

CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE HIDROEXTRAÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS

DANIELE MARTIN SAMPAIO¹; GUSTAVO SARAIVA FRIO²; PEDRO JOSÉ SANCHES FILHO³; CLÁUDIO LUÍS D'ELIA MACHADO⁴

¹Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – dmsampaio@live.com

²Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – gustavo.frio@gmail.com

³Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – pjsans@ibest.com.br

⁴Instituto Federal Sul-Rio-Grandense - claudiomachado@pelotas.ifsul.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A revolução industrial promoveu alterações significativas no modo de produção e consumo da sociedade, a distribuição generalizada de energia se tornou essencial para o desenvolvimento da indústria que passou a usar cada vez mais mão-de-obra mecanizada. Este aumento no consumo de energia intensificou o processo de dependência dos combustíveis, principalmente os fósseis (como petróleo e carvão mineral) e agravou diversos problemas ambientais, como o efeito estufa.

Assim, frente a este alto consumo de energias não renováveis, existem estimativas que apontam que em 2035, 15% da energia que o mundo irá consumir será de fonte renovável, estas fontes podem ser solar, eólica ou biomassa, por exemplo.

Um dos métodos mais explorado pelos pesquisadores em corrente alternativa aos combustíveis não renováveis é a conversão de biomassa, que pode ser transformada em combustíveis (os chamados "biocombustíveis" ou "bio-óleos") e em produtos químicos, utilizando diferentes tecnologias de conversão (KUMAR E GRUPTA, 2009).

Um representante importante da biomassa, mais especificamente da biomassa aquática, é a lentilha d'água gigante (*Spirodela sp*). Embora muito pequena, mas a maior das macrófitas aquáticas quanto à reprodução, a *Spirodela sp*, frequentemente encontrada crescendo em rios, lagoas, lagos, é um organismo flutuante e, em geral, de rápido crescimento, além de ser uma planta pequena e de fácil cultivo. Esse tipo de biomassa aquática se diferencia demasiadamente da encontrada dos ambientes terrestres e secos pela sua velocidade de evolução, já que as variações das comunidades flutuantes livres são perceptíveis mais rapidamente quando comparadas às florestas, por exemplo, que são perceptíveis em um período correspondente a uma geração humana. (MINOZZO, 2007)

Além disso, sua presença é muito importante dentro do ecossistema devido a sua função de remover elevadas quantidades de metais pesados e nutrientes da água, purificando o sistema aquático. Porém, acabam se tornando prejudiciais após um período de tempo, quando há um aumento demasiado da biomassa que pode levar a uma diminuição do oxigênio dissolvido, provocando a morte e consequente decomposição de muitos organismos, alterando profundamente o ecossistema.

Buscando proporcionar um destino ecologicamente correto e economicamente rentável para essa biomassa. Este trabalho teve por objetivo, a otimização do processo de hidroextração, por meio de água em seu estado subcrítico para obtenção de bio-óleo, utilizando um vaso de pressão, e identificar os principais compostos constituintes do bio-óleo obtido.

2. METODOLOGIA

Lentilhas d'água, *Spirodella sp.*, foram coletadas de um canal de drenagem da cidade de Pelotas, em outubro de 2014. O procedimento foi otimizado utilizando amostras, previamente secas a 60°C por 1h, com massa variando de 2,5g e 5,0g, e com adição de 150 mL de água destilada, submetidas a aquecimento, com temperatura de 270°C e 350°C, durante 10min em um vaso de pressão confeccionado no IFSul. Esse vaso de pressão consiste de um recipiente hermeticamente fechado que pode ser utilizado para ensaios químicos realizados à temperatura elevada. Seus componentes mecânicos são o cilindro, as tampas, os tirantes de fechamento e porcas e a junta de vedação de papelão grafitado. Todos os componentes mecânicos são de aço inoxidável.

A mistura de água e amostra, depois de resfriada, foi filtrada com um papel de filtro comum previamente descontaminado. O resíduo sólido foi levado à estufa a 112°C durante 12h e depois pesados. A fase líquida sofreu extração líquido líquido por três vezes com 20 mL de diclorometano (DCM). A fase aquosa foi posta em estufa a 60°C e a fração orgânica (DCM) evaporado em capela à temperatura ambiente restando o bio-óleo .

Para a identificação dos compostos usando cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), o bio-óleo resultante foi avolumado a 1mL e levado ao cromatógrafo gasoso GC-MS QP-2010 SE Shimadzu acoplado a espectrometria de massa. Cada extrato foi injetado no aparelho em coluna RESTEK-5 (30m × 0,25mm × 0,25µm) e injeção Splitless 1:20 em modo scan. Os compostos foram identificados por similaridade com os espectros de massas da biblioteca do aparelho e pelo cálculo dos índices de retenção de Van Den Dool.

A massa do resíduo sólido foi calculada subtraindo a massa do papel de filtro. Para os produtos solúveis em água, o cálculo foi feito usando a massa da matéria-prima carregada subtraído da massa total de após o processo. O mesmo foi feito para o bio-óleo. A massa do gás foi calculada usando a massa da matéria-prima carregada subtraído da massa total do bio-óleo, produtos solúveis em água e resíduos sólidos. O rendimento de cada produto foi calculado utilizando a fração de massa de cada um, dividindo-se a massa pelo valor total da amostra e multiplicando por 100.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 OTIMIZAÇÃO E RENDIMENTO

Os resultados da otimização do método estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Rendimentos (%) encontrados na variação de temperatura e massa inicial, com tempo de reação de 10min e seus respectivos rsd (%)

COMPOSIÇÃO	RENDIMENTOS			
	270°C 2,5g	270°C 5g	350°C 2,5g	350°C 5g
HIDROSSOLÚVEIS	14,46 ± 2,37	9,89 ± 11,88	14,20 ± 8,74	16,76 ± 3,81
BIO-ÓLEO	0,08 ± 44,65	0,51 ± 57,73	0,23 ± 14,92	0,33 ± 15,09
MASSA SECA	77,50 ± 0,9	80,29 ± 1,72	72,11 ± 4,61	76,18 ± 2,93
GÁS	7,96 ± 12,65	9,32 ± 41,98	13,45 ± 15,74	6,73 ± 43,43

Analisando a tabela e, particularmente, os desvios numericamente representados pelo %rsd, observa-se uma grande discrepância de resultados, por ser um método novo e que ainda necessita de grandes ajustes e otimização. Mas podemos perceber que a 270° com 5g de massa inicial obteve-se o maior rendimento de bio-óleo, com 0,51%

3.2 ANÁLISE QUALITATIVA

O bio-óleo, submetido à cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massa, gerou uma gama de compostos, cujos resultados apontam que os compostos majoritários são oxigenados. A comparação dos compostos encontrados e seus respectivos índices de retenção estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Composição qualitativa encontrada por GC-MS com seus respectivos índices de retenção de Van Den Dool e sua comparação com a literatura

GC-MS COMPOSTO	ÍNDICES DE RETENÇÃO		
	IR calc.	IR (literatura)	
Phenol	982,1	Mjøs, Meier, et al., 2006	982
Pyrrole-2-carboxaldehyde	1013,9	Andriamaharavo, 2014	1014
1,2-cyclopentanedione, 3-methyl-	1032,9	Hill, Isaacs, et al., 1999	1043
Benzeneacetaldehyde	1050,1	Asuming, Beauchamp, et al., 2005	1049
Phenol, 2-methoxy-	1094,3	Escudero, Campo, et al., 2007	1094
Benzofuran, 2,3-dihydro-	1223,8	Pino, Marbot, et al., 2004	1223
5-hydroxymethylfurfural	1238,8	Andriamaharavo, 2014	1233,2
Syringol	1362,4	Tret'yakov, 2007	1361,6
Vanilin	1417,1	Wang, Finn, et al., 2005	1411
2(4h)-benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	1554,6	Andriamaharavo, 2014	1535
2-amino-4-nitrophenol, n,o-bis(methyl)-	1602,5	Tret'yakov, 2007	1592,3
Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	1676,2	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002	1670,3
Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	1749,3	Ré-Poppi and Santiago-Silva, 2002	1740,7
1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	1877,7	Dickschat, Wenzel, et al., 2004	1876
Octadecane, 7-butyl	2098,4	Khorasheh, Gray, et al., 1989	2080
Dimethyldocosane	2297,7	Junkes, Castanho, et al., 2003	2267
Dimethyl-tetracosane	2490,5	Steinmetz, Schmolz, et al., 2003	2488
Dimethylpentacosane	2598,0	Steinmetz, Schmolz, et al., 2003	2579
Dimethyl-hexacosane	2697,0	Steiner, Steidle, et al., 2005	2691
Dimethyl-heptacosane	2793,0	Steinmetz, Schmolz, et al., 2003	2776
Dimethyloctacosane	2886,3	Steinmetz, Schmolz, et al., 2003	2886
Dimethylnonacosane	2975,8	Steinmetz, Schmolz, et al., 2003	2976

*Índices de retenção da literatura obtidos em <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que, através dos resultados anteriormente que a *Spirodella sp* pode ser utilizada na obtenção de bio-óleo através da hidroextração. O bio-óleo

obtido apresentou uma constituição rica em compostos oxigenados, destacando-se a vanilina, o 2,3-dihidro-benzofurano, mas também se encontram compostos nitrogenados, como Pirrol[1,2-a]pirazine-1,4-diano, hexahidro-3-(phenylmethil). Um aperfeiçoamento da pesquisa ainda é necessário para determinação de um melhor rendimento.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Almeida, M. B. B. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico. Rio de Janeiro, 2008.

Banco de dados de espectros disponíveis online em:
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Buller, L. S, 2012. Modelagem sistêmica do ciclo de vida do aguapé no Pantanal e análise do uso desta biomassa para a produção de bio-óleo e bio-fertilizante.

Buller, L. S. Modelagem sistêmica do ciclo de vida do aguapé no Pantanal e análise do uso desta biomassa para a produção de bio-óleo e bio-fertilizante. Campinas, SP: [s.n], 2012.

Kumar, S., Gupta, R.B., 2009. Biocrude production from switchgrass using subcritical water. *Energy Fuels* 23, 5151–5159

M.M. Berk, Bollen, J.C. Bollen, H.C. Eerens, A.J.G. Manders, D.P. van Vuuren, Sustainable energy: trade-offs and synergies between energy security, competitiveness and environment, Netherlands Environmental Assessment Agency. Report 500116001/2006, pp. 10

Minozzo, K. P. Biorremediação: Retenção de óleo com macrófita aquática. Canoas, 2007.

Oasmaa, A.; Meier, D., 2005. "Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 73, n. 2, p. 323-334.

P. Duan, Z. Chang, Y. Xu, X. Bai, F. Wang, L. Zhang, Hydrothermal processing of duckweed: effect of reaction conditions on product distribution and composition, *Bioresour. Technol.* 135 (2013) 710–719.

P. Duan, Y. Xu , and X. Bai, 2013. Upgrading of Crude Duckweed Bio-Oil in Subcritical Water. *Energy Fuels* 27, 4729–4738

Y. Xu, P.Duan, F.Wang. Hydrothermal processing of macroalgae for producing crude bio-oil, *Fuel Proces. Technol.* 130 (2015) 268–274.