

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS LONDRINA
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

BIANCA APARECIDA MENEGHEL DE OLIVEIRA

OBTENÇÃO DE LEVOGLUCOSAN A PARTIR DE PIRÓLISE

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2017

BIANCA APARECIDA MENEGHEL DE OLIVEIRA

OBTENÇÃO DE LEVOGLUCOSAN A PARTIR DE PIRÓLISE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina Trabalho de Conclusão de Curso 2, 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.

Orientador: Prof. Dr. Aulus Roberto Romão Bineli.

**LONDRINA
2017**



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



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia
Obtenção de levoglucosan a partir de pirólise
por
Bianca Aparecida Meneghel de Oliveira

Monografia apresentada no dia 28 de novembro de 2017 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. Janknsyn Bertozzi
(UTFPR)

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

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

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, pois a fé que tenho Nele me deu forças para continuar e não desanimar perante as dificuldades.

De maneira muito especial também gostaria de agradecer minha mãe, Maria Cristiana, que nunca desistiu dos meus sonhos e lutou por eles como se fossem dela e minha querida e amada, vó Maria, que sempre me abençoou através de suas orações. Aos demais familiares, meu muito obrigada, vocês também estiveram sempre presentes durante meu processo de formação.

Agradeço ao meu noivo, Douglas, que sempre que necessário (e não foram poucas vezes) foi duro comigo me lembrando do meu sonho e não me deixou abater ou desistir de lutar.

Aos “migos”, Higgor, Wellington, Rita, Adriana, Rafa e Vanessa, por terem me apoiado durante esse trabalho e em todos os dias da vida acadêmica, apesar de longe, sempre estarão dentro do meu coração.

E ao meu orientador, Aulus Roberto Romão Bineli, por ter acreditado no meu potencial e me ajudado a desenvolver esse trabalho, através de seus conhecimentos, juntamente dos professores Alexandre Sordi, Janknsyn Bertozzi e Renato Viana, minha gratidão.

Enfim, muito obrigada a todos!

RESUMO

DE OLIVEIRA, Bianca Aparecida Meneghel. **Obtenção de levoglucosan a partir de pirólise**. 2017. 54 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

Devido à grande necessidade da utilização de polímeros e dos impactos causados no meio ambiente através da sua produção e do seu uso torna-se viável estudar formas de buscar produzir os bio-plásticos. Os materiais poliméricos biodegradáveis, não agredem o meio ambiente e o seu processo de degradação se dá através do uso desse material como fonte de nutrientes para um conjunto de bactérias, fungos ou algas, de maneira mais rápida e eficiente do que para os plásticos convencionais. Sabe-se que o levoglucosan, tem como uso potencial a fabricação de biopolímeros. Sendo assim, o presente trabalho buscou identificar a maneira mais eficaz de obter esse composto através de pirólise da palha de cana-de-açúcar, para isso foram avaliados os parâmetros temperatura, velocidade de rotação e a influência do tratamento ácido da biomassa no rendimento de bio-óleo por meio de um planejamento experimental. A fim de analisar as características da biomassa realizou-se a análise imediata. A partir do planejamento experimental determinou-se como melhor resultado para pirólise os ensaios com temperatura 550 °C e velocidade 9,4 rpm, sem tratamento ácido, porém não foi possível realizar as mesmas análises para os ensaios com o tratamento ácido, devido aos resultados inconsistentes. Através da Cromatografia de Camada Delgada foi possível detectar a presença do composto de interesse para a diluição do bio-óleo em metanol (1:25) para os ensaios 2 e 6 e para o bio-óleo concentrado foi possível detectar a presença do levoglucosan para os ensaios 1, 2, 4 e 6. Não foi exequível quantificar para qual dos ensaios ocorreu maior incidência do composto, porém pode-se deduzir através da coloração que os ensaios 2 e 6 para as mesmas condições de velocidade e temperatura apresentaram os melhores resultados. Apesar de ter sido possível identificar o levoglucosan, para afirmar a maneira mais eficiente para obtê-lo e utiliza-lo para produção de polímeros, seria necessário realizar a quantificação através de técnicas como FT-IV, CG/MS ou HPLC.

Palavras – chaves: Pirólise. Levoglucosan. Bio-plásticos.

ABSTRACT

DE OLIVEIRA, Bianca Aparecida Meneghel. **Obtaining levoglucosan from pyrolysis**. 2017. 54 p. Course Conclusion Work (Bachelorship in Environmental Engineering) – Course of Environmental Engineering – Federal Technological University of Paraná (UTFPR), Londrina, 2017.

Due to the great need of the use of polymers and the impacts caused to the environment through its production and its use it becomes feasible to study ways of seeking to produce bioplastics. Biodegradable polymeric materials do not harm the environment and its degradation process occurs through the use of such material as a source of nutrients for bacteria, fungi or algae, more efficient than conventional plastics. It is known that levoglucosan has as potential to manufacture biopolymers. Therefore, the present work sought to identify the most efficient way to obtain this material through the pyrolysis of sugarcane straw, for which the parameters temperature and rotation speed were evaluated. In addition, the absence and presence of acid treatment in the biomass, through an experimental planning. In order to analyze the characteristics of the biomass the immediate analysis was carried out. From the experimental design the best results for pyrolysis were the tests with temperature 1 and velocity 1, without acid treatment, but it was not possible to perform the same analyzes for acid treatment, due to inconsistent results. Using Thin Layer Chromatography it was possible to detect the presence of the compound of interest for the dilution of the bio-oil in methanol (1:25) for the tests 2 and 6 and for the concentrated bio-oil it was possible to detect the presence of levoglucosan for It was not possible to quantify for which of the tests the highest incidence of the compound occurred, but it can be deduced from the staining that the tests 2 and 6 for the same conditions of speed and temperature presented the best results . Although it was possible to identify levoglucosan, to assert the most efficient way to obtain it and use it for polymer production, it would be necessary to perform the quantification through techniques such as FT-IV, CG / MS or HPLC.

Keywords: Pyrolysis. Levoglucosan. Bioplastics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Matéria prima para obtenção dos polímeros.	14
Figura 2 - Usos alternativos para resíduos da cana-de-açúcar.	19
Figura 3 - Fluxo da lignocelulose até os bioprodutos através de pirólise.	20
Figura 4 - Estrutura do levoglucosan.	21
Figura 5 - Representação de modelo básico de pirólise.	24
Figura 6 - Aplicações do bio-óleo proveniente do processo de pirólise rápida.	25
Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos.	26
Figura 8 - Palha de cana - de - açúcar utilizada como biomassa.	27
Figura 9 - Moinho de facas tipo Willye modelo STAR FT 50.	27
Figura 10 - Peneira utilizada no moinho de facas.	28
Figura 11 - Palha de cana - de - açúcar após passagem pelo moinho de facas.	28
Figura 12 - Estufa de secagem e esterilização modelo Solab SL 100.	29
Figura 13 - Material utilizado para realização de sólidos voláteis.	30
Figura 14 - Forno mufla modelo Marconi MA 385.	31
Figura 15 - Reator utilizado para realizar o processo de pirólise.	34
Figura 16 - Dimensões utilizadas para determinar tempo de residência e velocidade de araste do material.	37
Figura 17 - Material acumulado na saída do alimentador.	39
Figura 18 - Material convertido em carvão na primeira análise onde cada número representa os ensaios apresentados na Tabela 8.	39
Figura 19 - Material convertido em bio-óleo na primeira análise onde cada número representa os ensaios apresentados na Tabela 8.	40
Figura 20 - Bio - óleo condensado junto com o material sólido.	41
Figura 21 - Material convertido em carvão na terceira análise onde cada número representa os ensaios apresentados na Tabela 10.	41
Figura 22 - Material convertido em bio-óleo na terceira análise onde cada número representa os ensaios apresentados na Tabela 10.	42
Figura 23 - Material retido no caminho de saída dos vapores.	42
Figura 24 - Gráfico de médias marginais.	43
Figura 25 - Gráfico de Pareto para as variáveis selecionadas.	44
Figura 26 - Efeitos e coeficientes.	44

Figura 27 - Gráfico de superfície de resposta em 3D.....	45
Figura 28 - Placa de CCD de bio – óleo e metanol (1:25) e padrão levoglucosan. ..	46
Figura 29 - Placa de CCD de bio-óleo e metanol (1:25) e padrão levoglucosan após quatro dias.....	47
Figura 30 - Placa de CCD de bio-óleo e padrão levoglucosan após quatro dias.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comportamento e estruturas de polímeros.....	15
Tabela 2 - Rendimentos típicos de alguns tipos de pirólise.	23
Tabela 3 - Alguns tipos de pirólise e suas condições.	24
Tabela 4 - Marcha de carbonização para o ensaio de materiais voláteis.	31
Tabela 5 - Dados do experimento.....	33
Tabela 6 - Propriedades da biomassa utilizada sem tratamento ácido.....	36
Tabela 7 - Propriedades da biomassa utilizada com tratamento ácido.....	36
Tabela 8 - Frações obtidas na primeira análise.	38
Tabela 9 - Frações obtidas na terceira análise.	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3. REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
3.1 MATÉRIA PRIMA PARA OBTENÇÃO DOS POLÍMEROS.....	14
3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS	15
3.3 IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS PELO USO DE POLÍMEROS	16
3.4 POLÍMEROS NATURAIS	17
3.5 BIOPLÁSTICOS: UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL	17
3.6 BIOMASSA DA PALHA DA CANA DE AÇÚCAR PARA OBTENÇÃO DE LEVOGLUCOSAN ATRAVÉS DO PROCESSO DE PIRÓLISE	18
3.7 CARACTERÍSTICAS DO COMPOSTO LEVOGLUCOSAN	21
3.8 USOS DO COMPOSTO LEVOGLUCOSAN.....	21
3.9 PIRÓLISE: CONDIÇÕES E VARIÁVEIS	22
3.10 PIRÓLISE RÁPIDA.....	24
4. MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA PROCESSO DE PIRÓLISE COM TRATAMENTO ÁCIDO.....	29
4.2 ANÁLISE IMEDIATA.....	29
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	32
4.4 CONDIÇÕES PARA O PROCESSO DE PIRÓLISE	33
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO LEVOGLUCOSAN.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 ANÁLISE IMEDIATA.....	36
5.2 PRÉ – ENSAIO DO PROCESSO DE PIRÓLISE.....	37

5.3 FRAÇÕES OBTIDAS NO PROCESSO DE PIRÓLISE	38
5.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA E VELOCIDADE NA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PARA AS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO ÁCIDO	43
5.5 ANÁLISE QUALITATIVA DO COMPOSTO LEVOGLUCOSAN OBTIDO A PARTIR DE CCD.....	46
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	49
7. RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	50
REFERÊNCIAS.....	51

1. INTRODUÇÃO

Apesar de quase todos os sistemas biológicos serem compostos por polímeros, que possuem funções mecânicas ou contêm e regulam reações químicas, somente no último século esse material passou a ser produzido pelo homem (ASHBY E JONES, 2007).

Os polímeros, são fabricados através de matéria-prima fóssil, não renovável responsável por degradação do meio ambiente, devido a poluição atmosférica, do solo e da água. Além dos danos derivados da produção através do petróleo, os plásticos podem levar séculos para completar o processo de degradação (GARDASZ, 2012). O lento processo e o descarte incorreto pode acarretar em problemas ambientais como inundações e alagamentos, devido aos entupimentos em sistemas de drenagem e escoamento (ALMEIDA *et al.*, 2008).

O consumo excessivo de plásticos sem destinação adequada, já que muitas vezes são encaminhados para aterros sanitários em vez de serem destinados para reciclagem, gera um problema ambiental que deve ser solucionado através da implementação de intervenções que visem mitigar as desvantagens desse tipo de produção e uso.

Visto que ainda não é viável eliminar a produção de materiais plásticos é necessário buscar alternativas. Sendo assim, torna-se viável a fabricação de plásticos biodegradáveis, ou seja, que no processo de degradação servirão de nutrientes para colônias de microrganismos como bactérias, fungos ou algas. Como proposta a essas fontes, tem-se a celulose, um polímero natural (PAOLI, 2008). O principal componente da celulose, após o processo de pirólise rápida é o levoglucosan (SHAFIZADEH, 1982). A produção de bio-plásticos a partir desse composto, seria uma alternativa para minimizar a produção de polímeros a partir de fontes fósseis.

O presente trabalho buscou avaliar metodologias para obter o levoglucosan a partir de pirólise da palha de cana-de-açúcar. Esse processo consiste no aquecimento de materiais na ausência de oxigênio garantindo assim que o material não entre em combustão e seja decomposto em três frações: gases, líquidos e sólidos (ALMEIDA, 2008). Para analisar a melhor técnica para obter o levoglucosan foram avaliados os

parâmetros temperatura e velocidade de rotação do reator, além desses também avaliou-se a ausência e presença de tratamento ácido na biomassa.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar a presença do composto levoglucosan no óleo proveniente do processo de pirólise.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

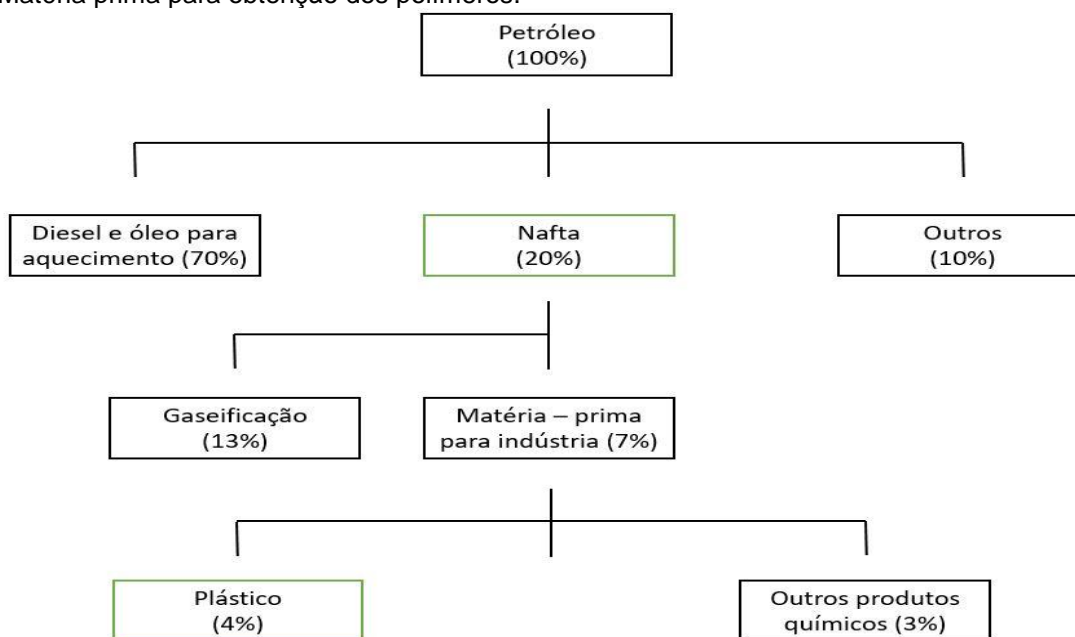
- Realizar o processo de pirólise para biomassa de palha de cana-de-açúcar com e sem tratamento ácido;
- Identificar o composto levoglucosan no óleo proveniente do processo de pirólise através da cromatografia em camada delgada (CCD);
- Avaliar dentre as maneiras apresentadas a melhor para obtenção do composto levoglucosan (LG) a partir de um modelo obtido por planejamento experimental;

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 MATÉRIA PRIMA PARA OBTENÇÃO DOS POLÍMEROS

Para fabricação dos plásticos utiliza-se os monômeros, substâncias provenientes do petróleo, que após passar pelo processo de destilação fracionada do óleo cru, nas refinarias, libera frações de gás liquefeito, a nafta, a gasolina, o querosene, o óleo diesel, as graxas parafínicas, os óleos lubrificantes e o piche (Figura 1). É a partir da nafta que os monômeros são obtidos (PIATTI e RODRIGUES, 2005).

Figura 1 - Matéria prima para obtenção dos polímeros.



Fonte: Adaptado de Piatti e Rodrigues, 2005.

Por meio do processo de craqueamento térmico, a nafta da origem as substâncias como: etileno, propileno, butadieno, buteno, isobutileno. Os quais são considerados petroquímicos básicos para transformação em petroquímicos finos (polietileno, polipropileno, policloreto de vinila, etc) que por fim são transformados nos produtos finais de consumo (PIATTI e RODRIGUES, 2005).

3.2 CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

Os plásticos são materiais que possuem em sua composição um polímero que contém aditivos, tais como fibras, cargas, pigmentos, entre outros, que são responsáveis por melhorar ainda mais as propriedades desse material (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

A síntese desses polímeros acontece através de um conjunto de reações químicas responsáveis por unir os monômeros, pequenas moléculas unitárias, criando grandes moléculas, esse processo também é conhecido por polimerização (ASKELAND e PHULÉ, 2008). A partir disso, e com o uso de diferentes tipos de matéria prima, é possível classificar os polímeros de diversas maneiras de acordo com o processo de síntese das moléculas, comportamento e pela sua estrutura molecular ou por sua família química, conforme ilustra a Tabela 1 (ASKELAND e WRIGHT, 2014).

Tabela 1 - Comportamento e estruturas de polímeros.

Comportamento	Estrutura geral	Exemplo
Termoplástico	Cadeias lineares flexíveis	Polietileno
Termofixo	Rede tridimensional rígida	Poliuretanos
Elastômeros	Termoplásticos ou termofixos ligeiramente reticulados, consistem em moléculas com efeito mola importante	Borracha Natural

Fonte: Adaptado de Askeland e Wright, 2014.

Dentre os termoplásticos o mais comum é o polietileno. Que em geral são polímeros lineares, ou seja, não apresentam ligações cruzadas, mesmo podendo haver ramificações (ASHBY e JONES, 2007). Esse tipo de polímero pode ser amorfo ou cristalino e quando aquecido, podem adquirir diversos formatos, pois amolecem e se fundem, podendo ser moldado facilmente. Após o final de sua vida útil os termoplásticos são facilmente reciclados (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

Os termofixos são produzidos por meio da combinação de uma resina e um endurecedor que reagem e endurecem em temperatura ambiente ou sob aquecimento. Diferente dos termoplásticos, essa classe de polímeros apresenta uma elevada quantidade de ligações cruzadas, sendo então conhecidos como polímeros de rede. Em geral sua estrutura é amorfa e se submetido a aquecimento pode se

decompor. Os termofixos genéricos são: epóxis, poliésteres e fenolformaldeído (ASHBY e JONES, 2007). Devido as ligações cruzadas eles não podem ser reprocessados, dificultando o processo de reciclagem (ASKELAND e PHULÉ, 2008).

Por fim, os elastômeros podem ser termoplásticos ou termofixos pouco reticulados, com capacidade de sustentar deformações elásticas acima de 200% (ASKELAND e WRIGHT, 2014). Esses polímeros são conhecidos como borrachas e devido as ligações cruzadas podem voltar à sua forma inicial quando descarregados (ASHBY e JONES, 2007).

3.3 IMPACTOS AMBIENTAIS CAUSADOS PELO USO DE POLÍMEROS

Sob o ponto de vista ambiental, os polímeros são considerados grandes vilões, pois demoram séculos para degradar e ocupam grande parte do volume dos aterros sanitários, além disso, os resíduos poliméricos quando descartados de maneira inadequada, como em rios, encostas, lixões, etc., causam um impacto ainda mais grave (SPINACÉ; PAOLI, 2005), já que podem ser responsáveis por inundações e alagamentos através de entupimentos em sistemas de drenagem e escoamento, entre outras consequências negativas (ALMEIDA *et al.*, 2008).

Esse uso excessivo também apresenta como desvantagem, além do alto tempo de degradação, sua fonte de matéria prima, já que sua produção se dá através de uma resina derivada do petróleo, produto não renovável, caracterizando-as como não sustentável (GARDASZ, 2012), é importante ressaltar que na composição do petróleo há metais pesados, que podem ocasionar contaminação do solo e consequentemente do lençol freático.

Sendo assim, devido ao crescente número de descartes inapropriados de materiais poliméricos provenientes de fontes fósseis e ao longo tempo de degradação no meio ambiente, há um grande interesse de pesquisadores e indústrias em buscar formas de diminuir os impactos ambientais dos produtos fabricados com plásticos, além de alternativas como o reaproveitamento e a reciclagem, também ocorre a produção de biopolímeros, a fim de substituir e minimizar o uso de matérias fabricados a partir de substâncias provenientes do petróleo (BRITO *et al.*, 2011).

3.4 POLÍMEROS NATURAIS

A celulose, a lignina e a proteína são polímeros genéricos naturais. A celulose e a lignina são os principais membros da composição da madeira e da palha, consideradas componentes essenciais na parede de células de toda forma de vida vegetal. Já as proteínas, são componentes da lã ou seda (ASHBY e JONES, 2007).

Esses polímeros naturais podem originar os poliméricos biodegradáveis, que podem ser aplicados para diversas finalidades como encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas, para recobrir plantações e, principalmente, embalagens descartáveis (DE PAOLI, 2009).

3.5 BIOPLÁSTICOS: UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL

Os materiais poliméricos biodegradáveis são conhecidos a séculos. O processo de biodegradação ocorre através do uso desse material como fonte de nutriente por um conjunto de bactérias, fungos ou algas que estejam presentes no ambiente onde ocorrerá a degradação. Para que esse processo aconteça de maneira eficiente é necessário que essas colônias produzam enzimas com capacidade de quebrar ligações químicas da cadeia principal do polímero, além disso, fatores como temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio também influenciam no procedimento. O tempo de degradação vai variar de acordo com a velocidade de crescimento dos microrganismos, variando entre semanas ou meses (DE PAOLI, 2009). Para esses após o processo de degradação não deve haver nenhum resíduo ou produtos secundários (GARDASZ, 2012).

Em contrapartida os plásticos convencionais são caracterizados como inertes, pois os índices de decomposição pela luz, umidade, calor e microrganismos são variáveis e praticamente desprezíveis. Além disso, esse processo de degradação pode gerar substâncias não inócuas, resistentes e difícil controle ambiental (FORLIN e FARIA, 2002).

Ressalta-se a existência de vários conceitos para biodegradação de polímeros. Existem polímeros naturais que são totalmente biodegradáveis, enquanto

outros podem demorar séculos para biodegradar. Há os sintéticos biodegradáveis, os formulados com catalisadores, aditivos ou cargas biodegradáveis e os bio-absorvíveis. Além disso, também existem os sintéticos com capacidade de biodegradação em tempo mensurável (DE PAOLI, 2008).

Sendo assim, segundo as recomendações da Avaliação do Desempenho de Embalagens Plásticas Ambientalmente Degradáveis e de Utensílios Plásticos Descartáveis para Alimentos, os bioplásticos não devem ser descartados na natureza ou encaminhados para aterros, pois necessitam de condições adequadas para que o processo de biodegradação ocorra, sendo considerado como melhor destino a compostagem.

A viabilidade da produção desse material depende da capacidade de obter um material biodegradável, processável conforme os métodos utilizados pela indústria e com preço competitivo (DE PAOLI, 2009).

Atualmente o alto preço desse plástico é considerado como uma desvantagem, porém várias empresas estão fazendo uso experimental ou definitivo, buscando benefícios através do marketing ambiental. Ressalta-se como vantagem a sua rápida capacidade de decomposição através da biodegradação (GARDASZ, 2012), que contribui com o meio ambiente. Além disso, os materiais de fonte renováveis são ambientalmente sustentáveis e sua disposição final adequada, como por exemplo, a compostagem, pode reduzir impactos.

3.6 BIOMASSA DA PALHA DA CANA DE AÇÚCAR PARA OBTENÇÃO DE LEVOGLUCOSAN ATRAVÉS DO PROCESSO DE PIRÓLISE

Considerando que a celulose é um dos principais membros da composição da palha (ASHBY e JONES, 2007), pode-se utilizá-la para obtenção desse polímero natural. De acordo com o cenário do Brasil, o crescimento dessa cultura ocorreu graças à boa rentabilidade demonstrada pelo setor nos últimos anos, havendo expansões nos estados de São Paulo, Paraná e Minas Gerais (VITTI *et al.*, 2005).

Os processos de colheita manual da cana-de-açúcar, sem a ocorrência de queimadas, são responsáveis por deixar sobre o solo uma camada de palha que pode ultrapassar 20 t ha⁻¹, material que não é aproveitado no processo de colheita (VENELI

e NEGRISOLI, 2000 apud CORREIA e DURIGAN, 2004). Toda a área da planta, exceto os colmos industrializáveis, é composta por celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente na proporção de 40, 30 e 25% (SANTOS *et al.*, 2012).

A celulose é um polímero natural, que pode ser utilizado para produção de bioplásticos (DE PAOLI, 2009). O principal produto da pirólise rápida da celulose, é o levoglucosan (1,6-anidro-beta-D-flicopirranose ou 1,6-anidro-D-glicose) (SHAFIZADEH, 1982). Para temperaturas inferiores a 550°C esse composto é termicamente estável, já para valores superiores ele tenderá a sofrer decomposição (SHAFIZADEH, 1979 apud DOBELE *et al.*, 1999). Com tratamento ácido a obtenção desse composto através do processo de pirólise pode variar ocasionando uma produção mais elevada (DOBELE *et al.*, 2003), através da menor capacidade de polimerização da celulose (PISKORZ *et al.*, 1989). Porém, vários parâmetros influenciam a formação do levoglucosan durante a pirólise, como propriedades da matéria-prima da celulose, tratamento térmico e químico, além das condições de pirólise (DOBELE *et al.*, 2003).

Através da Figura 2 é possível constatar que a palha de cana-de-açúcar, subproduto da agroindústria, pode ser utilizada como matéria-prima para fabricação de plásticos, já que é composta por celulose.

Figura 2 - Usos alternativos para resíduos da cana-de-açúcar.



Fonte: Adaptado de Cortez, 1992.

Como alternativa promissora para transformar a biomassa lignocelulósica (Figura 3), tem-se, como mencionado anteriormente, a pirólise rápida, que torna esse material acessível para conversão biotecnológica (ARLOLD *et al.*, 2017).

Figura 3 - Fluxo da lignocelulose até os bioprodutos através de pirólise.



Fonte: Adaptado de Arnold *et al.*, 2017.

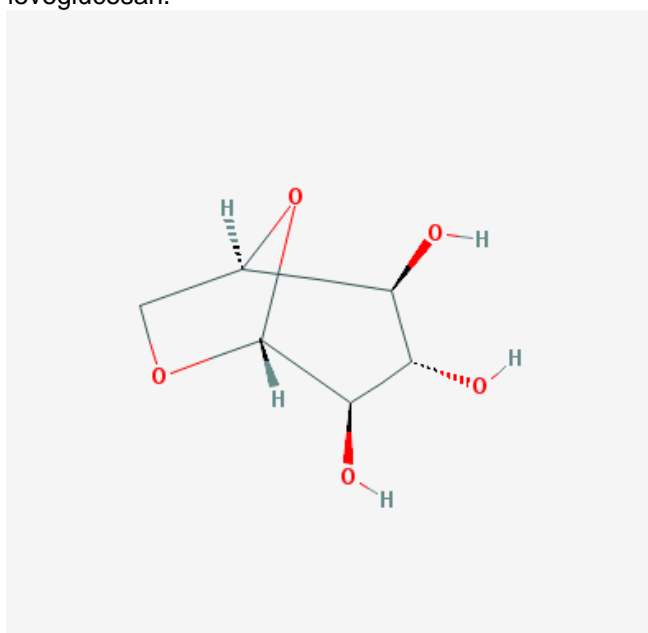
Seu produto principal, o bio-óleo, é rico em energia (ARLOLD *et al.*, 2017). Além disso, sua composição é formada por água e uma grande variedade de compostos orgânicos, entre eles ácido acético, fórmico e propanoico, cetonas, aldeídos, açúcares, tais como o levoglucosan (PISKORZ *et al.*, 1988).

O levoglucosan é dos mais promissores constituintes do bio-óleo de pirólise para conversão microbiana (ARLOLD *et al.*, 2017). Esse composto pode ser transformado em glicose através de hidrólise ácida e posteriormente se tornar substrato fermentativo (KITAMURA *et al.*, 1991), porém a presença de ácidos pode gerar calor e conseqüentemente inibidores. Sendo então interessante utilizar biocatalisadores que tenham como capacidade converter diretamente o bio-óleo proveniente de pirólise reduzindo as etapas de processamento. Existem também cepas de fermento, fungos e algumas espécies de bactérias capazes de utilizar o levoglucosan de forma direta para obterem carbono e energia para o crescimento (PROSEN *et al.*, 1993).

3.7 CARACTERÍSTICAS DO COMPOSTO LEVOGLUCOSAN

O composto levoglucosan apresenta diversos nomes químicos, como por exemplo, 1,6-anidro-beta-D-flicopirranose ou 1,6-anidro-D-glicose, já mencionados anteriormente, entre outros, sendo reconhecido pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) como 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octane-2,3,4-triol (Figura 3) (PUBCHEM, 2017).

Figura 4 - Estrutura do levoglucosan.



Fonte: PubChem, 2017.

Sua fórmula e peso molecular são respectivamente $C_6H_{10}O_5$ e 162,141 g/mol e sua massa exata corresponde a 162,053 g/mol. Esse composto é formado por três ligações doadoras e cinco ligaçõesceptoras de hidrogênio, sendo apenas uma de suas ligações covalente (PUBCHEM, 2017).

3.8 USOS DO COMPOSTO LEVOGLUCOSAN

A literatura traz diversas aplicações para o composto levoglucosan com potenciais comerciais, porém, não há conhecimento ainda dessa comercialização.

Através da abertura do anel, pode-se obter polissacarídeos, glucósidos, os quais podem ser utilizados como agentes gelificantes, lubrificantes, assistentes de tingimentos, amaciadores têxteis e emulsionantes alimentares, porém, os glucósidos também podem ser fabricados a partir da glicose não havendo então muitas vantagens de utilizar o levoglucosan devido ao maior custo. Com o anel fechado é possível preparar espumas de poliuretano e resinas epóxi. Através da síntese do produto natural é possível ainda produzir antibióticos, antiparasitários e inseticidas (BRIDGWATER, 1992).

Tem-se também como um potencial de aplicação de levoglucosan, a produção de bio-plásticos, pois o levoglucosan é uma molécula de açúcar e como as outras é provavelmente biodegradável através da ação de fungos. Tornando-se viável a ideia de um bio-plástico derivado desse composto. Sua introdução química em polímeros poderá gerar um plástico biodegradável em que ocorrerá uma grande degradação da cadeia do polímero. Também pode ser explorada a capacidade do composto de polimerizar através da abertura do anel. A utilização de um monossacarídeo como o levoglucosan em uma estrutura polimérica pode ser responsável por conferir ao polímero as seguintes características: hidrofobicidade, biodegradabilidade e atividade ótica, já que a molécula de levoglucosan é quiral (BRIDGWATER, 1992).

Apesar de existirem muitas áreas de aplicações como as de polímeros a restrição da comercialização se dá pelo alto preço e disponibilidade limitada desse composto. Uma tecnologia que pode ser utilizada para obtenção do levoglucosan seria o processo de pirólise (BRIDGWATER, 1992).

3.9 PIRÓLISE: CONDIÇÕES E VARIÁVEIS

De forma genérica o processo de pirólise ocorre por meio da degradação térmica de biomassa na inexistência de oxigênio, evitando que ocorra combustão. Por meio da pirólise obtêm-se três compostos diferentes, carvão, óleo e gases combustíveis. Em suma, esse processo é capaz de converter de maneira eficiente resíduos em energia (CHEN *et al.*, 2014). Esses compostos, são advindos da quebra de moléculas de hidrocarbonetos maiores em partículas menores (BASU, 2010).

As porções de cada componente advindos da pirólise variam de acordo com condições que influenciam os resultados como diferentes faixas de temperatura, tempo de permanência e composição dos materiais utilizados (BRIDGWATER, 2003). É possível observar as porcentagens de cada componente através da Tabela 2 que demonstra os rendimentos de alguns tipos de pirólise.

Tabela 2 - Rendimentos típicos de alguns tipos de pirólise.

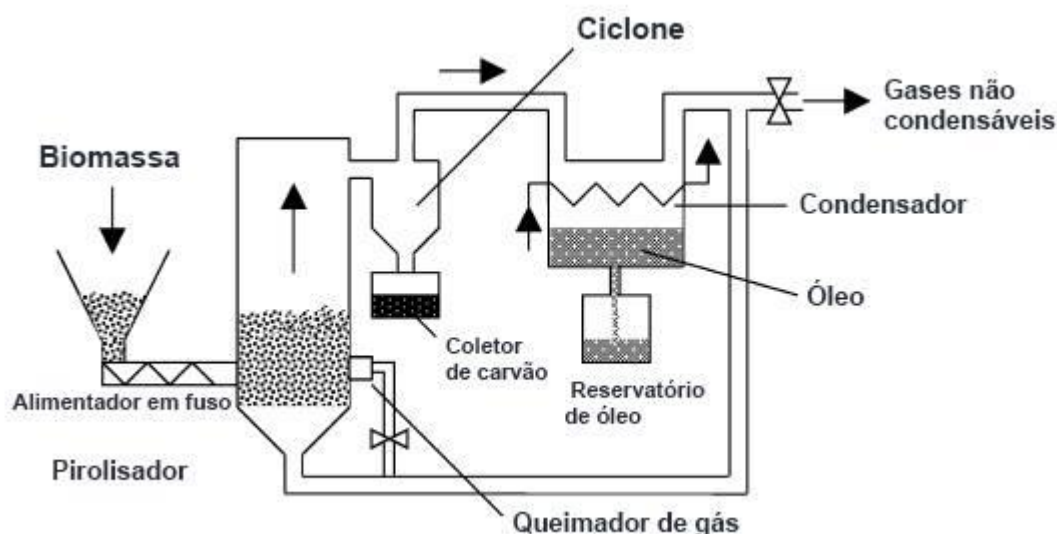
Processo	Condições operacionais	Líquido (%p/p)	Sólido (%p/p)	Gás (%p/p)
Pirólise lenta (Carbonização)	Temperatura baixa Tempo de residência muito longo	30	35	35
Pirólise rápida	Temperatura moderada Tempo de residência dos vapores baixo	75	12	13
Pirólise tipo gaseificação	Temperatura elevada Tempo de residência longo	5	10	85

Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2003.

Além de fornecer três composições esse processo também pode ser considerado vantajoso pelo fato de minimizar a poluição atmosférica, pois os gases advindos dessa metodologia são coletados e posteriormente podem ser utilizados como matéria prima. Torna-se necessário ser prudente na escolha dos materiais a fim de evitar produtos contaminados (CHEN *et al.*, 2014).

Um reator de pirólise simplificado (Figura 4), alimentado com biomassa por fuso funciona em quatro etapas. A primeira consiste na entrada do material triturado no forno através do fuso. Em seguida, ocorre a degradação da biomassa e transformação em gás e carvão, parte do material sólido fica retido no forno já o restante é carregado pelo gás até o ciclone. Na terceira etapa o gás e as partículas de carvão são separados pelo ciclone, que remove energia cinética da parcela sólida, que desce por gravidade e é coletada, já a fase gasosa, continua pelo sistema tubular devido a sua baixa massa específica. Por fim, na quarta fase o gás se direciona para o condensador, ocorrendo à condensação de uma parcela em bio-óleo que será coletado após sua formação. Já a parte não condensável (CO, CO₂, H₂ e CH₄) é coletada podendo fornecer energia térmica através da sua recirculação no sistema (BASU, 2010).

Figura 5 - Representação de modelo básico de pirólise.



Fonte: Adaptado de Basu, 2010.

Na Tabela 3 é possível observar alguns tipos de pirólise de acordo com as variáveis, tempo de residência, temperatura, taxa de aquecimento e produto principal.

Tabela 3 - Alguns tipos de pirólise e suas condições.

Processo	Tempo de residência	Temperatura	Taxa de aquecimento	Produto principal
Pirólise lenta	Horas/dias	300 - 500	Muito baixa	Carvão vegetal
Pirólise convencional	5 – 30 min	400 - 600	Baixa	Bio-óleo, carvão e gases
Pirólise rápida	0,5 – 5 s	400 - 650	Alta	Bio-óleo
Pirólise flash				
- Líquidos	< 1 s	400 – 650	Alta	Bio-óleo
- Gases	< 1 s	>650	Alta	Químicos e gás comb.
Ultra-rápida	< 0,5 s	1000	Muito alta	Químicos e gás comb.

Fonte: Adaptado de ROCHA, 1997, MOHAN et al., 2006, HUBER et al., 2006 apud Almeida 2008.

Percebe-se, a partir da Tabela 4, que a pirólise rápida favorece a obtenção do bio-óleo. Sabe-se também que os líquidos de pirólise são uma fonte de levoglucosan (BRIDGWATER, 1992).

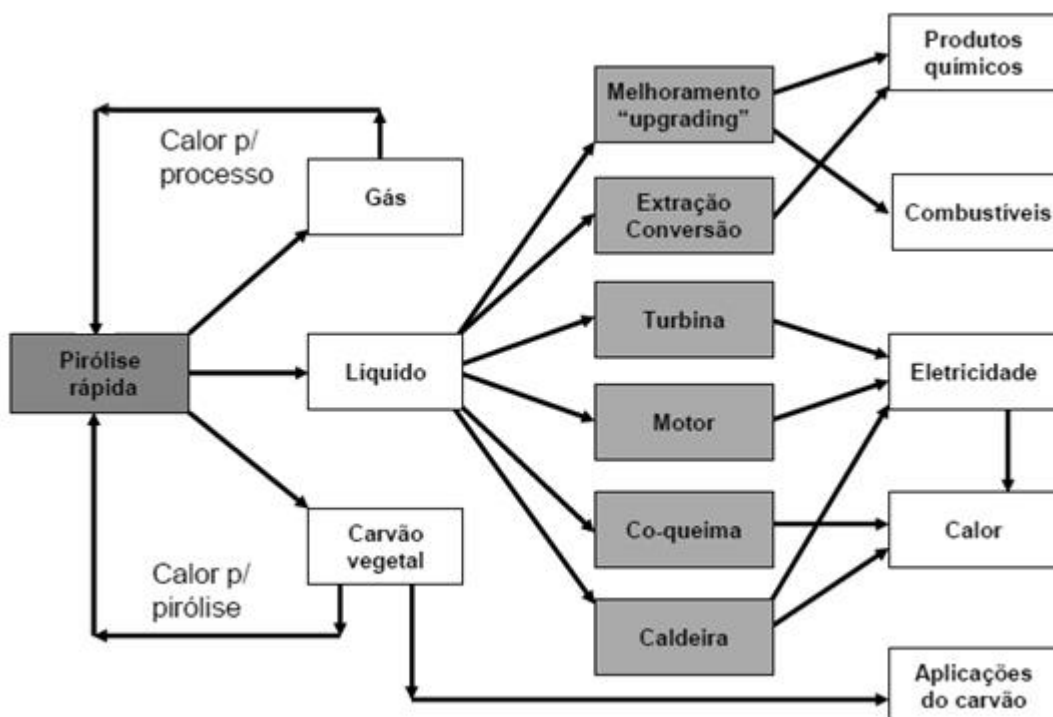
3.10 PIRÓLISE RÁPIDA

São fatores indispensáveis no processo de pirólise rápida grande aquecimento e taxas de transferências de calor, com alimentação de biomassa

triturada em partículas finas (< 1 mm), as temperaturas devem ser controladas em torno de 500°C na fase de vapor, o tempo de residência do valor em geral é menor que 2 segundos para formar o bio-óleo, além disso, também é necessário que haja um esfriamento rápido dos vapores provenientes do processo da pirólise (CHHITI e KEMIHA, 2013). Já de acordo com Bridgwater (2001 apud ROCHA et al., 2004) considera-se uma temperatura moderada para o processo de pirólise entre 450 e 550°C , desse processo os rendimentos resultantes dos produtos obtidos líquido, carvão e gás, são respectivamente, 75%, 12% e 13%. Pode-se perceber que a pirólise rápida beneficia a geração de líquidos, sendo para isso necessário controlar todas as variáveis mencionadas.

A composição e rendimento do produto final ocorrerão de acordo com a técnica utilizada, a fisiologia da biomassa também é uma variável do processo. Os compostos orgânicos que formam o bio-óleo são caracterizados por uma mistura complexa e apresentam uma coloração marrom (ROCHA et al., 2004). Esses compostos químicos são fontes de energia, servindo como insumos ou alternativas em relação ao uso de derivados do petróleo (BRIDGWATER e PEACOCKE, 2000). Uma relação das aplicações do bio-óleo proveniente da pirólise rápida é ilustrada pela Figura 6.

Figura 6 - Aplicações do bio-óleo proveniente do processo de pirólise rápida.

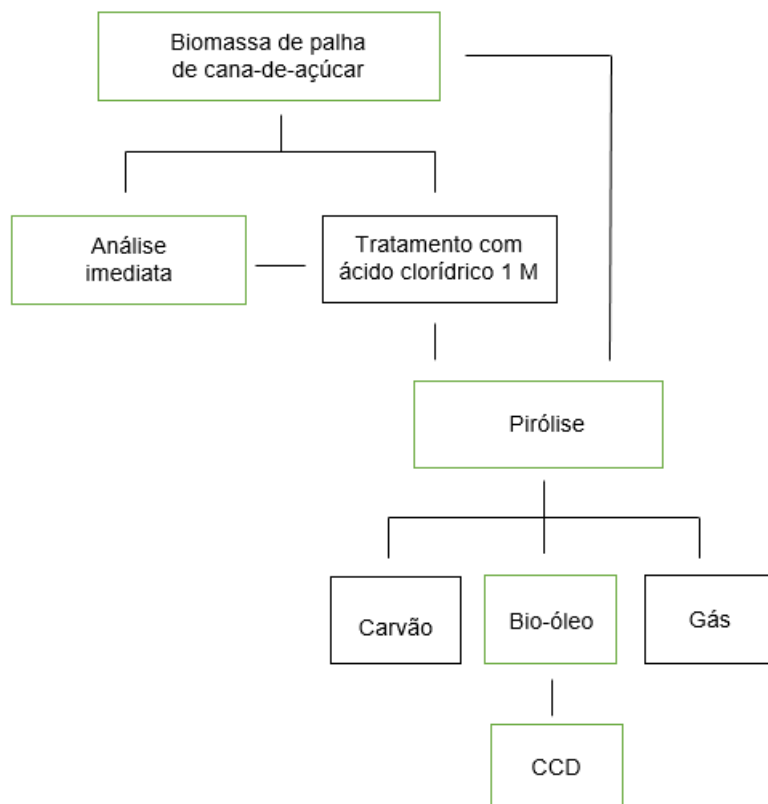


Fonte: Adaptado de Bridgwater, 2006.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia adotada é ilustrada pela Figura 7.

Figura 7 - Fluxograma dos procedimentos.



Fonte: Autoria própria, 2017.

4.1 PREPARAÇÃO DA PALHA DE CANA – DE – AÇÚCAR

A palha de cana-de-açúcar coletada para ser usada como biomassa, apresentava como características tamanhos irregulares, em geral muito grandes para realização das etapas análise imediata, tratamento ácido e por fim o processo de pirólise, além disso, o material apresentava uma consistência bastante fibrosa (Figura 8).

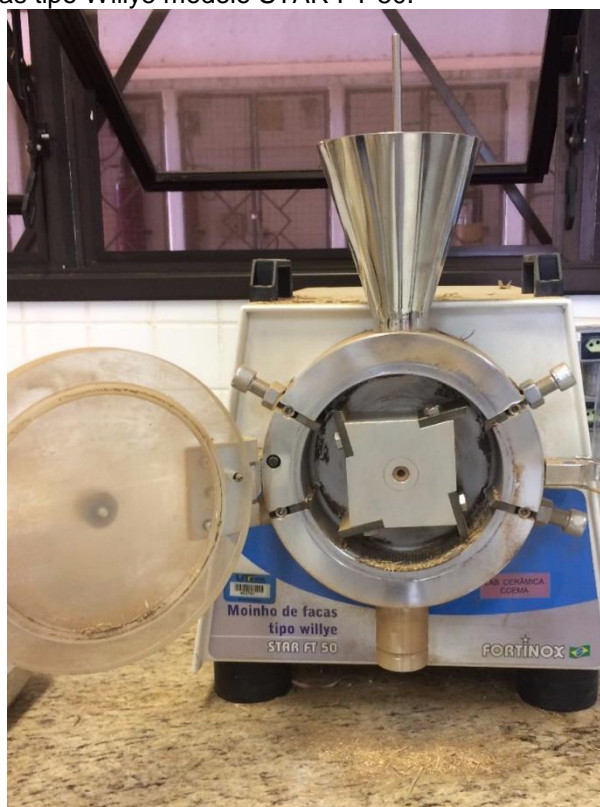
Figura 8 - Palha de cana - de - açúcar utilizada como biomassa.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Devido às condições da biomassa utilizada, a fim de facilitar a posterior passagem desse material pelo reator para realizar o processo de pirólise, o mesmo foi triturado em um moinho de facas tipo Willye modelo STAR FT 50 (Figura 9).

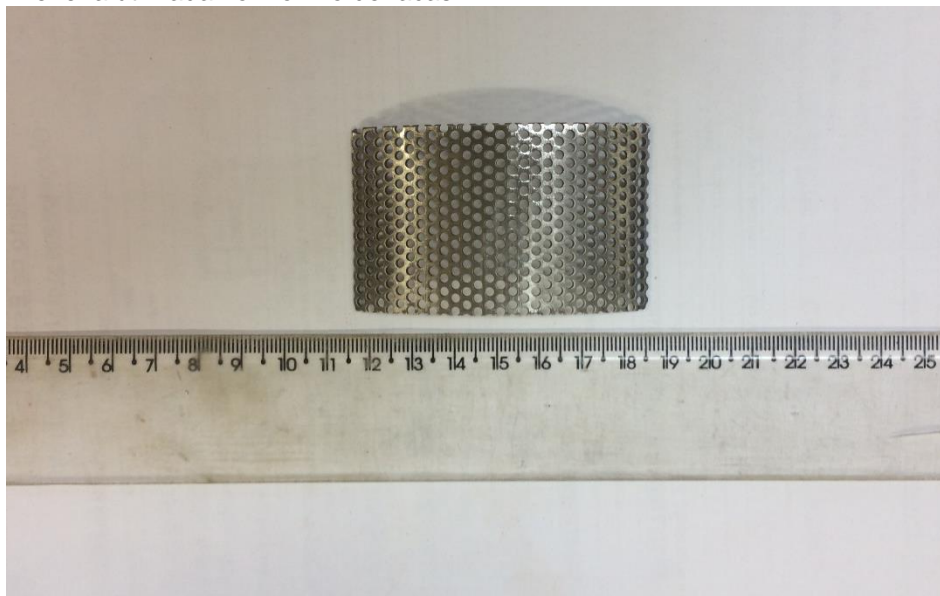
Figura 9 - Moinho de facas tipo Willye modelo STAR FT 50.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Para realizar o procedimento de moagem utilizou-se uma peneira de 2 mm conforme ilustra a Figura 10, resultando em um material menor, mais fino e menos fibroso (Figura 11), facilitando assim sua passagem no reator e os demais procedimentos.

Figura 10 - Peneira utilizada no moinho de facas.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Figura 11 - Palha de cana - de - açúcar após passagem pelo moinho de facas.



Fonte: Autoria própria, 2017.

4.4 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA PROCESSO DE PIRÓLISE COM TRATAMENTO ÁCIDO

Para tratamento ácido da biomassa, avaliou-se o desempenho do ácido clorídrico para concentração de 1 molar. Para cada grama de palha de cana-de-açúcar foi utilizado 10 mL de solução ácida (LENGOWSKI *et al.*, 2013), a biomassa permaneceu na solução ácida durante duas horas (WANG *et al.*, 2007) em temperatura ambiente e após esse tempo foi lavada com água ultrapura.

4.3 ANÁLISE IMEDIATA

Para a análise imediata da biomassa, a fim de determinar a umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo, foram utilizados os métodos descritos pelas normas ASTM E871-82, E872-82, E1534-93 e D3172 (FERREIRA, 2012).

Inicialmente seis cadinhos foram calcinados em estufa, modelo Solab SL 100 (Figura 12), durante 24 horas à 120°C, a fim de realizar a análise imediata em triplicata para o material sem e com tratamento ácido.

Figura 12 - Estufa de secagem e esterilização modelo Solab SL 100.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Após calcinados, os cadinhos foram pesados e em seguida adicionou-se a palha de cana-de-açúcar triturada até quase completar a capacidade dos cadinhos para posterior determinação do teor de umidade (OSHIRO, 2016).

Mensurou-se a umidade com base no método ASTM E871-82, pelo cálculo da perda de massa em estufa, no período de 6 horas, sob uma temperatura de 110°C. Para determinar a umidade foram realizados os cálculos pertinentes através das Equações 1 e 2 (FERREIRA, 2012; OSHIRO, 2016).

$$\text{Perda de Peso} = \text{Peso Inicial} - \text{Peso Final} \quad \text{Eq 1}$$

$$\text{Umidade} = \frac{\text{Perda de Peso} \cdot 100}{\text{Peso Inicial}} \quad \text{Eq 2}$$

A seguir, para determinar o teor de voláteis utilizou-se o método ASTM E872-82, onde cada cadinho possuía em média 1 g de palha de cana – de – açúcar (Figura 13).

Figura 13 - Material utilizado para realização de sólidos voláteis.



Fonte: Autoria própria, 2017.

O controle de aquecimento em mufla, modelo Marconi MA 385 (Figura 14), ocorreu em oito etapas, iniciando-se a 150° por 20 minutos.

Figura 14 - Forno mufla modelo Marconi MA 385.



Fonte: Autoria própria, 2017.

A Tabela 4 ilustra as marchas de carbonização até a mufla atingir 500°C.

Tabela 4 - Marcha de carbonização para o ensaio de materiais voláteis.

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

Fonte: Oshiro, 2016.

Após resfriamento dos cadinhos no dessecador, os mesmos foram pesados e a porcentagem de materiais voláteis foi determinada pela Equação 3.

$$MV(\%) = \frac{(M1-M2)*100}{M} \quad \text{Eq 3}$$

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).

Com base no método ASTM E1534-93, quantificou-se o teor de cinzas, para o qual foi utilizado os cadinhos com as amostras do ensaio de materiais voláteis, os quais permaneceram na mufla aquecida a 700°C por 4 horas. Após o processo de resfriamento em dessecador os cadinhos foram novamente pesados e assim determinou-se o teor de cinzas do material por meio da Equação 4 (FERREIRA, 2012; OSHIRO, 2016).

$$TC = \frac{(M1+M2)*100}{M1} \text{ Eq 4}$$

Onde:

TC = Teor de Cinzas;

M1 = Massa inicial do cadinho + resíduo (g);

M2 = Massa final do cadinho + resíduo (g).

Por fim, o carbono fixo foi mensurado de acordo com o método ASTM Standard D3172, por meio da diferença das análises anteriores, conforme ilustra a Equação 5 (FERREIRA, 2012; OSHIRO, 2016).

$$TCF = 100 - (Tv + Tc) \text{ Eq 5}$$

Onde:

TCF: Teor de Carbono Fixo;

Tv: Teor de Voláteis (%);

Tc: Teor de Cinzas (%).

4.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar os efeitos das variáveis independentes e a interação entre elas foi realizado um estudo com planejamento experimental, o qual, a partir da observação

de seus resultados, possibilita uma redução no número de ensaios experimentais, custos e melhora a visualização das informações. A escolha de um planejamento experimental dependerá do número de variáveis e do conhecimento sobre o processo. Dessa forma, para determinar o rendimento de bio-óleo utilizou-se um planejamento fatorial 2². Os ensaios foram realizados de forma aleatória, como apresenta a Tabela 5. As colunas começam em um determinado nível e esses vão se alterando em todas as colunas para buscar um ponto de ótimo para produção de bio-óleo (BARROS NETO *et al.*, 2007).

Tabela 5 - Dados do experimento.

Ensaio	Temperatura (°C)	Níveis codificados da temperatura	Velocidade (rpm)	Níveis codificados da velocidade
1	450	- 1.0	9,4	- 1.0
2	550	1.0	9,4	- 1.0
3	450	- 1.0	18,5	1.0
4	550	1.0	18,5	1.0

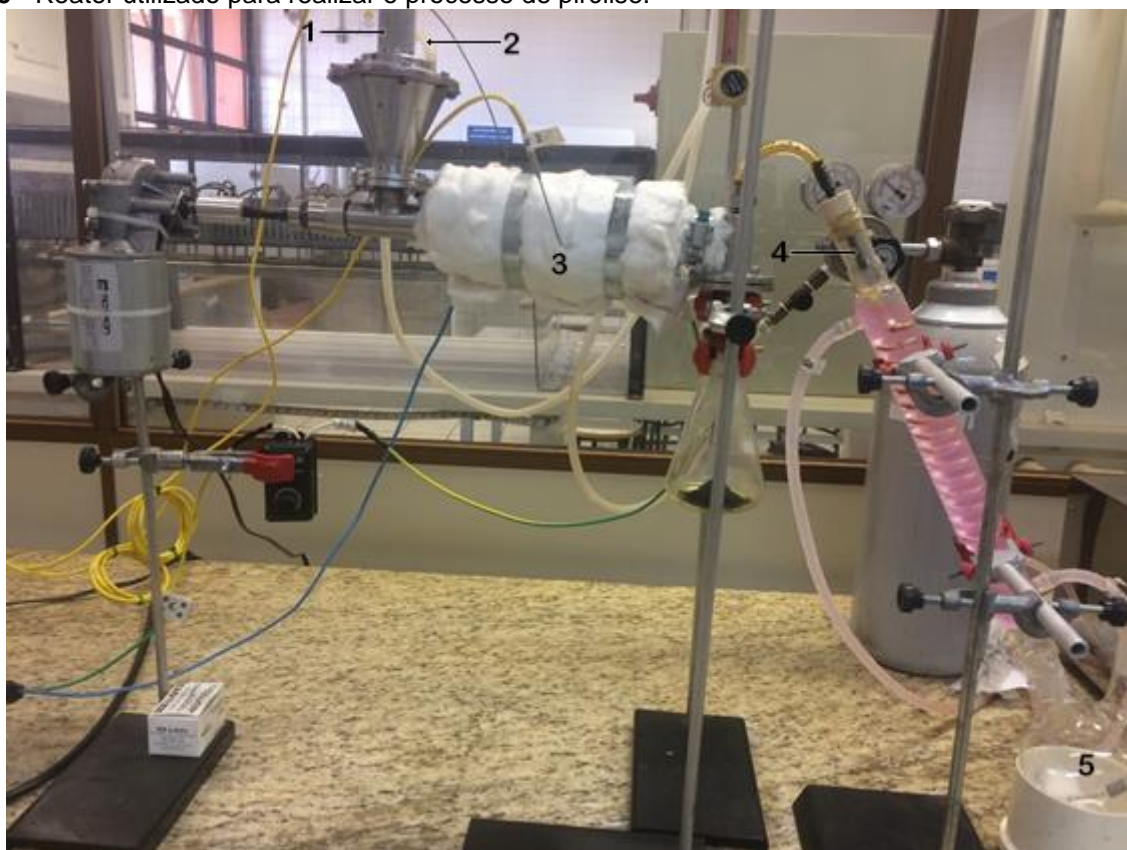
Fonte: Autoria própria, 2017.

4.5 CONDIÇÕES PARA O PROCESSO DE PIRÓLISE

De início foi necessário através de um pré-ensaio determinar a quantidade de material e a velocidade de rotação para atender o tempo de resiliência 0,5 a 5 segundos do processo de pirólise rápida. Para a realização desse pré-ensaio e dos ensaios determinados pelo planejamento experimental, adotou-se a seguinte ordem para os procedimentos, ilustrados pela Figura 15:

- 1 – Adição da biomassa no reator;
- 2 – Passagem de N₂ pelo sistema a fim de tornar o interior do reator inerte;
- 3 – Aquecimento;
- 4 – Passagem do gás/vapor formado no processo pelo condensador;
- 5 – Recuperação da fração condensável (bio-óleo) e liberação do gás não condensável;

Figura 15 - Reator utilizado para realizar o processo de pirólise.



Fonte: Autoria própria, 2017.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO LEVOGLUCOSAN

Para caracterização do levoglucosan, utilizou-se o bio-óleo puro e extratos que foram diluídos 1:25 (v/v) em metanol. Não houve necessidade de outro tipo de tratamento antes da análise dos compostos presentes nas amostras de bio-óleo através da cromatografia em camada delgada (CCD) (TESSINI *et al.*, 2011).

Para realizar a CCD foram utilizadas placas de sílica gel para depositar as amostras e realizar a identificação do levoglucosan. Como fase móvel, preparou-se uma solução de água/acetonitrila 20:80 (v/v). E a distância de desenvolvimento do bio-óleo foi de 1 cm da borda inferior da placa (CONAWAY, 1995 apud TESSINI *et al.*, 2011).

Os componentes foram detectados na placa de sílica gel através do uso da solução reveladora ácido sulfúrico (H_2SO_4)/etanol (CH_3CH_2OH) 30:70 (v/v) onde as placas foram mergulhadas e posteriormente secas com o auxílio de um soprador térmico. Também se determinou o Fator de Retenção (R_f) através da Equação 6.

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

O valor de R_f pode auxiliar na identificação de substâncias, porém não é um método de uma boa exatidão, por isso a confirmação da substância deve ser feita através de outra metodologia como o uso do padrão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE IMEDIATA

Os valores encontrados para a análise imediata da palha de cana-de-açúcar sem e com tratamento ácido são apresentados respectivamente pelas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Propriedades da biomassa utilizada sem tratamento ácido.

Análise Imediata sem tratamento ácido	Média (%)	Desvio Padrão
Umidade	7,53	0,10
Material Volátil	91,15	4,03
Cinzas	0,15	0,06
Carbono fixo	8,70	3,97

Fonte: Autoria própria, 2017.

Tabela 7 - Propriedades da biomassa utilizada com tratamento ácido.

Análise Imediata com tratamento ácido	Média (%)	Desvio Padrão
Umidade	79,14	1,18
Material Volátil	90,94	0,38
Cinzas	0,27	0,02
Carbono fixo	8,78	0,37

Fonte: Autoria própria, 2017.

A umidade da palha sem tratamento (7,53%) apresentou um valor considerado adequado (<10%) para realização de processos termoquímicos, por exemplo, a pirólise (ALMEIDA, 2008). Para as amostras com tratamento ácido, mensurou-se um maior valor (79,14%) para o ensaio de umidade, ocasionado pela imersão do material em uma solução de HCl 1 M durante 2 horas e pela lavagem em água ultrapura.

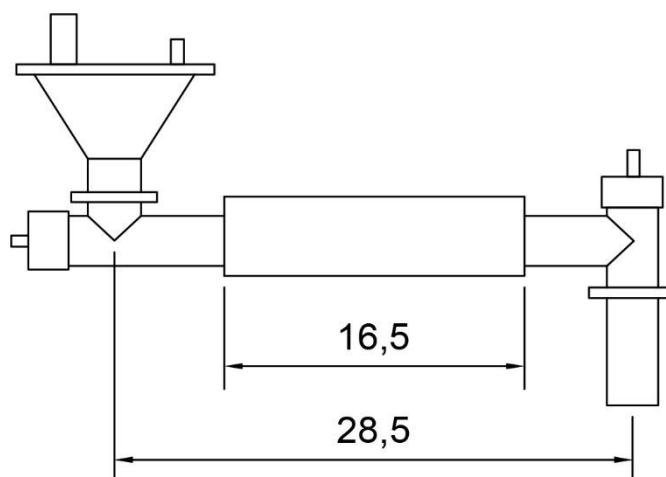
Os valores de teor de cinzas para as amostras com e sem tratamento foram respectivamente 0,27% e 0,15%, em contrapartida o valor encontrado para essa propriedade foi de 6,90%. Entretanto, de carbono fixo para palha sem tratamento (8,70%) e com tratamento (8,78%) são menores, porém próximos do valor da literatura (11,70%) (ALMEIDA, 2008).

As incompatibilidades de valores para as características avaliadas podem ter ocorrido devido a complexa composição da palha, tipo de solo e outros fatores presentes (ALMEIDA, 2008).

5.2 PRÉ – ENSAIO DO PROCESSO DE PIRÓLISE

Com o reator montado, através de um pré – ensaio com o alimentador do reator com aproximadamente 11 g de biomassa, foi possível determinar o tempo de residência e a velocidade de avanço do material. Por meio do comprimento do aquecedor, do caminho total percorrido pelo material (Figura 16) e do tempo necessário para biomassa percorrer o reator na velocidade máxima (25 rpm).

Figura 16 - Dimensões utilizadas para determinar tempo de residência e velocidade de araste do material.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Para a velocidade de 25 rpm equivalente a velocidade de avanço de $0,95 \frac{cm}{s}$, o avanço mássico do material (considerando sua característica de tamanho de partícula) foi de $2,75 \frac{g}{min}$ e o tempo total para o esgotamento do alimentador e consequentemente a recuperação no *trap* foi de 4 minutos e 13 segundos. Desta forma, estas condições operacionais não atendem as condições para pirólise rápida.

A partir disso, como não foi possível adequar o reator para ocorrer a pirólise rápida determinou-se duas velocidades para a realização dos ensaios da primeira e segunda batelada de ensaios, sendo elas, a 25 rpm e 12,5 rpm ($0,47 \frac{cm}{s}$) que

corresponde um avanço mássico de $0,98 \frac{g}{min}$. E outras duas 9,4 rpm ($0,36 \frac{cm}{s}$) e 18,5 rpm ($0,70 \frac{cm}{s}$) para a terceira batelada de ensaios.

5.3 FRAÇÕES OBTIDAS NO PROCESSO DE PIRÓLISE

Por meio da Tabela 8 é possível constatar as condições e resultados da primeira análise realizada.

Tabela 8 - Frações obtidas na primeira análise.

Primeira análise								
Ensaio	T (°C)	V (rpm)	Concentração (M)	Qntd. material (g)	Tempo (min)	Carvão (g)	Bio – óleo (g)	Perdas (g)
1	400	12,5	0	10,00	11	7,32	0,7819	1,90
2	500	12,5	0	20,00	21	6,90	5,52	7,58
3	400	25	0	10,10	4	10,11	0	0
4	500	25	0	15,03	6	15,27	1,32	0
5	400	12,5	1	10,02	11	10,35	0	0
6	500	12,5	1	10,01	11	4,91	4,38	0,72
7	400	25	1	10,01	4	8,51	0,73	0,77
8	500	25	1	10,01	4	8,71	0,78	0,53

Nota: * não foi possível contabilizar.

Fonte: Autoria própria, 2017.

Foram utilizadas três quantidades diferentes de material (aproximadamente 10, 15 e 20 g), para assim ser possível avaliar dentre elas qual melhor atendia as condições do reator. Devido ao acúmulo de material na saída do alimentador (Figura 17) optou-se por utilizar nos próximos ensaios a menor quantidade de palha testada, buscando assim minimizar a dificuldade de passagem do material.

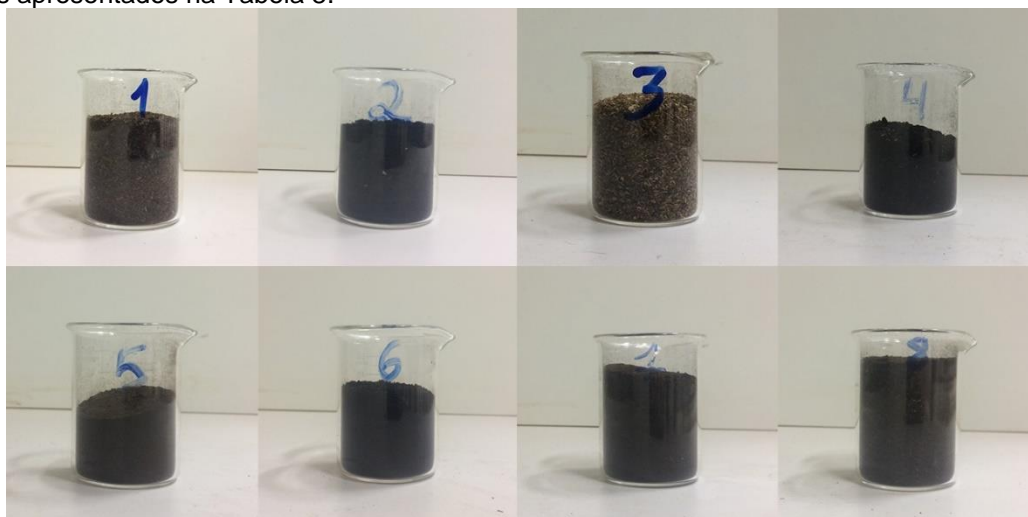
Figura 17 - Material acumulado na saída do alimentador.



Fonte: Autoria própria, 2017.

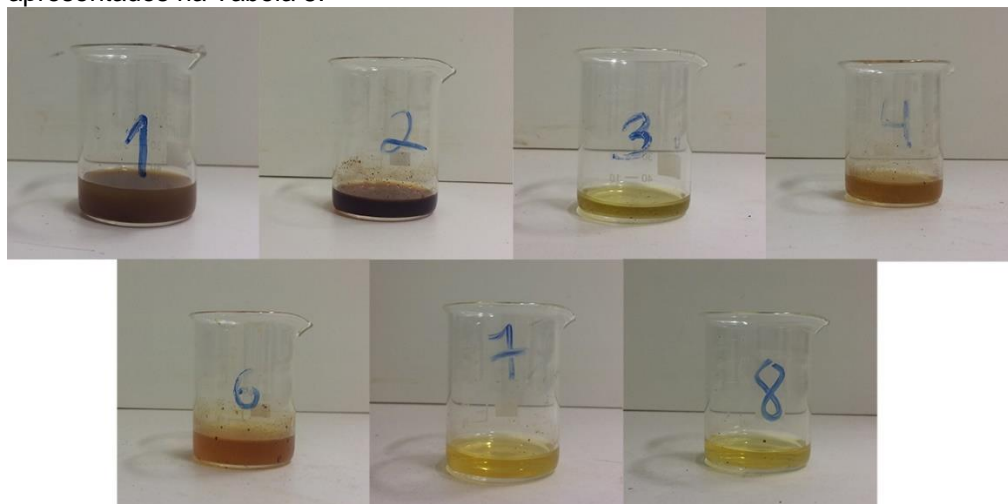
Após completar o tempo necessário para a passagem do material, o mesmo era coletado e pesado para assim ser possível contabilizar a geração de carvão (Figura 18), bio-óleo (Figura 19) e as perdas.

Figura 18 - Material convertido em carvão na primeira análise onde cada número representa os ensaios apresentados na Tabela 8.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Figura 19 - Material convertido em bio-óleo na primeira análise onde cada número representa os ensaios apresentados na Tabela 8.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Após testar a temperatura do leito, internamente e externamente, foi possível perceber que ele não estava atendendo as temperaturas desejadas, sendo assim, ambas foram aumentadas de 400°C e 500°C para 450°C e 550°C, dessa maneira realizou-se a terceira análise. As condições e resultados da terceira e última análise são apresentados na Tabela 10.

Tabela 9 - Frações obtidas na terceira análise.

Terceira análise								
Ensaio	T (°C)	V (rpm)	Concentração (M)	Qntd. material (g)	Tempo (min)	Carvão (g)	Bio – óleo (g)	Perdas (g)
1	450	9,4	0	10,06	14	5,33	2,76	1,96
2	550	9,4	0	10,07	14	4,25	2,40	3,41
3	450	18,5	0	10,20	5	10,22	0	0
4	550	18,5	0	10,11	5	4,78	3,22	2,10
5	450	9,4	1	10,03	14	6,14	*	3,89
6	550	9,4	1	10,048	14	1,45	1,21	7,38
7	450	18,5	1	10,29	5	6,72	2,58	0,99
8	550	18,5	1	10,29	5	1,15	0	9,14

Nota: * não foi possível contabilizar.

Fonte: Autoria própria, 2017.

Dentre os ensaios realizados na terceira análise, foi possível constatar algumas particularidades para os ensaios 3, 5, 6 e 8. Para os ensaios 3 e 8 não ocorreu conversão do material em bio-óleo, além disso, para o ensaio 8 e também para o ensaio 6, o material ficou retido no alimentador, devido a umidade gerada pelo bio-óleo que ficou encrustado no fuso do reator, já para o ensaio 5 ocorreu conversão.

Porém a mesma não pode ser quantificada já que o bio-óleo condensou junto com o carvão (Figura 20), fato que pode ter ocorrido devido a entupimento da passagem do gás para o condensador.

Figura 20 - Bio - óleo condensado junto com o material sólido.



Fonte: Autoria própria, 2017.

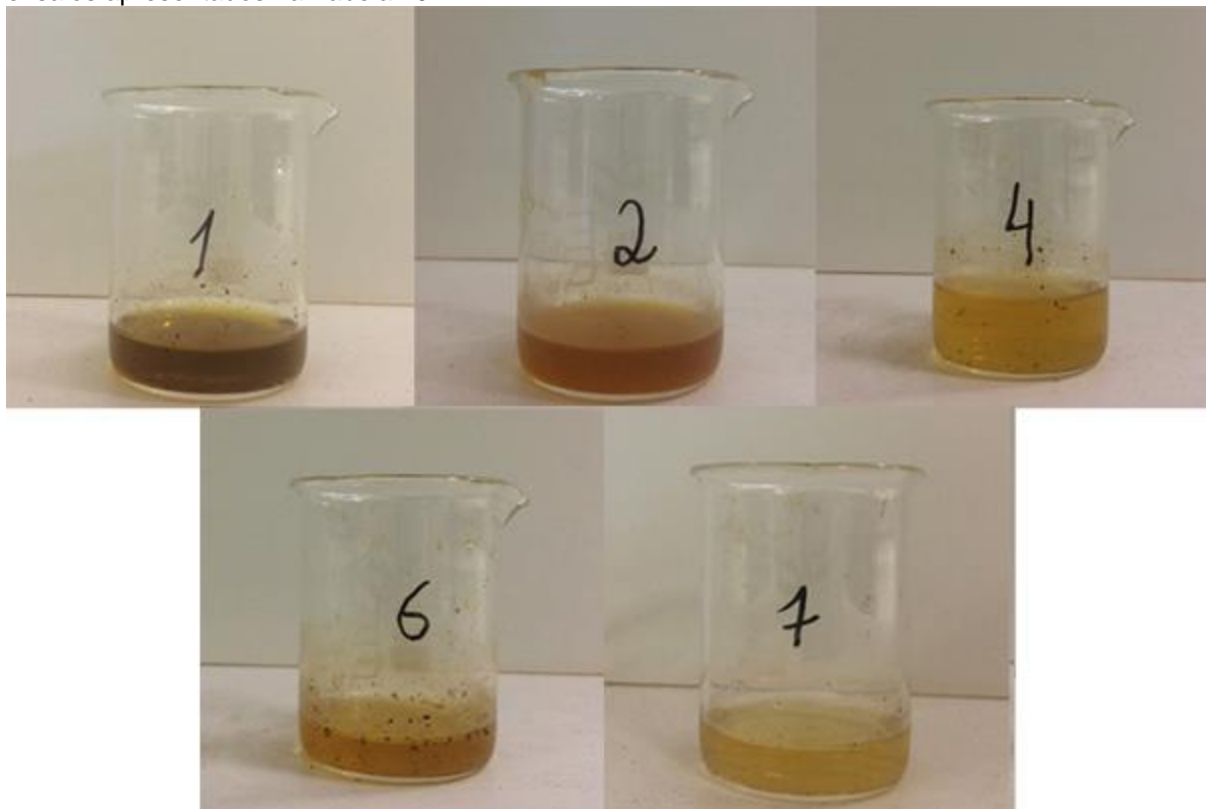
As Figuras 21 e 22 ilustram o material da terceira análise, convertido em carvão e bio-óleo.

Figura 21 - Material convertido em carvão na terceira análise onde cada número representa os ensaios apresentados na Tabela 10.



Fonte: Autoria própria. 2017.

Figura 22 - Material convertido em bio-óleo na terceira análise onde cada número representa os ensaios apresentados na Tabela 10.



Fonte: Autoria própria, 2017.

As perdas ocorridas nas análises podem ter sido decorrentes do material retido no caminho de saída dos vapores (Figura 23).

Figura 23 - Material retido no caminho de saída dos vapores.



Fonte: Autoria própria, 2017.

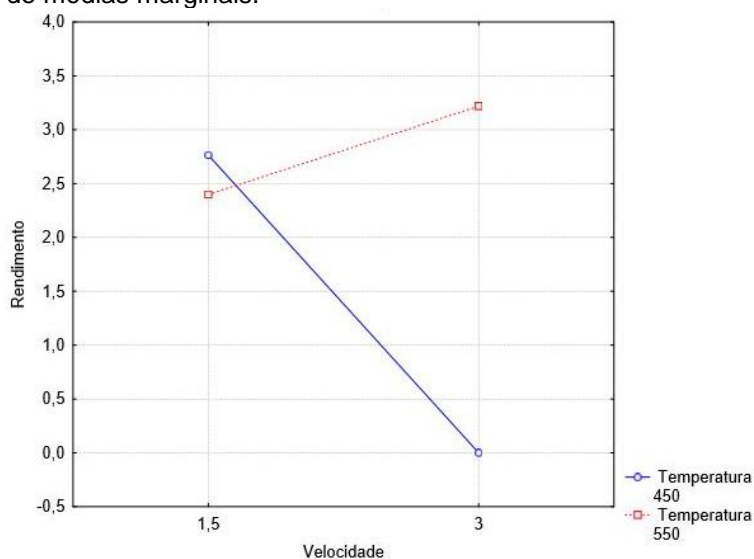
Acredita-se que a baixa geração de bio-óleo pode ser decorrente ao fato de não ter sido possível atender as condições de pirólise rápida, sendo essa a maneira mais eficiente de obter esse material, já que é responsável pela conversão de cerca de 75%, já para a pirólise convencional, estima-se uma taxa de apenas 5% de produção de bio-óleo (BRIDGWATER, 2003).

5.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS TEMPERATURA E VELOCIDADE NA OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO PARA AS AMOSTRAS SEM TRATAMENTO ÁCIDO

Devido à ausência de resultados consistentes para as análises com tratamento ácido, verificou-se a influência das variáveis temperatura e velocidade na obtenção de bio-óleo apenas para as amostras sem tratamento ácido.

Através do gráfico das médias marginais (Figura 24) foi possível constatar um melhor rendimento de bio-óleo para temperatura de 550 °C e velocidade 3 (9,4 rpm), para ambas as temperaturas a velocidade de 1,5 (18,5 rpm) nota-se uma diferença de rendimento pouco expressiva e para temperatura de 450°C na velocidade 3 (9,4 rpm), foi possível constatar o favorecimento da geração de gases, característica da pirólise lenta, que ocorre em temperaturas mais amenas (< 500 °C) (BRIDGWATER, 2003).

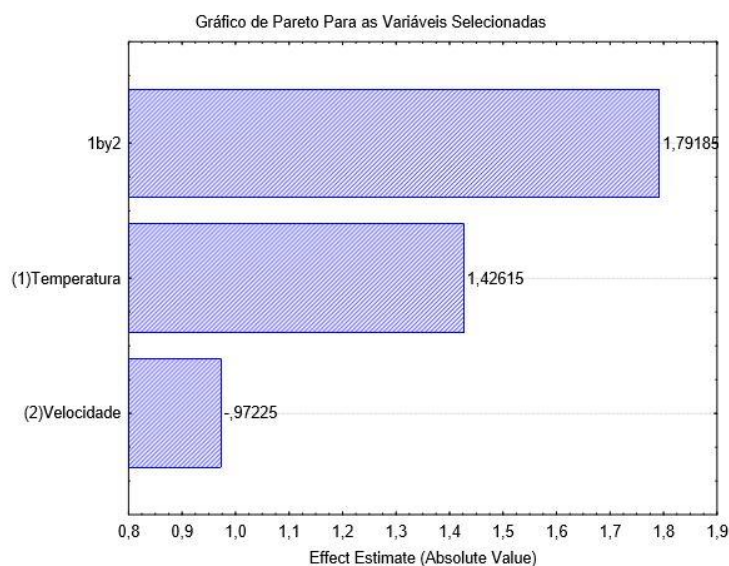
Figura 24 - Gráfico de médias marginais.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Além disso, através do gráfico de Pareto (Figura 25), pode-se constatar que a interação entre as duas variáveis ocasionou o maior efeito no rendimento de bio-óleo, assim, sugere-se o uso destas duas variáveis como parâmetro de operação do reator. Contudo, não foi possível concluir estatisticamente quais variáveis seriam efetivamente significativas, já que para isso seria necessário a replicação dos ensaios. Essa observação seria feita através do p-valor. Apesar disso, o gráfico apresenta o grau de influência dos parâmetros sobre o rendimento de bio-óleo obtido, observável mais intensamente para a Temperatura e a interação entre Temperatura-Velocidade.

Figura 25 - Gráfico de Pareto para as variáveis selecionadas.



Fonte: Autoria própria, 2017.

O modelo matemático obtido a partir do planejamento experimental está representado na Equação 7 e os respectivos valores dos coeficientes ilustrados na Figura 26.

Figura 26 - Efeitos e coeficientes.

Effect Estimates; Var.:Rend; R-sqr=1, (Design_Biomassa_naoCod)	
2**(2-0) design	
DV: Rend	
Factor	Effect
Mean/Interc.	2,095125
(1)Temperatura	1,426150
(2)Velocidade	-0,972250
1 by 2	1,791850

Fonte: Autoria própria, 2017.

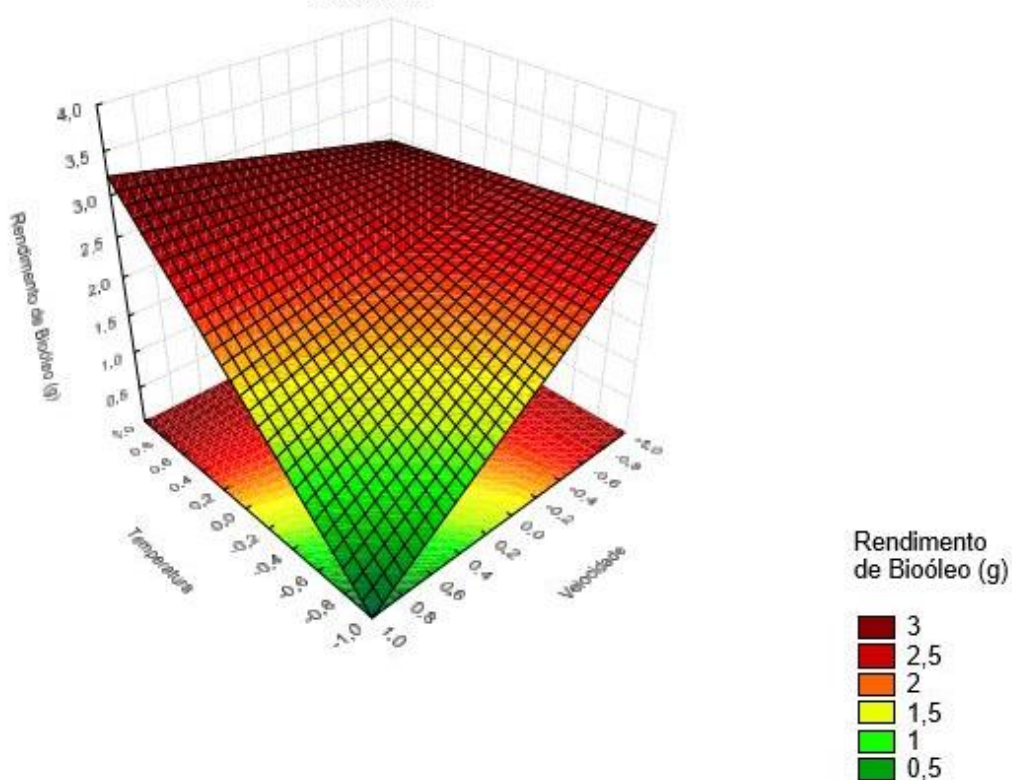
$$\text{Rendimento de bio\acute{o}leo } (x_1, x_2) = 2,09 + 0,71 * x_1 - 0,48 * x_2 + 0,89 * (x_1 * x_2) \text{ Eq 7}$$

De acordo com a Equação 7, o termo x_1 possui proporcionalidade direta com o rendimento do \acute{o}leo, j\aa que seu sinal na equa\c7\ao \u00e9 positivo, assim, o aumento da temperatura gera maior rendimento de bio-\acute{o}leo, diferente da velocidade que em maior propor\c7\ao ocasiona na redu\c7\ao de bio-\acute{o}leo.

Atrav\u00e9s do gr\u00e1fico de superf\u00edcie de resposta (Figura 27) pode-se analisar os resultados atrav\u00e9s da curva e gradiente de cores, constatando que a intera\c7\ao Temperatura-Velocidade influenciou de forma mais significativa no rendimento de bio-\acute{o}leo. Sendo para o melhor rendimento a temperatura 1.0 (550 \u00b0C) e a velocidade -1.0 (9,4 rpm) e os piores rendimentos para a temperatura de 450\u00b0C e 18,5 rpm, respectivamente -1.0 e 1.0. A superf\u00edcie 3D apresenta que em ambas as extremidades velocidade baixa e temperatura baixa e velocidade alta e temperatura alta o rendimento da fra\c7\ao de bio-oleo foram interessantes. Esta observa\c7\ao pode ser feita tamb\u00e9m atrav\u00e9s do gr\u00e1fico de pareto

Figura 27 - Gr\u00e1fico de superf\u00edcie de resposta em 3D.

Superf\u00edcie de Resposta em Fun\c7\ao da Temperatura e Velocidade de Arraste da Biomassa

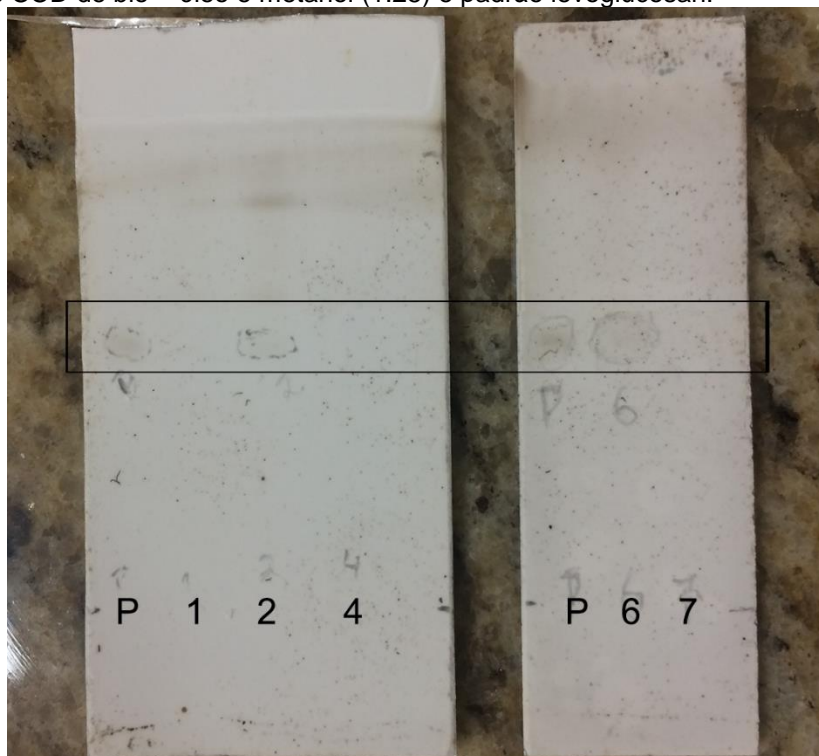


Fonte: Autoria pr\u00f3pria, 2017.

5.5 ANÁLISE QUALITATIVA DO COMPOSTO LEVOGLUCOSAN OBTIDO A PARTIR DE CCD

Como descrito na metodologia, inicialmente foi analisado a presença do composto levoglucosan, através de uma diluição do bio-óleo produzido através da pirólise da palha de cana-de-açúcar da terceira análise, já que o material convertido das análises anteriores já encontravam-se envelhecidos. O bio-óleo dos ensaios onde ocorreu a conversão foi diluído em metanol 1:25 e implementados na placa de sílica gel (Figura 28).

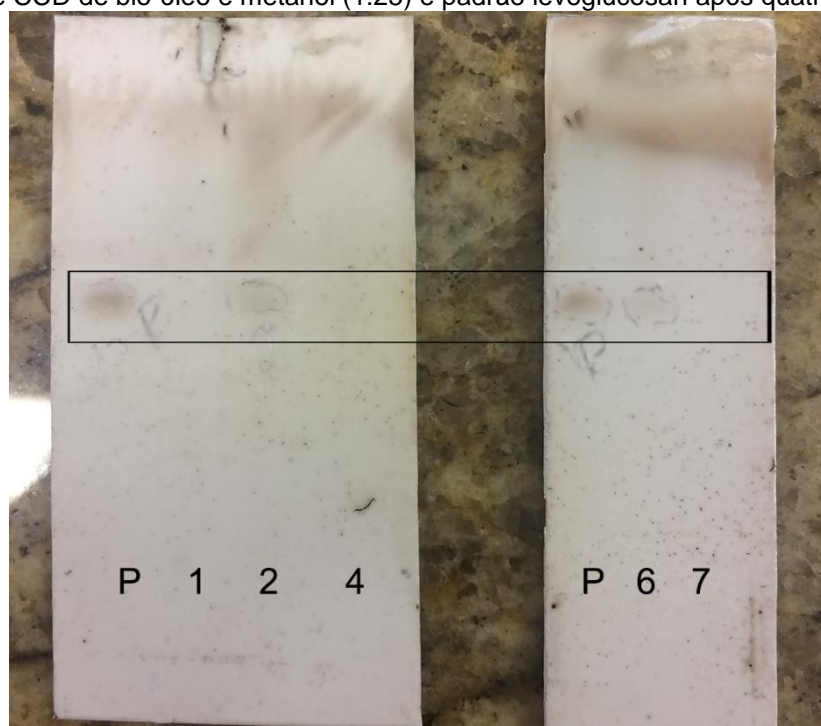
Figura 28 - Placa de CCD de bio – óleo e metanol (1:25) e padrão levoglucosan.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Nota-se que para essa diluição, só foi possível constatar a presença do levoglucosan se comparado com o padrão para os ensaios 2 (sem tratamento ácido) e 6 (com tratamento ácido), os quais apresentam as mesmas características em relação a temperatura e velocidade, sendo elas 550 °C e 9,4 rpm. Para ambas as placas calculou-se um R_f de aproximadamente 0,62. Após 4 dias a análise foi replicada e pode-se constatar os mesmo resultados conforme ilustra a Figura 29 e R_f de 0,61.

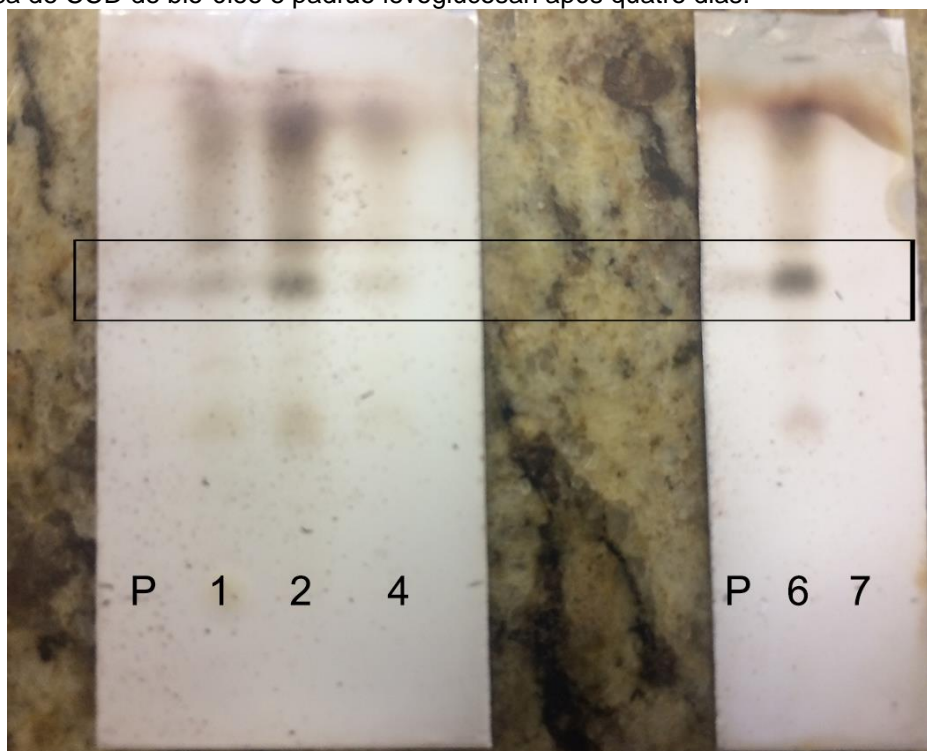
Figura 29 - Placa de CCD de bio-óleo e metanol (1:25) e padrão levoglucosan após quatro dias.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Devido ao não aparecimento do levoglucosan para os outros ensaios, realizou-se uma nova análise utilizando o bio-óleo sem diluição (Figura 30).

Figura 30 - Placa de CCD de bio-óleo e padrão levoglucosan após quatro dias.



Fonte: Autoria própria, 2017.

Conforme o esperado para os ensaios 2 e 6 nota-se uma coloração mais forte do composto e pode-se assim verificar a existência do mesmo nos outros ensaios, exceto para o ensaio 7. Para análise do bio-óleo concentrado determinou-se R_f de 0,60.

Apesar de não ter sido possível quantificar a quantidade de levoglucosan para cada ensaio, pode-se perceber que para os ensaios 2 e 6 ocorreu um maior rendimento do material, que pode ser explicado pela intensidade da cor do levoglucosan dos ensaios comparado ao padrão.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com esse trabalho foi possível concluir que o reator não se encontra em condições de realizar a pirólise rápida, já que sua velocidade máxima atingida não é suficiente para atender o tempo de residência de 0,5 – 5 s, sendo assim possível apenas de realizar a pirólise lenta, a qual favorece a maior conversão do material em gases e não em bio-óleo, fator que pode ter sido responsável pela inconsistência dos resultados obtidos para cada análise do material através de pirólise. Nas condições de trabalho permitidas, foi possível estabelecer através do planejamento experimental que os melhores resultados de rendimento de bio-óleo ocorreram para a temperatura de 550 °C e velocidade de 9,37 rpm.

Também foi possível determinar que o composto levoglucosan está presente na palha de cana – de – açúcar no bio-óleo proveniente do processo de pirólise, já que através da análise do material resultante onde ocorreu a conversão da biomassa foi possível detectar o componente de interesse através da cromatografia em camada delgada (CCD), porém, não foi possível determinar se o tratamento ácido favorece a liberação do mesmo, pois através da coloração foi detectado de forma mais intensa a presença do levoglucosan para os ensaios 2 e 6, realizados respectivamente sem tratamento ácido e com tratamento.

Em relação a metodologia utilizada para identificar o composto de interesse, pode-se concluir que a técnica de CCD apresenta grande vantagem na análise de óleos, pois não necessita de pré – tratamento das amostras antes de aplica-las nas placas.

De maneira geral, apesar de ter sido possível identificar o levoglucosan, para afirmar a maneira mais eficaz de obter esse composto para sua posterior utilização junto a polímeros ou para outras finalidades, seria necessário realizar os ensaios com réplicas e ajustar o reator para atender as características da pirólise rápida, além disso, seria interessante quantificá-lo através de técnicas como FT-IV, CG/MS ou HPLC.

7. RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Abaixo são apresentadas algumas sugestões para os trabalhos a serem realizados futuramente:

- Desenvolvimento de algum mecanismo para o material não ficar retido no alimentador do reator;
- Modificar o sistema de velocidade para assim ser possível além da pirólise lenta realizar a pirólise rápida;
- Replicar os ensaios de pirólise para poder obter análises estatísticas mais definidas;
- Quantificar o composto identificado com técnicas como FT-IR, HPLC ou CG/MS.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. B. B. **De. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico.** 2008. p. 167. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- ALMEIDA, S. R.; VIANNA, N. H.; LISBOA, T. C.; BACHA, M. de L. **Meio ambiente e sacolas plásticas:** a atitude do cliente do varejo na cidade de São Paulo. In: SEGET, Dom Bosco. Vol. 1, p. 1-15, 2018.
- ARNOLD, S.; MOSS, K.; HENKEL, M.; HAUSMANN, R. Biotechnological perspectives of pyrolysis oil for a bio-based economy. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 10, 2017.
- ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de materiais.** Elsevier/Campus, 2007.
- ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais.** Cengage Learning, 2008.
- ASKELAND, D. R.; WRIGHT, W. J. **Ciência e engenharia dos materiais** Cengage Learning, 2014.
- BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos:** pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 3° ed. Campinas, SP: Editora UNICAMP, 2007.
- BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis – Pratical Design.** Elsevier. Oxford, 2010.
- BRIDGWATER, A. V. **Advancer in thermochemical biomass conversion.** Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, v. 1, p.1484 - 1494, 1992.
- BRIDGWATER, A. V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2, p. 87-102, 2003.
- BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.
- BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A.; Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 62, 127-139, 2011.
- CHEN, D.; YIN, L.; WANG, H.; HE, P. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. **Waste Management**, v. 34, n. 12, p. 2466-2486, 2014.
- CHHITI, Y.; KEMIHA, M. Thermal Conversion of Biomass, Pyrolysis and Gasification: A Review. **The International Journal of Engineering And Science (IJES)**, v. 2 p. 75-85, 2013.

CONSELHO INTEGRADO DE GERENCIAMENTO DE LIXO. **Avaliação do Desempenho de Embalagens Plásticas Ambientalmente Degradáveis e de Utensílios Plásticos Descartáveis para Alimentos – Relatório Final**. Califórnia, 2007.

CORREIA, N. M.; DURIGAN, J. C. Emergência de plantas daninhas em solo coberto com palha de cana-de-açúcar. **Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas**, v. 22, n. 1, p.11-17, 2004.

CORTEZ, L.; MAGALHAES, P.; HAPPI, J. Principais subprodutos da agroindústria canvieira e sua valorização. **Revista Brasileira de Energia**, v. 2, n. 2, p. 111, 1992.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 1-13. 2003.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.

DOBELE, G.; Dizhbite, T.; ROSSINSKAJA, G.; TELYSHEVA, G.; MEIER, D.; RADTKE, S. FAIX, O. Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis: A promising method for obtaining 1,6-anhydrosaccharides in high yields. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68, p. 197-211, 2003.

DOBELE, G.; ROSSINSKAJA, G.; TELYSHEVA, G.; MEIER, D.; FAIX, O. Cellulose dehydration and depolymerization reactions during pyrolysis in the presence of phosphoric acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 49, n. 1, p. 307-317, 1999.

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.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. D. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 1 - 10, 2002.

GARDASZ, R. **As sacolas plásticas e as alternativas tecnológicas para redução do impacto ambiental**. 2012. p. 38. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

KITAMURA, Y.; ABE, Y.; YASUT, T. Metabolism of Levoflucosan (1,6-Anhydro- -D-glucopyranose) in microorganisms. **Agricultural and Biological Chemistry**, 55:2, 515-521, 1991.

LENGOWSKI, E. C.; MUNIZ, G. I. B.; NISGOSKI, S. MAGALHÃES, W. L. E. Avaliação de métodos de obtenção da celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, p. 185-194, 2013.

LEVOGLUCOSAN. PubChem. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/79029#section=Top>>. Acesso em: 30/10/2019.

OSHIRO, Thaís Liemi. **Produção e caracterização de briquetes produzidos com resíduos lignocelulósicos**. 2016. 58p. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. **Maceió. Edufal**, 2005.

PISKORZ, J.; SCOTT, D. S.; RADLEIN, D. **Composition of oils obtained by fast pyrolysis of different woods**. ACS Symposium Series, American Chemical Society, 1988.

ROCHA, A. L. L. **Desenvolvimento de um reator de pirólise em escala de bancada para estudos com resíduos sólidos urbanos**. 2016. p. 45. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2016.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. **Curso “Energia na Indústria de Açúcar e Alcool”**, 2004.

SANTOS, F. A.; QUEIRÓZ, J. H.; COLODETTE, J. L.; FERNANDES, S. A.; GUIMARÃES, V. M.; REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, v. 35, n. 5, p. 1004-1010, 2012.

SHAFIZADEH, F. Introduction to pyrolysis of biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 3, n. 4, p. 283-305, 1982.

SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, 65-72, 2005.

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.

VITTI, G. C.; QUEIROZ, F. E. DE C.; OTTO, R.; QUINTINO, T. A. Nutrição e adubação da cana-de-açúcar. **Departamento de Solos e Nutrição de Plantas -ESALQ/USP – Piracicaba – SP**, 2005.

WANG, S.; YANFEN, L.; QIAN, L.; ZHONGYANG, L.; KEFA, C. **Experimental study of the influence of acid wash on cellulose pyrolysis**. *Frontiers of Chemical in China*, v. 1, n. 1, p. 35-39, 2007.