

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**CÂMPUS LONDRINA**

**CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**LUCIANA FERREIRA DE CAMARGO DUARTE**

**PIRÓLISE DE MACRÓFITAS LEMNÁCEAS PARA  
OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**LONDRINA**

**2018**

LUCIANA FERREIRA DE CAMARGO DUARTE

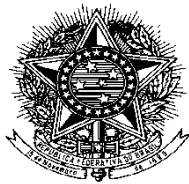
**PIRÓLISE DE MACRÓFITAS LEMNÁCEAS PARA  
OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à disciplina TCC2, do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli

**LONDRINA**

**2018**



**Ministério da Educação**  
**Universidade Tecnológica Federal do Paraná**  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia Ambiental



## TERMO DE APROVAÇÃO

Pirólise de Macrófitas Lemnáceas para a Obtenção de Bio-óleo

por

Luciana Ferreira de Camargo Duarte

Monografia apresentada no dia 28 de junho de 2018 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho \_\_\_\_\_  
(aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

---

Prof. Dr. Alexandre Sordi  
(UTFPR)

---

Prof. Dr. Alexei Lorenzetti Novaes Pinheiro  
(UTFPR)

---

Profa. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli  
(UTFPR)  
Orientador

---

Profa. Dra. Edilaine Regina Pereira  
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, sem ele nada seria possível.

Agradeço aos meus pais, José Leonil Duarte e Silvia Helena Ferreira de Camargo Duarte que sempre me apoiaram e me deram suporte em todas as áreas da minha vida.

Agradeço ao meu namorado, Laércio Adriano Benazzi Junior, o qual me apoia, me incentiva e comemora comigo cada nova conquista.

Ao meu orientador Aulus Roberto Romão Bineli, pela orientação, pela paciência, pela disponibilidade em ajudar, pelos ensinamentos e por viabilizar essa oportunidade de aprendizado.

A todos os colaboradores desse trabalho. Em especial o professor Orlando de Carvalho Júnior por ceder as lemnas provenientes da Estação (wetland – UTFPR Londrina) e a Bianca Aparecida Meneghel de Oliveira pela parceria nos ensaios de laboratório.

A todos meus amigos e familiares. Em especial agradeço a Aline Benício, Ana Júlia Favoreto, Ana Vitória Gasparine, Daniele Balduino, Gabriel Sanches Sella, Graziela de Biaggi Catacchi, Isabela Muraguchi, Livia Beatriz Maciel Raquel KubiackGorla e Viviane Laburu pela amizade e por estarem sempre ao meu lado.

## RESUMO

DUARTE, Luciana Ferreira de Camargo Duarte. **Pirólise de Macrófitas Lemnáceas para a obtenção de bio-óleo.** 2018, 51 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Curso de Engenharia Ambiental – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

A constante preocupação com a exploração dos recursos energéticos não renováveis leva a busca por alternativas limpas de obtenção energética a partir da biomassa. Diante dos diversos processos de obtenção de energia a partir da biomassa, destaca-se a pirólise, processo termoquímico de decomposição na ausência de oxigênio. Tal processo, quando alimentado com biomassa oriunda de fontes que não utilizam áreas agricultáveis, minimizam os impactos ambientais negativos, e não comprometem a segurança alimentar. Posto isto, o objetivo do presente trabalho é a obtenção do bio-óleo pirolítico de macrófitas lemnáceas, vegetais aquáticos superiores presentes naturalmente em lagos, e a identificação do levoglucosan. A fim de identificar as características da biomassa aquática do gênero *Spirodela* foi realizada a análise imediata obtendo valores de umidade, sólidos voláteis, carbono fixo e cinzas. Para os ensaios experimentais foi realizado um planejamento experimental a fim de conhecer a influência das variáveis no rendimento de bio-óleo e para identificação do Levoglucosan foi utilizado a técnica de cromatografia de camada delgada (CCD). Os resultados indicaram que as condições do reator proporcionaram a pirólise lenta do material, o que influenciou negativamente a obtenção do bio-óleo e favoreceu a formação tanto de gás quanto de carbono. Apesar disso, o planejamento experimental indicou que a maior fração de bio-óleo (28,6% do total da amostra) foi obtida na temperatura de 450°C e com velocidade de alimentação de 12,5rpm. Além disso, a técnica CCD mostrou ser prática e simples permitindo a identificação do Levoglucosan em 6 das 7 amostras — 1, 2, 3, 3F, 4 e 4F. No entanto, para verificar a viabilidade de extração e aplicação do Levoglucosan faz-se necessário a complementação com técnicas de análises quantitativas.

**Palavras – chave:** Pirólise. Lemnas. Spirodela. Levoglucosan.

## ABSTRACT

DUARTE, Luciana Ferreira de Camargo Duarte. **Duckweed Pyrolysis for Bio-oil Production**. 2018, 51 p. Course Conclusion Work (Bachelor in Environmental Engineering) – Environmental Engineering Course – Federal Technological University of Paraná (UTFPR), Londrina, 2018.

The concern over fossil fuel exploitation leads to seeking for alternatives of environmental friendly energy production using biomass. Over many processes for converting biomass into energy, pyrolysis receives a especial attention, it is a thermal decomposition process in the absence of oxygen. This process, when fed with non-agricultural biomass, does not harm food security. Therefore, the aim of the present study is to obtain pyrolysis bio-oil from duckweed, aquatic plant naturally found in lakes, and the identification of levoglucosan. In order to identify the characteristics of the aquatic biomass from de the genera *Spirodela* the immediate analysis was performed obtaining values of moisture, volatile matter, fix carbon and ash. For the experimental trials, an experimental planning was carried out in order to know the influence of the variables on the yield of bio-oil and for the identification of Levoglucosan the Thin Layer Chromatography (TLC) was used. The results indicate that the reactor conditions provided the slow pyrolysis of the material, which caused a negative influence on obtaining the bio-oil and favored the formation of gas and also carbon. In spite of this, the experimental design indicated that the largest fraction of bio-oil (28.6% of the total sample) was obtained at a temperature of 450 ° C with a feed rate of 12.5 rpm. Moreover, the TLC technique turned out to be practical and simple in identifying the presence of Levoglucosan in 6 of the 7 samples - 1, 2, 3, 3F, 4 e 4F. Therefore, the TLC technique allowed in a practical and simple way the identification of Levoglucosan in the bio-oil samples of duckweed. However, to check the feasibility of extraction and application of Levoglucosan quantitative analyzes are required.

**Keywords:** Pyrolysis. Duckweed. Spirodela. Levoglucosan.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>9</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	9
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	9
<b>3. REFERENCIALTEÓRICO</b> .....	<b>10</b>
3.1 PRODUÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE BIOMASSA.....	10
3.2 PIRÓLISE.....	11
3.3 AS LEMNAS .....	15
3.4 APLICAÇÃO DAS LEMNAS .....	17
3.5 ÓLEO DE PIRÓLISE DAS LEMNAS.....	17
3.6 LEVOGLUCOSAN: OBTENÇÃO ATRAVÉS DO PROCESSO DE PIRÓLISE E APLICAÇÕES.....	18
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>20</b>
4.1 LEMNAS.....	20
4.2 ANÁLISE IMEDIATA.....	22
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA O ENSAIO DE PIRÓLISE	26
4.4 PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO EM REATOR DE PIRÓLISE .....	27
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO LEVOGLUCOSAN PELA TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA .....	31
<b>5. RESULTADOS</b> .....	<b>33</b>
5.1 ANÁLISE IMEDIATA.....	33
5.2 PRÉ – ENSAIO DO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	34
5.3 FRAÇÕES OBTIDAS NO PROCESSO DE PIRÓLISE .....	35
5.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS NA OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO	40
5.5 CCD E IDENTIFICAÇÃO DO LEVOGLUCOSAN .....	45
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>48</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Devido a preocupação com o esgotamento dos recursos fósseis e os impactos ambientais gerados por estes, busca-se desenvolver processos de conversão energética renováveis e eficientes. A biomassa é um recurso abundante, encontrado de forma distribuída, apresentando assim, vantagens como insumo quando comparada aos combustíveis fósseis. (MURADOV *et al.*, 2012)

Biomassa terrestre é utilizada em grande escala para a produção de biocombustíveis líquidos, como o etanol. Nos Estados Unidos a biomassa mais utilizada para a produção de biocombustíveis é o milho; o Brasil por sua vez produz cana-de-açúcar para a geração de etanol. (SANCHES; *et al.*, 2008 *apud* COSTA, 2014). Contudo, plantações terrestres que objetivam a produção de biocombustíveis geram efeitos negativos na qualidade do solo (DEMIRBAS, 2006 *apud* MURADOV, *et al.*, 2012) e apresentam risco à segurança alimentar uma vez que ocupam áreas agricultáveis (CHEN *et al.*, 2012 *apud* COSTA, 2014). A oferta interna de energia brasileira é composta por 43,5% de energia renovável, todavia, a maior parte (17,5% da oferta total) provém exclusivamente da biomassa da cana (BRASIL, 2017).

Por sua vez, a produção de energia renovável a partir da pirólise de biomassa de lemna tem vantagem social e ambiental uma vez que não compromete a segurança alimentar e exime o solo e os corpos hídricos de possíveis passivos ambientais. Vale destacar que são necessários mais estudos científicos para se alcançar a escala comercial de produção de bio-óleo pirolítico. (SCHUTZ, 2015).

A lemna é comumente denominada em inglês de “*duckweed*” e conhecida popularmente no Brasil como “lentilha d-água” ou “marrequinha”. Elas pertencem ao gênero de plantas aquáticas da subfamília *Lemnoideae*. (MOHEDENO, 2010). Esse grupo vegetal possui como principal vantagem o acúmulo de biomassa em taxas maiores a outras plantas superiores, incluindo culturas agrícolas.



A conversão termoquímica de biomassa ocorre a partir do aquecimento e do processo catalítico objetivando a transformação da biomassa em – combustíveis limpos, químicos, dentre outros produtos de valor agregado. Existem três principais processos termoquímicos de conversão da biomassa, a combustão direta, a gaseificação e a pirólise. (MAXIMINO, 2013). A pirólise é o processo termoquímico de transformação da biomassa em uma atmosfera livre de oxigênio produzindo três frações pirolíticas – a fração líquida composta pelo bio-óleo (mistura de químicos orgânicos e água); a gasosa constituída pelo gás de síntese; e a sólida, o biocarvão. (WANG, N. *et al.*, 2017).

Desse modo, o presente trabalho propõe o aproveitar energético da biomassa lemnácea a partir do processo de pirólise e a identificação do levoglucosan no óleo pirolítico produzido. A fim de analisar a melhor técnica para extração do bio-óleo e melhor obtenção do levoglucosan, foram analisados parâmetros de temperatura e velocidade de rotação do reator. Vale destacar que o método de Cromatografia de Camada Delgada (CCD) para identificação do levoglucosan em óleo de pirólise de lemnáceas é uma área em desenvolvimento e com campo para novas pesquisas.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é submeter amostras de macrófitas lemnáceas ao processo de pirólise para a obtenção de bio-óleo e identificação do levogluconan nas amostras.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Definição do planejamento experimental  $2^2$  para delimitação do problema a fim de conhecer o comportamento das variáveis no rendimento do bio-óleo;
- Caracterização das lemnas a partir da análise imediata;
- Realização do ensaio experimental de pirólise das lemnas;
- Identificação do levoglucosan nas amostras de bio-óleo a partir de cromatografia de camada delgada (CCD);

### 3. REFERENCIALTEÓRICO

#### 3.1 PRODUÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE BIOMASSA

A biomassa é composta por organismos vivos como plantas e animais e se forma assim que uma semente germina ou um organismo nasce. O processo de fotossíntese permite às plantas o aproveitamento da energia solar para metabolizar dióxido de carbono a fim de crescerem. Apesar dos combustíveis fósseis serem originados a partir da biomassa, esses não são produzidos na mesma escala temporal na qual a biomassa é capaz de ser produzida. As características opostas da biomassa em relação aos combustíveis fósseis a torna uma fonte renovável de energia (BASU, 2010).

A utilização da biomassa como fonte primária para a obtenção de energia renovável é antiga e seu aproveitamento energético foi, e continua sendo, essencial para a evolução da humanidade. A energia elétrica gerada a partir da biomassa é denominada bioeletricidade por se tratar de uma fonte termoelétrica renovável. Os desafios que tangem a maior representatividade da biomassa no setor energético se dão especificamente em relação as características de cada tipo de biomassa e o custo de se investir em uma planta de bioeletricidade que possua pré-processamento e local para armazenagem da biomassa (TOLMASQUIN, 2016).

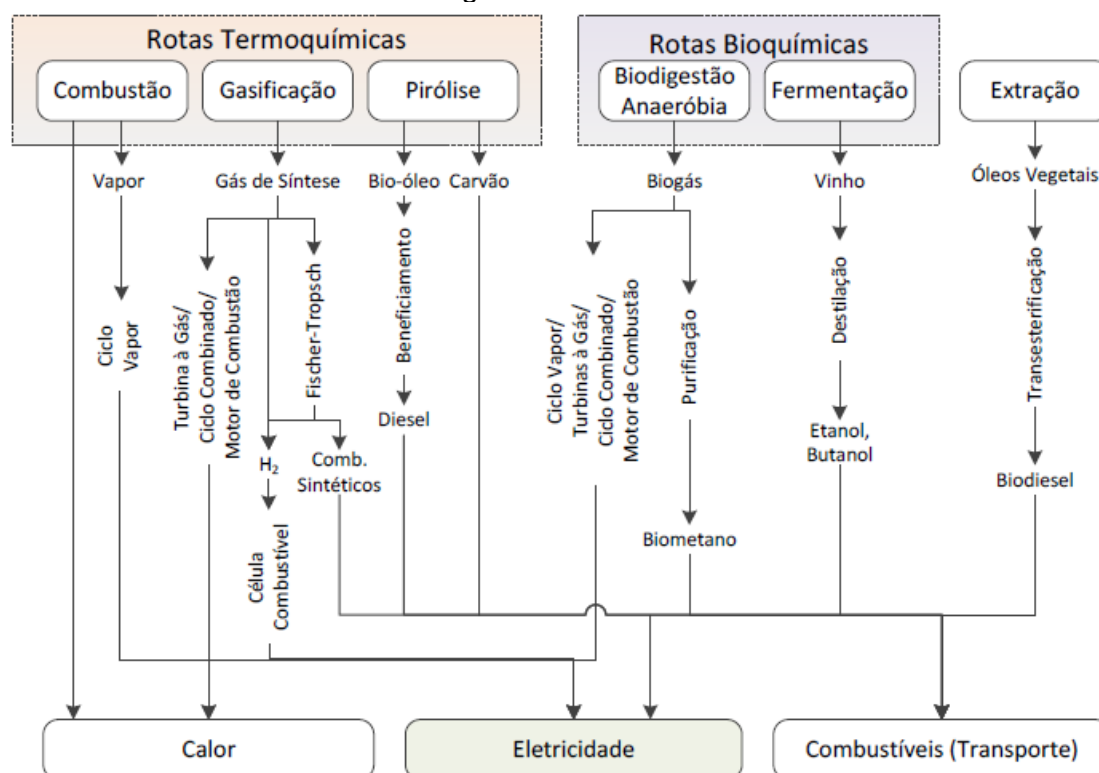
Deve-se levar em consideração o tipo de biomassa utilizada, pois metodologias que realizam o plantio e cultivo com a finalidade única de produção de energia geram discussões acerca da viabilidade ambiental e da questão ética uma vez que essa área cultivável deixa de produzir alimentos para produzir biomassa a fim de atender a produção de energia. (TOLMASQUIN, 2016)

Dados recentes da Matriz Energética Brasileira demonstram que em 2016, 43,5% da oferta interna de energia do Brasil era energia renovável, mantendo-se entre as maiores taxas de energia renovável do mundo. Entretanto, a composição da oferta interna da energia renovável é composta majoritariamente por biomassa de cana (17,5% da oferta interna total de

energia) e energia hidráulica (12,6%), seguidos por lenha e carvão vegetal (8,0%) e por fim, lixo e outros renováveis (5,4%) (BRASIL, 2017). Assim, são necessárias extensas áreas agricultáveis para a produção de cana-de-açúcar gerando impactos ambientais negativos provenientes da exploração dos recursos naturais e do uso de extensas áreas agricultáveis (COSTA, 2014).

A Figura 1 apresenta esquematicamente e de forma simplificada as principais formas e etapas de aproveitamento energético da biomassa.

**Figura1**-Fluxograma simplificado das principais rotas de aproveitamento energético da biomassa



Fonte: TOLMASQUIN, 2016. *apud* TURKENBURG, 2000.

### 3.2 PIRÓLISE

Segundo BASU (2010), a pirólise é um processo termoquímico de aquecimento e decomposição da biomassa na ausência total de oxigênio ou na entrada limitada do mesmo.

Por se tratar de um processo endotérmico é necessário que energia na forma de calor seja fornecida ao reator de pirólise, permitindo assim, que a biomassa se transforme gerando três frações, cada fração em uma fase diferente (LORA *et al.*, 2012). Desse modo, os três produtos da pirólise de fases sólida, líquida e gasosa são respectivamente – biocarvão (*biochar*), bio-óleo (fração condensável do gás) e gases não condensáveis – sabe-se que as diferentes proporções desses produtos dependem de ajustes e parâmetros do processo, principalmente a temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento (MAXIMINO, 2013).

A Tabela 1 apresenta os três principais processos termoquímicos com suas respectivas condições de operação e os relaciona com a proporção dos seus produtos. Por meio da tabela apresentada pode-se perceber que a torrefação, também denominada de pirólise lenta, otimiza a produção da fração sólida - o biocarvão; já a pirólise rápida propicia maior formação do bio-óleo e a gaseificação por sua vez potencializa a produção de gás (DAVID, 2016).

**Tabela 1** - Processos Termoquímico

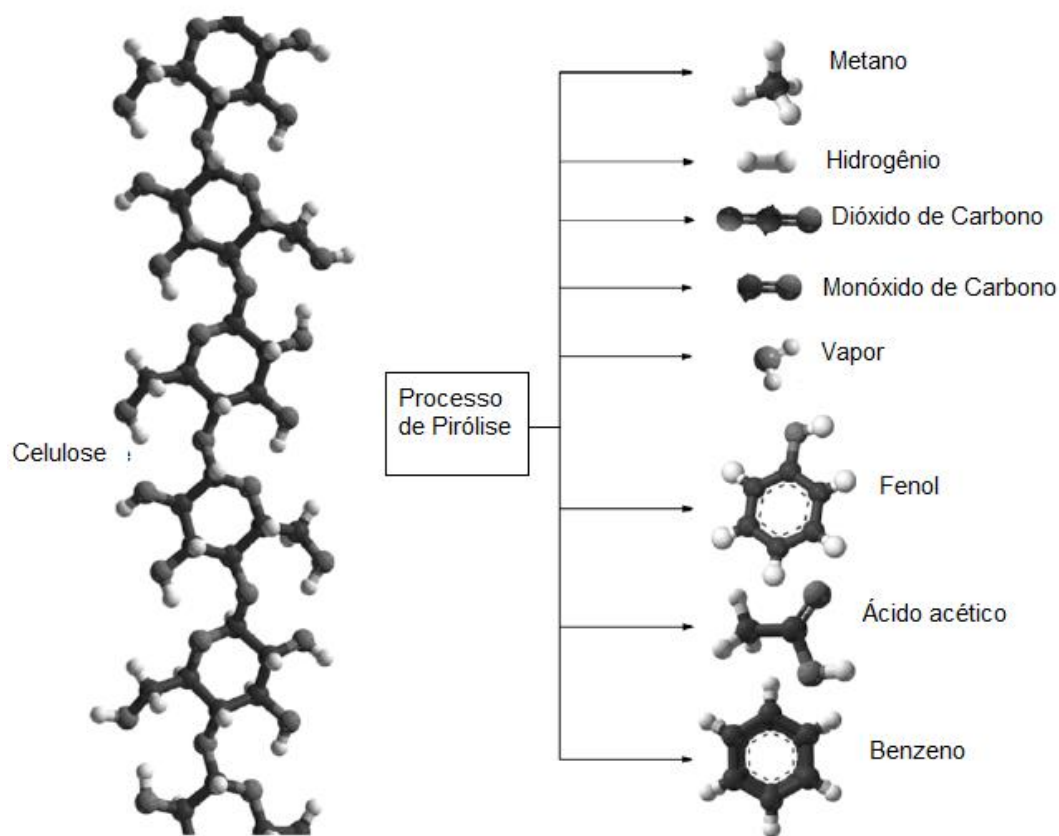
Processo	Condições do processo	Biocarvão (%)	Gases	
			Fração líquida (%)	Gases não condensáveis (%)
Pirólise Lenta	200 a 300 °C, baixa taxa de aquecimento, longo tempo de residência dos vapores	80	0	20
Pirólise Rápida	350 aa 600 °C, alta taxa de aquecimento, curto tempo de residência de vapores (<2s).	12	75	13
Gaseificação	(800 a 900 °C, alta taxa de aquecimento, longo tempo de residência dos vapores.	10	5	85

**Fonte:** Adaptado de Bridgwater, 2003; Bridgwater, 2012 *apud* David, 2016

O aquecimento do material no pirolisador acontece a uma determinada temperatura, com taxa de aquecimento específica até atingir a temperatura de pirólise e assim permanece no reator por um determinado tempo (tempo de residência). O objetivo da pirólise é a obtenção de produtos que possuem utilidade e valor energético. O processo promove a quebra de hidrocarbonetos

de cadeia longa, provenientes da biomassa, em moléculas menores e mais simples, representado na Figura 2 (BASU, 2010).

**Figura 2** - Degradação de um hidrocarboneto de cadeia longa em moléculas menores



**Fonte:** Adaptado de Basu, 2010

Para melhor entendimento da decomposição da biomassa, faz-se necessário exemplificar seus constituintes que formam uma mistura de hemicelulose, celulose e quantidades menores de outras substâncias orgânicas que sofrem pirólise ou degradação em diferentes taxas, diferentes mecanismos e por diferentes caminhos. A taxa de decomposição de cada um desses compostos depende de alguns parâmetros de processo como temperatura no reator, da taxa de aquecimento da biomassa e da pressão (BRIDGWATER, 1999).

Além disso, a distribuição dos produtos da pirólise depende do tipo de biomassa utilizada e também das variáveis do processo citadas acima. Desse modo, dependendo das condições do processo de pirólise e da matéria prima utilizada menos bio-óleo pode ser produzido devido ao craqueamento do

vapores e formação de gás, além de formar uma fração líquida contendo compostos oxigenados. A presença desses compostos reduz a capacidade de produção de energia, além de gerarem instabilidade no bio-óleo (CZERNIK; *et al.*, 2004).

A pesquisa de BRIDGWATER (1999) mostrou que o grau da reação secundária e, portanto, o rendimento do produto na forma de gás ou vapor depende da temperatura e do tempo de residência a que são submetidos, que leva em consideração as configurações do reator, já a fração máxima da porção líquida, foi obtida com altas taxas de aquecimento, e temperaturas em torno de 500°C e com baixo tempo de residência do vapor a fim de minimizar reações secundárias.

A pirólise otimizada para a produção de bio-óleo é a pirólise rápida, dentre suas vantagens estão a rápida taxa de processamento da biomassa, proporcionando o consumo tanto do carboidrato quanto da lignina (VENDERBOSCH *et al.*, 2011 *apud* JARBOE *et al.*, 2011).

CZERNIK *et al* (2004) descreveu o bio-óleo de pirólise rápida como um líquido marrom escuro e odor característico de fumaça que apresenta vantagens devido à facilidade de armazenamento e transporte. O sucesso comercial do bio-óleo ganha espaço com a produção de químicos e com aprimoramentos para a produção de combustíveis líquidos.

De modo geral, o bio-óleo de madeira apresenta mais de 300 compostos identificados, sendo constituído por compostos oxigenados, água, hidroxialdeídos, hidroxicetonas, açúcares, ácidos carboxílicos e ácidos fenólicos (CZERNIK; *et al.*, 2004).

### 3.3 AS LEMNAS

POTT (2002) classifica a família Lemnaceae como ervas aquáticas de água doce, reduzidas a um pequeno corpo talóide, denominado de fronde, podendo ser flutuantes ou levemente submersas. São descritos quatro gêneros dessa família – *Spirodela*, *Lemna*, *Wolffiella* e *Wolffia* – e 37 espécies.

De acordo com MOHEDENO (2010), o termo “*Lemna*” denomina um dos gêneros da subfamília Lemnoideae, contudo, a designação “lemna” vem sendo utilizada popularmente para a identificação genérica desse grupo vegetal. Outros termos como “lentilha d’água”, “marrequinha” e o termo utilizado em inglês, “*duckweed*” também são empregados para nomear as lemnas. Os dois últimos termos citados, “marrequinha e *duckweed*”, fazem referência a predileção de patos e marrecos selvagens pela ingestão dessas plantas aquáticas.

As lemnas podem erroneamente ser confundidas com algas, no entanto, são plantas superiores, as menores Angiospermas conhecidas no mundo, especificamente, macrófitas aquáticas vasculares e monocotiledôneas pertencentes a família Lemnaceae. (SKILLICORN *et al* 2003 *apud* VERMA *et al* 2015). Dentre as adaptações das lemnas para ambientes aquáticos encontra-se o parênquima aquífero que propicia a sua flutuação. A decorrência natural das lemnas se dá em ambientes lênticos como lagos, pântanos e lagoas marginais. Elas possuem preferência por climas quentes e úmidos, embora se adaptem a locais e climas diversos. (MOHEDENO, 2010).

As Lemnaceae são importantes nos ecossistemas de modo que constituem um elo na cadeia trófica, como alimento para pequenos organismos, peixes e aves e abrigo de microfauna. (Landolt *et al*, 1986, *apud* POTT, *et al* 1999)

Outra vantagem dessa planta se dá na velocidade de aumento de biomassa, que pode duplicar em 2 a 7 dias dependendo da disponibilidade de nutrientes, taxas superiores a outras plantas superiores. (LANDOLT; KANDELER, 1987 *apud* COSTA, 2014). Entretanto, o crescimento das lemnas



pode ser desacelerado em condições de alta densidade de plantas, escassez de nutrientes, pH extremos, competição com outros vegetais por nutrientes luminosidade e temperatura, desse modo faz-se necessária a manutenção do sistema com retiradas da biomassa excedente (MEYERS,1978 *apud* COSTA, 2014).

É atribuída às lemnas a capacidade de retenção de toxinas, no entanto, é importante ressaltar que esse grupo vegetal se adapta às condições do meio. Desse modo, lemnas provenientes de um ambiente com condições ótimas de crescimento podem possuir menor resistência a possível toxicidade, por outro lado, se originárias de ambientes com condições adversas e expostas a contaminantes podem se adaptar ou até mesmo desenvolver resistência às novas condições (WANG, W., 1990).

A Tabela 2, de GUSAIN.e SUTHAR (2017), caracteriza 4 espécies de Lemnas quanto a análise imediata e composição orgânica. Vale destacar que a análise da umidade da Tabela 2 foi realizada a partir das lemnas em pó.

**Tabela 2** - Análise das Lemnas

	Umid.	Cinzas	Sólidos Voláteis	Carb. Fixo	C	H	N	O	C/N
L minor	3,5	18,7	59	18,8	36,04	4,79	4,29	54,88	8,39
L. gibba	3,6	19,46	52,1	24,84	33,08	4,39	4,29	59,99	13,03
P stratoites	5,0	22,7	48	24,3	32,08	4,39	2,54	59,66	8,16
Eichhornia sp.	4,2	24,9	44,6	26,3	38,02	4,87	3,92	51,81	7,16

**Fonte:** Adaptado de GUSAIN, R.; SUTHAR, S. (2017)

A análise imediata da biomassa das lemnas, apresentada por Zhao *et al* (2014), identificou o valor de 91,5% de umidade para as lemnas amostradas. Do mesmo modo, Landolt e Kandeler obtiveram valores de umidade em lemnáceas que variaram de 86 a 97% (Landolt e Kandeler, 1987 *apud* Zhao *et al* 2014). Por sua vez, Hassan, M. S. e Edwards Peter (1992) analisaram a umidade e o percentual de proteína para duas espécies de lemnáceas, os resultados obtidos indicam teor de umidade que varia entre 88 a 96% do peso total; e a quantidade de proteína na biomassa seca variou de 21 a 33%.

### 3.4 APLICAÇÃO DAS LEMNAS

As lemnas vêm sendo utilizadas para diversas finalidades, dentre elas, o tratamento de efluentes; alimentação animal, químicos e para a produção de energia. (LIU *et al.*, 2015)

Gusain, R.; Suthar, S. (2017) investigaram o perfil completo da biomassa lemnácea avaliando seu potencial como insumo na produção de bioenergia. Os resultados denotam baixa quantidade de cinzas e alta quantidade de sólidos voláteis e de carbono fixo nas lemnas, além de possuírem composição similar de C, H, N e O a outras plantas utilizadas para a produção de energética. Além disso, esse grupo vegetal possui elevada composição de amido, carboidrato e lipídios. Diante dessas características e do alto poder calorífico que essas plantas aquáticas possuem, evidenciou-se seu alto potencial energético e sua viabilidade em gaseificadores, reatores pirolíticos e incineradores.

A Figura 3 a seguir descreve as possíveis técnicas de conversão da biomassa das lemnas em energia.

### 3.5 ÓLEO DE PIRÓLISE DAS LEMNAS

O bio-óleo obtido na pirólise das lemnas é uma substância viscosa e de coloração marrom-escura. Uma análise feita no óleo pirolítico de *Lemna minor* identificou 29 principais substâncias que o constituem, entre elas: pirrol, tolueno, indol, levoglucosan, fenol, 4-metilfenol, 2-furilmetanol. Em temperaturas de pirólise mais elevadas, a 700 °C, observou-se maior formação de fenol, 4-metilfenol e 2-furilmetanol. Os produtos encontrados no óleo de pirólise são similares aos encontrados no bio-óleo derivado da macroalga *Macrocystis*. (MURADOV, N *et al.*, 2010)

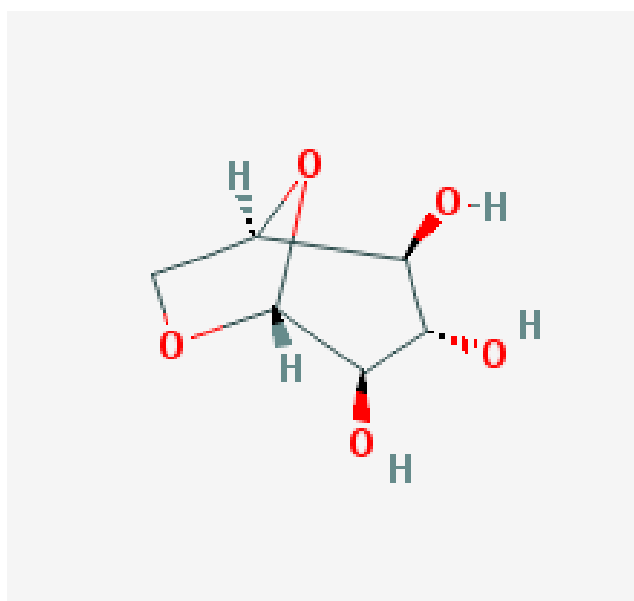
### 3.6 LEVOGLUCOSAN: OBTENÇÃO ATRAVÉS DO PROCESSO DE PIRÓLISE E APLICAÇÕES

O composto Levoglucosan (*1,6-Anidro-beta-D-glucopiranosose* ou *1,6-anidro-D-glicose*) forma-se pela pirólise de carboidratos como o amido ou a celulose (HMDB, 2005). O processo de pirólise da biomassa para a formação do levoglucosan começa com a despolimerização da celulose dando origem à glicose. Já na etapa seguinte, a ação do calor na glicose pode gerar a decomposição termoquímica com perda de água intermolecular produzindo um anidroaçúcar, o levoglucosan. (PEREZ, 2004)

O composto é reconhecido pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) como 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octane-2,3,4-triol. Sua fórmula molecular é  $C_6H_{10}O_5$  e possui peso molecular de 162,141g/mol. O composto é formado por 3 ligações doadoras e 5 ligações receptoras de hidrogênio, sendo apenas uma das suas ligações covalentes (OLIVEIRA, 2017 apud Pubchem, 2017).

A molécula do levoglucosan (LG) está representada na Figura 3 seguir.

**Figura 3 – Estrutura molecular do levoglucosan.**



Fonte: NCBI (2004)

Como citado anteriormente, os açúcares estão presentes dentre as mais de 300 substâncias identificadas no bio-óleo (Czernik S., Bridgwater A. V, 2004). Sob condições ideais, a celulose se despolimeriza no anidro-açúcar. Baixas taxas de levoglucosan supostamente encontradas no bio-óleo podem ser associadas a presença de cátions alcalinos que retardam o processo de formação do levoglucosan a partir da celulose. Porém, o processo eficiente pode resultar em um bio-óleo rico neste componente e outros açúcares que podem ser fermentados a fim de gerarem combustíveis renováveis e químicos (JARBOE R. L *et al.*, 2011).

Dentre os vários químicos encontrados no bio-óleo de pirólise, o levoglucosan se destaca pela estrutura única que pode ser usada em várias áreas, podendo ser utilizado para pesticidas sintéticos, reguladores de crescimento, antibióticos macrólidos, entre outros. (Helle S., *et al.*, 2007 *apud* Wang J., *et al.*, 2016) Por se tratar do principal composto liberado pela pirólise da celulose (BAI, X; BROWN, R.C, 2014), o levoglucosan é utilizado com frequência como marcador químico para a identificação de queima de biomassa para estudos atmosféricos (HMDB, 2005).

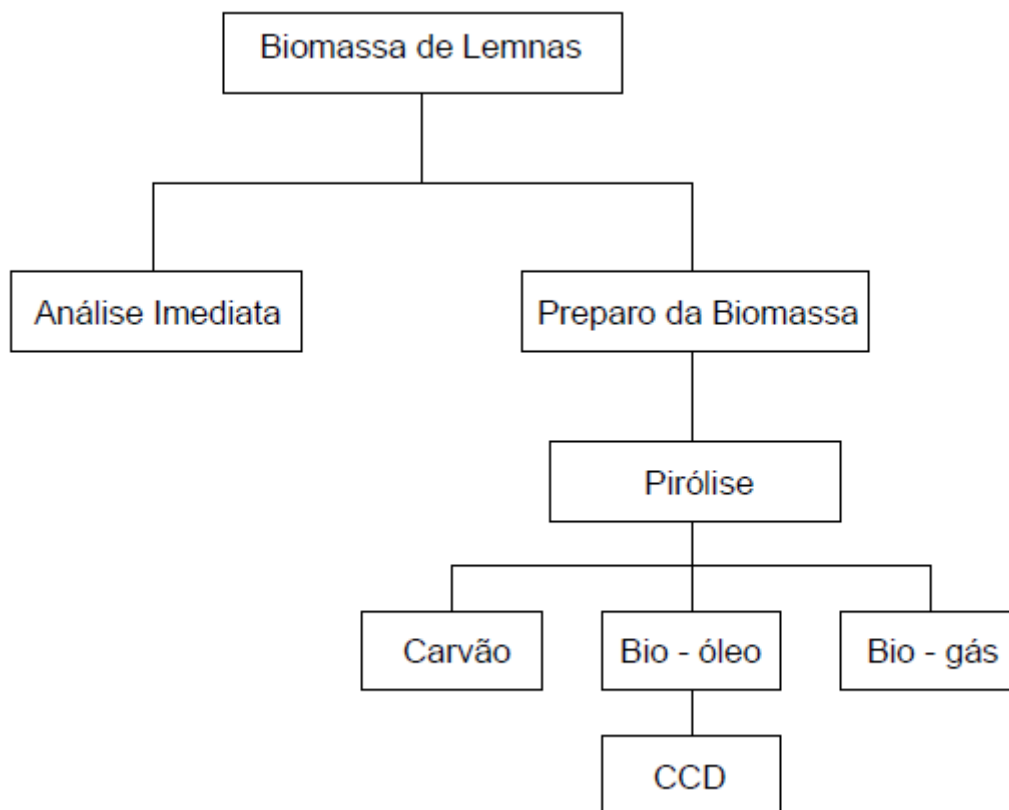
A primeira extração de Levoglucosan do bio-óleo foi demonstrada nos anos 60 pela Crown Zellerbach Company que utilizou-se de triclorometano como descolorante e acetona como eluente para a obtenção de levoglucosan. Análises qualitativas e quantitativas são obtidas por meio de análises de Cromatografia de Camada Delgada (CCD) e *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) (Wang J., Wei Q., Zheng J., Zhu M., 2016).

O estudo de Wang J., *et al* 2016, realizou análises de pirólise rápida da biomassa proveniente do caule do algodão, isolou o Levoglucosan do bio-óleo e a analisou os parâmetros: temperatura, tamanho da partícula, tempo de residência e concentração de ácido nas amostras. Desse modo, determinou-se a maior produção de Levoglucosan nas seguintes condições: temperatura de 500°C, 1,4 segundos de tempo de residência, partículas de 600 a 650 µm de tamanho e concentração ácida de 8%.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada é ilustrada na Figura 4 a seguir.

**Figura 4** – Fluxograma da metodologia adotada.



**Fonte:** Autoria própria, 2018.

### 4.1 LEMNAS

A biomassa utilizada é proveniente da lagoa de polimento do sistema *wetland* de esgoto do restaurante universitário da UTFPR Campus Londrina. As lemnas encontravam-se estabilizadas no tanque de polimento, Figura 5, e não recebiam outros nutrientes, apenas os provenientes do meio.

**Figura 5** – Lemnas na lagoa de polimento do sistema *wetland* de esgoto do restaurante universitário da UTFPR Campus Londrina.



**Fonte:** Autoria própria, 2018.

As amostras foram coletadas manualmente e transportadas em bandejas de alumínio para análises posteriores. Para a análise imediata, descrita no item 4.2, as amostras de lemnas foram utilizadas in natura. Já para a produção do bio-óleo, foram preparadas a partir de secagem em estufa, a descrição da metodologia de preparo das amostras está descrita no item 4.3.

Mohedeno (2010) e por Pott (2002) descreveram o gênero das macrófitas lemnáceas utilizadas no presente estudo, o gênero *Spirodela*. No entanto, devido a dificuldade de identificação das espécies de Lemnaceas, não foi possível identificar a espécie específica em questão. Uma análise morfológica mais detalhada seria necessária para a identificação da espécie. A Figura 6 mostra o detalhe das *Spirodela* no tanque.

**Figura 6** – Detalhe das *Spirodela* presentes na lagoa de polimento do sistema *wetland* de esgoto do restaurante universitário da UTFPR Campus Londrina.



**Fonte:** Autoria própria, 2018.

#### 4.2 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata da biomassa compreende a determinação dos teores de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. A metodologia descrita por FERREIRA (2012) foi utilizada neste trabalho para a determinação de umidade, cinzas e carbono fixo, já a metodologia descrita por OSHIRO (2016) foi seguida para a calcinação dos cadinhos e para a determinação de voláteis. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

O preparo de 6 cadinhos se deu em estufa, modelo Solab SL 100 (Figura 7), a temperatura de 110°C por 24 horas. Após serem retirados da estufa os cadinhos permaneceram no dessecador para que resfriassem sem

absorver umidade, só então foram pesados. Metade dos cadinhos calcinados foram utilizados para as análises em triplicata da umidade e a outra metade recebeu amostras para a realização em triplicata da análise seqüencial de sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo.

Seguiu-se os métodos descritos por FERREIRA (2012) que determinam respectivamente a umidade, cinzas e carbono fixo. A umidade foi determinada pelo cálculo da perda de massa em cadinhos cheios (com aproximadamente 25g de lenhas) pesados antes e depois de 6 horas de secagem na estufa a 110°C.

**Figura 7** – Estufa. Modelo: Solab SL 100.



**Fonte:** OLIVEIRA, 2017

A determinação da umidade se deu pelo cálculo apresentado nas Equações 1 e 2 a seguir (FERREIRA, 2012; OSHIRO, 2016).

$$\textit{Perda de Peso} = \textit{Peso Inicial} - \textit{Peso Final} \quad [\text{Eq. 1}]$$

$$\textit{Umidade} = \textit{Perda de Peso} * 100 / \textit{Peso Inicial} \quad [\text{Eq. 2}]$$



O teor de voláteis foi determinado utilizando-se do método ASTM E872-82, onde 1g da biomassa foi colocada em cadinhos de porcelana previamente calcinados e levados à mufla, Modelo Marconi MA 385 representada na Figura 8, para o início dos ensaios. O ensaio teve duração de 3 horas e controle de temperatura foi realizado a cada 20 minutos. O ensaio iniciou-se a 150°C e a temperatura final atingiu 550°C. O aumento de temperatura foi realizado em oito diferentes marchas de carbonização exemplificado na Tabela 3.

**Tabela 3** - *Marchas de carbonização para o ensaio de materiais voláteis*

Temperatura (°C)	150	200	250	300	350	400	450	500	550
Tempo (min)	20	20	20	20	20	20	20	20	20

**Fonte:** Adaptado de Oshiro (2016)

Ao final do ensaio de voláteis, as amostras foram mantidas no dessecador para que esfriassem e fossem pesadas. O percentual de materiais voláteis na amostra foi mensurado a partir da Equação 3.

$$MV (\%) = (M1 - M2) * 100/M \quad [\text{Eq. 3}]$$

Onde:

MV = Materiais Voláteis (%)

M1 = Massa Inicial do cadinho +resíduo (g)

M2 = Massa final do cadinho +resíduo (g)

M = Massa da amostra do resíduo (g)

A seguir, as amostras de sólidos voláteis foram utilizadas para a determinação do teor de cinzas. Para tanto, essas amostras foram submetidas a aquecimento na mufla a temperatura de 750°C por 4 horas para que todo o material volátil fosse removido permanecendo apenas as cinzas. Novamente os cadinhos foram mantidos no dessecador para esfriamento e pesados, determinando-se assim o teor de cinzas utilizando-se da Equação 4.

$$TC = (M1 - M2) * 100/M \quad [\text{Eq. 4}]$$

Onde:

TC = Teor de Cinzas (%)

M1 = Massa Inicial do cadinho +resíduo (g)

M2 = Massa final do cadinho +resíduo (g)

M = Massa da amostra do resíduo (g)

O carbono fixo por sua vez foi calculado em concordância com o Método ASTM Standard D3172, que equaciona o carbono fixo em um balanço de massa considerando os valores encontrados de MV e TC (Equação 5).

$$TCF = 100 - (MV + TC) \quad [\text{Eq. 5}]$$

TCF = Teor de Carbono Fixo (%)

MV = Materiais Voláteis (%)

TC = Teor de Cinzas (%)

**Figura 8** – Mufla. Modelo: Marconi MA 385.



**Fonte:** OLIVEIRA, 2017

### 4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA O ENSAIO DE PIRÓLISE

As lemnas foram coletadas diretamente da lagoa de polimento da *wetland* e transportadas em bandejas de metal para secagem em estufa no Laboratório de Tecnologias de Conversão de Energia. A biomassa permaneceu em estufa, a 110°C por 24h para a retirada da umidade. Após a secagem o material foi armazenado em dessecador com sílica gel. A Figura 9 apresenta as Lemnas in natura, antes da secagem em estufa. Já a Figura 10 mostra a biomassa de lemnas seca, preparada para a pirólise.

**Figura 9** – *Spirodela* obtidas da estação de polimento.



**Fonte:** Autoria própria, 2018.

**Figura 10** – Lemnas secas, após preparo em estufa.



**Fonte:** Autoria própria, 2018.

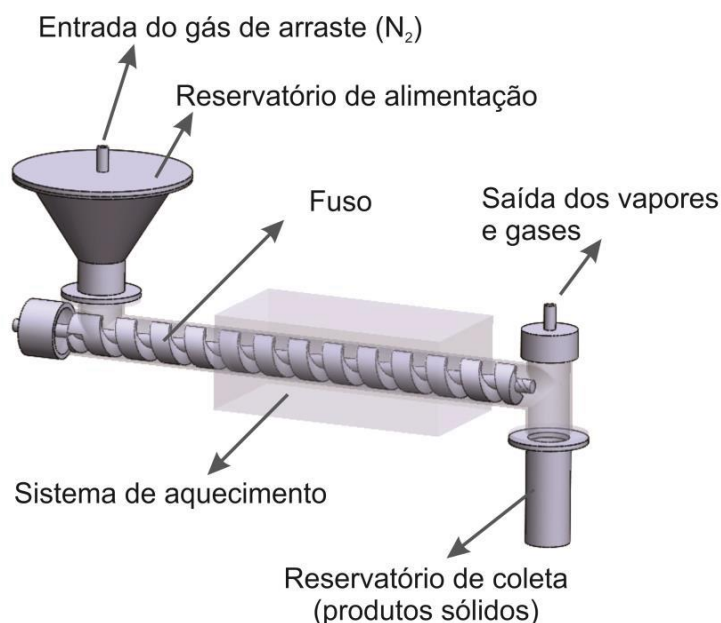
Não houve a necessidade de se aplicar técnicas de trituração para as lenhas uma vez que a biomassa seca apresentou granulometria adequada para a passagem no fuso pirólítico e característica quebradiça, providencial ao processo de pirólise.

#### 4.4 PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO EM REATOR DE PIRÓLISE

O trabalho desenvolvido por ROCHA (2016) produziu um reator pirólítico de fuso em escala de bancada para a extração de bio-óleo que apresenta a remoção automática da fração sólida. A metodologia utilizada por ele, assim como o reator desenvolvido no Laboratório de Tecnologias de Conversão de Energia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, foram adaptadas e utilizados no presente trabalho para a produção do bio-óleo de pirólise.

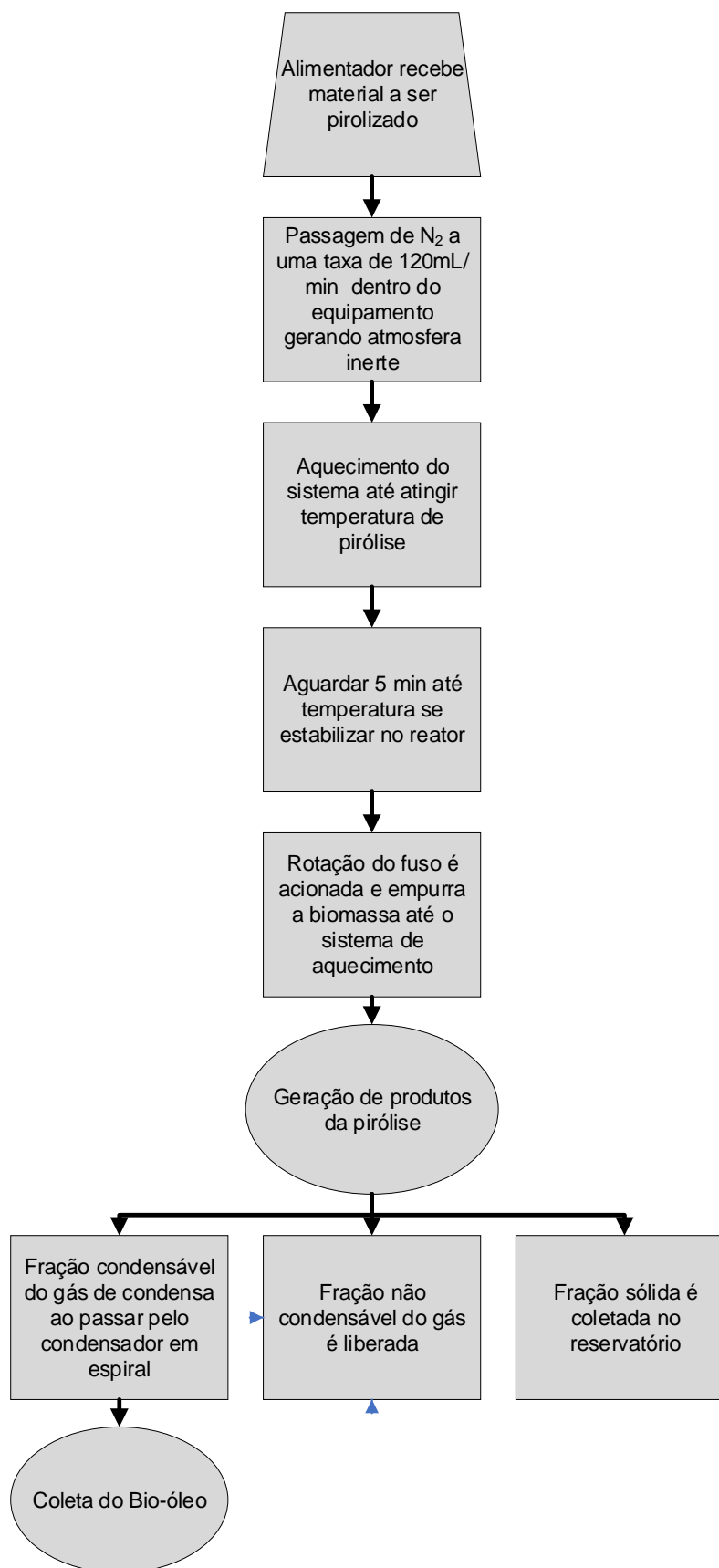
A Figura 11 representa o modelo esquemático de reator de pirólise de fuso e seus componentes.

**Figura 11 – Modelo representativo do Reator de Pirólise de Fuso**



**Fonte: ROCHA (2016)**

O experimento de pirólise foi conduzido em fluxo contínuo com o uso de condensador em espiral. As etapas e as condições adotadas para o processo são descritas no fluxograma apresentado na Figura 12.

**Figura 12 - Fluxograma do Processo de Pirólise**

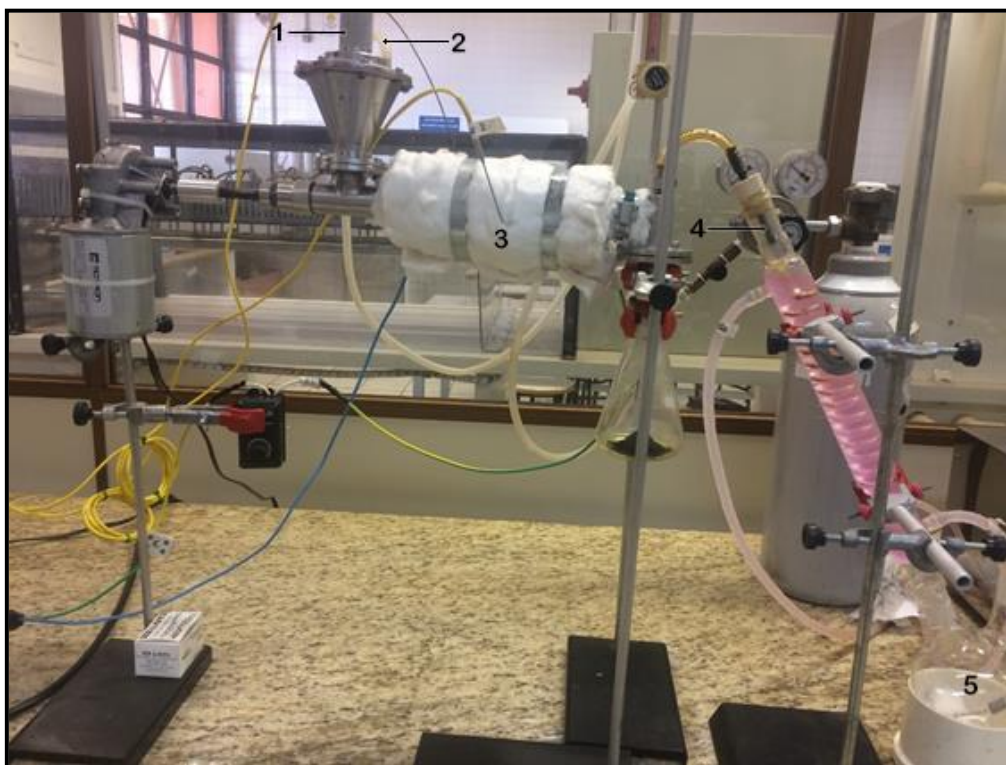
Fonte: Autoria Própria, 2018.

Adaptações foram realizadas no reator para melhorias do processo. Assim, a tampa do alimentador foi modificada facilitando a inserção de biomassa pelo topo do alimentador com um sistema de rosca com vedação. Já o reservatório de coleta da fração sólida, constituído originalmente por uma peça de alumínio roscável com capacidade limitada de retenção da fração sólida, foi substituído por um Erlenmeyer de 250ml.

O reservatório de alimentação recebeu o material a ser pirolisado, nesse caso as lenças, que por gravidade chegam ao fuso. O fuso rotaciona e direciona o material até a região de aquecimento onde ocorre o processo de pirólise que produz o carvão, vapores não condensáveis e vapores condensáveis (fração que se torna líquida, bio-óleo, ao ser resfriada na passagem pelo condensador). O gás de arraste, nitrogênio, conduz os vapores até o condensador e auxilia na inertização do reator. O fuso por sua vez conduz a fração sólida até o reservatório de coleta.

Na Figura 13 é ilustrado o equipamento utilizado para a pirólise e numeração indica as respectivas etapas do procedimento (OLIVEIRA, 2017):

**Figura 13** – Reator de pirólise utilizado para a obtenção do bio-óleo



Fonte: OLIVEIRA (2017)

- 1 – Seção de alimentação do reator;
- 2 – Duto de passagem de N<sub>2</sub> pelo sistema;
- 3 – Seção de aquecimento;
- 4 – Condensador para recuperação dos vapores condensáveis;
- 5 – Balão para armazenamento da fração condensável (bio-óleo) e liberação do gás não condensável;

Antes de realizar os ensaios de pirólise, pré-ensaios foram executados para a determinação da quantidade de biomassa a ser utilizada e a determinação da velocidade do rotor a fim de se obter tempo de residência entre 0,5 a 5 segundos, tempo de residência em processo de pirólise rápida, da mesma forma que OLIVEIRA (2017).

A partir disso, foram determinados 4 ensaios de pirólise para a obtenção do bio-óleo das lenças, conforme Tabela 4. Estes foram realizados com duas faixas de temperatura e duas velocidades de rotação do fuso a fim de avaliar as melhores condições para a produção do bio-óleo das lenças.

**Tabela 4** - Temperatura e Velocidade dos Ensaio de Pirólise

	Temperatura (°C)	Velocidade de rotação (rpm)
<b>Ensaio 1</b>	400	15
<b>Ensaio 2</b>	400	10
<b>Ensaio 3</b>	500	15
<b>Ensaio 4</b>	500	10

**Fonte:** Autoria própria, 2018.

O final do ensaio se deu quando não se observava mais a formação de material sólido, líquido ou gasoso no sistema, assim, o aquecimento era desligado e a passagem de nitrogênio interrompida. O bio-óleo formado no condensador foi então coletado. Para garantir que bio-óleo produzido fosse coletado integralmente, para cada ensaio uma quantidade de água ultrapura foi pesada e usada para o arraste do óleo preso na espiral do condensador. A fração sólida da pirólise foi armazenada em béqueres e tampados com papel alumínio evitando a dispersão do material. Já o bio-óleo, que é volátil, foi

coletado em tubetes de vidro e guardados sob refrigeração para preservar suas características.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DO LEVOGLUCOSAN PELA TÉCNICA DE CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

A definição de cromatografia de camada delgada (CCD) segundo Santos *et al* (2007):

*“A cromatografia é um meio de separação de misturas em seus vários componentes. Pode ser desenvolvida de forma planar ou no interior de colunas. O fenômeno da separação cromatográfica é de cunho interfacial, sendo que as superfícies imiscíveis, fases móvel e estacionária, podem ser gás-sólido, gás-líquido, líquido-líquido e líquido-sólido, respectivamente. A cromatografia em camada delgada (CCD), principalmente a líquido-sólido, consiste na separação dos componentes de uma mistura pela migração diferencial sobre uma camada delgada de adsorvente retido sobre uma superfície plana”.*

Segundo Jork *al* (1990) a CCD é uma técnica fácil, rápida e de baixo custo. A CCD pode ser entendida de dois modos; ou como uma ferramenta de separação qualitativa em misturas simples ou como uma ferramenta de separação para a análise qualitativa em misturas complexas.

A técnica está intimamente ligada com a adsorção e dentre os materiais mais utilizados como adsorventes estão a alumina, celulose, poliamida e a sílica gel, sendo essa última a mais utilizada. As análises acontecem nas placas cromatográficas, os quais podem ser preparadas em laboratório com a técnica de espalhamento dos adsorventes ou elas podem ser compradas diretamente para o uso. As folhas prontas de alumínio ou plástico podem



facilmente ser cortadas no tamanho desejado, no entanto, elas podem se curvar durante a análise. (SANTOS *et al* 2007).

A técnica de Cromatografia em Camada Delgada utilizada para a identificação do Levoglucosan está descrita por TESSINI *et al.*, (2011). O extrato do bio-óleo foi produzido pela diluição do bio-óleo puro em metanol, 1:25 (v/v). Esse extrato foi utilizado para as análises CCD sem a necessidade de outro tratamento prévio do bio-óleo. (TESSINI *et al.*, 2011 *apud* OLIVEIRA 2017).

A técnica CCD para identificação do levoglucosan foi realizada a partir da deposição de amostras de bio-óleo em placas de sílica gel. Preparou-se uma solução de água/acetronitrila 20:80 (v/v), solução utilizada como fase móvel. A distância de deposição do bio-óleo sobre a placa por sua vez, se deu a 1cm da borda inferior. (CONAWAY, 1995 *apud* TESSINI *et al.*, 2011).

As placas foram então mergulhadas em uma solução reveladora de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) 30:70 (v/v) e posteriormente secas com o auxílio de um soprador térmico, de modo a detectar os componentes na placa. Também foi determinado o Fator de Retenção (R<sub>f</sub>) através da Equação 6.

$$R_f = \frac{\text{distância percorrida pela substância}}{\text{distância percorrida pela frente do solvente}} \quad [\text{Eq 6}]$$

Vale destacar que o R<sub>f</sub> pode auxiliar na identificação de substâncias, no entanto, não é um método exato de modo que a confirmação da substância deve se dar através da comparação com um padrão, componente de interesse, presente em cada placa.

## 5. RESULTADOS

### 5.1 ANÁLISE IMEDIATA

Os valores encontrados da análise imediata das amostras de lenhas estão apresentados na Tabela 5 a seguir.

**Tabela 5** - Propriedades da biomassa das lenhas utilizadas

<b>Análise Imediata</b>				
	<b>Umidade (%)</b>	<b>Material Volátil (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>	<b>Carbono fixo (%)</b>
Análise 1	91,23	85,30	5,90	14,5
Análise 2	92,70	79,50	2,10	21
Análise 3	87,76	83,30	2,10	16,6
<b>Média (%)</b>	<b>90,56</b>	<b>82,7</b>	<b>3,37</b>	<b>17,37</b>
Desvio Padrão	2,07	2,41	1,79	2,71

**Fonte:** Autoria própria, 2018

O resultado obtido para o teor médio de umidade das Lenhas foi de 90,56%. As lenhas são plantas aquáticas e apresentaram alto grau de umidade pois foram retiradas diretamente da estação de tratamento de esgoto e levadas para a análise, carregando assim água da lagoa de polimento.

Zhao G., Moates N., *et al* (2014), analisaram lenhas e obtiveram valores de 91,5% de umidade, valor semelhante ao encontrado para esse experimento. O valor de umidade encontrado também é compatível com a faixa de variação de umidade nas lenhas, de 86 a 97%, percorrido por Landolt e Kandeler (Landolt e Kandeler, 1987 apud Zhao G., Moates N., *et al* 2014). De modo análogo, o percentual de umidade das lenhas condiz com o estudo de Hassan, M. S., Edwards P., (1992), teor de umidade compreendido entre 88 a 96% do peso total da biomassa.

O preparo das amostras de lenhas para o processo de pirólise foi constituído pela retirada da umidade das amostras. Tal processo viabilizou a pirólise, uma vez que a taxa adequada de umidade da biomassa para processos termoquímicos deve ser menor que 10% (ALMEIDA, 2008 *apud* OLIVEIRA 2017).

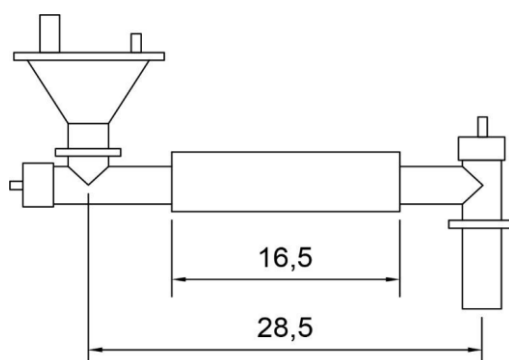
O teor de voláteis obtido foi de (82,7%), valor maior que o encontrado em literatura que variou de (44,6 a 73,0%). Já o teor de cinzas obtido no processo foi de (3,37%), valor menor que o encontrado em literatura que variou de (13,51 a 24,9%).

A não concordância dos resultados obtidos neste trabalho para o teor de cinzas e sólidos com os dados de literatura pode ser atribuída aos fatores que influenciam no crescimento das Lemnas como condições ambientais, disponibilidade de nutrientes e poeira dispersa.

## 5.2 PRÉ – ENSAIO DO PROCESSO DE PIRÓLISE

A metodologia do pré-ensaio de pirólise, estabelecido por Oliveira (2017), foi aplicado para determinar o tempo de residência do material e a velocidade de avanço do material. Desse modo, amostras de 10g de lemnas foram utilizadas para realizar ensaios variando as velocidades do fuso. Foram realizados pré-ensaios a três diferentes velocidades. Por meio do comprimento do aquecedor, do caminho total percorrido pelas amostras (Figura 14) e do tempo gasto pelas amostras para percorrer o reator na velocidade máxima (25 rpm), determinou-se os resultados do pré-ensaio.

**Figura 14** – Dimensões do pirolisador utilizadas para determinação do tempo de residência e velocidade de arraste da biomassa.



Fonte: OLIVEIRA, B., M, (2017)

Considerando a velocidade máxima do rotor, 25 rpm, obteve-se velocidade média de avanço das lemnas de 0,12cm/s e avanço mássico de 2,44g/min. O tempo médio total até o esgotamento do alimentador e coleta do material no coletor *trap*, na velocidade máxima foi de 4 minutos e 4 segundos. Outras duas análises foram realizadas a velocidades menores, 18,5 e 9,4 rpm, obtendo resultados de tempo de residência ainda maiores, respectivamente 6 minutos e 25 segundos e a última, teve duração de 39 minutos. Estabelecido que o tempo de residência do material dentro do reator é maior que o valor designado na ocorrência da pirólise rápida pode-se afirmar que as condições operacionais não atendem as condições da pirólise rápida. Como não foi possível adaptar o sistema para que a pirólise rápida ocorresse, adotou-se para os ensaios de pirólise, as mesmas velocidades do rotor da metodologia de OLIVEIRA (2017): velocidade 2 (12,5rpm) e velocidade 3 (18,5rpm).

### 5.3 FRAÇÕES OBTIDAS NO PROCESSO DE PIRÓLISE

Os ensaios de pirólise foram realizados com aproximadamente 10g de biomassa para cada ensaio, e as quantidades obtidas de bio-óleo variaram de 1,3g a 2,9g. Para o primeiro e quarto ensaios, a biomassa foi colocada no alimentador a temperatura ambiente, só então o sistema foi aquecido e quando atingido a temperatura desejada o sistema de fuso foi ligada dando início ao processo. Já os ensaios 2 e 3 foram alimentados com o reator aquecido.

Como determinado no pré-ensaio de pirólise, as rotações adotadas do rotor foram velocidade 2 (12,5 rpm) e velocidade 3 (18,5 rpm); as duas faixas de temperaturas analisadas foram 450°C e 550°C, medidas externamente, com temperatura aproximada no interior do reator de 400 e 500°C, diferença atribuída ao processo de transferência de calor.

Os resultados do ensaio de pirólise realizado estão descritos na Tabela 6 onde é possível constatar as condições dos ensaios e os resultados, em valores absolutos e em porcentagem, das frações obtidas.

**Tabela 6 - Resultados das Frações Obtidas nos Ensaio de Pirólise.**

	T (°C)	Velocidade V 2=(12,5rpm) V 3=(18,5rpm)	Tempo (min)	Quantidade de biomassa (g)	Quantidade de bio-óleo		Quantidade de biocarvão (g)		Perdas do sistema *	
					Total (g)	Produção (%)	Total (g)	Produção (%)	Total (g)	Produção (%)
Ensaio 1	450	V3	10min	10,0872	1,2576	12,467	5,9500	58,986	2,8796	28,547
Ensaio 2	450	V2	32min	10,0577	2,8771	28,606	5,4135	53,824	1,7671	17,570
Ensaio 3	550	V3	21min	10,0910	2,7786	27,535	6,2877	62,310	1,0247	10,155
Ensaio 4	550	V2	38min	10,0385	1,8744	18,672	5,2143	51,943	2,9498	29,385

\*A produção de gás não foi quantificada experimentalmente, o resultado indica a produção de gás somada às perdas do sistema.

**Fonte:** Autoria própria, 2018.

A biomassa seca das lenhas possui baixa densidade, deste modo, uma amostra de 10g do material utilizada no processo de pirólise ocupa grande parte do volume do alimentador (Figura 15). Devido a esse fator, foi constatado que parte da biomassa poderia ficar retida no alimentador ao final da etapa de alimentação. Como prevenção utilizou-se de uma medida simples e efetiva que evitou a retenção do material no sistema: durante o processo de pirólise, foram dadas batidas no lado externo do alimentador com o auxílio de uma ferramenta proporcionando que a biomassa chegasse até o fuso. A Figura 16 ilustra a formação dos produtos da pirólise no sistema.

**Figura 15** – Biomassa de lenhas no alimentador do sistema de pirólise.

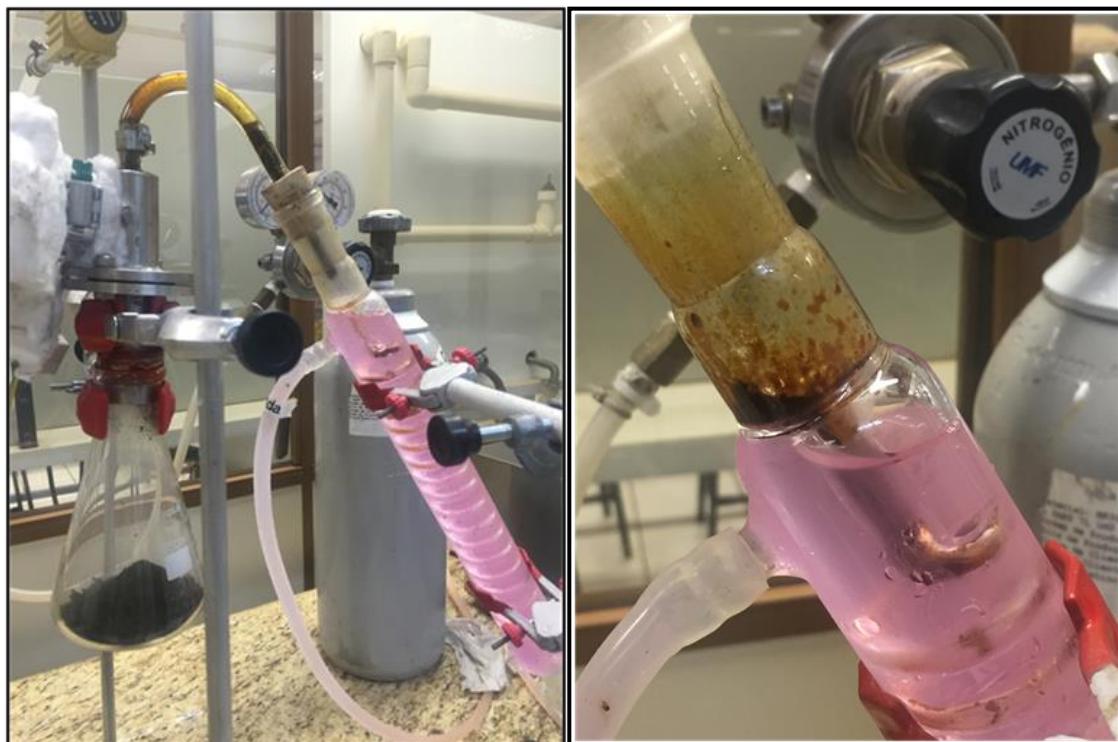


**Fonte:** Autoria Própria (2018)

Ao final da pirólise, determinado pelo tempo necessário para passagem da biomassa pelo sistema até seu esgotamento, as frações sólida e líquida

foram coletadas e pesadas para determinar a quantidade produzida de biocarvão (Figura 17), bio-óleo (Figura 18) e as perdas do sistema.

**Figura 16**– Formação dos produtos da pirólise no reator. (A) Fração sólida, biocarvão, coletado no Erlenmeyer e fração líquida, bio-óleo, no condensador. (B) Detalhe do bio-óleo dentro do condensador – vista lateral. (C) Detalhe do bio-óleo dentro do condensador – vista superior.



(A)

(B)



(C)

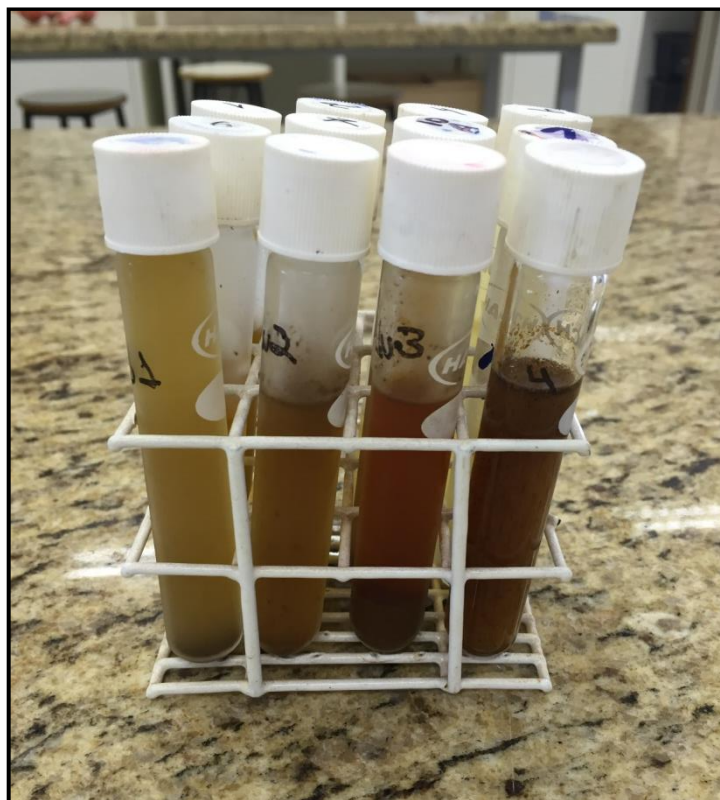
Fonte: Autoria Própria (2018)

**Figura 17** – Biomassa de lemnas convertidas em biocarvão. Os números fazem referência ao número do ensaio da Tabela 7.



**Fonte:** Autoria Própria (2018)

**Figura 18** – Bio-óleo produzido. Os números fazem referência ao número do ensaio da Tabela 7.



**Fonte:** Autoria Própria (2018)



As perdas podem ter ocorrido devido a incrustações do bio-óleo no próprio sistema, não podendo ser contabilizado como produto.

Acredita-se que a ausência das condições para a pirólise rápida no processo foi responsável pela baixa produção do bio-óleo, uma vez que nestas condições a conversão em bio-óleo é cerca de 75%, enquanto estima-se uma taxa de apenas 5% a partir da pirólise convencional (BRIDGWATER, 2003; OLIVEIRA, 2017).

#### 5.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS NA OBTENÇÃO DO BIO-ÓLEO

Para a avaliação da influência das variáveis, temperatura e velocidade de alimentação, foi utilizado um planejamento fatorial  $2^2$  a fim de conhecer a variação no rendimento do bio-óleo. Este é um modelo preliminar apenas para se conhecer o universo das variáveis.

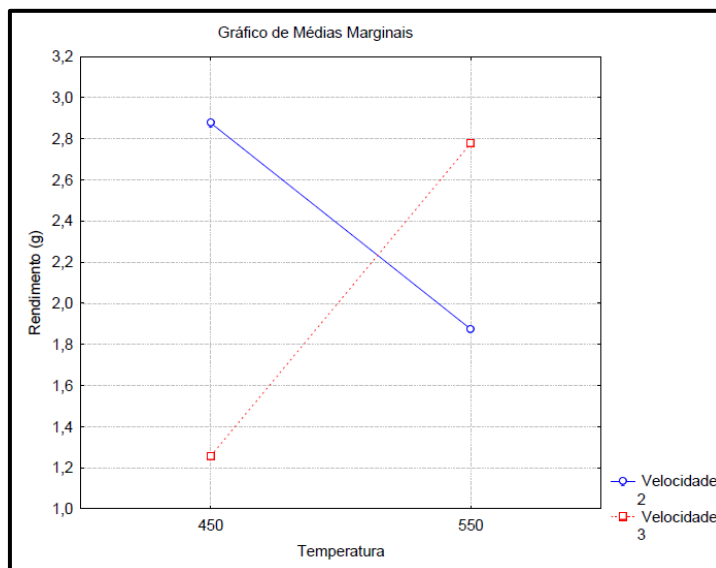
Assim, no Ensaio 1 as lemnas foram colocadas no alimentador a temperatura ambiente e então deu-se o processo de aquecimento do reator e início da pirólise. Para os ensaios 2 e 3, o sistema já havia obtido um equilíbrio de temperatura, no entanto, haviam resquícios da biomassa e dos produtos dos ensaios anteriores o que pode ter contribuído para a geração do bio-óleo. O ensaio 4 foi realizado nas condições do primeiro ensaio, amostras foram alocadas no alimentador a temperatura ambiente e o equipamento estava limpo.

A maior produção de bio-óleo foi no Ensaio 2 e 3. Esses dois ensaios foram realizados com a menor temperatura e menor taxa de alimentação (Ensaio 2) e maior valor de temperatura e maior taxa de alimentação (Ensaio 3). Pode-se constatar que a relação entre essas duas variáveis, temperatura e velocidade de alimentação, produziu os melhores resultados de produção do bio-óleo. Essa análise pode ser confirmada pelo Gráfico de Pareto (Figura 20), constatando que a interação entre as duas variáveis originou o maior rendimento do bio-óleo.

A partir do Gráfico das Médias Marginais (Figura 19) foi possível observar que o melhor rendimento do bio-óleo foi para a velocidade 2

(12,5rpm) a 450°C. Nota-se um rendimento pouco expressivo para a velocidade 3 a 450 °C, fator que pode ser explicado pelo aumento da produção de gases, uma vez que esse processo é favorecido na pirólise lenta, com temperaturas mais amenas (<500 °C). (BRIDGWATER, 2003).

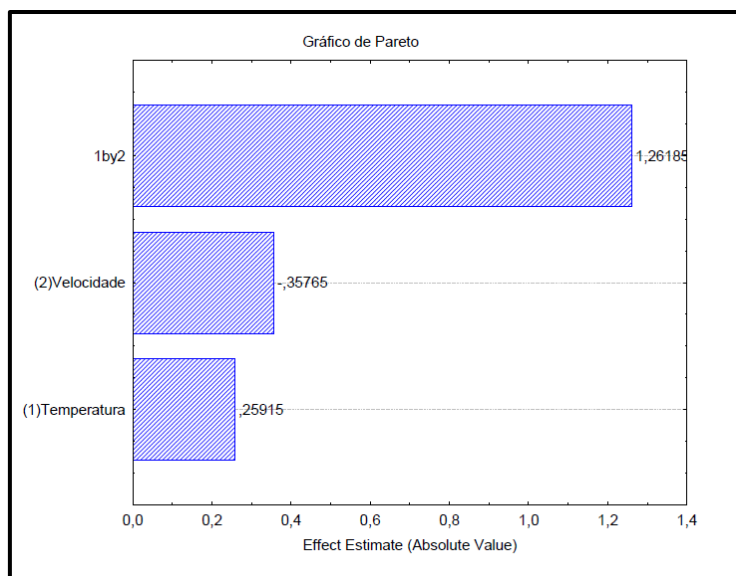
**Figura 19** – Gráfico de médias marginais



**Fonte:** Autoria Própria (2018)

O Gráfico de Pareto (Figura 20) permite constatar que o maior efeito no rendimento do bio-óleo se deu na interação das duas variáveis, temperatura e velocidade de alimentação, sugere-se assim que essas variáveis sejam consideradas como parâmetros na operação do reator. Essa análise é condizente com os resultados de rendimento de bio-óleo realizados por OLIVEIRA (2017).

**Figura 20** – Gráfico de Pareto para as variáveis temperatura e velocidade



**Fonte:** Autoria Própria (2018)

A Figura 21 apresenta os efeitos e coeficientes estimados a partir do planejamento experimental.

**Figura 21** – Efeitos e coeficientes

Effect Estimates; Var.:Rend; R-sqr=1, (Design_Lema) 2**(2-0) design DV: Rend		
Factor	Effect	Coeff.
Mean/Interc.	2,196925	2,196925
(1)Temperatura	0,259150	0,129575
(2)Velocidade	-0,357650	-0,178825
1 by 2	1,261850	0,630925

**Fonte:** Autoria Própria (2018)

Por meio desses coeficientes (Figura 21), foi construída a equação de rendimento do bio-óleo, Equação 7.

$$\text{Rendimento do bio-óleo } (x_1, x_2) = 2,20 + (0,13 * x_1) - (0,18 * x_2) + 0,63 * (x_1 * x_2)$$

[Eq 7]

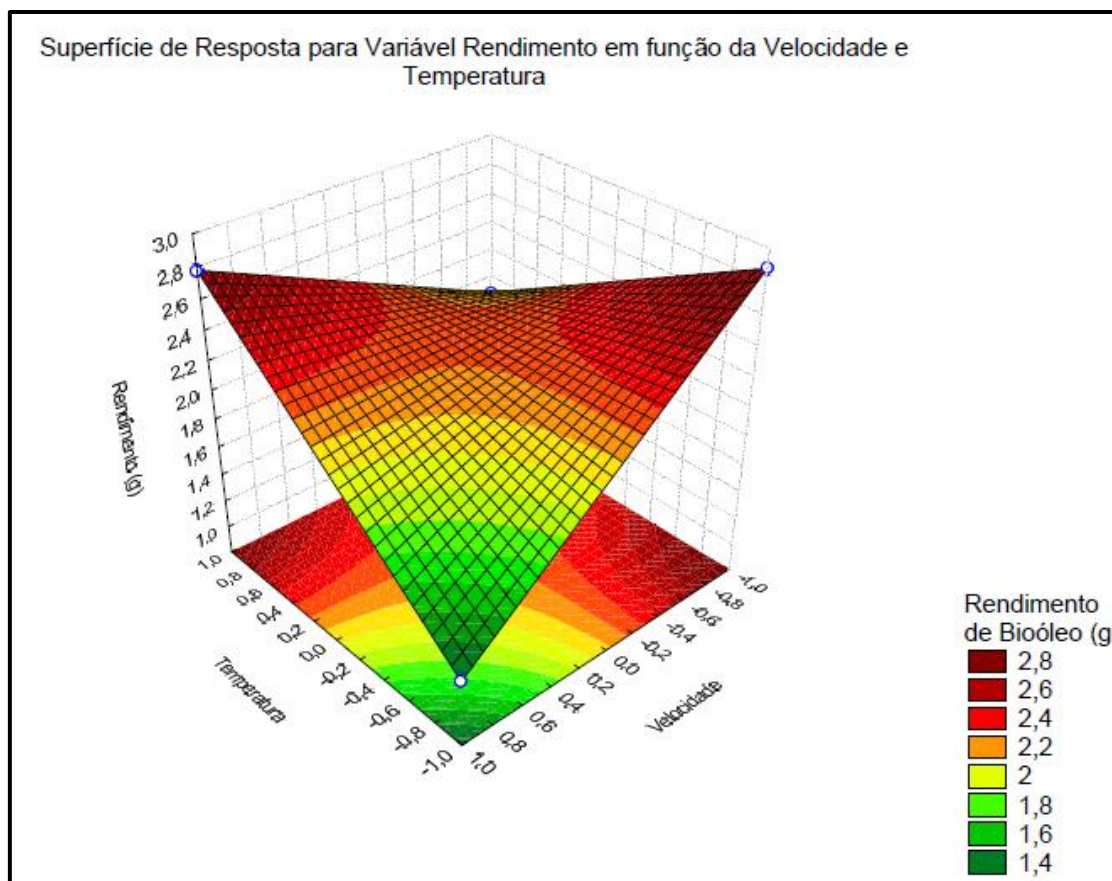
A Equação 7 demonstra o  $x_1$ , com sinal positivo contribuindo diretamente na geração de bio-óleo, assim, infere-se que a temperatura proporciona maior rendimento do bio-óleo. Contudo, o  $x_2$ , relacionado ao fator velocidade possui

valor em módulo maior que a temperatura, assim, contribui de forma mais expressiva operando de modo a reduzir a proporção de bio-óleo. Já a interação  $x_1 * x_2$  apresenta maior influência na equação, sendo assim, maior interferência na produção de bio-óleo.

Este modelo serve apenas para entender o comportamento das variáveis no sistema e para a determinação de planejamentos experimentais que sejam estatisticamente válidos conhecendo as regiões com maior amplitude no rendimento do bio-óleo. Desta forma, sugere-se que o modelo seja utilizado como base para futuros trabalhos.

Em concordância com o discutido anteriormente, o gráfico de superfície de resposta (Figura 22) permitiu se observar as regiões de máximo e de mínimo. Análogo ao resultado obtido por Oliveira (2017) na avaliação do rendimento do bio-óleo de cana-de-áçúcar, esse trabalho também constatou que a melhor influência na produção da fração líquida, contribuindo positivamente na obtenção de bio-óleo, foi a interação Temperatura-Velocidade. Assim, sugere-se a utilização das duas variáveis como parâmetros de operação do sistema de pirólise. Pela análise dos coeficientes, sabe-se que para o melhor rendimento de pirólise, a temperatura influencia de modo positivo e a velocidade interfere de modo negativo.

**Figura 22** – Gráfico de superfície de resposta em 3D.



**Fonte:** Autoria Própria (2018)

Outro fator que supostamente pode ter contribuído para a maior produção de bio- óleo foi a metodologia de alimentação do reator, uma vez que, ao ser alimentado quente, o reator produziu quantidade superior de até 288% do valor obtido para os ensaios que possuíram a alimentação a temperatura ambiente. Assim, sugere-se este estudo em futuros trabalhos.

As alterações estruturais feitas no reator de pirólise permitiram o aprimoramento do processo de extração do bio-óleo. Assim, a substituição do reservatório de coleta antigo pelo Erlenmeyer possibilitou mais espaço para a deposição da fração sólida e como consequência, a melhor coleta de carvão no reservatório sem que houvesse a necessidade de limpeza do fuso após cada ensaio. Outra vantagem da utilização do Erlenmeyer é a possibilidade de visualização através do vidro possibilitando saber quando o carvão chegou até o coletor ou se há necessidade de alguma manutenção no sistema. No entanto, sugere-se que o mecanismo de vedação do Erlenmeyer ao reator, seja aprimorado de modo a evitar vazamentos do gás produzido e consequentemente a entrada de oxigênio.

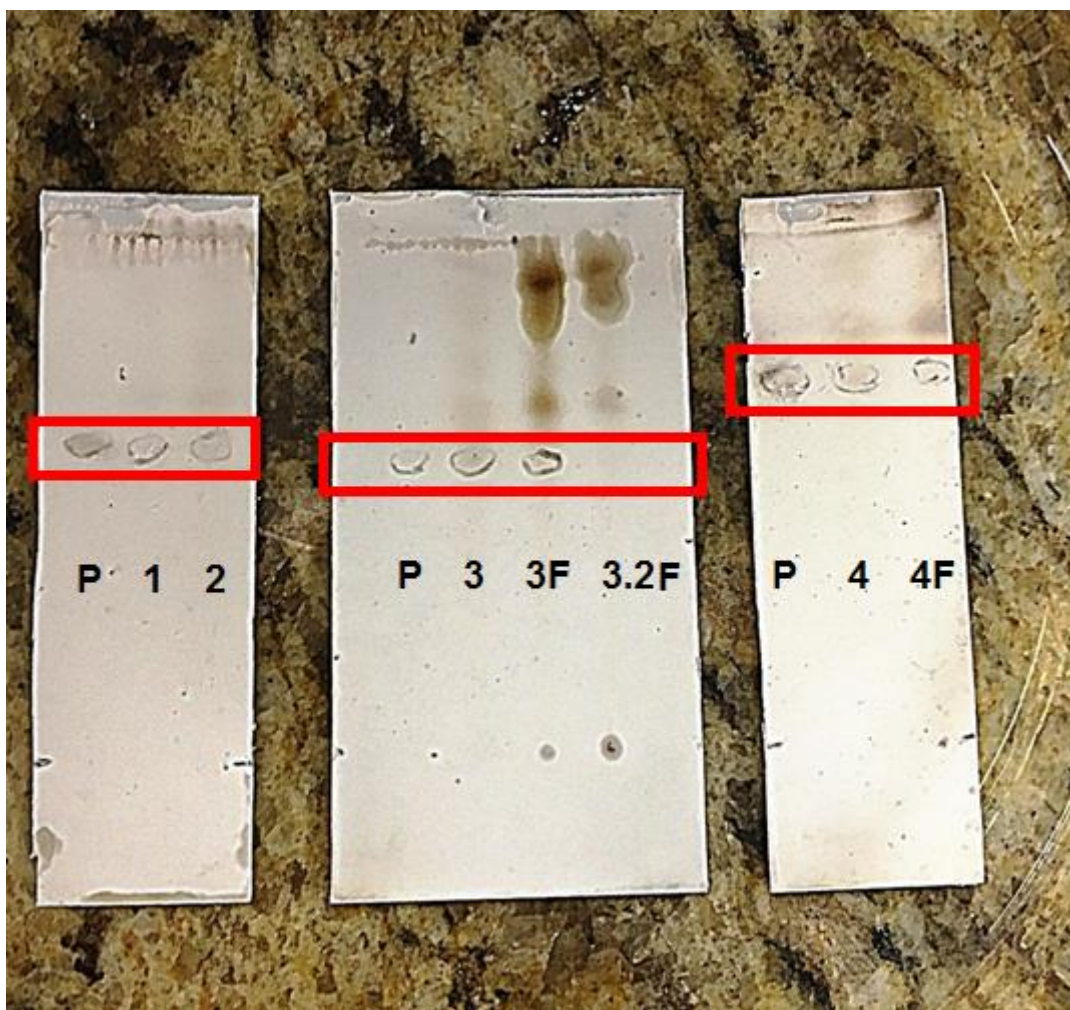
## 5.5 CCD E IDENTIFICAÇÃO DO LEVOGLUCOSAN

A Figura 23 apresenta os ensaios de pirólise realizados pa diluídos 1:25 na placa de sílica gel. A primeira coluna em cada uma das 3 placas representa o padrão do levoglucosan, a partir do padrão foi possível identificar o levoglucosan nas amostras de bio-óleo. A identificação do levoglucosan foi circulada com um lápis para melhor identificação.

O bio-óleo utilizado para as análises de CCD foram diluídas em metanol 1:25, de acordo com a metodologia adotada por OLIVEIRA (2017). Técnica que possibilitou a identificação do levoglucosan em 8 dos 9 ensaios de cromatografia realizados. A única amostra em que não foi identificada o levoglucosan foi no óleo concentrado de pirólise obtido a 550°C na velocidade 3.

Devido as características do bio-óleo de lemnas, os outros compostos obtidos na análise de CCD ficaram na parte superior das placas, deste modo sugere-se também modificações na metodologia para o aprimoramento na caracterização dos elementos mais leves.

**Figura 23:** Identificação do levoglucosan nas placas de CCD, bio-óleo e metanol (1:25) e padrão de levoglucosan após quatro dias.



**Fonte:** Autoria própria, 2018.

P – Padrão de identificação do Levoglucosan;

1 – Bio-óleo obtido no primeiro ensaio de pirólise C= 1:25 metanol;

2 – Bio-óleo obtido no primeiro ensaio de pirólise C= 1:25 metanol;

3 – Bio-óleo obtido no terceiro ensaio de pirólise C= 1:25 metanol;

3F – Bio-óleo obtido do fundo da amostra do terceiro ensaio de pirólise C= 1:25 metanol;

3.2F – Bio-óleo concentrado formado no terceiro ensaio e diluído em cetona C= 1:25 metanol;

4 – Bio-óleo obtido no quarto ensaio de pirólise C= 1:25 metanol;

4F – Bio-óleo obtido do fundo da amostra do quarto ensaio de pirólise C= 1:25 metanol;

## 6. CONCLUSÃO

O presente trabalho analisou os fatores de operação do reator de pirólise concluindo que a os tempos de decomposição da biomassa dentro do reator supera os (0,5 a 5s) esperados para a pirólise rápida. Assim, os resultados obtidos são produtos de pirólise lenta, fator que comprometeu a obtenção de grandes quantidades de bio-óleo e favoreceu a produção de gás. Nas condições de operação do reator de pirólise, foi obtido o melhor rendimento do bio-óleo (28,6% do total dos produtos), para a velocidade 2 (12,5rpm) a 450°C.

A partir do planejamento experimental 2<sup>2</sup> pode-se conhecer as regiões de máximo e mínimo no rendimento do bio-óleo possibilitando explorações futuras com modelos mais robustos.

Por meio da técnica de cromatografia em camada delgada (CCD), foi possível identificar, em 6 das 7 análises, a presença do levoglucosan no bio-óleo de pirólise das Lemnas. A técnica CCD apresenta vantagem na identificação de compostos em óleo uma vez que não houve a necessidade de pré-tratamento das amostras antes de aplicá-las as placas.

Além disso, o campo de estudo desse trabalho tem muito a ser explorado e desenvolvido. A identificação do levoglucosan nas amostras de bio-óleo por meio de um método simples, pode no futuro viabilizar a produção em grande escala de energia renovável e materiais derivados da biomassa de Lemnáceas, mediante a extração e comercialização do Levoglucosan presentes nas lemnas.



## 7. REFERÊNCIAS

BAI, X; BROWN, R.C. **Modeling the physiochemistry of levoglucosan during cellulose pyrolysis**. Elsevier. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 105, p. 363-368, 2014.

BASU, P. **Biomass Gaseification and Pyrolysis - Pratical Design and Theory**. Elsevier. Oxford, 2010.

BRASIL. BEN 2017. **Balanco Energético Nacional 2017– Relatório Síntese, ano base 2016**. Empresa de Pesquisa Energética - EPE. Disponível em: <[http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-46/topico-81/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final\\_2017\\_Web.pdf](http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-46/topico-81/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2017_Web.pdf)>. Acesso em: 02 de jun, 2018.

BRIDGWATER, A. V. **Principal and practice of biomass fast pyrolysis process for liquids**. Elsevier. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 51, p. 3-22, 1999.

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

COSTA, F. N. **Valorização de *landoltia punctata* proveniente de tratamento de esgoto doméstico através de hidrólise enzimática visando a produção de etanol**. 2014. p.103. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014

CZERNIK, S; BRIDGWATER, A. V. **Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil**. Energy and Fuels, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.

DAVID, G. F. **Transformação Termoquímica de Biomassa Visando à Produção de Bioetanol de Levoglucosan em Bioreator não Convencional**. 2016. p.306 (Doutor em Produção Vegetal). Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2016.

FERREIRA, R. A. R. **Contribuição ao Estudo Científico e Balanço Energético da Pirólise Autotérmica da Palha de Cana-de-Açúcar através**

**de análises Termogravimétricas e Calorimétricas.** 2012. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

GUSAIN, R.; SUTHAR, S. **Potential of aquatic weeds (*Lemna gibba*, *Lemna minor*, *Pistia stratiotes* and *Eichornia sp.*) in biofuel production.** Elsevier. Process Safety and Environmental Protection, v. 109, p. 233-241, 2017.

HASSAN, M. S.; EDWARDS P. **Evaluation of duckweed (*Lemna perpusilla* and *Spirodela polyrrhiza*) as feed for Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*).** Elsevier. Aquaculture, v. 104, p. 315-326, 1992.

HMDB – Human MetabolomeDatabase. **Metabocard for Levoglucosan: HMDB ID=HMDB0000640.** Versão 4. Disponível em: <<http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0000640>>. Acesso em: 14 de nov. 2017.

JARBOE, L. R.; WEN, Z.; CHOI, D. W. **Hybrid thermochemical processing: fermentation of pyrolysis-derived bio-oil.** Appl Microbiol Biotechnol, v. 91, p. 1519–1523, 2011.

JORK, H.; FUNK, W.; FISCHER, W.; WIMMER, H. **Thin-Layer Chromatography – Reagents and Detection Methods.** VHC, Weinheim, 1990.

LEVOGLUCOSAN. PubChem. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/79029#section=Top>>. Acesso em: 28/04/2018.

LIU G; WRIGHT, M. M.; ZHAO, Q.; BROWN, R., C. 2015. **Catalytic fast pyrolysis of duckweed: Effects of pyrolysis parameters and optimization of aromatic production.** Elsevier. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 112, p.29-36, 2015

LORA, E. E. S. et al. **Biocombustíveis.** 1ª Edição. Editora Intersciência, p. 1200, 2012.

MAXIMINO, R. I. M. D. S. **Pyrolysis of Biomass Residues in a Screw Reactor.** 2013. 86 p. Dissertação (Master of Science in Mechanical Engineering) - Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Lisboa 2013.

MOHEDENO, R. A. **Uso de macrófitas lemnáceas (*Landoltia punctata*) no polimento e valorização do efluente de suinocultura e na fixação de carbono.** 2010. 270 p. Tese (Doutorado) - Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MURADOV, N.; FIDALGO, B.; GUJAR, A.; GARCEAU, N.; T-RAISSI, A. **Production and characterization of *Lemna minor* bio-char and its catalytic application for biogas reforming.** Elsevier. Biomass and Bioenergy, v. 42, p. 123-131, 2012.

MURADOV, N.; FIDALGO, B.; GUJAR, A. C.; T-RAISSI, A. **Pyrolysis of fast-growing aquatic biomass – *Lemna minor* (duckweed): Characterization of pyrolysis products.** Elsevier. Bioresource Technology, v. 101, p. 8424-8428, 2010.

NCBI - National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound Database; CID=2724705.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2724705>>. Acesso em: 14 de nov de 2017.

OLIVEIRA, B. A. M. **Obtenção do levoglucosan a partir de pirólise.** 2017. 54 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina. 2017.

OSHIRO, T. L. **Produção e caracterização de briquetes produzidos com resíduos lignocelulósicos.** 2016. 58 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina. 2016.

PEREZ, J. M. M. **Testes em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leite fluidizado: critérios para sua otimização.** Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2004.

POTT, V. J.; CERVI, A. C. 1999 **A família Lemnaceae Gray no Pantanal (Mato Grosso e Mato Grosso do Sul), Brasil.** Revista Brasileira de Botânica, v.22, n. 2, p. 153-174, São Paulo, 1999.

POTT, V. J. **Lemnaceae** in: WANDERLEY, M. G. L.; SHEPHERD, G.G.; GIULIETTI, A.M.; MELHEM, T. S.; BITTRICH, V.; KAJMEYAMA (eds.) **Flora Fanerogâmica do Estado de São Paulo**, vol. 2. São Paulo: FAPESP: HUCITEC, 2002.

ROCHA, A. L. L. **Desenvolvimento de um reator de pirólise em escala de bancada para estudos com resíduos sólidos urbanos**. 2016. 40 p. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina. 2016.

SANTOS, M, H.; MÉGDA, J.; CRUZ, P.B. M.; MARTINS, F. T; MOREIRA, M. E de C. **Um espalhador de baixo custo de fase estacionária em placas para cromatografia em camada delgada**. Publi SBQ. Química Nova, v. 30, n.7, p. 1747-1749, 2007.

TESSINI, C.; VEJA, M.; MULLER, N.; BUSTAMANTE, L.; BAER, D. V.; BERG, A.; MARDONES, C. **High performance thin layer chromatography determination of cellobiosan and levoglucosan in bio-oil obtained by fast pyrolysis of sawdust**. Elsevier. Journal of Chromatography A, v. 1218, p. 3811-3815, 2011.

TOLMASQUIN, M. T. **Energia renovável: Hidráulica, Biomassa, Eólica, Solar, Oceânica**. Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Rio de Janeiro 2016.

VERMA, R. SUTHAR S. **Utility of Duckweeds as Source of Biomass Energy: a Review**. Bioenerg. Res, v.8, p. 1589–1597. New York, 2015.

WANG, J.; WEI, Q.; ZHENG, J.; ZHU, M. **Effect of pyrolysis conditions on levoglucosan yield from cotton straw and optimization of levoglucosan extraction from bio-oil**. Elsevier. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 122, p. 294-303, 2016.

WANG, N.; CHEN, D.; ARENA, U.; HE, P. **Hot char-catalytic reforming of volatiles from MSW pyrolysis**. Elsevier. Applied Energy, v. 191, p. 11-124, 2017.

WANG, W. **Literature Review on Duckweed Toxicity Testing**. Environmental Research, v. 52, p. 7-22, 1990.

ZHAO, X.; MOATES, G. K.; WELLNER, N.; COLLINS, S. R. A.; COLEMAN, M. J.; WALDRON, K. W. **Chemical characterisation and analysis of the cell wall polysaccharides of duckweed (*Lemna minor*)**. Elsevier. Carbohydrate Polymers, v. 111, p. 410-418, 2014.