

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CAMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

NALDISYA DROSDROCKY GONÇALVES

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOÓLEO COM O
USO DE BIOMASSA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2019

NALDISYA DROSDROCKY GONÇALVES

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOÓLEO COM O
USO DE BIOMASSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao 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.

Orientador: Prof. Aulus Roberto Romão Bineli

LONDRINA

2019



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



TERMO DE APROVAÇÃO

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOÓLEO COM O USO DE BIOMASSA

por

Naldisya Drosdrocky Gonçalves

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no dia 05 de dezembro de 2019 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)

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

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo privilégio de ser sua filha e a oportunidade de viver os sonhos dele para mim.

Depois aos meus pais Edinalva e Aldisio, que me tornaram principalmente forte. Sem o amor, esforço e confiança me depositados sei que jamais conseguiria chegar até aqui. Aos meus irmãos, Betânia, Beatriz e Isaque Drosdrocky, que amo tanto quanto se pode amar a alguém. De forma igualmente importante eu agradeço as minhas famílias adotivas, representadas aqui pelos casais Suzete e Rui Rezende, Mailde e Edson Sathler, que me acompanharam e cuidaram de mim, com muito amor, paciência e carinho, sempre com palavras de entendimento, compreensão e força.

Eu não poderia esquecer de agradecer também a todos os meus amigos, pessoas das cidades em que fui criada: Lajinha-MG e Ibatiba-Es, que me ajudaram e sempre torceram por mim quando embarquei nesta jornada. Aos meus colegas de universidade: Vanessa, Audrey, Jessica, Andréia, Taynara, Rômulo, Rodrigo, Monithelle e Grasianni. Um agradecimento especial as minhas amigas Mayara e Karoline, que desde o início estiveram comigo aguentando firme, dando muitas risadas e às vezes chorando um pouco também. Sem elas eu sei que não teria cumprido com tamanha eficiência meu caminho, vocês sempre me inspiram para dar o meu melhor.

Ao meu orientador Aulus, gostaria de dizer que sua presença foi essencial, agradeço a paciência, profissionalismo e calma que teve comigo durante este um ano e de poder ter a honra de trabalhar com um dos melhores professores do curso de Engenharia ambiental. Desenvolver minha monografia em uma área que eu gosto era um grande sonho que pude realizar através da oportunidade ofertada por você.

Por fim, meus sinceros agradecimentos a Universidade Tecnológica Federal Do Paraná, pelo apoio inclusive financeiro. Os últimos anos foram de grande crescimento e aprendizado, as experiências vividas por mim na cidade e no Câmpus Londrina nunca serão esquecidas.

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis (José de Alencar).

RESUMO

Gonçalves-Drosdrocky, Naldisya. **Otimização do processo de obtenção de bioóleo com o uso de: biomassa**, 2019. 50 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Em alinhamento com a perspectiva de estresse energético, reconhecida por todo o planeta, devido ao aquecimento global e ritmo acelerado do consumo de fontes de energia não renováveis, este trabalho busca obter, através de pirólise, bioóleo, que devido a sua grande versatilidade tem se mostrado útil, como fonte de energia renovável. No Brasil segundo o boletim da Conab (Companhia Nacional de Abastecimento), uma empresa pública, vinculada ao ministério da agricultura, pecuária e abastecimento, o ano de 2006 produziu cerca de 435 mil toneladas de cana-de-açúcar. Com o passar dos anos tem-se observado uma elevação nesta produção, que chegou a alcançar 633 mil toneladas para o ano de 2018. Este crescimento é ocasionado pela melhoria da tecnologia e planejamento na execução do plantio, que em consequência aumenta a produção dos resíduos vegetais. Características como umidade, sólidos voláteis, teor de cinzas e carbono fixo, além de técnicas tais como as análises termogravimétricas (TGA) e de termogravimetria derivada (DTG), foram aplicadas a fim de se conhecer melhor a palha de cana de açúcar e assim determinar as condições experimentais. Um delineamento experimental com repetição no ponto central permitiu a modelagem de uma equação expressa no modelo misto, através da análise multivariada. Ao fim se constatou os rendimentos de cada ensaio realizado e concluiu-se que a modificação do leito de pirólise não influenciou significativamente no rendimento do bioóleo para as condições de operação utilizadas. Através da cromatografia de camada delgada, foi possível inferir visualmente diferentes concentrações do composto almejado e calcular o fator de retenção (R_f), que confirmou a existência do Levoglucosan. Assim sabendo-se da importância do composto Levoglucosan e de seu alto valor econômico, o estudo e caracterização do mesmo se torna de grande relevância.

Palavras-chave: Levoglucosan, Pirólise, Temperatura, Fluxo de arraste e palha de cana de açúcar.

ABSTRACT

In Brazil, according to the newsletter from Conab (National Supply Company), a public company linked to the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply, 2006 produced about 435 thousand tons of sugarcane. Over the years there has been an increase in this production, which reached 633,000 tons for the year 2018. This growth is due to the improvement of technology and planning in the implementation of planting, which consequently increases the production of waste. vegetables. Characteristics such as moisture, volatile solids, ash and fixed carbon, as well as techniques such as thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetry (DTG), were applied in order to better understand sugarcane straw and thus determine the experimental conditions. A experimental design with repetition at the central point allowed the modeling of an equation expressed in the mixed model through multivariate analysis. At the end it was verified the yields of each test performed and it was concluded that the modification of the pyrolysis bed does not significantly influence the yield of the bio oil for the operating conditions used. Through thin layer chromatography, it was possible to visually infer different concentrations of the target compound and to calculate the retention factor (R_f), which confirmed the existence of Levoglucosan. Thus, knowing the importance of the compound Levoglucosan and its high economic value, the study and characterization of it becomes of great relevance.

Key-words: Levoglucosan, Pyrolysis, Temperature, Drag flow and Sugar cane straw.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma contendo os procedimentos do início a finalização do trabalho...	21
Figura 2: Palha de cana-de-açúcar, após a passagem pelo moinho.....	22
Figura 3: Analisador Termogravimétrico, Modelo TGA-51.....	23
Figura 4: Cadinhos preenchidos.....	24
Figura 5: Pesagem da primeira amostra, após retirada do dessecador.....	25
Figura 6: Equipamento Mufla contendo cadinhos.....	26
Figura 7: 4A, reator de fuso e 4B, reator de pirólise em leito fluidizado após a adaptação.....	27
Figura 8: Pré-testes de ensaio na placa de CCD.....	29
Figura 9: Soluções preparadas em laboratório.....	30
Figura 10: Gráfico de análise termogravimétrica.....	33
Figura 11: Bioóleo extraído nos ensaios de 1 a 7.....	35
Figura 12: Carvão extraído de cada ensaio.....	36
Figura 13: Gráfico de Pareto.....	38
Figura 14: Tabela de estimativas de efeitos.....	39
Figura 15: Ajuste Linear.....	40
Figura 16: Gráfico da superfície resposta em 3D.....	41
Figura 17: Gráfico da superfície resposta com a interação conjunta (Fluxo de arraste e Temperatura)	42
Figura 18: Placa de CCD, contendo as soluções padrão, bioóleo dos ensaios 1, 2, 6 e 7.....	43
Figura 19: Placa de CCD, contendo as soluções padrão, bioóleo dos ensaios 3, 4 e 5.....	44

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Variáveis quali-quantitativas a serem analisadas.....	28
Quadro 2: Propriedades da análise imediata.....	32
Quadro 3: Demonstração dos intervalos de perda mássica.....	34
Quadro 4: Resultados de cada ensaio para obter bioóleo.....	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 PIRÓLISE	13
3.2 DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO BIOÓLEO	16
3.3 APLICAÇÕES DO BIOÓLEO	17
3.3.1 LEVOGLUCOSAN	18
3.3.2 APLICAÇÕES DO LEVOGLUCOSAN	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)	22
4.2 METODOLOGIA DA CARACTERIZAÇÃO PELA ANÁLISE IMEDIATA	24
4.3 EXECUÇÃO DOS ENSAIOS	28
4.4 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 ANÁLISE IMEDIATA	33
5.2 ANÁLISES TÉRMICAS (TGA E DTG)	33
5.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS	36
5.3.1 ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE O RENDIMENTO E AS VARIÁVEIS ESTUDADAS.	38
5.5 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)	43
6. CONCLUSÕES	45
7. RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	46
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1. INTRODUÇÃO

O recente aumento dos preços do petróleo, a demanda dos consumidores por produtos ambientalmente amigáveis, o crescimento da população e suprimentos limitados de recursos não renováveis, abriram novas janelas de oportunidade para produtos químicos e polímeros de base biológica. É sabido que, o uso de biomassa, para a obtenção de bioenergia, oferece significativa vantagem sobre os combustíveis fósseis. Assim, a tecnologia de pirólise se mostra uma forma ambientalmente interessante e promissora, para a extração de energia. A exemplo a pirólise da celulose, que tendo como principal componente a biomassa, desempenha um papel importante na investigação de vários importantes produtos primários (TOMASSINI, 2015).

Segundo Marazza, et al (2018), o processamento sustentável de biomassa em uma faixa de produtos comercializáveis, é chamado de biorrefinaria. Assim, uma biorrefinaria poderá ser vista como um processo que converte a biomassa em materiais purificados e moléculas que resultam em produtos de base biológica utilizáveis, tais como produtos químicos, combustíveis e fibras, que são normalmente produzidos por combustíveis fósseis.

A base para a criação de compostos de alto valor é o fracionamento cada vez mais eficaz e de baixo custo do óleo de pirólise. A chamada bioeconomia, irá resultar em várias qualidades de óleo que pode ser transformado e utilizado em indústrias químicas, produtos petroquímicos, combustíveis e energia. A principal vantagem de uma biorrefinaria de pirólise é a possibilidade de produção descentralizada de bioóleo em regiões onde a biomassa abundante está prontamente disponível, tornando-o possível para manter as riquezas dentro do país de origem e criando a premissa de transporte rentável de líquidos resultantes. As economias emergentes exigem quantidades crescentes de petróleo e outros produtos derivados de combustíveis fósseis, e isso está levando a um mercado mais competitivo. Além disso, a segurança do abastecimento é um importante impulsionador de produtos de base biológica e bioenergia (MARAZZA et al, 2018).

A bioenergia a partir de biomassa agrícola é derivada de duas rotas principais: culturas agrícolas e seus resíduos. A produção de energia a partir de culturas agrícolas pode ser dividida em dois principais grupos de combustíveis: o líquido e o sólido. O etanol é o exemplo de maior destaque do primeiro grupo, geralmente derivado a partir de culturas agrícolas colhidas anualmente, tais como a cana-de-açúcar, trigo e milho. No segundo grupo existem vários exemplos normalmente produzidos a partir de produtos agro- Florestais, tais como choupo, saueiro, capim elefante etc. Os resíduos, por sua vez, são classificados em vegetais (palha, bagaço) e animais (estrupe), que são convertidos principalmente para a produção de calor e energia elétrica (VIEIRA et al., 2014).

A proposta deste trabalho é estudar (ou analisar) a produção de bio-óleo a partir de pirólise da palha de cana-de-açúcar, com o intuito de explorar seu potencial como fonte alternativa de energia aos combustíveis fósseis. Através deste processo, pode-se pensar em uma substituição, ao atual modelo de produção de energia, mantendo a sustentabilidade.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de bioóleo, através de pirólise, utilizando como matéria prima a palha de cana-de-açúcar e identificação do Levoglucosan.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Compreender o comportamento de degradação térmica da palha de cana-de-açúcar por meio de análise termogravimétrica;
- b) Caracterizar a amostra de palha de cana de açúcar através da análise imediata.
- c) Analisar os experimentos baseado no planejamento experimental para otimizar as condições operacionais;
- d) Verificar a presença do Levoglucosan por meio da cromatografia de camada delgada;

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 PIRÓLISE

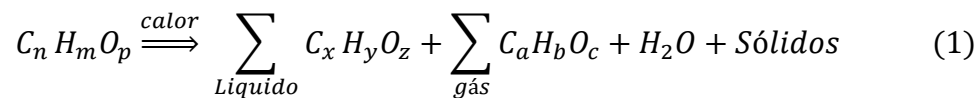
A primeira aplicação de pirólise iniciou-se em primórdios da data de 4000 ac, onde madeira era exposta ao calor, obtendo-se assim carvão para conseqüente aquecimento. Suas aplicações vão além da transformação de matéria sólida, sendo esta técnica aplicável também a ocasiões em que a matéria prima pode ser gasosa ou líquida, como comprovou a indústria petroquímica na década de 1840, quando Abraham Gesner, um médico empírico da cidade de Halifax, no Canadá, estava pesquisando possíveis substituições para queima de óleo de baleia. Esta era até então, a fonte de iluminação mais utilizada na época. Gesner descobriu que fracionando cuidadosamente alguns pedaços de carvão a 427°C, obtinha-se um produto que após passar por tratamento com ácido sulfúrico e cal, e ser destilado, tornava-se límpido e quando queimado produzia uma luz brilhante, por sua vez muito superior ao óleo de baleia, ao que ele denominou querosene. Toda essa inovação do processo criado por Gesner, foi aplicada ao petróleo, tornando possível a revolução da iluminação (BASU,2010).

A pirólise é um processo de transformação que converte materiais carbonosos, como a biomassa, em combustíveis convenientemente úteis. Sua importância está na virtude de ser uma alternativa de disposição final de resíduos, que é ao mesmo tempo também o tratamento. Ao final ela entrega ainda um produto, que muitas vezes pode ser reutilizado e valorado, como demonstram os estudos realizados por Tôrres Filho (2014).

Durante a pirólise, grandes e complexas moléculas decompõem-se em moléculas relativamente pequenas e simples de gás, líquido e carvão. As quantidades relativas destes produtos dependem de vários fatores, incluindo a taxa de aquecimento e a temperatura final atingida pelo resíduo. Reduzindo o volume até 90%, é a técnica mais utilizada para por exemplo a disposição final de resíduos perigosos (TORRES FILHO, 2014).

A pirólise de biomassa envolve o aquecimento, na ausência de oxigênio a uma taxa especificada para uma temperatura máxima, conhecida como a temperatura de

pirólise. A matéria prima adicionada em um reator (geralmente de leito fluidizado), aquece através de uma fonte externa de energia, até atingir o ponto em que se decompõe em subprodutos, dentre eles o bioóleo. Os vapores condensáveis e não condensáveis, produzidos pelas reações são canalizados deixando a câmara, e o carvão permanece na mesma, depositado. De forma global este processo pode ser representado conforme reação global (1) (BASU, 2010).



Esta técnica pode ser classificada segundo a sua velocidade de aquecimento (lenta ou rápida) ou quanto ao meio em que ocorre. Na pirólise lenta ou convencional, a taxa de aquecimento do material é pequena, de forma que o tempo de residência no reator se torna na ordem de minutos ou mais, já a pirólise rápida possui taxa de aquecimento alta, de forma que a velocidade com que a partícula é submetida ao calor é muito alta (BROWN, 2011).

Segundo Lora e Venturini (2012), quando ela ocorre de forma rápida, o tempo de residência de vapor na zona de pirólise é da ordem de segundos, fazendo com que este processo seja utilizado mais comumente com o enfoque na produção de Bioóleo, podendo ser instantânea ou ultrarrápida. Neste tipo, a biomassa é aquecida tão rapidamente que atinge seu “pico” de temperatura, antes de necessariamente se decompor, com taxas de aquecimento na média de 1000 a 10000 °C/s. A aplicação do produto final que se deseja obter, será a condição determinante na escolha da faixa de temperatura. De acordo com Basu (2010), se o propósito for, por exemplo, a obtenção de Bioóleo, o pico máximo de temperatura, não deverá ultrapassar 650°C, todavia se o alvo é a produção de gás, o valor ideal de aplicação será de 1000°C.

Na pirólise instantânea, a biomassa é aquecida rapidamente, em moderadas temperaturas por volta de 450 a 600°C, fornecendo um produto, que contém gases condensáveis e não condensáveis, que ao deixarem o reator em tempo de residência de 3 a 5s, com resfriamento e condensação resulta em um combustível líquido conhecido

como Bioóleo. Tal operação aumenta o rendimento líquido, reduzindo a produção de carvão. Um rendimento típico de bioóleo em pirólise instantânea é de 70 a 75% (SINGH et al., 2015).

A pirólise ultrarrápida, por sua vez, consiste no envolvimento extremamente rápido de biomassa com um transportador de calor sólido. Seu objetivo de produzir gás, como produto de aplicação final. (YU et al., 2017).

Ainda segundo Basu, 2010, de acordo com a maneira como as condições operacionais específicas variam, a pirólise resultará em diferentes produtos característicos, estão eles relacionados com suas respectivas fases da seguinte forma:

a. Gás

A decomposição térmica da biomassa produz duas fases gasosas: a dos gases condensáveis (bioóleo) e a dos gases não condensáveis (expulsos do reator). Os vapores, que são feitos de moléculas mais pesadas, condensam com o arrefecimento, sendo somados ao rendimento líquido da pirólise. A mistura de gases não condensáveis contém gases de peso molecular inferior como o dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano e etileno. Estes por não se condensarem, na refrigeração, são chamados de gases secundários. A fração gasosa, também pode ser usada como combustível (LORA; VENTURINI, 2012).

b. Sólido

O produto sólido é chamado de carvão, o qual é composto principalmente de carbono cerca de oitenta e cinco por cento (85%), mas também poderá conter algumas moléculas de oxigênio e hidrogênio, além de cinzas. Ao contrário dos combustíveis fósseis, a biomassa contém baixa fração inorgânica, o que resulta em um poder calorífico menor.

c. Líquido

Na fase líquida, obtém-se um produto que é denominado alcatrão ou bioóleo, o qual é composto por uma mistura de hidrocarbonetos complexos com grandes quantidades de oxigênio e água.

A pirólise de celulose, tendo como principal componente a biomassa, desempenha um papel importante na investigação de vários importantes produtos primários de

celulose, tal como levoglucosan e o gliceraldeído. Usando pirólise rápida como uma técnica para a obtenção de biocombustíveis, as condições do processo podem favorecer a formação de uma fracção rica em energia de óleo de pirólise contendo pequenas quantidades de oxigênio e quantidades elevadas de hidrogênio, facilitando sua aplicação.

3.2 DEFINIÇÃO E CARACTERÍSTICAS DO BIOÓLEO

O líquido de pirólise, é uma micro-emulsão de cor marrom-escura, cuja composição contém água, hidrocarbonetos altamente oxigenados e odor característico de fumaça. Suas principais vantagens estão no fácil transporte e armazenamento, que junto ao alto rendimento, trazem possibilidade de aprimoramento à atual conjuntura dos sistemas que dependem de combustível ou produtos químicos que podem ser baseados na grande diversidade de substâncias que o compõe (TORRI, 2013).

Caracterizado por densidade média a 288K, de 1200,0 kg/m³ e poder calorífico de cerca de 17,5 MJ/kg, sua composição varia muito de acordo com o tipo de biomassa, no entanto geralmente se torna composto principalmente por elementos inorgânicos como o carbono (32~49% em peso), hidrogênio (6,9~8,6% em peso), de oxigênio (44~60% em peso), nitrogênio (0~0,2% em peso), e enxofre (0~0,05% em peso) que se assemelha muito com sua matriz de origem, que é a celulose (RODRIGUES et al., 2011).

Ele é produzido através da despolimerização rápida e simultânea na decomposição térmica da celulose, hemicelulose, lignina e demais componentes da biomassa. Em uma típica operação, a biomassa é submetida a um rápido aumento da temperatura, que logo se extingue de forma a não propiciar a formação de produtos intermédios da pirólise. O processo exige rápido resfriamento para evitar a ocorrência da degradação, quebra ou reação com outras moléculas não relevantes a aplicação desejada (BASU, 2010).

Granulometria, fluxo do gás de arraste e as próprias características químicas da biomassa também são fatores que exercem relevância na produção (LORA; VENTURINI, 2012).

3.3 APLICAÇÕES DO BIOÓLEO

Segundo Arnold et al. (2017), as propriedades do óleo de pirólise, tais como a sua elevada corrosividade e viscosidade, a instabilidade, seu caráter altamente oxidativo e diversidade, tornam a sua aplicação muito desafiante. Suas principais aplicações são:

- ✓ Combustão direta em fornos, caldeiras e turbinas a gás para gerar calor e eletricidade;
- ✓ Utilização como combustível de transporte, em motores do ciclo Diesel ou automotivo;
- ✓ Utilização como uma matéria-prima para a produção de adesivos, resinas e fertilizantes;
- ✓ É também usado como um aromatizante de alimentos comerciais, tais como sabor churrasco.

As aplicações desta substância uma vez formada por distintos grupos de compostos, abrangem vários setores produtivos, todavia, atualmente a maioria dos estudos culminam no uso dele como combustível. Um fim interessante para a sua utilização, foi um projeto da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), realizado pela Bioware, que segundo, Souza, 2013, se baseava no fracionamento de ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, pertencentes ao composto em questão, na justificativa de obter etanol, através da esterificação de Fisher em meio ácido (SOUZA, 2013).

3.3.1 LEVOGLUCOSAN

Segundo Wang et al. (2016), ao passar dos anos, vários pesquisadores se interessaram por este composto. Em 1960, a Companhia Crown Zellerbach utilizou triclorometano e acetona como solubilizante para o obtê-lo a partir de resíduos de papel, no entanto o processo não era sustentável, causando muita poluição por solventes

orgânicos. Anos depois foi a vez de Gander (1991), ele conseguiu extrair o composto com pureza elevada a cerca de 98,8%, a partir do óleo de pirólise de amido com separação cromatográfica e evaporação rotativa. No entanto mesmo obtendo pureza elevada e com poluição inferior, o uso do amido tornou-se restritivo, devido a sua quantidade de produção limitada pela agricultura que não suportaria produzir em escala de fornecimento para consumo humano alimentício e geração do composto, deixando assim que o método não fosse visto como via promissora na época. Já em 2000, Zhang Hongxun, revolucionou o método de extração do levoglucosan, através da pirólise de celulose. Embora este método tivesse um maior rendimento, ele foi bastante trabalhoso e demorado, dando início assim a corrida de desenvolvimento de metodologias para uma extração apropriada e mais rápida, envolvendo vários parâmetros para conseguir um elevado rendimento e pureza.

Em meio ao diverso conjunto de anidridos constituintes no líquido pirólítico, o levoglucosan toma frente por apresentar estrutura única com vasta aplicabilidade (DUARTE, 2018).

Ainda segundo Wang (2016), a pirólise de biomassa, dispõe de fatores que influenciam no processo aos quais podemos listar:

- a) Efeito da temperatura de pirólise: conforme se aumenta a temperatura, observa-se um acréscimo na produção de levoglucosan. A reação começa a cerca de 250°C a 380°C e passa a decrescer entre 500°C e 600°C, onde o levoglucosan, passa a sofrer reação secundária de hidrólise e oligomerização, por causa da diminuição de produtos orgânicos específicos e fissura secundária dos voláteis.
- b) Efeito do tamanho da partícula: O tamanho de partícula é um parâmetro importante e pode influenciar nos rendimentos de bioóleo e levoglucosan. Conforme o autor, o aumento de tamanho partículas de 300µm a 1200 µm, causa um efeito positivo no rendimento do bioóleo, já para o levoglucosan, a granulometria ideal era de 600 µm a 650 µm. Essa eficiência diminui à medida que tamanhos superiores são alcançados, favorecendo assim a obtenção de carvão. Assim as restrições em massa e de transferência de calor tem uma influência profunda de acordo com o

aumento do tamanho de partícula, resultando em rendimentos mais elevados, mas com muito maior quantidade de biocarvão sendo produzido, fazendo com que o conceito de qualidade dependa da aplicação final.

- c) Efeito do tempo de retenção: De acordo com o autor, tempos de permanência muito curtos no reator, tendem a diminuir o rendimento do bioóleo. Em contrapartida se muito longo, poderá gerar excessiva volatilização de gases, produtos aquosos ou carvão e resultar em rendimentos inferiores de bioóleo. Por fim se possível, manter um tempo de retenção curto, é interessante para uma maior economia no meio industrial.
- d) Efeito da lavagem ácida: A presença de metais alcalinos e alcalino-terrosos em pirólise não tratadas, podem atuar como catalisadores durante a pirólise e têm efeitos de correlação negativa com o rendimento de levoglucosan, elementos de metais alcalinos e alcalino-terrosos podem retardar a sua formação, através de interação com a extremidade da cadeia do terminal de celulose. Portanto, a lavagem ácida poderá ser considerada como um fator de maximização no rendimento para a sua obtenção.

3.3.2 APLICAÇÕES DO LEVOGLUCOSAN

Segundo Wang et al. (2016), o Levoglucosan pode ser usado para diversas finalidades, tais como: síntese de pesticidas, biocombustível (etanol), biocatalizador, meio nutricional para crescimento de fungos e bactérias. Ele poderá ainda ser convertido em derivados do Furano, ou Álcool Furfurílico, de forma a torná-lo mais lucrativo, uma vez que a partir deles uma variedade de produtos químicos como aditivos de combustíveis e polímeros de base biológica (TOMASINI, 2015).

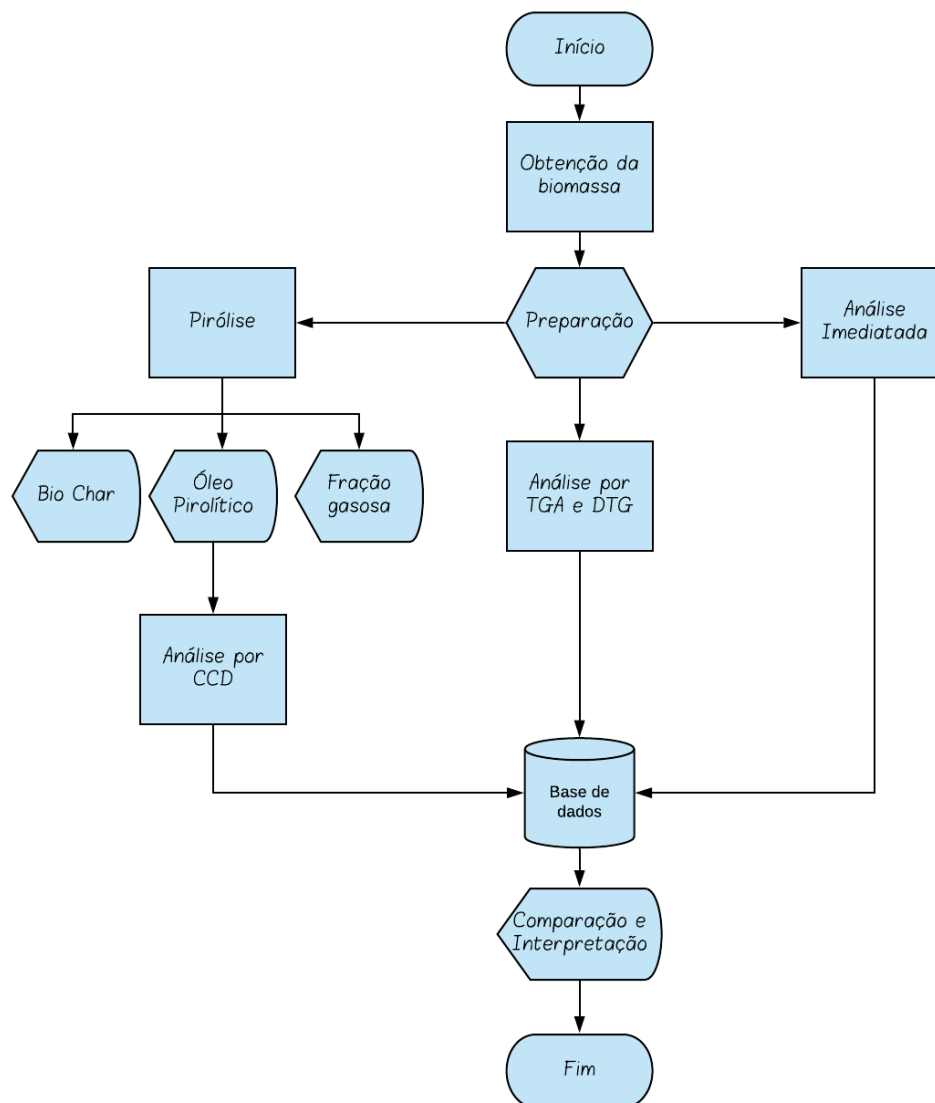
Um exemplo demonstrativo da multifuncionalidade deste composto, foi aplicado por Linger et. al. (2016), unindo desconstrução térmica com melhoramento biológico, numa técnica conhecida como Processamento Híbrido, criada por Brown e colegas de

trabalho (Brown 2005 e 2007; Jarboe et al., 2011). Nessa ocasião o autor utilizava *Pseudomonas putida* (KT2440), um microrganismo que é tolerante a ambientes tóxicos e condições ambientais adversas para produzir alcanos polihidroxilados (*mcl*-PHAs), um polímero de cadeia de médio comprimento e elevado valor, que podem servir como precursor na produção de plásticos, adesivos, e como blocos de construção químicos de hidrocarbonetos. O microrganismo utiliza como fonte única de energia o Levoglucosan e gera como substrato o Cellobiosan, que sofrendo quebra dá origem novamente a glicose, que retorna para o ciclo de produção. Isso foi provado por resultados de análise por HPLC (cromatografia líquida de alto desempenho) com adição de enzimas β – *glucosidase* na reação (LINGER et al., 2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia adotada está representada no fluxograma da Figura 1.

Figura 1: Fluxograma contendo os procedimentos do início a finalização do trabalho.



Fonte: Autoria própria, 2019.

A Figura 1 representa, todas as etapas pela qual biomassa, foi submetida durante o trabalho. As amostras de biomassa, pertencentes ao grupo de Pesquisa de Energias Alternativas, na Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina, previamente disponível no próprio Laboratório de Tecnologia de Conversão de Energias, foram devidamente moídas e preparadas de acordo com Oliveira (2017), para submissão aos procedimentos deste trabalho. Para se atingir a granulometria adequada a análise, a palha de cana-de-açúcar, após chegar ao laboratório foi destinada a um moinho de facas tipo Willye (modelo STAR FT 50), onde a biomassa, após ser triturada passava por uma peneira de 2mm.

O material resultante da moagem, possuiu assim tamanho e formas adequados, como observado na Figura 2, tanto ao reator de pirólise, quanto ao analisador termogravimétrico, (modelo TGA-51 da marca Shimadzu), onde foram realizadas as análises térmicas.

Figura 2: Palha de cana-de-açúcar, após a passagem pelo moinho.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Além disso, também foram realizadas a análise dos parâmetros de umidade, sólidos voláteis, cinzas e carbono fixo, seguindo a metodologia definida pela NBR 16550 (2008).

4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Antes de serem enviadas ao reator de pirólise, uma amostra da palha de cana-de-açúcar, foi submetida aos ensaios de TGA e DTG, afim de se caracterizar, como suas propriedades físico-químicas influenciam na degradação térmica da massa. O ensaio foi realizado no Laboratório de Análises térmicas, pertencente a UTFPR, Campus Londrina.

Com um analisador termogravimétrico, conforme Figura 3, que opera através de um forno horizontal disposto em uma pequena balança de alta precisão, esta por sua vez retorna a perda de massa de acordo com o aumento da temperatura. Sua capacidade de medição varia de 20mg a 2000mg a uma sensibilidade de $\pm 0,001$ mg. A temperatura de operação varia desde a temperatura ambiente até 1000°C com taxas de aquecimento programáveis de $0.1^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ a $99.9^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O equipamento tem uma sensibilidade de $0,001^{\circ}\text{C}$ para a análise do diferencial térmico e o gás embutido pode alcançar um fluxo máximo de $250\text{ml}/\text{min}$ (SHIMADZU, 2019).

Figura 3: Analisador Termogravimétrico, Modelo TGA-51.



Fonte: Shimadzu (2019).

Uma pequena amostra, de 4,17 miligramas, foi submetida ao forno do aparelho, utilizando um cadinho de alumínio, de capacidade de $90\mu\text{L}$. Ela foi aquecida a partir de $17,51^{\circ}\text{C}$ uma taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ por um fluxo de nitrogênio equivalente a $20\text{ml}/\text{min}$ de forma a atingir 800°C , conforme metodologia adotada por Santos et al. (2011). Outras

taxas de aquecimento, não foram utilizadas, pois segundo Perez et al. (2001) as taxas de aquecimento do TGA e DTG, compartilham comportamentos semelhantes, não dependendo da taxa de aquecimento.

4.2 Metodologia Da Caracterização Pela Análise Imediata

Na análise imediata, as características de Umidade, Sólidos Voláteis, Teor de Cinzas e Carbono foram escolhidas e executadas de acordo com a NBR 16550 (2018), conforme recomenda a norma para a determinação da umidade, cadinhos de aproximadamente 40 ml, previamente calcinados em estufa a 105°C, de onde foram retirados 24 h depois para serem levados ao dessecador.

Os cadinhos permaneceram no dessecador até atingir a temperatura ambiente. Logo após foram retirados e tiveram seu peso inicial, aferido por balança de alta precisão, para posteriormente, serem preenchidos até sua capacidade total (Figura 4) e pesados mais uma vez. Os cadinhos transferidos novamente a estufa permaneceram por mais 24 h sendo levados ao dessecador para o resfriamento e pesagem da massa seca.

Figura 4: Cadinhos preenchidos.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Com isso, foi calculado a umidade da amostra, conforme a Equação 2:

$$U = \left(\frac{M_u - MB_s}{M_u} \right) \times 100 \quad (2)$$

Onde U é o teor de umidade da palha de cana-de-açúcar, expresso em porcentagem massa por massa (% m/m); M_u é a massa da amostra úmida, utilizada na determinação do teor de umidade e MB_s é a massa seca, todas expressas em gramas (g).

Para determinação dos SV, a partir da amostra seca, se retirou o excedente para que no cadinho permanecesse a quantidade de 1 grama pesado em balança analítica como demonstra a Figura 5.

Figura 5: Pesagem da primeira amostra, após retirada do dessecador.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Que em seguida foi levado a mufla (Figura 6), permanecendo a uma temperatura de 500°C pelo período de 2,5h. Os cadinhos eram então retirados cuidadosamente após 12 h de resfriamento e levados ao dessecador.

Figura 6: Equipamento Mufla contendo cadinhos.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Assim que a temperatura ambiente era alcançada se pesava a amostra e o teor de SV era calculado segundo a Equação 3:

$$SV (\%) = \left(\frac{MB_s - MS_m}{MB_s} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde SV é expresso em %(m/m), MB_s é a massa em base seca submetida ao equipamento antes do ensaio e MS_m a massa em base seca extraída da mufla após o ensaio.

Seguidamente os cadinhos retornavam a mufla a 600°C por 4h, o mesmo procedimento de resfriamento utilizado na determinação dos SV, foi aplicado e a massa residual novamente pesada, para que de acordo com a equação 4 e 5 os teores de cinzas (T_c) e carbono fixo (T_{cf}) fossem calculados:

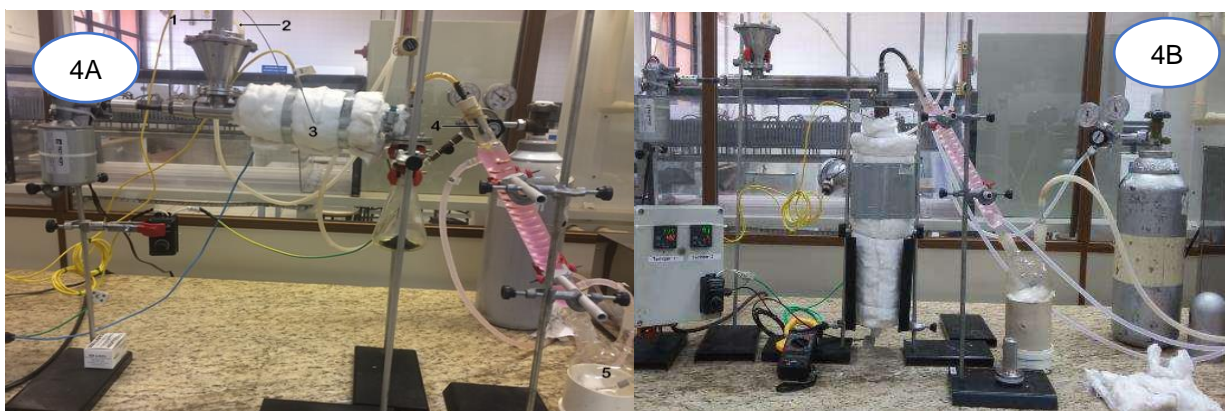
$$T_c (\%) = \left(\frac{MS_r}{MB_s} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$T_{cf} (\%) = 100 - (U + SV + T_c) \quad (5)$$

4.3 Execução dos ensaios.

O reator de pirólise foi adaptado em relação ao fluxo de massa alimentado e o próprio leito de pirólise. Esta modificação foi necessária devido ao acúmulo de material plástico no fuso antes da reação, desenvolvida no trabalho de Crotti (2018) e também por incrustações de biomassa observada por Oliveira (2017). Assim, um reator tubular foi acoplado ao fuso, de forma que o equipamento se encontra agora com modo de operação em batelada e com duas entradas de gás de arraste, sendo a primeira originalmente mantida no reservatório de alimentação e a segunda pela base do reator tubular, conforme se observa na Figura 7.

Figura 7: 4A, reator de fuso e 4B, reator de pirólise em leito fluidizado após a adaptação.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2017) e Crotti (2018).

Neste trabalho inicialmente a biomassa foi adicionada ao reservatório de alimentação. Em seguida o leito foi inertizado pela passagem de N_2 no sistema, paralelamente a este procedimento o sistema de aquecimento foi acionado e quando a temperatura estava próxima ao ponto desejado o motor de alimentação era acionado, assim a amostra era arrastada do reservatório de alimentação até o reator tubular onde a reação pirolítica ocorria e conseqüentemente a formação das diferentes frações sólida, líquida e gasosa. Considera-se como fração Sólida o carvão que permaneceu no interior do reator; a fração Gasosa corresponde aos gases não recuperados e que foram

canalizados para sistema de saída/exaustão; a fração Líquida é representada pelo bio-óleo, ou seja, o material condensável que foi recuperado no condensador.

As amostras de biomassa de palha de cana, baseadas de acordo com os ensaios de Oliveira (2017), e nas análises térmicas foram submetidas ao reator pirolítico, conforme planejamento experimental estabelecido no Quadro 1. As condições de operação foram adequadas para analisar a interação entre as variáveis de fluxo de arraste e temperatura:

Quadro 1: Variáveis quali-quantitativas a serem analisadas.

Amostras	Quantidade (g)	Temperatura [°C]	Fluxo do gás de arraste [ml/min]
1	8	450,00	100,00
2	8	450,00	180,00
3	8	525,00	140,00
4	8	525,00	140,00
5	8	525,00	140,00
6	8	600,00	180,00
7	8	600,00	100,00

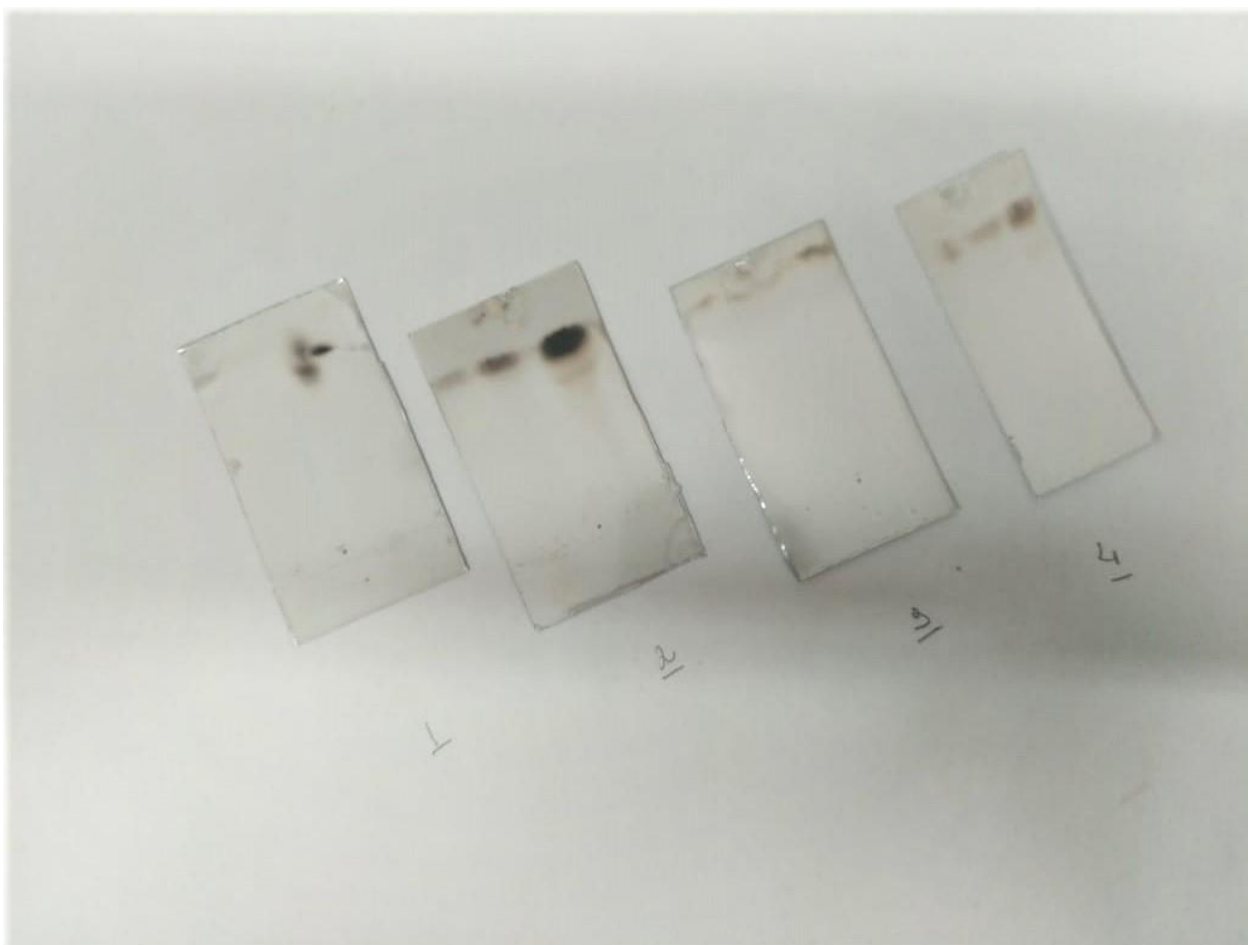
Fonte: Autoria própria, 2019.

Para cada amostra, foram realizados ensaios, com velocidade de alimentação máxima fixada em 25 rpm ou a uma estimativa de 2,75 g/mim de acordo com Oliveira (2017). Esta variável foi fixada para se estabelecer um menor número de ensaios experimentais no presente trabalho. Este planejamento experimental fatorial 2^2 com 3 repetições no ponto central foi utilizado para identificar qual variável é mais relevante na obtenção do bio-óleo e o número de repetições no ponto central foi escolhido para se trabalhar com pelo menos 2 graus de liberdade no cálculo do erro.

4.4 Análise por cromatografia em camada delgada (CCD)

Após testes realizados em amostras prévias (Figura 8), o líquido de pirólise obtido através do reator, foi diluído em metanol, na proporção de 1:5 e sobreposto a uma placa de sílica gel, a 1 cm da borda inferior da placa, onde a presença qualitativa do levoglucosan era indicada pela mudança de cor do branco para escuro amarronzado (TESSINI et al.,2011).

Figura 8: Pré-testes de ensaio na placa de CCD.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Acima pode-se observar as tentativas de pré-ensaio, primeiramente na placa 1 apenas o bioóleo puro foi aplicado, na placa 2 com o bioóleo puro e amostras diluídas na

razão de 1:5 e 1:10 (v/v) e nas placas 3 e 4 com amostras diluí-las na razão de 1:5(v/v), 1:10(v/v) e 1:15(v/v) que foram aplicadas nesta mesma ordem da direita para a esquerda.

Para a execução do ensaio foram preparadas uma solução padrão, uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e etanol (CH_3CH_2OH) na proporção de 30:70 (v/v), denominada solução reveladora e por último como fase móvel, preparou-se uma solução de água/acetonitrila 20:80 (v/v) (Figura 9).

Figura 9: Soluções preparadas em laboratório. Da esquerda para a direita temos respectivamente a solução de fase móvel, padrão e reveladora.



Fonte: Autoria própria, 2019.

O procedimento baseava-se em cortar a placa de sílica em gel em retângulos de largura e comprimentos aproximados de 2,5 e 5 cm, para posterior marcação a 1 cm da borda e aplicação das amostras diluídas, dispostas em cada placa na forma de círculos

através de um capilar. As mesmas após o processo eram mergulhadas na solução de fase móvel onde se esperava o tempo necessário para que por capilaridade a substância fosse levada a certa distância que segundo Tessini et al. (2011), em razão da diferença percorrida pela solução padrão, após mergulho na solução reveladora e secagem com soprador térmico, permitiam estimar o fator de retenção (R_f) e indicação da presença de Levoglucosan (TESSINI et al., 2011).

5. RESULTADOS E DISCUSÃO

5.1 ANÁLISE IMEDIATA

A análise imediata de Umidade, Sólidos voláteis (SV), Teor de cinzas e carbono fixo foram realizadas de acordo com a NBR 16550 e seus valores correspondentes seguem abaixo (Quadro 2):

Quadro 2: Propriedades da análise imediata.

Análise	Valor Médio (%m/m)	Desvio Padrão
Umidade	1,50	0,20
SV	90,39	0,50
Teor de carbono	5,29	0,52
Teor de cinzas	2,85	0,52

Fonte: Autoria própria, 2019.

Os valores de umidade encontrados nos ensaios foram relativamente menores do que os encontrados por Oliveira (2017), em estudo semelhante, a diferença do valor anteriormente encontrado de 7,53 % se deve ao fato de que armazenada em local próprio no laboratório a mesma amostra tenha perdido umidade.

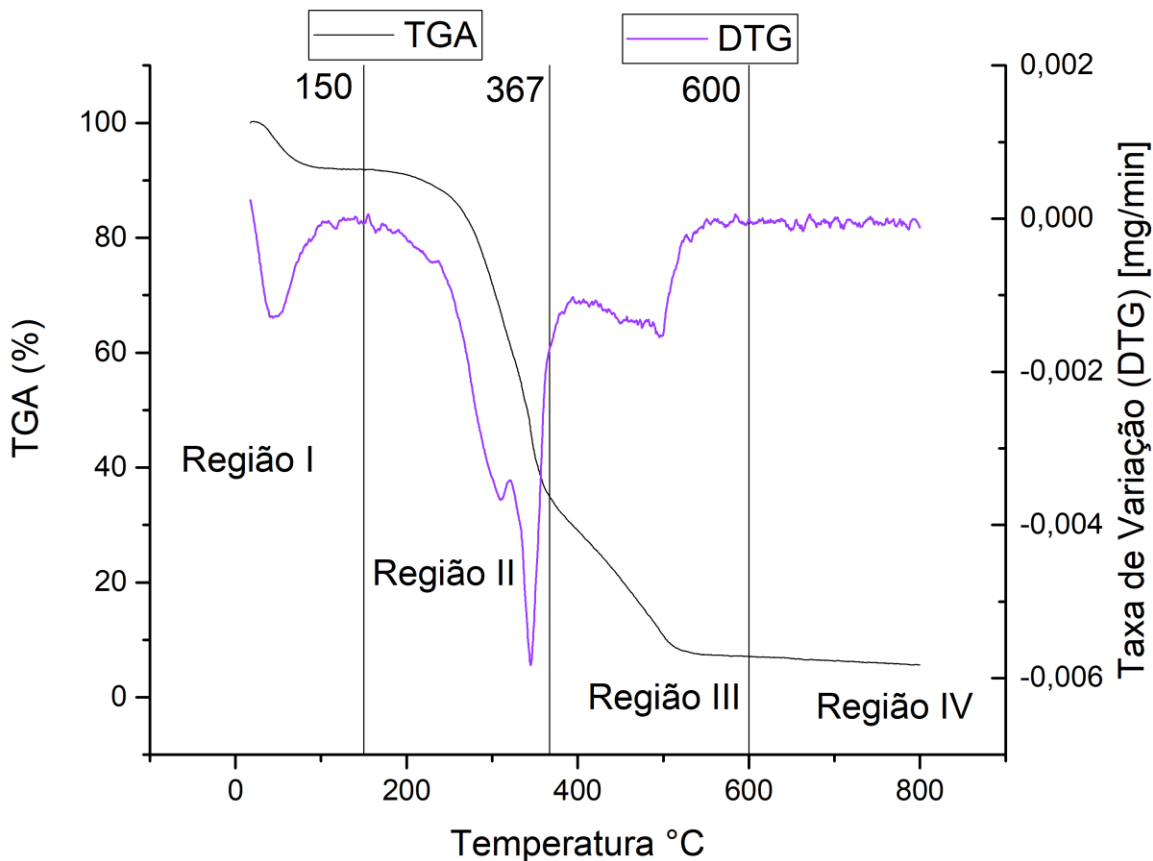
Os valores de SV estiveram em concordância com o trabalho anterior (91,15 % m/m) representando a maior parte na amostra como o esperado. Para o teor de cinzas e carbono se nota equivalência ao trabalho de Oliveira (2017) e Hassuani, S., Leal, M., & Macedo (2005).

5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Através do ensaio de Termogravimetria, foram observadas as fases de degradação e a temperatura exata de transição de estado, respectivamente

apresentadas pelas curvas de TGA e DTG. Ilustradas na Figura 10, temos quatro intervalos onde se notam regiões características:

Figura 10: Gráfico de análise termogravimétrica.



Fonte: Autoria própria, 2019.

- Na região I, a temperatura varia de 28°C - 150°C, a massa que permanece constante frente ao aquecimento, atinge a temperatura de volatilização em aproximadamente 200°C desta forma ocorre a perda de massa dada pela desidratação da amostra.
- Na faixa de 150°C - 367°C, a partir da evaporação da amostra, vê-se a principal decomposição dos compostos orgânicos da amostra, a saber: celulose e

hemicelulose, os quais apresentam menor estabilidade térmica. Podemos identificar um pico na curva DTG em aproximados 353°C, que tem como consequência a antecipação da perda de outros extrativos orgânicos na temperatura final da penúltima etapa de aquecimento.

- Na região III, na faixa de 367°C a 600°C são os compostos orgânicos, aqui representados pelas últimas percentagens m/m de celulose e principalmente lignina que são degradadas.
- Finalmente, na região IV, quando a amostra atinge a temperatura final de degradação ou volatilização o material não degrada mais e a massa fica constante, sendo esta percentagem de m/m atribuída aos resíduos e cinzas, isto acontece a aproximadamente 520°C;
- Adicionalmente, é apresentada uma curva DTG (Derivative Thermogravimetry) que exhibe as taxas de variações da massa (dm/dt) como uma função da temperatura. Os picos de 353°C e 300° C ocorrem quando na relação m/m de aproximadamente 40 % (m/m) e 6 % (m/m), indicando a eliminação de compostos aromáticos, podendo estar associados à degradação da lignina e à formação de carbono fixo, como indica (BERNABÉ, 2008).

A análise durou 1,31 horas e com massa residual de 0,23 g, um percentual de 5,5% em relação a massa inicial. No Quadro 3, estão sintetizados os processos que ocorrem em cada etapa de avanço da temperatura em relação a perda mássica da amostra.

Quadro 3: Demonstração dos intervalos de perda mássica.

Região	Intervalo °C	Percentagem (m/m)	Evento
I	28°C	100%	Início do experimento.
I e II	28°C a 200°C	90%	Desidratação da amostra.
II	200°C a 360°C	38%	Perda da Lignina e celulose.
III	360°C a 600°C	17%	Perda da MO volátil.
IV	600°C a 800 °C	6%	Final do experimento.

Fonte: Autoria própria, 2019.

Pode-se observar que a amostra permanece constante, apresentando 6% de teor de cinzas, resultado similar na razão de 5% foi encontrado por Silva, (2016) em trabalho similar, da mesma forma o valor apresentado na análise imediata de 5,3% demonstra o sucesso do experimento e sua confiabilidade. Pode-se ainda afirmar através do gráfico que a região de maior perda mássica é a região II, onde mais de 52% da matéria é volatilizada. Da região III, conseguimos extrair a faixa relevante de temperatura experimental de estudo, que é de fato a faixa de pirólise da amostra, a perda de massa em relação ao estágio I é de 73% e em relação ao estágio II é de 21 %, em condições experimentais semelhantes Ernesto (2009), encontra respectivos valores próximos 80,2 %m/m e 21,3 %m/m.

5.3 ENSAIOS EXPERIMENTAIS

As seguintes frações líquidas e sólidas foram extraídas após a execução de cada um dos ensaios, conforme se observa respectivamente nas Figuras 11 e 12.

Figura 11: Bioóleo extraído nos ensaios de 1 a 7.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 12: Carvão extraído de cada ensaio.



Fonte: Autoria própria, 2019.

No quadro 4 se pode observar os valores de rendimento do bioóleo obtido em cada ensaio.

Através de um delineamento fatorial com 3 repetições no ponto central foram determinados 7 ensaios em diferentes condições operacionais que contemplavam o intervalo de 400 a 600°C e 100 a 180 ml/min. No decorrer do trabalho, um fenômeno corriqueiro e facilmente observado ao se executar a reação era a incrustação do material na entrada/saída do reator, onde o vapor formado na reação de pirólise umidificava a amostra de biomassa alimentada gerando um entupimento em algumas ocasiões, a fim de se evitar entupimentos e incrustações foi estipulado um valor fixo de 8 gramas para cada ensaio.

Quadro 4: Resultados de cada ensaio para obter bioóleo.

Ensaio	Temp. [°C]	Fluxo do gás de arraste [ml/min]	Tempo [min]	Rotação [rpm]	Quantidade amostra [g]	Bioóleo [g]	Carvão [g]	Perdas / gases não condensáveis [g]	Rendimento (%)
1	450,00	100,00	30,00	MAX	7,7604	1,99	2,27	3,50	25,62
2	450,00	180,00	35,00	MAX	7,5198	1,23	2,27	4,02	16,42
3	525,00	140,00	45,00	MAX	7,5083	1,93	2,30	3,27	25,74
4	525,00	140,00	45,00	MAX	7,6878	2,57	2,30	2,81	33,47
5	525,00	140,00	45,00	MAX	7,5760	2,45	2,06	3,07	32,38
6	600,00	180,00	25,00	MAX	7,2691	2,17	2,79	2,30	29,90
7	600,00	100,00	25,00	MAX	7,4426	1,58	3,24	2,62	21,27

Fonte: Autoria própria, 2019.

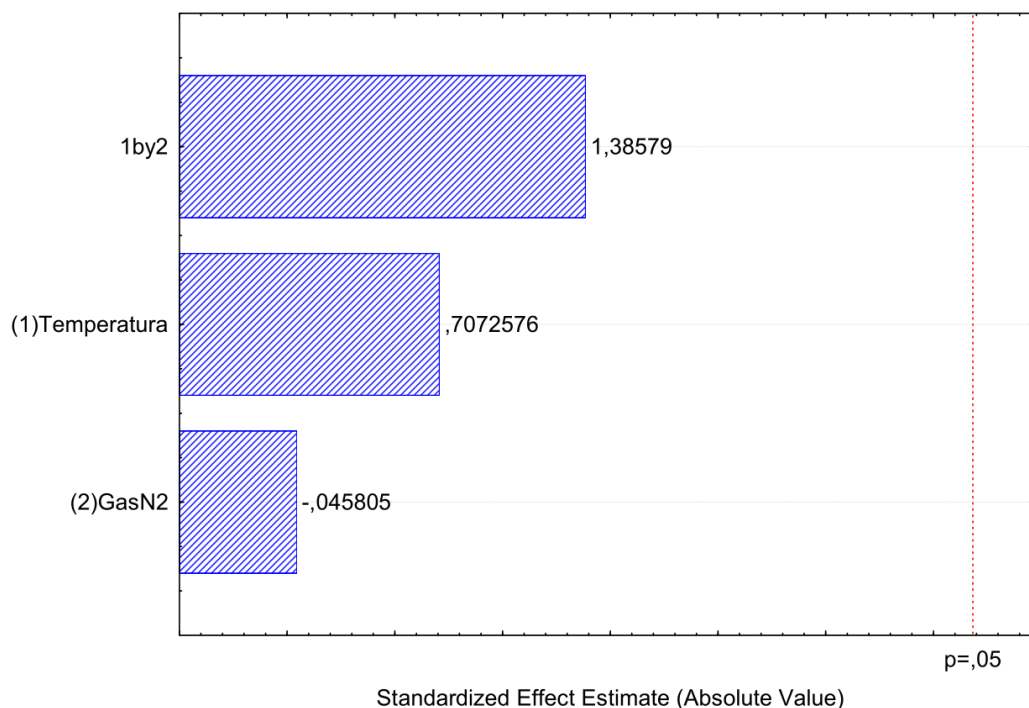
Nota-se que como esperado as propriedades de cada ensaio, no Quadro 4, foram afetadas pelas variações de temperatura e fluxo do gás de arraste.

5. 3.1 Análise da interação entre o rendimento e as variáveis estudadas.

Ao se fazer a investigação científica para a modelagem matemática de um experimento é preciso ter em mente que todos os modelos apresentam restrições. A estatística traz modelos aproximados da realidade que muitas vezes não são capazes de fazer previsões ou fornecer explicações precisas sobre comportamento de um sistema a partir de informações ou dados coletados do mesmo. Deste modo, é necessário fazer a seleção do modelo mais adequado dentre aqueles que foram ajustados, para explicar o fenômeno sob estudo.

Para os ensaios 1 e 2, quando se aumentou o fluxo do gás de arraste observou-se uma diminuição no rendimento de bio-óleo, diferentemente do comportamento nos ensaios 6 e 7. O efeito para o rendimento de bioóleo é maior quando as variáveis Temperatura e Gás de arraste estão envolvidas, como mostra o Gráfico de Pareto da Figura 13.

Figura 13: Gráfico de Pareto.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Neste mesmo gráfico pode-se perceber que a um nível de confiança de 95%, a variável temperatura exerce uma maior influência no rendimento em relação ao fluxo de arraste, uma vez, as condições de ensaio se aproximam mais do p -valor ($p=0,05$), demonstrando aumento da confiabilidade do resultado esperado, esta mesma observação pode ser estendida a interação entre as variáveis. Apesar disso, em termos de significância das variáveis sobre o efeito esperado, nenhuma delas ficou acima do p -valor, isto indica que embora as variáveis tenham influenciado no rendimento de bio-óleo a magnitude dos valores do rendimento não foi o suficiente para que as variáveis sejam consideradas válidas para o intervalo de confiança considerado.

Neste caso, para resolver esta questão poderiam ser adotados dois caminhos: o primeiro seria diminuir o intervalo de confiança do modelo proposto para que as variáveis independentes e as interações possam ficar acima do p -valor, o segundo seria realizar o experimento considerando outros fatores e variáveis de resposta no modelo para que o

resultado seja estatisticamente válido para o intervalo de confiança de 95%. Contudo, isto também depende da resposta as variáveis medidas.

A Figura 14, traz a estimativa final dos efeitos em relação aos testes executados. Assim como observado no gráfico de Pareto, pelo teste *t-Student*, nota-se que efeito não pode ser considerado significativo pois o valor de $t(v)$ é menor, em módulo, do que o valor tabelado (2,353363).

Quando se analisa a Figura 15 sobre os dados preditos versus observados pode-se notar que o modelo estatístico não parece adequado visto o grande afastamento do modelo e os dados experimentais. Assim, a representação por um modelo misto que considera a interação entre as duas variáveis é mais adequado para aproximar os resultados experimentais do modelo. Quando submetido a um ajuste linear as médias não atingem resultado satisfatório, mantendo um $R = 0,004$, bem distante do valor teórico de um ajuste linear perfeito ($R = 1,0$) e cerca de 100 vezes menor que o ajuste multivariado ($R = 0,447$), o que confirma como melhor escolha o modelo da Equação (6).

Contudo, pode-se representar um modelo sobre o rendimento de bioóleo (R_b) extraído nas condições operacionais testadas, conforme Equação 6.

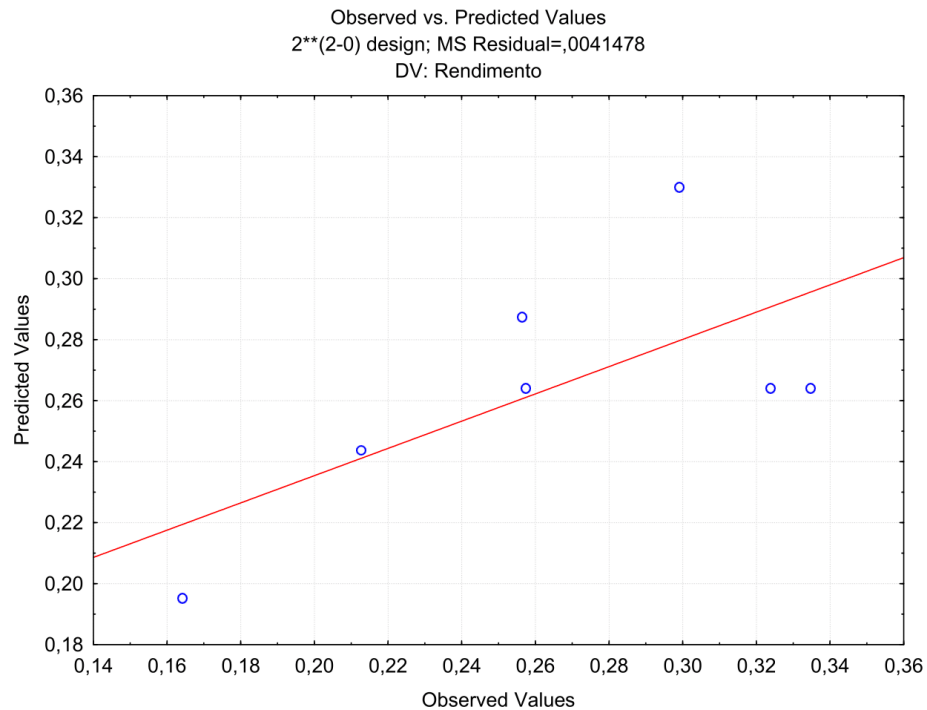
$$R_b = 0,26 + 0,22x_1 - 0,0015x_2 + 0,044x_1x_2 \quad (6)$$

Figura 14: Tabela de estimativas de efeitos.

Effect Estimates; Var.:Rendimento; R-sqr=,44677; Adj:0, (DesignCodif_Pirolise2) 2**(2-0) design; MS Residual=,0041478 DV: Rendimento										
Factor	Effect	Std.Err.	t(3)	p	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95, % Cnf.Limt	+95, % Cnf.Limt
Mean/Interc.	0,264029	0,024342	10,84649	0,001677	0,186560	0,341497	0,264029	0,024342	0,186560	0,341497
(1)Temperatura	0,045550	0,064404	0,70726	0,530396	-0,159411	0,250511	0,022775	0,032202	-0,079706	0,125256
(2)GasN2	-0,002950	0,064404	-0,04580	0,966344	-0,207911	0,202011	-0,001475	0,032202	-0,103956	0,101006
1 by 2	0,089250	0,064404	1,38579	0,259859	-0,115711	0,294211	0,044625	0,032202	-0,057856	0,147106

Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 15: Ajuste Linear.



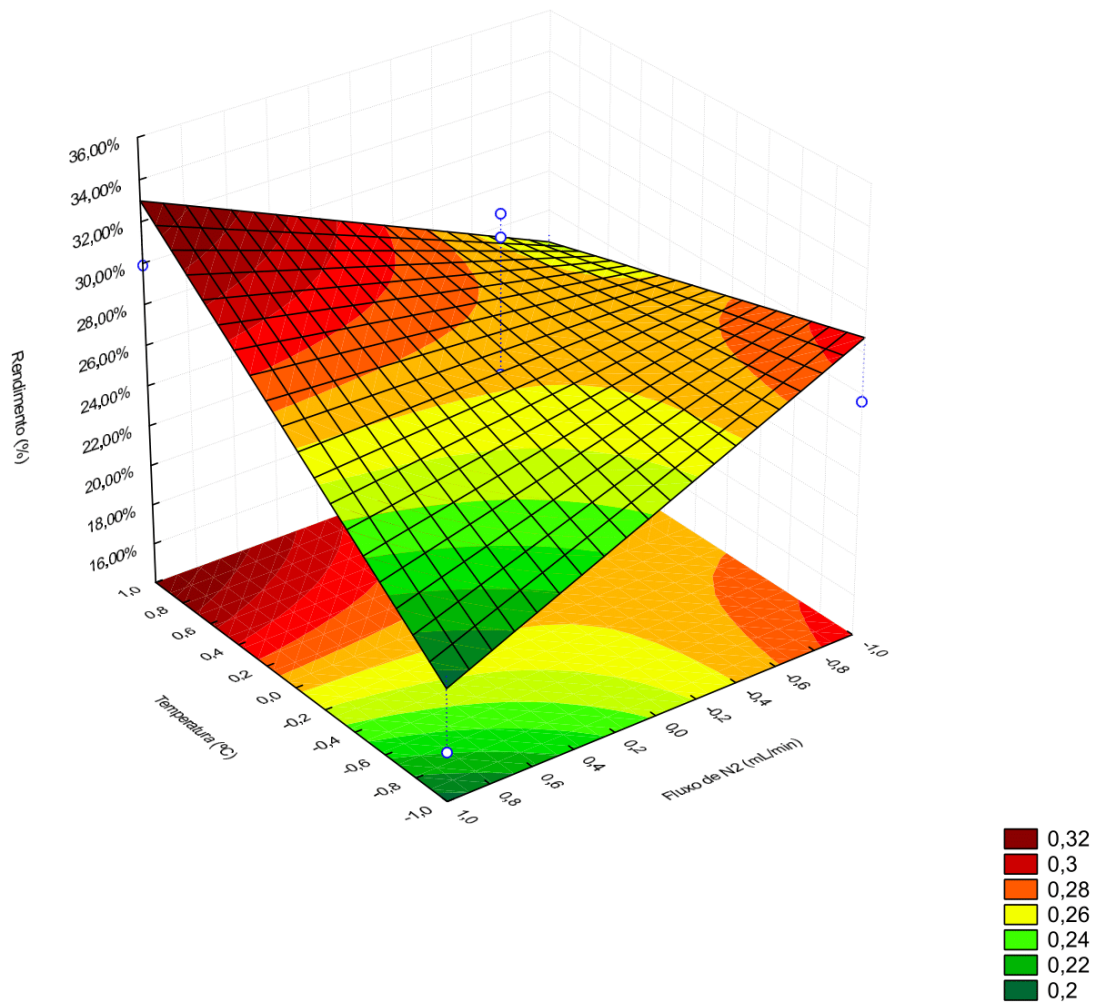
Fonte: Autoria própria, 2019.

A seguir são apresentados gráficos de superfície resposta, para analisar descritivamente comportamento das variáveis resposta (temperatura e fluxo de arraste) em relação a produção de Bioóleo, através da decodificação dos fatores de temperatura e fluxo de N_2 , o menor e maior intervalo receberam numerações nos valores de -1 e +1 respectivamente.

Ao observar a Figura 16, nota-se que o aumento da temperatura tende a alterar o rendimento de bioóleo, de forma que ao interagir com o fator de Fluxo de arraste interfere maior produção da variável resposta (Figura 17), semelhante nota-se no trabalho de Oliveira (2017).

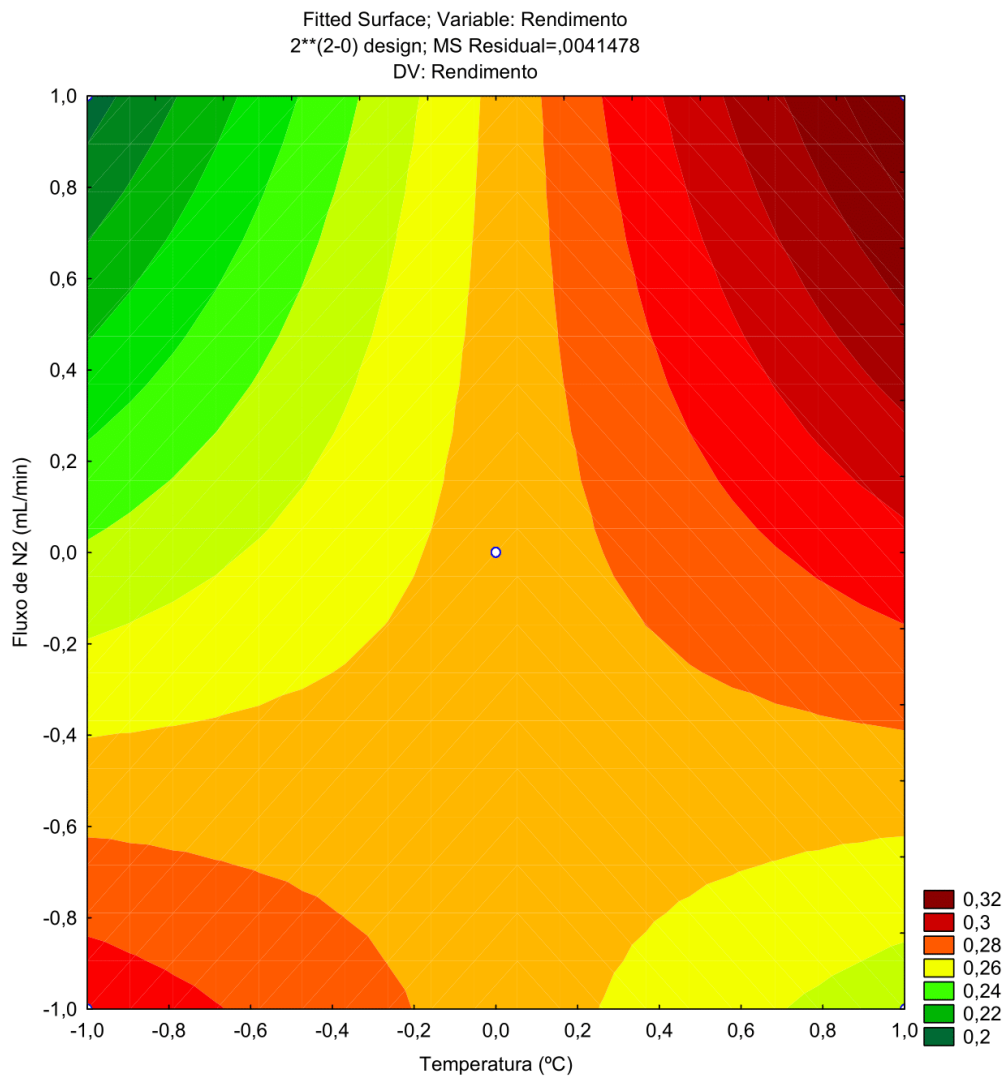
Quando a temperatura é baixa e o fator vazão aumenta o rendimento diminui e o mesmo se nota em menor intensidade na interação de alta temperatura e baixa vazão.

Figura 16: Gráfico da superfície resposta em 3D.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Figura 17: Gráfico da superfície resposta com a interação conjunta (Fluxo de arraste e Temperatura).

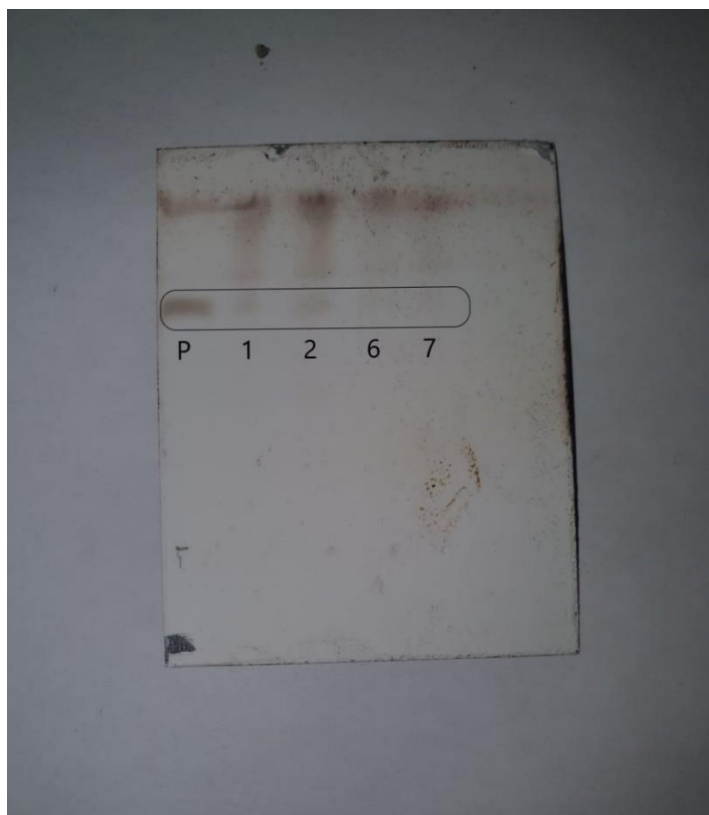


Fonte: Autoria própria, 2019.

5. 4 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

Segundo a metodologia proposta foram realizados vários ensaios de CCD, até que se obtivesse uma visualização adequada da existência do Levoglucosan em relação a solução padrão, conforme as Figuras 18 e 19.

Figura 18: Placa de CCD, contendo as soluções padrão, bioóleo dos ensaios 1, 2, 6 e 7.



Fonte: Autoria própria, 2019.

Na Figura 18, observa-se a que presença do composto se mostrou mais concentrada nos ensaios 1 e 2 onde a temperatura era menor do que nos ensaio 6 e 7. O fato que pode ser explicado pelas diferentes condições experimentais onde o aumento da temperatura favorece a degradação do levoglucosan, como demonstra o trabalho de Tomasini (2015). A distância relativa da margem de aplicação até o caminho final percorrido pela amostra e pelo padrão foram medidas, resultando em um $R_{f1} = 0,65$.

Para a placa que continha os ensaios relativos ao ponto central (Figura 19), pode-se inferir que os ensaios 3, 4 e 5 aparentam proximidade na concentração de Levoglucosan. De forma visual, se nota maior concentração nos ensaios 1 e 2, no entanto apenas uma análise quantitativa a exemplo da Cromatografia Líquida de alta eficiência (HPLC), poderá confirmar de forma satisfatória em qual ensaio seria mais viável a extração do composto. A partir das distâncias percorridas pelo componente de interesse

na placa um $R_{f2} = 0,67$, foi encontrado. Os valores relativamente próximos de R_{f1} e R_{f2} são outro fator que confirma a existência do Levoglucosan, uma vez que estabelecidas as mesmas condições experimentais para a cromatografia um determinado composto percorrerá sempre uma distância fixa relativa à distância percorrida pelo solvente, resultado similar ao trabalho de Oliveira (2017).

Figura 19: Placa de CCD, contendo as soluções padrão, bioóleo dos ensaios 3, 4 e 5.



Fonte: Autoria própria, 2019.

6. CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste trabalho foi possível compreender o comportamento da palha de cana de açúcar no processo de pirólise para a extração de bio-óleo, em função das variáveis temperatura e fluxo de arraste. No caso da proposta de plano de trabalho desenvolvido foi possível atingir os objetivos de obtenção do bio-óleo e identificação do Levoglucosan por meio da cromatografia de camada delgada de forma satisfatória, todavia nota-se que para a obtenção do mesmo não houve significativo aumento do rendimento com a modificação do reator.

As análises de caracterização imediata e térmicas foram concluídas com êxito e de forma essencial para que no planejamento experimental fossem otimizadas as condições operacionais.

Os dados analisados a partir do planejamento experimental permitiram a criação de um modelo para estimar o rendimento de bio-óleo, apesar deste não ter alcançado os níveis para o modelo ser considerado significativo.

Nos testes de cromatografia de camada delgada, em todos os ensaios comparados com o padrão foi possível constatar visualmente a presença de Levoglucosan, todavia para afirmar de forma concreta quais ensaios possuem maior concentração uma investigação quantitativa é requerida.

7. RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Aos próximos trabalhos sugere-se uma pequena modificação no reator, através da inserção de um pequeno dispositivo de arame helicoidal do final do fuso até a extremidade de saída do reator, para que o arame possa se mover durante a passagem do gás de arraste e biomassa e assim dificultar a formação de incrustações no sistema.

Sugere-se também a aplicação de técnicas de quantificação, a exemplo do HPLC que poderá auxiliar na escolha da melhor temperatura e vazão do fluxo de arraste em relação ao rendimento.

8. REFERÊNCIAS

ARNOLD, Stefanie et al. Biotechnological Perspectives of Pyrolysis Oil for a Bio-Based Economy. Trends In Biotechnology, [S.l.], v. 35, n. 10, p.925-936, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.06.003>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16550**: Bagaço de cana-de-açúcar — Caracterização química. 2 ed. Rio de Janeiro: Moderna, 2018. 24 p.

BASU, P.. Biomass Gaification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Oxford: Elsevier, 2010. 364 p.

BERNABÉ, G. A. **Extração e identificação de materiais lignocelulósico presentes durante o processo de compostagem**. 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.

BROWN, R. C. **Thermochemical Processing of Biomass**: Conversion into Fuels, Chemicals and Power. Ames, Iowa: Wiley, 2011. 348 p.

CONAB. João Marcelo Brito Alves de Farias. Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB). **ACOMPANHAMENTO DA SAFRA BRASILEIRA**: Cana-de-açúcar. 2018. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 22 maio 2019.

CROTTI, B. F. **Estudo Da Pirólise De Polipropileno Para Produção De Óleo**. 2018. 64 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2018.

ERNESTO, V. A., R.T. **Caracterização Térmica do Bagaço da Cana-de-Açúcar Visando Aproveitamento Energético**. 2009. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Unesp - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

FERREIRA, R. A. D. R. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria**. 2012. p. 81. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, 2012.

GANDER, M., RAPP, K. M., SCHIWECK, H. Processes for preparing 1,6-beta-D-anhydro glucopyranose (levoglucosan) in high purity, 1991.

HASSUANI, S., LEAL, M., & MACEDO, I. Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash. PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento, 2005.

JACOME, D. L. F. **Caracterização Físico-Química das Cinzas de Palha de Cana-de-Açúcar Através de Análises Térmicas Simultâneas (STA)**. 2014. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Unicamp-universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

JARBOE, LR, Wen, Z., Choi, D., Brown, RC. Hybrid thermochemical processing: fermentation of pyrolysis-derived bio-oil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1519-1523.

LINGER, J. G. et al. Conversion of levoglucosan and cellobiosan by *Pseudomonas putida* KT2440. **Metabolic Engineering Communications**, [s.l.], v. 3, p.24-29, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meteno.2016.01.005>.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2012. 585 p.

MARAZZA, D.; BANDIN, V.; CONTIN, A. **The Biorefining Opportunities in Emilia-Romagna**. University Of Bologna: Aster, 2018. 62 p. Perez, M. G.; Chaala, A.; Yang, J.; Roy, C.; **Fuel** 2001, 80, 1245.

OLIVEIRA, B. A. M. **OBTENÇÃO DE LEVOGLUCOSAN A PARTIR DE PIRÓLISE**. 2017. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 201

ROCHA, J.D., BROWN, S.D., LOVE, G.D., SNAPE, C.E., 1997. Hydropyrolysis: a versatile technique for solid fuel liquefaction, sulphur speciation and biomarker release. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 40–41, 91–103.

RODRIGUES, T. O. et al. BIOÓLEO: Uma Alternativa Para Valorização Energética Da Biomassa. **Revista Brasileira de Energia**, Brasília, v. 17, n. 2, p.39-56, 2º semestre, 2011. Semestral.

SANTOS, M. L. dos et al. Estudo das condições de estocagem do bagaço de cana-de-açúcar por análise térmica. **Química Nova**, [s.l.], v. 34, n. 3, p.507-511, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000300024>.

SHIMADZU (North America). **Thermogravimetric Analyzers: High-Sensitivity, Suspension Thermogravimetry Measurements**. 2019. Disponível em: <<https://www.ssi.shimadzu.com/products/thermal-analysis/tga-50-51.html>>. Acesso em: 09 jun. 2019.

SOUZA, A. F. R. C. de. **Estudo da viabilidade da produção de bioóleo a partir do processo de pirólise rápida do bagaço da cana-de-açúcar**. 2013. 83 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Energia, Universidade de Brasília (Unb), Gama, 2013.

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**. **Journal of Chromatography A** 1218, 3811 – 3815, 2011.

THERMOFISHER. **Compact Systems: Everyday workhorse**. 2019. Disponível em: <<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/brochures/BR-70152-LC-UltiMate-3000-Basic-BR70152-EN.pdf>>. Acesso em: 03 jun. 2019.

TOMASINI, D. **Caracterização dos Produtos Líquidos Obtidos Por Pirólise de Biomassas Utilizando Técnicas Cromatográficas Bidimensionais Abrangentes**. 2015. 197 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

TÔRRES FILHO, A. **Aplicação do Processo de Pirólise Para Valoração, Cogeração de Energia e Tratamento de Resíduos**. 2014. 175 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

TORRI, I. D. V. **Caracterização de bio-óleo obtidos por pirólise da serragem de *Eucalyptus sp.(hardwood)* e *Picea abies (softwood)* utilizando as técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas**. 2013. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

VIEIRA, G. E. G et al. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. *Revista Liberato*, Novo Hamburgo, v. 5, n. 24, p.105-212, 16 out. 2014.

WANG, J. et al. Effect of pyrolysis conditions on levoglucosan yield from cotton straw and optimization of levoglucosan extraction from bio-oil. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 122, p.294-303, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.013>.

Zhang, H. X., Zhuang, J. Z. Yang, The method of preparation levoglucosan from pyrolysis oil, 2000.

ZHANG, X., YANG, W.; DONG, C. Levoglucosan formation mechanisms during cellulose pyrolysis. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 104, p.19-27, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.015>.