor de celulose das biomassas pode ser determinado por diferença em relação aos teores dos demais polissacarídeos (hemiceluloses e pectina), de lignina e de cinzas.

## III.1.4. Cálculo dos Teores de Polissacarídeos

Para a determinação dos teores de pectina e de hemicelulose das soluções obtidas anteriormente, alíquotas destas são postas individualmente em tubos de ensaio. A cada um destes, é adicionado água, solução de fenol (5%) e ácido sulfúrico. As quantidades de solução de cada polissacarídeo, e das substâncias a serem adicionadas estão descritas na Tabela III.1. Em seguida, os tubos são agitados manualmente um a um, e colocados em capela por 10 min.

As concentrações finais são determinadas a partir do método de ácido fenol-sulfúrico (DUBOIS, 1956), utilizando um espectrofotômetro UV visível com leitura a 490 n.



Figura III.1 – Procedimento para determinação de teores de polissacarídeos em biomassas vegetais (*adaptado de Nascimento, 2012*)

Os açúcares simples, como os polissacarídeos, quando tratados com fenol e ácido sulfúrico concentrado apresentam uma coloração amarelo-alaranjado característico do método.

Para determinar as massas dos polissacarídeos é necessário construir uma curva de calibração utilizando solução de glicose em diferentes concentrações. Com a equação gerada pela curva de calibração é possível encontrar a massa de polissacarídeo de cada solução a partir do valor de absorbância lida no espectrofotômetro. Então, determina-se o teor de polissacarídeo na amostra de biomassa a partir da Equação III.1.

$$T_{pl} = \left(\frac{m_p \, V_f}{m_a \, As \, 10}\right) \tag{III.1}$$

na qual,  $T_{pl}$  é referente ao teor de polissacarídeo (%);  $m_p$  e  $m_a$  representam a massa de polissacarídeo (µg) e a massa total da amostra (g), respectivamente;  $V_f$  (mL) é o volume final da solução contendo o polissacarídeo, e *As é* o volume da alíquota de solução utilizada na análise (mL).

Para medir a absorbância de cada polissacarídeo, utilizam-se como referências (branco) as substâncias: oxalato de amônio, hidróxido de sódio e água, conforme descritas na Tabela III.1.

| Polissacarídeo | Mistura Final                         | Referência para Absorbância |  |
|----------------|---------------------------------------|-----------------------------|--|
|                |                                       | (Branco)                    |  |
| Do office o    | Pectina (350 µL), Fenol (5%, 500 µL), | Oxalato de Amônio           |  |
| Pectina        | Ácido Sulfúrico (2 mL)                | (20 mM)                     |  |
| Hemicelulose   | HC_A (20 μL), Fenol (5%, 500 μL),     | Hidróxido de Sódio          |  |
| (Fração A)     | Ácido Sulfúrico (2 mL)                | (0,1 M)                     |  |
| Hemicelulose   | HC_B (20 μL), Fenol (5%, 500 μL),     | Hidróxido de Sódio          |  |
| (Fração B)     | Ácido Sulfúrico (2 mL)                | (17,5%, m/v)                |  |

Tabela III.1 – Referências de absorbância para cada de polissacarídeo (adaptado de Nascimento, 2012)

O teor de celulose é, então, calculado conforme a Equação III.2.

 $T_C = 100 - (T_{HC} + T_L + T_P + T_{CZ})$  (III.2) na qual, T representa o teor de cada componente (%) e os subscritos HC C, L, P e CZ, referem à celulose, às hemiceluloses, à lignina, à pectina e às cinzas, respectivamente.

## III.2. Determinação do Teor de Lignina Total

Para determinar o teor de lignina total (solúvel e insolúvel) das biomassas recomenda-se a utilização do método de Klason (KLASON, 1893). Neste procedimento, as biomassas, inicialmente em pedaços, são congeladas utilizando nitrogênio líquido, liofilizadas e depois moídas em moinho de bolas. Retira-se do material moído uma amostra de cerca de 2,0 x  $10^{-4}$  kg, sendo esta colocada em um extrator de Soxhlet junto a 500 mL de acetona por um período de 8 h para remoção de componentes que possam formar pseudoligninas a partir da decomposição da hemicelulose e da celulose, o que pode comprometer os resultados. O material resultante é posto em capela à temperatura ambiente para secagem.

Após seco, a massa de extrato obtida ( $E_S$ ) é transferida para frascos de vidro de 15 mL

contendo 3 mL de ácido sulfúrico cada. Em um misturador vórtex, agitam-se os frascos por 1 min e, em seguida, esses são colocados em gelo para garantir a conservação das amostras. Posteriormente, os frascos são postos em banhomaria a 20 °C e agitados em um agitador vórtex por 1 min a cada período de 10 min, tendo esse processo duração total de 2 h.

A solução formada é transferida para tubos de 125 mL, aos quais são adicionados 112 mL de água deionizada. A seguir, os tubos são postos em uma autoclave a 121 °C por 60 min. Decorrido esse tempo, resfria-se as amostras e realiza-se filtração a vácuo (fv) destas, utilizando filtros de microfibra de vidro previamente secos em estufa a 105 °C por 24 h e guardados em um dessecador. Os filtros são lavados com 200 mL de água deionizada a 50 °C a fim de remover possíveis resíduos de açúcares e ácidos, obtendo-se o volume da solução formada ( $V_{sf}$ em L).

### III.2.1. Lignina Solúvel

Da solução obtida após a filtração a vácuo (fv) realizada anteriormente (item III.2), retira-se uma alíquota de 5 mL e mede-se sua absorbância no comprimento de onda de 205 nm, utilizando um espectrofotômetro UV Visível. Com o valor obtido, calcula-se o teor de lignina solúvel, onde o fator diluição utilizado de valor 50 refere-se a 1 mL de solução diluída em 49 mL de água, conforme a Equação III.3,

$$T_{Ls} = \frac{A_b}{l.a_b} \frac{V_{sf}D}{1000E_s} 100$$
(III.3)

na qual  $T_{Ls}$  é o teor de lignina solúvel (%);  $A_{b}$ , a absorbância medida (adimensional); l, o comprimento da cubeta;  $a_b$ , a absorvidade (igual a 110 g.cm<sup>-1</sup>), e D, o fator de diluição (igual a 50).

### III.2.2. Lignina Insolúvel

O sólido retido na filtração realizada no item III.2, é transferido para placas de petri e levado à estufa a 105 °C pelo período de 24 h para remoção da umidade. Em seguida, pesa-se o material obtendo sua massa final. Considera-se que esta corresponde à massa de lignina insolúvel e de cinzas.

### III.2.3. Lignina Total

O cálculo do teor de lignina total das biomassas dá-se efetuando a soma entre os teores de lignina solúvel e insolúvel e subtraindo o teor de cinzas, conforme a Equação III.4.

$$T_L = (T_{Ls} + T_{Lins}) - T_{CZ}$$
(III.4)

na qual,  $T_L$  representa o teor de lignina total da biomassa (%);  $T_{Lins}$ , o teor de lignina insolúvel (%), e  $T_{CZ}$ , o teor de cinzas do material (%).

## III.3. Aplicação da Metodologia em Diversas Biomassas

Na Tabela III.2 são apresentados os resultados obtidos para a determinação dos teores de polissacarídeos e de lignina para diversas biomassas vegetais. Observou-se que o teor de pectina das biomassas selecionadas é baixo (<1%), assim como o teor de cinzas, com exceção da casca de arroz, devido à sua estrutura distinta a das demais biomassas (Item V.3.7).

Os valores de hemicelulose variaram bastante, apresentando teor mais baixo para as biomassas do ouriço da castanha-do-brasil, do ouriço da castanha sapucaia e do caroço do fruto do tucumã e maiores valores para as biomassas fibrosas, como o bagaço de cana-de-açúcar e a fibra de coco. A madeira de eucalipto apresentou um valor mediano entre esses dois grupos de biomassas.

Esse comportamento se inverte quando as biomassas fibrosas apresentaram menor quantidade no teor de celulose. O teor de lignina total das biomassas selecionadas não apresentou grande variação, mantendo-se entre 28,6- 37,4%..

|                                  |             |                     | 1                            | 8                                 |            |
|----------------------------------|-------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------|
| Biomassa                         | Pectina (%) | Hemicelulose<br>(%) | Celulose <sup>1</sup><br>(%) | Lignina Total <sup>2</sup><br>(%) | Cinzas (%) |
| Eucalipto                        | 0,13±0,01   | 18,8±1,1            | 43,7±1,2                     | 37,2±0,4                          | 0,20±0,00  |
| Ouriço da castanha-<br>do-brasil | 0,28±0,06   | 7,2±1,5             | 54,8±1,7                     | 37,4±0,8                          | 0,37±0,06  |
| Ouriço da castanha<br>sapucaia   | 0,19±0,06   | 10,9±0,7            | 52,9±1,0                     | 34,1±0,7                          | 2,00±0,05  |
| Endocarpo do fruto<br>do tucumã  | 0,19±0,01   | 9,2±3,3             | 53,5±3,6                     | 35,6±1,3                          | 1,50±0,01  |
| Bagaço da cana-de-<br>açúcar     | 0,19±0,03   | 31,8±3,5            | 36,2±3,8                     | 30,5±1,6                          | 1,27±0,11  |
| Fibra de coco                    | 0,27±0,04   | 19,8±5,5            | 42,0±5,5                     | 35,6±0,8                          | 2,39±0,14  |
| Casca de arroz                   | 0,45±0,05   | 22,2±5,8            | 32,5±5,9                     | 28,6±0,5                          | 16,32±0,27 |

Tabela III.2 – Composição química de biomassas vegetais

<sup>1</sup>valor obtido por diferença; <sup>2</sup>valor sem cinzas

## III.4. Determinação da Composição Elementar (CHN-S-O)

Para determinar os teores de carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre de biomassas podese realizar a análise mediante analisador elementar CHN e a técnica de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP-AES) para a determinação do teor de enxofre (S).

A primeira análise consiste em realizar a oxidação completa em um tubo de quartzo com oxigênio em excesso, com cerca de 1 x  $10^{-6}$  kg de amostra à temperatura de 925 °C. Nessa etapa são formados gases de combustão, sendo estes: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e óxidos de nitrogênio (N<sub>x</sub>Oy).

A seguir esses gases atravessam uma coluna de redução à 750 °C com cobre metálico, que reduz os óxidos de nitrogênio à N<sub>2</sub>. Então, os gases são arrastados por gás hélio a um reator de mistura em condições controladas de temperatura, pressão e volume. Posteriormente esses são transferidos para a zona de detecção, na qual são obtidos os teores de C, H e N através da separação e detecção de cada gás através de sua condutividade térmica.

Para a determinação do teor de enxofre (S), conforme a técnica mencionada acima, procede-se com a queima de aproximadamente 15 mg de amostra em um frasco de Schoniger hermeticamente fechado. O frasco é, então, mantido fechado por 3 h para que os íons sulfato  $(SO_4^{2^-})$  resultantes da queima do enxofre seja absorvido no líquido absorvente (água). O teor de enxofre é determinado, então, através de uma curva de calibração e da leitura de seu comprimento de onda.

O teor de oxigênio ao final, então, pode ser obtido pela diferença dos teores de C, H, N, S e de cinzas. O teor de cinzas pode ser obtido pela análise imediata (item IV.1.3).

## III.5. Aplicação do Método em Diversas Biomassas

Na Tabela III.3 estão apresentados os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. Algumas biomassas apresentaram teores de enxofre menores que 0,1%. Assim, não foi possível mensurá-las apropriadamente pela técnica utilizada. O teor de cinzas apresentado nesta mesma tabela foi obtido da análise imediata discutida no item IV.1.3.

Nota-se que a composição elementar das biomassas não sofreu grandes variações entre os materiais selecionados, com exceção da casca de arroz, onde o teor de carbono destas estariam entre 42,67% e 47,99%, o teor de hidrogênio entre

5,43% e 6,48%, o teor de nitrogênio entre 0,04% e 0,58%, o teor de oxigênio entre 45,61% e 48,79%. A casca de arroz apresentou teores de C, H, N e O

um pouco abaixo da faixa das demais biomassas, o que se deve a seu alto teor de cinzas (16,32%).

| Biomassa   | $\bar{d}_p$<br>(µm) | C (%)        | H (%)               | N (%)               | S (%) | Cinzas (%)          | O (%)*     |
|--|---------------------|--------------|---------------------|---------------------|-------|---------------------|------------|
| Eucalipto <sup>3</sup>                           | 508,7               | 45,48 ± 0,16 | 6,33 ± 0,23         | $0,04 \pm 0,01$     | < 0,1 | 0,20±0,00           | 47,96±0,28 |
| Caixeta <sup>1</sup><br>(resíduo)                | 500                 | 45,98 ± 0,09 | $6,\!48 \pm 0,\!05$ | $0,20 \pm 0,01$     | -     | $0,\!28 \pm 0,\!01$ | 47,07±0,11 |
| Jequitibá rosa <sup>1</sup><br>(resíduo)         | 494                 | 45,83 ± 0,11 | 6,20 ± 0,08         | $0,15 \pm 0,01$     | -     | $0,53 \pm 0,02$     | 47,30±0,14 |
| Ouriço da<br>castanha-do-<br>brasil <sup>2</sup> | 499,2               | 46,42 ± 0,27 | 6,18 ± 0,19         | 0,20 ± 0,04         | < 0,1 | 0,37±0,06           | 46,84±0,34 |
| Ouriço da<br>castanha<br>sapucaia <sup>2</sup>   | 497,3               | 45,62 ± 0,38 | 6,29 ± 0,11         | 0,48 ± 0,20         | < 0,1 | 2,00±0,05           | 45,61±0,45 |
| Endocarpo do<br>fruto do tucumã <sup>3</sup>     | 502,5               | 47,99 ± 0,63 | 5,99 ± 0,18         | 0,29 ± 0,11         | < 0,1 | 1,50±0,01           | 44,24±0,66 |
| Bagaço de cana <sup>1</sup>                      | 501                 | 44,63 ± 0,31 | 6,41 ± 0,04         | 0,16 ± 0,01         | -     | 1,27±0,11           | 47,54±0,33 |
| Fibra de coco <sup>1</sup>                       | 427                 | 42,67 ± 2,04 | 5,58 ± 0,59         | $0,58 \pm 0,04$     | -     | 2,39±0,14           | 48,79±2,13 |
| Casca de arroz <sup>1</sup>                      | 1023                | 38,08 ± 0,70 | 5,43 ± 0,13         | $0,\!28 \pm 0,\!04$ | -     | 16,32±0,27          | 31,90±0,76 |

Tabela III.3 - Composição elementar para várias biomassas vegetais (base seca)

<sup>1</sup>Farias (2012), <sup>2</sup>Nascimento(2012), <sup>3</sup>Lourenço (2012). \* Obtido por diferença.

## III.6. Comentários finais

A caracterização química das biomassas visa quantificar seus principais componentes: celulose, hemicelulose e lignina e em quantidade reduzida a pectina e as cinzas, além de quantificar os principais elementos que as compõem por meio da análise elementar.

Para as biomassas analisadas neste capítulo observou-se teores de hemicelulose entre 7,2 % e 31,8%, de celulose entre 32,5 e 54,8% e de lignina entre 28,6 e 37,4%. Os teores de pectina das biomassas situaram-se entre 0,13 e 0,45% e de cinzas entre 0,20 e 16,32%.

A análise elementar permite conhecer melhor a natureza das biomassas e é utilizada no cálculo do poder calorífico destas, dado importante no estudo dos processos de termoconversão das biomassas. Para os materiais analisados observouse teores de carbono entre 38,08 e 47,99%, de hidrogênio entre 5,43 e 6,48%, de nitrogênio entre 0,04 e 0,58% e de oxigênio entre 31,90 e 48,79%, sendo este obtido por diferença.

### III.7. Referências Bibliográficas

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F., Colorimetric method form determination of sugars and related substances. *Nature*, v. 28, n. 3, p. 350 -356, 1956.

- FARIAS, F. O. M., Caracterização de Biomassas Brasileiras para Fins de Aproveitamento Energético, Dissertação de Mestrado, 2012, FEQ/Unicamp.
- KAMISAKA, S.; TAKEDA, S.; TAKAHASHI, K.; SHIBATA, K., Diferulic and ferulic acid in the cell wall of Avena coleoptiles: their relationship to mechanical properties of the cell wall. *Physiologia Plantarum*, 78, p. 1 a 7, 1990.
- LOURENÇO, J. B., Estudo das características fluidodinâmicas de misturas da madeira de eucalipto e do caroço do fruto do tucumã com inerte visando aplicação em processos de termoconversão. Dissertação de Mestrado, 2012, FEQ/Unicamp.
- NASCIMENTO, V. F., Caracterização de Biomassas Amazônicas – Ouriço de Castanha-do-brasil, Ouriço de Sapucaia e Caroço do Fruto do Tucumã – Visando sua Utilização em Processos de Termoconversão. Dissertação de Mestrado, 2012, FEQ/ Unicamp.
- NREL National Renewable Energy Laboratory, Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass, jul. 2011. Disponível em: <a href="http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/">http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/</a>

42618.pdf>. Acesso em 8 out. 2015.

- SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B., Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Abr/Jun 1998.
- UENOJO, M.; MARÓSTICA JÚNIOR, M. R.; PASTORE, G. M., Carotenóides: Propriedades, Aplicações e Biotransformação para Formação de Compostos de Aroma. *Química Nova*, v. 30, n. 3, 616-622, 2007.

## CAPÍTULO IV – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Este capítulo tem por intuito apresentar e discutir a aplicação de normas e exemplos de diferentes biomassas referente a caracterização térmica, análise imediata e poder calorífico.

### IV.1. Análise Imediata

Apresentam-se a seguir dois métodos para realizar a análise imediata das biomassas: um baseado na adaptação da norma ABNT NBR 8112 (*Método de determinação da análise imediata para carvão vegetal*) e outro em adaptações das normas da ASTM específicas.

## IV.1.1. Teor de Umidade

# IV.1.1.1. Norma ABNT NBR 8112 (Método de determinação da análise imediata para carvão vegetal) (Adaptada)

As biomassas após passarem por processo de secagem natural são levadas à estufa para a determinação de sua umidade residual. Para isto, cadinhos de cerâmica de volume igual a 25 ml, sem tampa, são levados à estufa aquecida a 105 °C por 10 min para retirar a umidade destes. Em seguida, os cadinhos são retirados e postos para resfriamento em um dessecador durante 1 h tendo, então, suas massas aferidas. A cada um dos

cadinhos adiciona-se 1 g de biomassa moída, pesado em uma balança com precisão de no mínimo quatro dígitos.

As amostras são levadas à estufa a 105 °C por 2 h e, então, postas em dessecador por mais 1 h. Decorrido esse período, pesa-se as amostras e o teor de umidade é calculado a partir da Equação IV.1,

$$TU = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100 \tag{IV.1}$$

na qual,

TU = teor de umidade base úmida (%)  $m_i$  = massa inicial da amostra (g)  $m_f$  = massa final da amostra (g)

sendo que  $m_i$  e  $m_f$  são referentes apenas à massa da amostra, já descontada a massa no cadinho.

## IV.1.1.2. Norma ASTM E871-82 (Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels) (Adaptada)

Para a determinação do teor de umidade, inicialmente realiza-se a secagem das placas de petri a serem utilizadas levando-as à estufa aquecida a  $103 \pm 1$  °C por 30 min e, depois, ao dessecador por 1 h para resfriarem. Após esse tempo, as placas têm sua massa determinada utilizando balança de precisão com no mínimo quatro dígitos.

Adiciona-se 1 g de amostra de biomassa previamente pesada a cada placa de petri e leva-se a amostra de biomassa à estufa aquecida a  $103 \pm 1$ °C por um período de 16 h. Decorrido esse tempo, a amostra é posta para resfriar à temperatura ambiente em dessecador por 1 h e pesada, sendo descontada a massa da placa de petri. Em seguida, a amostra é novamente levada à estufa por mais 2 h, retirada e colocada em dessecador por 1 h para resfriamento e posterior pesagem.

Repete-se este procedimento até que a variação da massa da amostra seja menor que 0,2% e, então, se calcula o teor de umidade da amostra a partir da Equação IV.1.

## IV.1.2. Teor de Materiais Voláteis

Antes de iniciar esta análise, deve-se certificar que o material esteja seco. A secagem pode ser realizada conforme os procedimentos descritos no item IV.1.1.

### IV.1.2.1. Norma ABNT NBR 8112 (Adaptada)

Para determinar o teor de materiais voláteis, utiliza-se um forno mufla com capacidade de aquecimento até 1000 °C. Com a mufla aquecida a 850 °C coloca-se no centro de sua porta um cadinho de cerâmica de 25 ml, com tampa, contendo 1 g de amostra de biomassa por 3 min para ser pré-aquecida.

Em seguida, os cadinhos contendo as amostras são levados ao interior da mufla por 7 min com a porta desta fechada, sendo que o ensaio deverá ser descartado se a partir do interior dos cadinhos houver a formação de faíscas.

Após decorridos 7 min, os cadinhos são retirados e postos para resfriar em um dessecador por 1 h e, então, têm sua massa aferida. Assim, o teor de materiais voláteis da biomassa é determinado a partir da Equação IV.2,

$$TMV = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100 \tag{IV.2}$$

na qual,

*TMV* = teor de material volátil (base seca) (%)

 $m_i$  = massa inicial da amostra (g)  $m_f$  = massa final da amostra (g)

## IV.1.2.2. Norma ASTM E872-82 (Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels) (Adaptada)

Inicialmente, cadinhos de cerâmica de 50 ml com tampa são pesados, 1 g de biomassa previamente seca é adicionado a cada um e os conjuntos são pesados, descontando-se a massa do cadinho de modo a obter a massa inicial de amostra. Os cadinhos com tampa e amostra são, então, levados à mufla a 950 °C por 7 min, sendo em seguida resfriados em dessecador por 1 h e pesados. Calcula-se o teor de material volátil através da Equação IV.2.

## IV.1.3. Teor de Cinzas

Antes de iniciar esta análise, deve-se certificar que o material esteja seco. A secagem deste pode ser realizada conforme os procedimentos descritos no item IV.1.1.

# IV.1.3.1. Norma ABNT NBR 8112 (Método de determinação da análise imediata para carvão vegetal) (Adaptada)

Para a determinação do teor de cinzas da biomassa, uma amostra de 1 g é colocada em um cadinho de cerâmica de 25 ml sem tampa, seco e previamente tarado, e levado à mufla aquecida a 750 °C pelo período de 6 h. Então, os cadinhos contendo as amostras são retirados e postos para resfriar em dessecador por 1 h e, depois, têm sua massa determinada. Determina-se o teor de cinzas utilizando a Equação IV.3,

$$TCZ = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100 \tag{IV.3}$$

na qual,

TCZ = teor de cinzas (%)  $m_i$  = massa inicial de amostra (g)  $m_f$  = massa final de amostra (g)

## IV.1.3.2. Norma ASTM E1755-01 (*Standard Test Method for Ash in Biomass*) (Adaptada)

Inicialmente, cadinhos de cerâmica de 50 ml são levados à mufla aquecida a 575 °C por 3 h. Após o aquecimento, os cadinhos são retirados, postos para resfriar em um dessecador e pesados.

Então, os cadinhos são novamente levados à mufla por 1 h, resfriados em dessecador por 1 h e pesados. Repete-se esse procedimento até que a variação de massa não ultrapasse 0,3 mg.

A cada cadinho adiciona-se 1 g de biomassa previamente seca, pesando os conjuntos (massa + cadinho) em seguida e descontando a massa do cadinho, de modo a obter a massa inicial da amostra ( $m_i$ ). As amostras são levadas à mufla por 3 h, retiradas, resfriadas em dessecador por 1 h e pesadas. Depois, as amostras são postas novamente na mufla pelo período de 1 h, seguido pelo resfriamento em dessecador por 1 h. Repetese este procedimento até que a massa da amostra não apresente variação superior a 0,3 mg e, então, calcula-se o teor de cinzas a partir da Equação IV.3.

## IV.1.4. Teor de Carbono Fixo

O teor de carbono fixo pode ser determinado utilizando os percentuais obtidos para o teor de cinzas (TCZ) e de materiais voláteis (*TMV*) em base seca, como mostrado na Equação IV.4.

$$TCF(\%) = 100 - (TCZ - TMV)$$
 (IV.4)

Para o cálculo final dos teores de cinzas e material volátil, deve ser descontada a umidade remanescente da amostra e esses calculados proporcionalmente.

## IV.1.5. Aplicação das Metodologias em Diversas Biomassas

Os resultados apresentados obtidos por ensaios baseados na adaptação da Norma ABNT NBR 8112 foram realizados em triplicata sendo, portanto, os resultados apresentados sua média aritmética. Aqueles obtidos com base nas adaptações das Normas ASTM foram realizados em duplicata.

As amostras utilizadas para obter os resultados mostrados na Tabela IV.1 possuem diâmetro médio de aproximadamente 500 µm, exceto a amostra de casca de arroz, de diâmetro médio 1023 µm.

## IV.2. Poder Calorífico Superior (PCS) e Poder Calorífico Inferior (PCI)

### IV.2.1. Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico superior (PCS) das biomassas pode ser determinado adaptando a norma ASTM D240-64, padrão para carvão vegetal.

O método consiste em obter o PCS utilizando uma bomba calorimétrica à pressão constante. Para isso pesa-se, em balança de precisão, 1,5 g de biomassa que é prensada em prensa de rosca para formar uma pastilha cilíndrica. Em seguida, um fio de algodão de 0,15 m é preso à pastilha e posto em contato com o fio de ignição, de Cromel C, ligado aos terminais elétricos na bomba calorimétrica. Esta é preenchida com oxigênio sintético a 3,04 MPa e imersa em um banho de água de 2,5 L com agitação.

Submetem-se os terminais elétricos da bomba a uma corrente alternada de 8 A por 5 s para provocar a ignição, dando início à combustão da pastilha de biomassa. Devido à energia liberada nessa etapa, ocorre a elevação da temperatura da água, medida em função do tempo, conforme a Equação IV.5.

| Tipo de Biomassas                             | Umidade<br>(%)  | Material Volátil<br>(%) | Cinzas<br>(%)       | Carbono Fixo<br>(%)  | Norma |
|---|-----------------|-------------------------|---------------------|----------------------|-------|
|   | Base úmida      |                         | Base seca           |                      | -     |
| Eucalipto <sup>3</sup>                        | $5,76 \pm 0,01$ | $87,02 \pm 0,00$        | $0,\!20 \pm 0,\!00$ | $12,\!80 \pm 0,\!00$ | ASTM  |
| Caixeta <sup>1</sup> (resíduo)                | 5,22 ± 0,01     | 85,03 ± 0,72            | $0,\!28 \pm 0,\!01$ | 14,69                | ABNT  |
| Jequitibá <sup>1</sup><br><i>(resíduo)</i>    | 5,23 ± 0,23     | 84,12 ± 0,64            | $0,53 \pm 0,02$     | 15,35                | ABNT  |
| Ouriço da castanha-<br>do-brasil <sup>2</sup> | $7,81 \pm 0,01$ | 86,27 ± 0,25            | $0,37 \pm 0,01$     | $13,36 \pm 0,24$     | ASTM  |
| Ouriço da castanha-<br>sapucaia <sup>2</sup>  | $8,37 \pm 0,02$ | 81,14 ± 0,70            | $2,00 \pm 0,05$     | $16,86 \pm 0,75$     | ASTM  |
| Endocarpo do fruto<br>do tucumã <sup>3</sup>  | $6,80 \pm 0,00$ | $76,75 \pm 0,02$        | $1,50 \pm 0,01$     | 21,75 ± 0,01         | ASTM  |
| Bagaço de cana <sup>1</sup>                   | 2,32 ± 0,08     | 87,30 ± 0,34            | $1,27 \pm 0,11$     | 11,44                | ABNT  |
| Fibra de coco <sup>1</sup>                    | 9,20 ± 0,46     | 77,13 ± 0,35            | $2,39 \pm 0,14$     | 20,48                | ABNT  |
| Casca de Arroz <sup>1</sup>                   | 6,08 ± 0,83     | $68,74 \pm 0,94$        | $16,32 \pm 0,27$    | 15,03                | ABNT  |

Fonte: <sup>1</sup>Farias (2012), <sup>2</sup>Nascimento (2012), <sup>3</sup>Lourenço (2012).

$$T = T_c - T_a - r_1(b - a) - r_2(c - b)$$
 (IV.5)

na qual:

a = tempo de ignição (s)

b = tempo para a elevação de temperatura atingir 60% do total (s)

c = tempo decorrido até a temperatura se tornar constante (s)

 $T_a$  = temperatura no momento da ignição (°C)

 $T_c$  = temperatura no tempo c (°C)

 $r_1$  = razão na qual a temperatura se eleva durante os 5 min antes da ignição (°C/s)

 $r_2$  = razão na qual a temperatura se eleva durante os 5 min após o tempo *c* (°C/s)

Assim, calcula-se o PCS através da Equação IV.6.

$$PCS = \frac{TA - e_1 - e_2}{m} \tag{IV.6}$$

na qual,

*PCS* = poder calorífico superior (cal/kg)

A = equivalente em água do calorímetro (mL)

 $e_1$  = correção para calor de formação do ácido nítrico (cal)

 $e_2 =$  correção para poder calorífico do fio de ignição (cal)

m = massa da amostra (kg)

A correção  $e_1$  é proporcional à quantidade em mililitros de solução de álcali padrão (alaranjado de metila) usado para titular o ácido. Enquanto que, a correção  $e_2$  é proporcional a 2,3 vezes o comprimento do fio de Cromel C consumido em cm.

## IV.2.2. Poder Calorífico Inferior (PCI)

Para determinar o poder calorífico inferior das biomassas, utiliza-se a Equação IV.7, de Mendeleev (1949),

$$PCI = 4,187 (81C + 300H - 26(O - TS) - 6(W + 9H))$$
(IV.7)

na qual:

$$PCI =$$
 poder calorífico inferior (kJ/kg) $C =$  teor de carbono (%) $H =$  teor de hidrogênio (%) $O =$  teor de oxigênio (%) $TS =$  teor de enxofre (%) $W =$  teor de umidade (%)

Os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e enxofre são obtidos por análise elementar (Item III.4) e umidade obtida pela análise imediata (Item IV.1.1).

## IV.2.3. Aplicação das Metodologias em Diversas Biomassas

Na Tabela IV.2 são apresentados alguns exemplos de resultados obtidos com a aplicação das metodologias citadas nos itens IV.2.1 e IV.2.2. As amostras utilizadas para obter os resultados mostrados na Tabela IV.2 possuem diâmetro médio de aproximadamente 500  $\mu$ m, exceto a amostra de casca de arroz, de diâmetro médio 1023  $\mu$ m.

| Biomassa                                  | $\bar{d}_p(\mu \mathrm{m})$ | PCS (MJ/kg)      | PCI (MJ/kg)          |
|---|-----------------------------|------------------|----------------------|
| Eucalipto <sup>3</sup>                    | 508,73                      | 19,76 ±0,08      | $16,55 \pm 0,20$     |
| Caixeta <sup>1</sup> (resíduo)            | 500                         | $19,00 \pm 0,10$ | $16,98 \pm 0,02$     |
| Jequitibá <sup>1</sup> <i>(resíduo)</i>   | 494                         | $19,24 \pm 0,51$ | $16,59 \pm 0,14$     |
| Ouriço da castanha-do-brasil <sup>2</sup> | 499,2                       | $20,02 \pm 0,36$ | $16,77 \pm 0,33$     |
| Ouriço da castanha-sapucaia <sup>2</sup>  | 497,3                       | $19,52 \pm 0,37$ | $16,56 \pm 0,27$     |
| Endocarpo do fruto do tucumã <sup>3</sup> | 502,47                      | $20,33 \pm 0,42$ | $17,\!29 \pm 0,\!47$ |
| Bagaço de cana <sup>1</sup>               | 501                         | $17,43 \pm 0,12$ | $16,37 \pm 0,09$     |
| Fibra de coco <sup>1</sup>                | 427                         | $17,85 \pm 0,42$ | $14,41 \pm 1,58$     |
| Casca de arroz <sup>1</sup>               | 1023                        | $15,24 \pm 0,59$ | $12,23 \pm 0,46$     |

Tabela IV.2 - Poder Calorífico Superior e Inferior para Diversas Biomassas

Fonte: <sup>1</sup>Farias (2012), <sup>2</sup>Nascimento (2012), <sup>3</sup>Lourenço (2012).

## **IV.3.** Comentários Finais

Observa-se que as biomassas possuem alto teor de material volátil favorecendo a obtenção de alto teor de bióleo, sendo este entre 76 a 87 % com exceção da casca de arroz, que possui alto teor de cinzas. Com relação ao teor de carbono fixo, por ser um valor da diferença entre material volátil e cinzas, pode levar a valores com pequenas diferenças finais. Analisando por tipo de biomassa, têm-se as madeiras de 12-15 % e os ouriços de castanhas de 13-17 %. Casos particulares como as fibras, têm-se uma dispersão, a saber: fibra de coco com 11%, casca de arroz com 15% e o bagaço de cana com 20%. E por último e diferenciado, temse o endocarpo do tucumã com teor de 20-22%.

Observa-se que as biomassas analisadas possuem poder calorífico superior e inferior entre 19 e 20 MJ/kg, e 14 a 17 MJ/kg, respectivamente, com exceção da casca de arroz (15 MJ/kg e 12 MJ/kg, respectivamente), por apresentar um teor de cinzas (~16%) mais elevado do que as outras biomassas (0,2-2%).

#### **IV.4. Referências Bibliográficas**

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TECNICAS. NBR 8112: Análise

imediata de carvão vegetal. Rio de Janeiro, 1986.

- ASTM American Society for Testing and Materials. Standart D240, 2009. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter.
- ASTM American Society for Testing and Materials. Standart E 1755-01, 2007. Standard Test Method for Ash in Biomass.
- ASTM American Society for Testing and Materials. Standart E871 – 82, 2006.
   Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels.
- ASTM American Society for Testing and Materials. Standart E872 – 82, 2006.
   Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels.
- MENDELEEV, D.I., Sochineniya (Collection of Works). Moscow: Akad. Nauk SSSR, vol. 15, 1949.

## CAPÍTULO V – ESTUDO MORFOLÓGICO DE BIOMASSAS

Este capítulo tem por intuito apresentar algumas sugestões de cortes para a biomassa *in natura* a fim de que uma ampla variedade de biomassa possa ser analisada adequadamente em microscopia eletrônica de varredura.

## V.1. Processamento de Amostras de Biomassas Vegetais para Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As biomassas vegetais caracterizam-se por serem materiais orgânicos secos, como madeiras, cascas de sementes e fibras vegetais. Estes são materiais que demandam certos cuidados em sua preparação, devido ao fato de serem pouco condutores e suscetíveis a danos causados pela radiação (ECHLIN, 2009). Para a análise mediante Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras de biomassas devem ser previamente preparadas de modo a obter micrografias através das quais seja possível explorar ao máximo a morfologia e suas estruturas. Para obter essas imagens é impres- cindível que o material passe a apresentar as seguintes características: ausência de partículas estranhas. estabilidade quando submetido ao vácuo e após a exposição ao feixe de elétrons. capacidade de emitir quantidade suficiente de elétrons secundários e baixo acúmulo de cargas em sua superficie (ROBINSON, 1987). As micrografías apresentadas nos tópicos a seguir foram obtidas através de um MEV da marca LEO (modelo LEO 440i, Inglaterra), pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/Unicamp.

## V.2. Etapas Gerais do Processamento de Amostras para MEV

## V.2.1. Coleta, Seleção e Limpeza

Para que seja realizada uma boa análise do material selecionado, é importante que as amostras a serem observadas sejam representativas. Quando se utiliza amostras de tamanho reduzido, podemse selecionar várias destas de modo a obter resultados que mais se aproximem do material em sua totalidade. A seleção das amostras que serão utilizadas deve ser feita levando em consideração fatores tais como tamanho e formato do espécime e o tipo de informações que se deseja obter por meio das micrografías. Em parte, a seleção é orientada pelas dimensões do suporte ("stub") no qual as amostras serão fixadas, e pelas dimensões internas e geometria da câmara do microscópio que será empregado na análise. Outro fator que pode limitar o tamanho da amostra é o deslocamento máximo, que o suporte é capaz de realizar nos eixos x, y e z e o quanto este pode ser inclinado (ECHLIN, 2009). A limpeza das amostras mostra-se de grande importância visto que contaminações podem causar uma diminuição do funcionamento ótimo do MEV, alterar e degradar tanto a aparência física quanto a composição química da amostra. É recomendado, portanto, manusear as amostras com instrumentos de metal limpos, como pinças e, ao manuseá-las, com as mãos utilizando luvas (ECHLIN, 2009).

## V.2.2. Exposição da Amostra

## V.2.2.1. Corte com Lâmina

Para expor a estrutura interna das amostras não muito rígidas, como madeiras, bagaço de cana-de-açúcar e fibra de coco, é possível realizar cortes utilizando uma lâmina afiada. Essa técnica apresenta como desvantagem, cortes transversais (Figura 1) ou desgastes na região do corte, quando este é executado no sentido contrário ao das fibras do espécime (Figura 2) (EXLEY, 1974).

## V.2.2.2. Criofratura

Na técnica de criofratura, a amostra é conge-

gelada rapidamente utilizando nitrogênio líquido, e em seguida cortada ou fraturada, enquanto ainda congelada. O plano de clivagem produzido por essa técnica pode se apresentar de maneira irregular, pois ocorre em pontos de menor resistência, em alguns casos separando células e, em outros, fraturando-as (GRIMSTONE, 1980).

Na Figura 2, tem-se uma micrografía gerada por microscopia eletrônica de varredura para uma partícula de fibra de coco ( $d_p$ =1893 µm) exposta por criofratura fraturada. Nesta figura, observa-se que a região exposta tem sua estrutura conservada, permitindo a análise do interior da partícula, diferente da imagem gerada por corte com lâmina (Figura 3).

### V.2.3. Estabilização da Amostra

A estabilização da amostra tem como objetivo manter sua forma o mais próximo possível da sua forma natural, através do aumento de sua rigidez e resistência. Esse processo pode ser realizado por meio de fixação química ou física. O método mais utilizado para fixar a amostra é a fixação química seguida pela secagem em um ponto crítico ou ainda, a realização de uma criofixação seguida por secagem por congelamento vácuo. а



Figura 1 – Linhas de corte geradas por corte com lâmina em amostra de madeira de eucalipto (*Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden) (d<sub>p</sub>=986,67 μm)



Figura 2 – Micrografía de amostra de fibras de coco (*Cocos nucifera* L.) exposta por técnica de criofratura e fraturada (d<sub>p</sub>=1893 µm)



Figura 3 - Fibras amassadas por corte com lâmina em amostra de fibras de coco (Cocos nucifera L.) (d<sub>p</sub>=896 μm)

Na fixação química, um dos fixadores mais utilizados é o tetróxido de ósmio (OsO<sub>4</sub>), geralmente aplicado juntamente com glutaraldeído (ROBINSON, 1987). Essa fixação é realizada imergindo o espécime em uma solução de fixador por determinado período, tendo sido ajustados pH e concentração da solução de acordo com as características da amostra (CASTRO, 2001).

A técnica de criofixação consiste em congelar rapidamente a amostra, não permitindo a formação de cristais. Para a utilização no MEV, a amostra pode ser simplesmente congelada utilizando-se N<sub>2</sub> líquido e, em seguida, pode ser facilmente fraturada, evitando danos causados por

cortes. Após coberta com camada condutora e montada no suporte ("stub"), a amostra pode ser observada diretamente no microscópio, não necessitando passar pela etapa de desidratação e secagem.

## V.2.4. Desidratação e Secagem das Amostras

A etapa de desidratação e secagem da amostra consiste em retirar a água desta, permitindo que seja montada e observada no microscópio. A desidratação da amostra é imprescindível, pois se houver água quando essa for submetida ao vácuo no microscópio, a água será evaporada, danificando as estruturas mais delicadas do espécime e causando danos ao aparelho (MYSCOPE, 2013).

Há três técnicas de secagem mais utilizadas, quando se trabalha com amostras biológicas, sendo essas: a desidratação por substituição, a secagem de ponto crítico e a secagem em contato com o ar.

A desidratação por substituição é a retirada de água substituindo-a por solventes. A técnica baseia-se em imergir a amostra em soluções de etanol ou acetona de concentrações graduais, até que se realize a imersão da amostra em solução 100% do solvente escolhido. É importante que durante essa etapa a amostra não seque, ou fique imersa em solvente de baixa concentração, pois isto pode ocasionar rupturas em sua superfície (ROBINSON, 1987).

A técnica de secagem em ponto crítico, do inglês "Critical-Point Drying" (CPD), utiliza CO<sub>2</sub> liquefeito para substituir o solvente presente na amostra e, então, quando atinge o ponto crítico, ocorre uma continuidade de estado que torna impossível diferenciar a fase líquida da fase gasosa, reduzindo a tensão superficial entre as fases a zero. Este ponto ocorre em temperatura e pressão específicas para cada substância, no caso do dióxido de carbono, corresponde à temperatura de 31,1 °C e à pressão de 73 atm. É possível, nesse estado, ter a passagem do estado líquido para o gasoso sem mudanças abruptas, superando o problema da tensão superficial envolvido em outros métodos (MYSCOPE, 2013).

A secagem em contato com o ar é a mais simples, mas só deve ser aplicada a materiais de maior rigidez. Essa técnica pode ser aplicada as biomassas vegetais, pois no estado em que elas serão utilizadas e estudadas, já passaram por secagens em contato com o ar e são compostas por tecidos mortos, portanto, encontram-se mais rígidas e com menos umidade do que tecidos vegetais vivos.

### V.2.5. Montagem e Cobertura

A cobertura da amostra é realizada em um aparelho metalizador através de um processo de pulverização ("sputtering"), no qual se deposita uma fina camada de ouro ou carbono através da vaporização em vácuo. Durante o processo, injetase argônio, bombardeando uma placa de ouro com íons positivos para arrancar átomos e depositá-los na amostra.

Após realizada a cobertura, o espécime pode ser fixado ao suporte utilizando fitas adesivas ou colas condutoras de carbono ou de prata (CAS-TRO, 2001). Um espécime montado incorretamente ou tendo cobertura falha, pode resultar em distorções na imagem a ser obtida ou, ainda, em danos à amostra. A cobertura e a montagem da amostra têm como objetivo torná-la um bom condutor elétrico, imobilizá-la no suporte e garantir que haja continuidade de condutividade entre amostra e suporte. Esta continuidade é importante para "aterrar" o espécime, evitando o acúmulo de cargas sobre a amostra.

Além disso, para amostras com número atômico maior, tais como os metais utilizados para a cobertura, a profundidade do volume de interação é menor, mas com maior produção de elétrons secundários, resultando em imagens com maior contraste do que aquelas geradas a partir de amostras constituídas por átomos de baixo número atômico, como a maioria dos materiais biológicos, compostos principalmente por C, H, O e N (JOHNSON, 2013 e MYSCOPE, 2013).

### V.2.6. Conservação das Amostras

Antes da montagem, as amostras podem ser conservadas em frascos de plástico ou de vidro. Uma vez preparadas e montadas nos suportes, estes devem ser acomodados em uma caixa plástica própria para acomodar os suportes ("stubs") e essa mantida em um ambiente com baixa umidade ou em um dessecador, pois as amostras preparadas tendem a ser muito higroscópicas (BOZZOLA e RUSSEL, 1999).

## V.3. Aplicação em Amostras de Biomassas em Microscopia Eletrônica de Varredura

## V.3.1. Madeiras Provenientes de Plantio Energético e de Resíduos de Indústria Moveleira

As madeiras são materiais orgânicos constituídos por um complexo de hemiceluloses, celulose, e lignina, e, em menores quantidades, pelos extrativos, compostos não constituintes da parede celular, sendo a proporção entre estas substâncias variável dependendo da espécie.

A madeira é constituída, principalmente, por três elementos: o parênquima, os elementos de vaso e as fibras. As células parenquimáticas podem apresentar diversos formatos e possuem função de armazenamento e transporte. As fibras são células alongadas com paredes celulares lignificadas que garantem a sustentação do vegetal, e portanto são responsáveis pela rigidez ou flexibilidade da madeira.

Os elementos de vaso transportam substâncias, tais como água, seiva e gases no

sentido longitudinal da planta. O transporte e a comunicação entre as células constituintes do sistema vascular do vegetal são facilitados pelas pontuações, pequenos orifícios (com diâmetro entre 2 e 15 mícrons) localizados na parede celular que podem ser tanto simples como múltiplos, conhecidos como placa de pontuações (FOELKEL, 2007). Nas extremidades dos elementos de vaso encontram-se as pontuações intervasculares conectando um elemento a outro, pode-se ter também pontuações ligando os elementos de vaso às células circunvizinhas, para a realização do transporte no sentido lateral. Devese salientar que os elementos de vaso estão presentes apenas nas angiospermas. Nas gimnospermas é possível encontrar apenas canais resiníferos (CORE, 1979).

Outro conjunto de elementos que pode ser observado na estrutura das madeiras são os elementos de raio, estruturas parenquimáticas responsáveis pelo armazenamento e translocação de água e nutrientes a curtas distâncias e, geralmente, no sentido lateral da planta. Os raios podem ser unisseriados, tendo largura de uma célula, ou multisseriados tendo largura de duas ou mais células (GUERREIRO & GLÓRIA, 2006).

As amostras de madeira de eucalipto (Eucalyptus grandis Hill ex Maiden), utilizadas

para obtenção das imagens de microscopia eletrônica, foram provenientes de espécimes de 6,5 anos de idade. Estas foram cedidas pela empresa Suzano Papel e Celulose, localizada na cidade de Itapetininga/SP (coordenadas  $23^{\circ}36'25.1"S \times 48^{\circ}04'31.5"W$ ). Nas micrografias obtidas pode-se identificar na Figura V.4a, poros (PR), que correspondem aos vasos condutores em secção transversal e às fibras (F) dos materiais também seccionadas. Na Figura V.4b temos um corte longitudinal tangencial, no qual é possível identificar os elementos de vaso (EV), e os elementos de raio (ER) unisseriados. Com maior ampliação, na Figura V.4c foi possível identificar as pontuações (P) entre elementos de vasos e as células circunvizinhas a estes e as pontuações intervasculares (PIV).

As micrografias geradas das madeiras caixeta [*Tabebuia cassinoides* (Lam.) DC.] e de jequitibárosa [*Cariniana legalis* (Mart.) Kuntze], apresentadas nas Figuras V.5 e V.6, foram provenientes de amostras de resíduos de fabricação de móveis obtidas através da marcenaria Dalben localizada em Barão Geraldo, Campinas/SP ( $22^{\circ}$  49' 43.9" S × 47° 05' 42.5" W). As madeiras utilizadas pela marcenaria foram adquiridas através da madeireira APLAMAD, que



- (a) Secção longitudinal ( $d_p$ =986,67 µm), ampliação de 150x
- (b) Secção transversal ( $d_p$ =1993,71 µm), ampliação de 150x



- (c) Secção longitudinal (d<sub>p</sub>=986,67 μm), ampliação de 1000x
- Figura V.4 Micrografías de amostras de madeira de eucalipto (*Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden) obtidas por MEV


(a) Secção longitudinal ( $d_p$ =1420 µm), ampliação de 150x (b) Secção longitudinal ( $d_p$ =1006 µm), ampliação de 500x



(c) Secção transversal ( $d_p$ =1993 µm), ampliação de 200x

Figura V.5 - Micrografías de amostras de madeira de caixeta (Tabebuia cassinoides (Lam.) DC.) obtidas por MEV



(a) Secção longitudinal (esq.) e radial (dir.) (d<sub>p</sub>=986 μm), (b) Secção lo ampliação 90x

(b) Secção longitudinal (d<sub>p</sub>=986 μm), ampliação de 500x



(c) Secção longitudinal (d<sub>p</sub>=2008 μm), ampliação de 1000x

Figura V.6 – Micrografías de amostras de madeira de jequitibá-rosa (*Cariniana legalis* (Mart.) Kuntze) obtidas por MEV

possui atividades de extração nos estados do Mato Grosso e de Rondônia.

Nas micrografías da madeira caixeta, é possível identificar (Figura V.5a), em um corte longitudinal tangencial, os elementos de raio bisseriados (ERM) e trisseriados (ERT) característicos da madeira. Na Figura V.5b, têm-se os elementos de vaso (EV) e um grande número de pontuações (P) nas paredes destes. Em Figura V.5c temos uma secção transversal, na qual é possível identificar um poro, que corresponde ao corte transversal dos vasos condutores, e uma grande quantidade de fibras (F) em corte longitudinal.

A partir das micrografías da madeira de jequitibá rosa, podem-se identificar na Figura V.6a, à esquerda, diversos elementos de raio (ER) e na amostra à direita elementos de vaso (EV). Na ampliação do espécime da esquerda, Figura V.6b, pode-se caracterizar os elementos de raio como bisseriados (ERB), estando estes circundados paralelamente por fibras (F). Na Figura V.6c, temos as fibras da madeira evidenciadas em um corte longitudinal.

## V.3.2. Ouriço da Castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* Humboldt e Bonpland)

O ouriço da castanha-do-brasil é um fruto do tipo cápsula pixídio, produzido pela castanheira, de formato esférico levemente depresso e peso (incluindo as sementes) variando entre 0,5 e 1,5 kg (CAVALCANTE, 1976).

As cápsulas são frutos simples, originários de uma flor apenas, que possuem pericarpo seco e são deiscentes, ou seja, abrem-se quando atingem estado de maturação. Sua classificação como pixídio indica que sua deiscência (abertura) ocorre de forma transversal, dividindo o fruto em uma parte inferior (urna) e uma parte superior (opérculo) (MAPA, 2009). Na Figura V.7 tem-se a ilustração dos opérculos (a e b), da castanha (c), do fruto em corte expondo as amêndoas em seu interior (d) e do fruto fechado (e).

O mesocarpo bastante duro que caracteriza o ouriço é constituído principalmente por células pétreas, que são esclereídes de forma isodiamétricas e fibras (CAVALCANTE, 1976). As esclereídes são células provenientes do esclerênquima, tecido vegetal com função principal de sustentação. São células mortas, com parede celular espessa, altamente lignificada e intensamente pontoada.



Figura V.7 – Ouriço da castanha-do-brasil (Adaptado de: CALVACANTE, 1976) (a) e (b) opérculos, (c) castanha, (d) fruto aberto com sementes dentro, (e) fruto fechado

As fibras são células similares às esclereídes com a mesma, porém possuem formato alongado e menor quantidade de pontoações. Quando presente nos frutos, o tecido formado por esse conjunto de células atua como proteção devido a sua alta quantidade de lignina, substância que os animais não conseguem digerir (GUERREIRO & GLÓRIA, 2006).

As amostras de ouriço de castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* Humboldt e Bonpland) apresentadas a seguir foram coletadas na comunidade Aninga localizada no município de Parintins/AM, sob as coordenadas:  $-2^{\circ}$  40' 42.3372" S × -56° 46' 32.3472" W.

A partir das micrografias obtidas por MEV (Figura V.8) é possível ver na Figura V.8a partículas do ouriço de castanha-do-brasil, sua baixa esfericidade após a moagem realizada em moinho de martelo. Na Figura V.8b, observa-se o contraste entre os dois principais tipos de células, sendo estas as fibras (F) e as esclereídes (ES).

Na Figura V.8c tem-se um conjunto de esclereídes, no qual se destaca a característica isodiamétrica deste tipo de célula. Com ampliação dessas, Figura V.8d, observa-se o alto número de pontoações (P).



(c) Ampliação de 150x

(d) Ampliação de 2000x

Figura V.8 - Micrografias de ouriço de castanha-do-brasil (*Bertholletia excelsa* Humboldt e Bonpland) (d<sub>p</sub>=989 μm), obtidas por MEV

# V.3.3. Ouriço da Castanha da Sapucaia (*Lecythis pisonis* Cambess)

O fruto da castanha sapucaia (Figura V.9a) é do tipo cápsula pixídio, destacando seu opérculo (Figure V.9c) para liberar as sementes quando alcançada sua maturação. Na Figura V.9b e c têmse a ilustração do ouriço da sapucaia aberto e seu opérculo, respectivamente.

As micrografías apresentadas na Figura V.10 foram obtidas a partir de amostras do ouriço da castanha de sapucaia coletadas na comunidade Limão, no município de Parintins, Estado do Amazonas, sob as coordenadas: -2° 27'18.2736"S  $\times$  -57°1'41.793"W.



Figura V.9 – Ouriço da castanha sapucaia (Adaptado de: CALVACANTE, 1976) castanha, (b) ouriço sem opérculo (urna) e (c) opérculo

Na Figura V.10a tem-se a micrografia de uma partícula de diâmetro 497,3 µm, ampliada em 250x, na qual é possível observar seu formato irregular. Na Figura V.10b, observa-se células do tipo esclereídes (ES) e fibras (F), ambas constituintes do tecido esclerênquima. Com maior ampliação (Figura V.10c) das esclereídes, verificase que estas são altamente pontoadas (P).

Para o ouriço da castanha sapucaia, além do tecido esclerenquimático, foi constatada a presença de elementos de vaso (EV) (Figura V.10d). Estas são células constituintes do xilema e têm função de transportar água e sais minerais. Os elementos de vaso ocorrem em fileiras longitudinais, comunicando-se através de placas de perfurações, cujo formato e distribuição podem variar, sendo observado para o ouriço da sapucaia elementos de vaso com perfurações escalariformes (GUERREIRO & GLÓRIA, 2006).



(c) Ampliação de 2500x (pedaço)

(d) Ampliação de 1000x (pedaço)



# V.3.4. Endocarpo do fruto do Tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer)

As micrografias apresentadas na Figura V.11, foram geradas para amostras do endocarpo do fruto do tucumã (*Astrocaryum aculeatum* Meyer) coletadas na comunidade Aninga, localizada no município de Parintins/AM nas coordenadas: - 2°40'42.3372"S × -56°46'32.3472"W.

Na Figura V.11a, observam-se partículas de diâmetro de 2018,8 µm, evidenciando seu formato tendendo a esférico e sua superfície

bastante homogênea após moagem em moinho de martelo. Em ampliação da superfície de parte do endocarpo (Figura V.11b e d) verifica-se que esta é composta majoritariamente por células do tipo esclereídes (ES), havendo ausência de fibras. Na Figura V.11c é possível observar com detalhes as células esclereídes e o grande número de pontoações (P) existentes nestas. O endocarpo ainda apresenta, elementos de vasos (EV) com placas de perfuração escalariformes (Figura V.11d).



(c) Ampliação de 2500x ( $d_p$ = 2018,8 µm) (d) Ampliação de 1000x (pedaço)

Figura V.11 - Micrografias de caroço de tucumã (Astrocaryum aculeatum Meyer), obtidas por MEV

## V.3.5. Bagaço da Cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.)

O caule da cana-de-açúcar é a estrutura mais rica em sacarose, mais do que seus frutos e sementes, sendo portanto economicamente mais importante. Esse é classificado como colmo, sendo formado por uma série de entrenós separados por nós. Os entrenós são constituídos de tecidos vasculares e parenquimáticos, com função de armazenar sacarose (OGTR, 2008).

Conjuntos de fibras ocorrem entre os feixes de vasos, que no caso da cana ocorrem espalhados pelo colmo e a epiderme (ESAU,1977).

As micrografías na Figura V.12 foram obtidas através de amostras de resíduo de processamento agroindustrial da cana cedidas pela usina São José S/A Açúcar e Álcool, localizada no município de Rio das Pedras/SP, sob as coordenadas: 22°49'096"S × 47°34'10.7"W.

Na Figura V.12a tem-se uma visão geral de uma partícula do bagaço da cana de 501 µm de diâmetro, sendo possível observar seu formato cilíndrico. Em V.12b tem-se uma amostra de diâmetro 1970 µm seccionada transversalmente por corte utilizando lâmina. Com a exposição da estrutura interna verifica-se a presença de grande número de poros (EV) (elementos de vaso em corte) e de fibras (F).

Nas Figuras V.12c e V.12d tem-se uma amostra de 925  $\mu$ m em corte longitudinal, destacando-se, na primeira imagem, o feixe de fibras paralelas em contraste com a medula (ME), vista com maior detalhe na segunda imagem. Na Figura V.12b, nota-se que, por ser mais frágil, a medula encontra-se bastante fragmentada e que esta estrutura possui paredes celulares finas e com grande quantidade de pontoações (REZENDE et al., 2008).

Para uma amostra de 1970 µm de diâmetro, porém utilizando a técnica de criofratura, foram obtidas as micrografias nas Figuras V.13a e V.13b. Em Figura V.13a destacam-se, mais detalhadamente, os elementos de vaso (EV) circundados por fibras, garantindo alta porosidade à biomassa. Com maior ampliação na Figura V.13b, nota-se a presença de pontoações (P) nas paredes dos elementos de vasos e as espessas paredes celulares das fibras (F), que lhe conferem alta resistência.



(c) Ampliação de 200x ( $d_p=925 \ \mu m$ )

(d) Ampliação de 2000x ( $d_p=925 \ \mu m$ )

Figura V.12 - Micrografias de bagaço de cana-de-açúcar (Saccharum officinarum L.) em corte obtidas por MEV



(a) Ampliação de 1000x ( $d_p$ =1970 µm)

(b) Ampliação de 3000x ( $d_p$ =1970 µm)

Figura V.13 - Micrografias de bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) utilizando técnica de criofratura, obtidas por MEV

#### V.3.6. Fibras de Coco (Cocos nucifera L.)

O coco é o fruto do tipo drupa produzido pelo coqueiro. Este é constituído pelo epicarpo, a camada lisa mais exterior ao fruto, pelo mesocarpo que corresponde à camada espessa e fibrosa donde se obtêm as fibras utilizadas comercialmente e a camada mais interior e pelo endocarpo, camada mais interna e de alta rigidez.

No interior do endocarpo encontra-se a semente do coco, revestida por uma camada de coloração marrom chamada tegumento e contendo o albúmen em seu interior. O albúmen corresponde à camada branca, carnosa e oleosa que é utilizada como alimento e ao líquido conhecido como água de coco. O embrião da semente se localiza próximo a um orifício do endocarpo envolvido pelo albúmen sólido (SOUZA et al.). Nas Figura V.14 são apresentadas micrografías de amostras de fibra de coco, provenientes da casca do coco verde coletadas em áreas de lazer da cidade de Campinas/SP e cedidas pelo Laboratório de Embalagens de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos FEA/UNICAMP.

Na Figura V.14a temos uma partícula da fibra de coco ( $d_p$ =1893 µm) na qual se observa o formato cilíndrico e alongado. Nas Figuras V.14b, V.14c e V.14d tem-se uma amostra de diâmetro 427 µm preparada por criofratura. Na Figura V.14b observa-se a estrutura interna da amostra, constituída pelas células alongadas das fibras (F). Nas Figuras V.14c e V.14d tem-se a estrutura destas células em maior ampliação.



(c) Ampliação de 1000x ( $d_p$ =427 µm)

(d) Ampliação de 3000x (d<sub>p</sub>=427 μm)

Figura V.14 - Micrografias de fibras de coco (Cocos nucifera L.) obtidas por MEV

### V.3.7. Casca de Arroz (Oriza sativa L.)

O arroz é uma espécie de vegetal monocotiledôneo que, assim como outras espécies de cereais, possuem cariopses como sua unidade de propagação. Cariopses são frutos indeiscentes contendo apenas uma semente (LEUBNER, 2013), nos quais a casca da semente se encontra fundida ao pericarpo, casca do fruto. Dentro do grão encontra-se a parte comestível, correspondente ao endosperma que contém proteínas e amido, podendo constituir até 86% do fruto (ESAU, 1977).

Na Figura V.15a, apresenta-se o esquema da estrutura externa (casca) de um grão de arroz (SEMPLE et al., 1992) e na Figura V.15b, um esquema em corte das estruturas internas e externas do grão (BLAKENEY, 1984).



(b) Estrutura Interna

Figura V.15 – Estrutura do grão de arroz (Oriza sativa L.) (Fonte: FAO e BLAKENEY, 1984)

A camada de farelo do grão é constituída majoritariamente por fibras, e corresponde à camada formada pelo pericarpo, pelo tegumento, pela aleurona e pelo gérmen. A casca mais externa é composta por folhas modificadas, a pálea e a lema (WALTER, 2008).

A casca do arroz utilizada como biomassa corresponde à estrutura acima, excluindo-se a região do endosperma e do embrião, utilizada como alimento.

Na Figura V.16 são apresentadas micrografías de uma amostra de casca de arroz obtida através de resíduo agroindustrial. Na Figura V.16a, podem-se identificar duas camadas distintas constituindo a casca. A mais externa destas corresponde ao farelo (FA), constituído pela lema e pela pálea, enquanto a camada mais interna corresponde à camada de aleurona (AL).

Na Figura V.16b, tem-se um corte transversal da casca de arroz, na qual é possível visualizar, além das camadas constituintes da casca, os tricomas (TR) existentes na parte exterior desta. Estas são apêndices epidérmicos, com paredes geralmente celulósicas, mas que podem sofrer espessamento e lignificação, ou ainda serem impregnadas com sílica ou carbonato de cálcio (GURREIRO & GLÓRIA, 2006). Na Figura V.16c, é possível observar a ocorrência dos tricomas por outro ângulo e a textura rugosa da camada mais externa da casca.

Na Figura V.16d podemos observar também a estrutura denominada lema estéril (LE). Esta é um órgão que se assemelha às glumas, estruturas foliáceas, membranosas, encontradas na base de espigas de gramíneas.



(c) Casca inteira, ampliação de 100x

(d) Casca inteira, ampliação de 100x

Figura V.16 - Micrografías de amostras da casca de arroz (Oriza sativa L.) obtidas por MEV

#### V.4. Comentários Finais

As biomassas vegetais são constituídas de tecidos mortos, relativamente secos e rígidos, portanto, sua preparação para análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) pode ser simplificada.

Primeiramente, realiza-se a seleção e limpeza das amostras, seguidas da etapa de exposição de sua estrutura interna. A técnica de criofratura é, geralmente, a mais indicada para realizar esse procedimento, pois causa menos danos à estrutura da amostra do que os cortes por lâmina, porém, para algumas amostras não é possível realizar essa técnica. Um exemplo é a biomassa de madeira de jequitibá rosa que, por se tratar de uma madeira de coloração escura, tem essa característica ainda mais intensificada pelo congelamento com N<sub>2</sub>, inviabilizando sua visualização adequada.

Ainda, algumas biomassas são constituídas de materiais extremamente rígidos que não são passíveis de cortes com lâminas ou criofratura, como é o caso das biomassas do ouriço da castanha-do-brasil e da sapucaia e do endocarpo do fruto do tucumã. Materiais como estes, portanto, devem ser analisados em partículas pequenas, como se pode obter através de moagem.

A estabilização das amostras de biomassa não é necessária devido a sua estrutura já encontrada bastante rígida, sendo que nessa etapa é mais indicada para amostras biológicas que devem ser analisadas o mais próximo possível de seu estado natural.

Devido a mesma característica citada anteriormente, as biomassas podem ser desidratadas por simples secagem em contato com o ar ou em estufa à baixa temperatura (60 °C), sem que haja danos significativos a sua estrutura. Em seguida, as amostras devem passar pelos processos de montagem e cobertura e serem armazenadas corretamente até que seja realizada sua análise.

Identificou-se como as estruturas que constituem as biomassas as fibras, as esclereídes e os vasos condutores. A biomassa da casca de arroz apresentou estrutura diferente das demais, sendo constituída pela pálea e pela lema, folhas modificadas, além dos tricomas em sua superfície. As biomassas de madeiras não possuem esclereídes e são abundantes em fibras e em vasos condutores. As biomassas de origem amazônica apresentam principalmente esclereídes, o que confere sua estrutura rígida, e pequena quantidade das outras estruturas. As biomassas fibrosas, como o bagaço da cana e as fibras de coco, apresentaram grande quantidade de fibras, poucos vasos condutores e ausência de esclereídes.

#### V.5. Referências Bibliográficas

- ABRAF Anuário Estatístico ABRAF 2013 ano base 2012. Brasília: 2013. Disponível em: <http://www.abraflor.org.br/estatisticas/ABR AF13/ABRAF13\_BR.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013.
- ABREU, F. A. P., Aproveitamento Industrial do Coco-da-baía Maduro (Coco Seco). Disponível em: <a href="http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo\_1943.pdf">http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo\_1943.pdf</a>>. Acesso em: 2 dez. 2013.
- ANDRADE, T. C. G. R.; OLIVEIRA, H. R.;
  SILVA, J. O. V.; MASCARENHAS, D. V.
  B., Estimativa dos Resíduos Gerados na Cultura do Eucalipto (*Eucalyptus spp.*) no Estado de Tocantins. 2º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, 16 e 17 abr. 2009, Recife.
- BAUER, S. R. T., Resíduos da Exploração Florestal de *Eucalyptus grandis* Hill Ex Maiden para Geração de Energia Elétrica. Dissertação Mestrado, UNESP Botucatu, jan. 2001.
- BOZZOLA, J. J., RUSSEL, L. D., Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists, 2<sup>a</sup> edição, Sudbury, Mass.: Jones and Bartlett, 1999.

- CASTRO, L. A. S., Processamento de Amostras para Microscopia Eletrônica de Varredura. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2001.
- CORE, H. A., Wood Structure and Identification. Ed. Syracuse, Nova Iorque, 1979.
- CASSILHA, A. C.; PODLASEK, C. L.; JUNIOR,
  E. F. C.; SILVA, M. C.; MENGATTO, S. N.
  F., Indústria Moveleira e Resíduos Sólidos: Considerações para o Equilíbrio Ambiental.
  Revista Educação & Tecnologia. nº 8, set.
  2004.
- CASTRO, R. C. F., Análise Econômica do Manejo da Caixeta – *Tabebuia cassinoides* (Lam.) dc na Região do Vale do Ribeira/SP: Um Estudo de Caso. Dissertação de Mestrado. USP, Piracicaba, nov. 2002.
- CAVALCANTE, P. B., Frutas Comestíveis da Amazônia. 3ª ed. Belém: INPA, 1976.
- COSTA, J. R.; LEEUWEN, J. V.; COSTA, J. A., Tucumã-do Amazonas em: Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica. Belém: CIFOR, Imazon, 2005.
- CURY, G.; TOMAZELLO, M., Descrição Anatômica de Espécies de Madeira Utilizadas na Construção Civil. Floresta e Ambiente 2011 jul./set.; 18(3):227-236 doi:10.4322/floram.2011.042.

- CYMERYS, M.; WADT, L.; KAINER, K.; ARGOLO, V., Castanheira em: Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica. Belém: CIFOR, Imazon, 2005.
- EMBRAPA\_F. Circular Técnica 107 Jequitibárosa. Autor: Paulo Ernaini Ramalho Carvalho. 1ª impressão, Colombo: Dez. 2005. Disponível em: <a href="http://www.cnpf.embrapa.br/publica/circtec/edicoes/circ-tec107.pdf">http://www.cnpf.embrapa.br/publica/circtec/edicoes/circ-tec107.pdf</a>>. Acesso em: 23 out. 2013.
- EMBRAPA\_R. Folder Castanha-do-brasil. Porto Velho, abr. de 2010. Disponível em: <http://www.cpafro.embrapa.br/media/arquiv os/publicacoes/folder\_castanhadobrasil\_1.pdf >. Acesso em: 22 nov. 2013.
- EMBRAPA\_TC. Jequitibá-rosa (Cariniana legalis) Espécie em extinção da Floresta Atlântica. out. 2002. Disponível em: <http://www.cpatc.embrapa.br/download/ FolderJequitiba Rosa.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013
- ECHLIN, P., Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Nova Iorque: Springer, 2009.
- ESAU, K., Anatomy of Seed Plants. 2<sup>a</sup> ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1977.
- EXLEY, R. R.; BUTTERFIELD, B. G.; MEYLAN, B. A., Preparation of Wood

Specimens for the Scanning Electron Microscope. *Journal of Microscopy*, v. 101, Pt 1, mai. 1974, p. 21-30.

- FAOSTAT The Statistics Division of the Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <a href="http://faostat.fao">http://faostat.fao</a>. org/>. Acesso em: 22 nov. 2013.
- FIGLIUOLO, R.; SILVA, J. D., Cadeia Produtiva Sustentável e Integral do Tucumã do Amazonas: do lixo à produção de cosméticos e biodiesel. SBQ – 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 30 de maio a 2 de jun. 2009.
- FOELKEL, C., Elementos de Vaso e Celuloses de Eucalipto. Eucalyptus Online Book & Newsletter. Capítulo 4. abr. 2007. Disponível em: <a href="http://www.eucalyptus.com.br/capitu">http://www.eucalyptus.com.br/capitu</a> los/PT04\_vasos.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013.
- FURLAN, V. J. M., Produção de Bioetanol a partir de Resíduos Celulósicos da Agroindústria do Arroz. Dissertação de Mestrado, UFRGS, 2009.
- GERWING, J., Vidal, E., VERÍSSIMO, A., UHL, C., O Rendimento no Processamento de Madeira no Estado do Pará. Série Amazônia (vol. 18, p. 38). Belém: Imazon, publicado em 2000. Disponível em: <a href="http://www.ima">http://www.ima</a>

zon.org.br/publicacoes/serie-amazonia/o-ren dimento-no-processamento-de-madeira-no-es tado-do-para>. Acesso em: 23 out. 2013.

- GRIMSTONE, A. V., O Microscópio Eletrônico em Biologia. São Paulo: EPU, 1980.
- GUERREIRO, S. M. C.; GLÓRIA, B. A., Anatomia Vegetal. 2<sup>a</sup> edição, Editora UFV, Viçosa, 2006.
- HILLIG, É.; SCHNEIDER, V. E.; PAVONI, E. T., Geração de Resíduos de Madeira e Derivados da Indústria Moveleira em Função das Variáveis de Produção. Produção, 19 (2), p. 292-303, 2009.
- IBGE Produção e Vendas dos Produtos e/ou Serviços Industriais, Segundo as Classes de Atividades e os Produtos – CNAE 0500 até 1722 – Prodlist Indústria 2010. Código
- PRODLIST: 1610.2090. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Industrias\_Extrativas\_e \_de\_Transformacao/Pesquisa\_Industrial\_An ual/Produto2011/Tabela1.pdf>. Acesso em: 23 out. 2013.
- JOHNSON, E., Electron Microscopy of Biological Specimens. 20 mar. 2013.
- LEITÃO, A. M., Caracterização Morfológica e Físico-química de Frutos e Sementes de *Astrocaryum aculeatum Meyer (Arecaceae)*, de uma Floresta Secundária. Tese de

doutorado, UFAM: out. 2008.

- LEUBNER, G., The Seed Biology Place. Disponível em: http://www.seedbiology.de>. Acesso em: 11 out. 2013.
- LOBO, J. M. C. O. P. C., Avaliação do Potencial Energético de Resíduos de Biomassa Amazônica. In Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural, 29 a 31 de out. de 2002, Campinas. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php ?script=sci\_arttext&pid=MSC00000002200 2000100026&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 29 out. 2013.
- MACHADO, K. C.; DAMM, D. D.; JUNIOR, C.
  C. M. F., Reaproveitamento Tecnológico de Resíduo Orgânico: Casca de Coco Verde na Produção de Gabinetes Ecológicos de Computadores. 2º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos. Três Passos: 8, 9, 10 de jul. de 2009.
- MAPA Zoneamento Agroecológico da Cana-de-Açúcar. Disponível em: <a href="http://www.cnps.embrapa.br/zoneamento\_cana\_de\_acucar/ZonCana.pdf">http://www.cnps. embrapa.br/zoneamento\_cana\_de\_acucar/ZonCana.pdf</a>>. Acesso em: 22 nov. 2013.
- MAPA Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <a href="http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz">http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz</a>. Acesso em: 11 out. 2013.

- MAPA Glossário Ilustrado de Morfologia. 1<sup>a</sup> edição. Mapa/ACS: Brasília, 2009. Disponível em: <a href="http://www.agricultura.gov">http://www.agricultura.gov</a>. br/arq\_editor/file/10829\_glossario\_ilustrado\_ morfologia-2.pdf>. Acesso em: 29 out. 2013.
- MELO, L. E. L.; SILVA, C. J.; LOPES, K. V.; BRITO, P. G. M.; SANTOS, I. S., Resíduos Serraria Estado do Pará<sup>.</sup> de no Caracterização, Quantificação e utilização Adequada. Floresta e Ambiente, 19(1):113-116. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2012.012>. Acesso em: 8 out. 2013.
- MYSCOPE Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility. Disponível em: <a href="http://www.ammrf.org.au/myscope/">http://www.ammrf.org.au/myscope/</a>>. Acesso em: 3 set. 2013.
- OGTR The Biology of the Saccharum spp. (Sugarcane). Fev. 2008. Disponível em: <http://www.ogtr.gov.au/internet/ogtr/publish ing.nsf/content/sugarcane-3/\$FILE/biologysu garcane08.pdf>. Acesso em: 3 dez. 2013.
- REZENDE et al., Chemical and morphological Characterization of Sugarcane Bagasse Submitted to a Delignification Process for Enhanced Enzymatic Digestibility. Biotechnology for Biofuels, 2011 4:54.
- ROBINSON, D. G.; EHLERS, U.; HERKEN, R.;

HERRMANN, B.; MAYER, F.; SCHÜRMANN, F.-W., Methods of Preparation for Electron Microscopy. Berlin: Springer, 1987.

- ROSA, M. F.; ABREU, F. A. P.; FURTADO, A.
  A. L.; BRÍGIDO, A. K. L.; NORÕES, E. R.
  V., Processo Agroindustrial: Obtenção de Pó de Casca de Coco Verde – Comunicado Técnico 61. Embrapa: Fortaleza, dez. 2001.
- SANTOS, L. A. et al., Análise do Potencial Energético dos Resíduos Agrícolas Provenientes da Cana-de-Açúcar em Alagoas visando a Geração de Energia. 5º Encontro Nacional de Tecnologia Química, Maceió/AL 26 a 28 de agosto de 2012. Disponível em: <http://www.abq.org.br/entequi/2012/trabalh os/50/50-349-13848.html>. Acesso em: 22 nov. 2013.
- SILVA, O. F.; WANDER, A. E.; FERREIRA, C. M., Árvore do Conhecimento: Arroz -Mercado, Comercialização e Consumo. Disponível em: <a href="http://www.agencia.cnptia">http://www.agencia.cnptia</a>. embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fok 5vmke02wyiv80bhgp5prthhjx4.html>. Acesso em: 15 abr. 2014.
- SILVEIRA, M. S., Aproveitamento das Cascas de Coco Verde para Produção de Briquete em Salvador – BA. (Dissertação de Mestrado)

FBA, 163 p.

- SIQUEIRA, L.A.; ARAGÃO, W.M.; TUPINAMBÁ, E.A., A Introdução do coqueiro no Brasil, importância histórica e agronômica, 24p. Aracaju: 2002. (Embrapa Tabuleiros Costeiros. Documentos, 47). Disponível em: <a href="http://www.cpatc.embrapa.br/download/">http://www.cpatc.embrapa. br/download/</a> Documentos47.pdf>. Acesso em: 2 dez. 2013.
- SEMPLE, R. L.; HICKS, P. A.; LOZARE, J. V.; CASTERMANS, A., Towards Integrated Commodity and Pest Management in Grain

Storage. Disponível em: <http://www.fao. org/docrep/x5048E/x5048E00.htm>. Acesso em: 21 out. 2013.

- SOUZA, O. P.; MELO, B.; MANCIN, C. A., Cultura do Coqueiro. Disponível em: <http://www.fruticultura.iciag.ufu.br/coqueir o.html>. Acesso em: 2 dez. 2013.
- WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A., Arroz: Composição e Características Nutricionais. Ciência Rural, Santa Maria, 38 (4), p.1184-1192, 2008.

## CAPÍTULO VI – CORRELAÇÕES ENTRE MORFOLOGIA E DEMAIS PROPRIEDADES

Este capítulo tem por intuito realizar uma discussão sobre a relação entre a morfologia e as características químicas e térmicas das biomassas apresentadas neste livro como exemplos. Os dados utilizados foram retirados dos trabalhos relacionados na Tabela VI.1.

Tabela VI.1 – Referências dos dados das biomassas

| Biomassa                         | Fonte             |
|----------------------------------|-------------------|
| Eucalipto                        | Lourenço (2012)   |
| Caixeta                          | Farias (2012)     |
| Jequitibá rosa                   | Farias (2012)     |
| Ouriço da castanha-do-<br>brasil | Nascimento (2012) |
| Ouriço da castanha<br>sapucaia   | Nascimento (2012) |
| Endocarpo do fruto do<br>tucumã  | Lourenço (2012)   |
| Bagaço de cana                   | Farias (2012)     |
| Fibra de coco                    | Farias (2012)     |
| Casca de arroz                   | Farias (2012)     |

#### VI.1. Estrutura Microscópica das Biomassas

Pela observação das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, identificaramse três estruturas como sendo a de maior ocorrência, são essas: as fibras, as esclereídes e os vasos condutores.

Tanto as esclereídes quanto as fibras são células do esclerênquima, tecido vegetal que se caracteriza por possuir paredes secundárias espessas e duras. O esclerênquima pode ser encontrado em diversas partes do vegetal, como nas raízes, nas folhas e nos frutos. As paredes secundárias de suas células são compostas por celulose, hemicelulose, pectina e lignina. As células desse tecido caracterizam-se, também, pela presença de pontoações, interrupções na parede celular que permitem a intercomunicação celular.

As fibras se distinguem por possuírem formato alongado, parede celular espessa e pequeno número de pontoações, tendo como principal função a sustentação. As esclereídes também possuem parede celular muito espessa e lignificada, mas com maior quantidade de pontoações. Normalmente são encontradas no tegumento de sementes, cascas de nozes e no caroço de frutos do tipo drupa, que possuem apenas uma semente.

células Os elementos de vaso são características do sistema vascular das angiospermas, sendo responsáveis pelo transporte de água e de solutos (GUERREIRO e GLÓRIA, 2006). Essas células podem muitas vezes apresentar placas de perfurações, áreas da parede celular em que há aberturas pelas quais os elementos de vaso se comunicam (KRAUS e PISANESCHI, 1998).

A partir das estruturas observadas foi possível agrupar as biomassas estudadas em três grupos, sendo estes: biomassas de natureza fibrosa, biomassas provenientes de frutos amazônicos e biomassas provenientes de madeiras. A casca de arroz, devido a sua morfologia peculiar, foi analisada separadamente.

## VI.2. Biomassas Fibrosas: Bagaço de Cana-deaçúcar e Fibras de Coco

As biomassas fibrosas caracterizam-se pela predominância de fibras e pouca quantidade de vasos condutores, não sendo observadas esclereídes.

Como nota-se na Figura VI.1(a), este grupo de biomassas foi o que apresentou os menores valores de PCI depois da casca de arroz (14,41 MJ/kg para a fibra e 16,37 MJ/kg para o bagaço). Apresentaram teores de cinzas maiores que das madeiras, entre 1,27% e 2,39%, porém próximos aos encontrados para as biomassas de frutos amazônicos, conforme se observa na Figura VI.2(b).

Quanto aos teores de materiais voláteis e de carbono fixo (Figuras VI.2(c) e VI.2(d), a fibra de coco e o bagaço apresentaram comportamentos distintos. Enquanto a fibra de coco possui um dos mais baixos valores de materiais voláteis (77,13%) é a segunda biomassa em teor de carbono fixo (20,48%). Nota-se também que o bagaço é a biomassa mais rica em materiais voláteis (87,30%) e de menor teor de carbono fixo (11,14%).

Quanto à composição química (Figura VI.3), as biomassas fibrosas apresentaram baixo teor de carbono (entre 42,67% e 44,63%) e alto teor de oxigênio (entre 48,81% e 51,18%).

Tanto o bagaço quanto apresentaram baixos teores de celulose (36,17% e 41,97%), ficando abaixo apenas a casca de arroz, e os altos teores de hemicelulose (31,85% e 19,81%), como verificado nas Figuras VI.4(a) e VI.4(b). Além disso, a fibra de coco se mostrou rica em lignina (35,57%), ao contrário do bagaço, que possui o segundo menor teor dessa substância (30,52%).



(a) Poder calorífico superior





## VI.3. Biomassas de Frutos Amazônicos: Ouriço da Castanha-do-brasil, Ouriço da Castanha Sapucaia e Caroço do Fruto do Tucumã

As biomassas amazônicas analisadas apresentaram características lenhosas (castanhas) com grande quantidade de esclereídes e quase ausência de fibras e de vasos condutores, como a biomassa do endocarpo do fruto do tucumã, que possui apenas esclereídes.Essas biomassas foram as que apresentaram PCI mais elevado dentre as biomassas em estudo, destacando o endocarpo do fruto do tucumã, que possui o maior valor de todos (17,27 MJ/kg).

Pela Figura VI.2, observa-se que quanto ao teor de cinzas, as biomassas de frutos amazônicos apresentaram valores intermediários (entre 0,37% e 2,00%) entre aqueles das biomassas fibrosas (de 1,27% a 2,39%) e das madeiras (de 0,20% a 0,53%). Para os teores de materiais voláteis e de carbono fixo (Figuras VI.2(c) e VI.2(d)), houve certa variação entre essas três biomassas. Porém, o endocarpo do tucumã, mais representativo quanto à influência das esclereídes, apresentou baixo teor de materiais voláteis (76,75%) e o mais alto teor de carbono fixo (21,75%).

Em relação à composição elementar, as biomassas de frutos amazônicos apresentaram alto teor de carbono (entre 45,62% e 47,99%), sendo o maior valor deste referente ao caroço do tucumã, e baixo teor de oxigênio (entre 45,74% e 47,61%), sendo o menor destes também encontrado para o caroço do tucumã.

Como se nota através das Figuras VI.4(a) a VI.4(c), em relação ao teor de polissacarídeos, as três biomassas apresentaram alta quantidade de celulose e baixa quantidade de hemicelulose (entre 52,90% e 54,80% e entre 7,20% e 10,91%, respectivamente). Em relação às demais biomassas em valores médios há altos de lignina (entre 32,77 e 34,47%).

## VI.4. Biomassas de Madeiras: Eucalipto, Caixeta, Jequitibá-rosa

Morfologicamente, as madeiras apresentam fibras e vasos condutores em quantidades próximas e ausência de esclereídes. Pela Figura VI.2(b) nota-se que estas possuem valores de PCI intermediários (entre 16,55 MJ/kg e 16,98 MJ/kg), entre os das biomassas de frutos amazônicos (mais elevados) e das biomassas fibrosas e da casca de arroz. As madeiras também se caracterizam pelo baixo teor de cinzas (de 0,20% a 0,53%), teor de material volátil relativamente alto (entre 84,12% e 87,02%) e baixo teor de carbono fixo (entre 12,80% e 15,35%), conforme Figuras VI.2(b) a VI.2(d).

Além disso, as madeiras apresentam valores intermediários também para teores de carbono, hidrogênio e oxigênio, apenas a madeira de caixeta desviando-se um pouco desse comportamento como mostrado nas Figuras VI.3(a), VI.3(b) e VI.3(d). Para esta biomassa foram encontrados os menores teores de carbono e de hidrogênio (38,08% e 5,43%, respectivamente), o maior teor de oxigênio (56,22%) e teor de nitrogênio de 0,28%.

Pelas Figuras VI.4(a) a VI.4(c) tem-se que a madeira de eucalipto apresentou 43,70% de celulose, 18,80% de hemicelulose e 37,17% de lignina.

### VI.5. Biomassa de Casca de Arroz

A biomassa da casca de arroz foi a única, dentre as analisadas, que apresentou estruturas diferentes das citadas anteriormente. Observou-se que a casca de arroz é composta pelas camadas de aleurona e de farelo, além de folhas modificadas.



Figura VI.2 - Análise imediata de diversas biomassas







(c) Teor de lignina total Figura VI.4 – Teores de polissacarídeos e de lignina total

Devido a essas características, a casca de arroz apresentou o menor PCI (12,23 MJ/kg) dentre as biomassas analisadas, além de alto teor de cinzas (16,32%). Nas Figuras VI.2(c) e VI.2(d) observase que esse material também possui baixo teor de voláteis (68,74%) e de carbono fixo (15,03%), sendo este próximo ao das madeiras (entre 12,80% e 15,35%).

Através das Figuras VI.3(a), VI.3(b) e VI.3(d) nota-se que a casca de arroz também apresentou baixo teor de carbono (38,08%) e de hidrogênio (5,43%) e baixo teor de oxigênio (39,89%).

Conforme se observa nas Figuras VI.4(a) e VI.4(b), quanto ao teor de polissacarídeos, a casca de arroz apresentou baixa quantidade de celulose (32,50%) e alto teor de hemicelulose (22,20%). Ainda, essa biomassa possuiu a menor quantidade de lignina (28,59%) dentre as biomassas estudadas (Figura VI.4(c).

### VI.6. Comentários Finais

As análises realizadas possibilitaram estabelecer relações entre a morfologia das biomassas e algumas de suas características térmicas e químicas relevantes no processo de conversão energética. Em relação ao poder calorífico inferior (PCI), pôde-se inferir que uma quantidade maior de esclereídes e, ao mesmo tempo, uma menor quantidade de fibras ocasionam um valor de PCI mais elevado à biomassa. Consequentemente, a biomassa ao apresentar o maior PCI foi o endocarpo do fruto do tucumã, constituído quase que exclusivamente de esclereídes enquanto que, excetuando a casca de arroz, o mais baixo valor foi obtido para a fibra de coco, seguida pelo bagaço de cana, ambas de natureza fibrosa.

A casca de arroz foi a biomassa que apresentou o maior teor de cinzas (16,32%), muito superior ao das demais biomassas (entre 0,20% e 2,39%). Dentre estas, notou-se que as biomassas mais ricas em vasos condutores, como as madeiras, o bagaço da cana, dentre as fibrosas e a castanha-do-brasil, dentre as amazônicas apresentaram menor teor de cinzas.

Para os teores de materiais voláteis, destacam-se por apresentarem valores mais elevados as biomassas que possuem vasos condutores. São essas o bagaço da cana, as madeiras e o ouriço da castanha-do-brasil, com teores de 84,12% a 87,3%. Em relação ao teor de carbono fixo, observou-se comportamento contrário ao do teor de materiais voláteis, tendo as biomassas citadas anteriormente apresentando os menores valores.

O teor de carbono mostrou-se maior, quanto menor a quantidade de fibras da biomassa, assim as biomassas amazônicas apresentaram valores mais altos (entre 45,62% e 47,99%). Para o teor de oxigênio notou-se comportamento contrário, sendo os maiores valores encontrados para as biomassas fibrosas (entre 48,8% e 47,54%). e para as madeiras (entre 47,06% e 47,96%).

Analisando o teor de polissacarídeos das biomassas, observou-se que aquelas que possuem grande quantidade de fibras, como o bagaço de cana e a fibra de coco, apresentaram menor quantidade de celulose (de 36,20% a 42,00%) do que aquelas em que não há fibras, como as biomassas de frutos amazônicos (entre 52,90% e 54,80%). Em relação ao teor de hemicelulose, os maiores valores foram encontrados para as biomassas fibrosas (19,80% e 31,85%) e para a casca de arroz (22,20%), enquanto as demais apresentaram teores entre 7,20% e 18,80%.

A estrutura distinta da casca de arroz ocasionou o menor teor de lignina dentre as biomassas estudadas (28,59%), porém para as restantes não houve grande variação (entre 30,52% e 37,35%), não sendo possível correlacionar as demais estruturas com essa propriedade.

#### VI.7. Referências Bibliográficas

- FARIAS, F. O. M. Caracterização de biomassas brasileiras para fins de aproveitamento energético. Tese de mestrado em Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2012.
- GUERREIRO, S. M. C.; GLÓRIA, B. A., Anatomia Vegetal. 2<sup>a</sup> edição, Editora UFV, Viçosa, 2006.
- KRAUS, J. E.; PISANESCHI, J., Atlas de Anatomia Vegetal. Disponível em: <http://atlasveg.ib.usp.br/>. Acesso em: 03 jul. 2013.
- LOURENÇO, J. B., Estudo das características fluidodinâmicas de misturas da madeira de eucalipto e do caroço do fruto do tucumã com inerte visando aplicação em processos de termoconversão. Dissertação de Mestrado, 2012, FEQ/Unicamp.
- NASCIMENTO, V. F., Caracterização de biomassas amazônicas – ouriço de castanhado-brasil, ouriço de sapucaia e caroço do fruto do tucumã – visando sua utilização em processos de termoconversão. Dissertação de Mestrado, 2012, FEQ/Unicamp.



