

IDENTIFICAÇÃO DE HPAs NO BIO-ÓLEO SINTETIZADO DA CASCA DO ARROZ DO TIPO VARIETAL

LUCAS ALDRIGUI SILVEIRA¹; GISSELE OLIVEIRA MONTENEGRO²;
PEDRO JOSÉ SANCHES FILHO³, GLAUCO RASMUSSEN BETEMPS⁴,
SUELEN RODRIGUES ALMEIDA⁵

¹ Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – lucca_aldrigui@hotmail.com

² Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – go-montenegro@bol.com.br

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

⁴ Instituto Federal Sul-Rio-Grandense – glauco.betemps@gmail.com

⁵ Universidade Federal de Pelotas - suelen.rs@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

A casca do arroz é um dos resíduos agroindustriais que é gerado em maior quantidade no Rio Grande do Sul, tendo em vista que a produção do arroz se destaca na região. De acordo com dados de 2009, o estado produziu mais de 9 mil toneladas para a safra, tendo obtido mais de 20% de casca como resíduo. O descarte incorreto desta casca acarreta em sérios danos ambientais devido a sua difícil decomposição e sua constituição com altos índices de compostos fenólicos. (S. ALMEIDA, 2010)

Resíduos agrícolas que não são utilizados na indústria podem ser aproveitados como fonte energética por serem ricos em biomassa. Esta biomassa pode ser usada como matéria prima para a produção de bio-óleo, o que contribui para diminuir os impactos ambientais causados pelo resíduo. O bio-óleo é um líquido com composição elementar semelhante a biomassa e rico em composto oxigenados. É considerada fonte renovável de energia, podendo ser utilizado como combustível, e quando tratado de forma correta, é possível extrair uma variedade de produtos químicos deste bio-óleo. (M. ALMEIDA, 2008)

A obtenção do bio-óleo a partir da biomassa ocorre através do processo de pirólise. A definição de pirólise esta relacionada a degradação térmica de substâncias orgânicas com ausência de um agente oxidante. Este processo provoca quebra das ligações carbono-carbono, formando ligações carbono-oxigênio. Seu principal objetivo esta relacionado a obtenção de produtos com propriedades melhores que a biomassa utilizada e também com uma maior densidade energética. (ROCHA, PÉREZ E CORTEZ, 2004)

A reação de pirólise é classificada em dois tipos: rápida e lenta. A lenta corresponde a um elevado tempo de reação e temperaturas de no máximo 400°C. A pirólise do tipo rápida é caracteriza por um tempo de reação de alguns minutos ou até segundos, com temperaturas superiores a 400°C. Para esse processo, os produtos gerados a partir da biomassa são: carvão vegetal, líquido pirolenhoso e gases não condensáveis. Com a pirólise rápida, é possível obter um rendimento maior de líquido. A condensação dos produtos voláteis da reação origina este líquido, sendo ele composto de uma fase aquosa e um óleo escuro rico em compostos orgânicos. (VENTURA, 2014)

O processo de pirólise pode levar a formação de compostos danosos ao meio ambiente. Destaca-se a classe Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), que são compostos aromáticos formados por anéis benzênicos (dois ou mais) e com presença de apenas dois elementos em suas moléculas: hidrogênio e oxigênio. (Netto *et al.*, 2000) São considerados poluentes orgânicos de extrema importância em estudos ambientais, sendo alguns altamente tóxicos para sistemas biológicos, estando listado na EPA (Environment Protections Agency)

como contaminantes prioritários. A EPA lista 16 HPAs como sendo contaminantes orgânicos prioritários, sendo eles: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[123cd]pireno, dibenz[ah]antraceno, e benzo[ghi]perileno.

A presença de HPAs no meio ambiente pode ser originária por fontes pirolíticas, petrogênicas ou diagênicas. Os HPAs de fontes pirolíticas são originados da combustão incompleta da matéria orgânica sob condições de baixa pressão, elevada temperatura e um curto tempo de reação. Acredita-se que esses HPAs são formados pela “quebra” ou “rompimento” da própria matéria orgânica em moléculas menores durante a pirólise, e consecutivamente rearranjados em HPAs não alquilados. (Neff 1979, Meyer & Ishiwatari 1993)

O objetivo deste trabalho é identificar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no bio-óleo obtido pelo processo de pirólise rápida utilizando como matéria prima a casca do arroz do tipo Varietal.

2. METODOLOGIA

De acordo com ALMEIDA (2010) o bio-óleo é obtido através do processo de pirólise rápida feita em forno tubular com reator de quartzo em leito fixo (figura1).

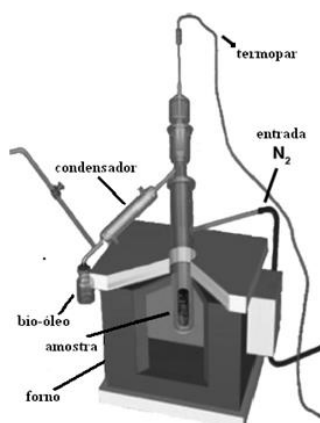


Figura 1 – Esquema do reator utilizado no processo

O reator de quartzo foi colocado com a biomassa dentro do forno de pirólise para a obtenção do bio-óleo. O sistema tem um termopar para que seja medida a temperatura, além de um medidor de vazão de nitrogênio e um condensador de vidro para a entrada e saída de gases. A amostra de biomassa, variando de 5g até 15g, foi colocada no reator de quartzo (a altura da amostra de biomassa não podia ser maior que a altura do forno).

O forno então foi aquecido da temperatura ambiente até a temperatura a ser utilizada, que é de 700°C. O condensador foi mantido resfriado a uma temperatura abaixo de 10 °C, para que os gases fossem condensados e o bio-óleo fosse liberado. A casca ficou por cerca de 10 minutos no reator, com o nitrogênio garantindo a atmosfera inerte.

Após a pirólise, uma parte do bio-óleo bruto foi avolumada a 5ml e analisada em cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa.

Em seguida, o bio-óleo foi fracionado utilizando o método de cromatografia líquida usado por GORETI *et al.* (2008), chamado método SARA. Este método é utilizado para fracionamento de líquidos derivados do petróleo.

Inicialmente, para o preparo a coluna cromatográfica, foi necessário ativar a sílica deixando-a na estufa por aproximadamente quatro horas à temperatura de 400°C.

Foi colocado um chumaço de algodão na parte inferior da bureta (base da coluna) e ela foi preenchida até a metade com Hexano. Com a sílica fria, foram pesadas 10 gramas em um béquer e um pouco de Hexano foi adicionado para que a sílica não entrasse em contato com o ar. Com auxílio de uma espátula, a sílica diluída com hexano foi transferida rapidamente para a bureta. Aguardou-se até a formação uma coluna com aproximadamente 10 cm de diferença entre a base e a parte superior da coluna.

Gotas de diclorometano e um pouco de sílica foram adicionados a 1 grama da amostra de bio-óleo previamente seca, misturando até formar uma farofa. A amostra foi colocada de uma só vez na coluna quando o volume de Hexano fosse aproximadamente 1 cm de altura do topo da camada de sílica.

Foram então preparadas as misturas que seriam passadas na coluna para a extração das fases. Para separar a fase 1 foram adicionados 25 mL de Hexano na coluna. Para a fase 2, uma mistura de 15mL Hexano + 10mL Diclorometano. Na separação da Fase 3, 50 mL de diclorometano foram adicionados. Para a ultima fase foram adicionados 50 mL de metanol. As fases foram retiradas em béqueres correspondentes.

A fase 2 foi então avolumada a 5mL e uma parte foi analisada em cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa para identificação de compostos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No bio-óleo bruto não foi possível a identificação de nenhum hidrocarboneto policíclico aromático. No cromatograma gerado apareceram apenas alguns compostos de diferentes funções com anéis aromáticos, mas nenhum hidrocarboneto. Isso se deu ao fato da grande quantidade e variedade de compostos presentes no bio-óleo, o que acaba dificultando uma identificação mais seletiva de compostos.

A figura 2 apresenta o cromatograma da fração 2 em modo SCAN. Foi possível identificar HPAs com núcleos de 2 a 4 anéis aromáticos (naftalenos, fluorenos, fenantrenos, antracenos, fluorantenos e pirenos) com e sem radicais, o que não havia sido possível identificar no bio-óleo sem o fracionamento do método SARA. A presença destes compostos chama a atenção pelo fato de serem altamente carcinogênicos, necessitando de um maior cuidado no manuseio do bio-óleo.

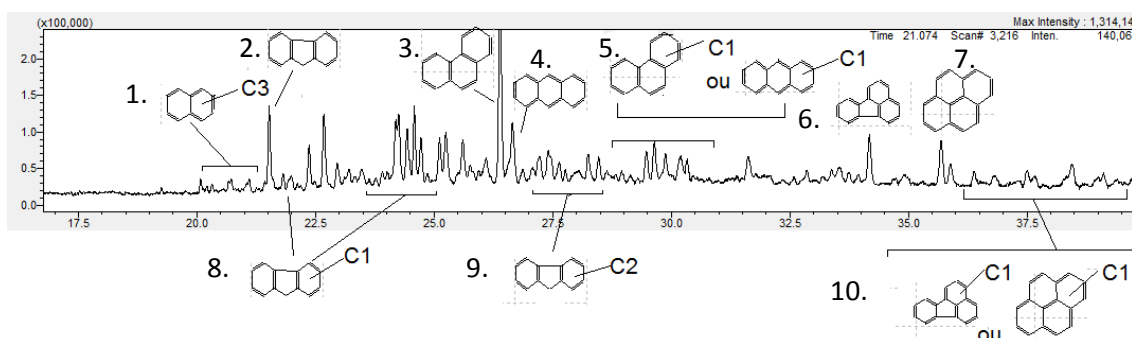


Figura 2 – Cromatograma do bio-óleo após ser fracionado

1. - Trimetil-naftalenos; 2. – fluoreno; 3. – fenantreno; 4. – antraceno; 5. – metil-fenantrenos ou metil-antracenos; 6. – fluoranteno; 7. – pireno; 8. – metil-fluorenos; 9. – dimetil-fluorenos; 10. – metil-fluorantenos ou metil-pirenos

4. CONCLUSÕES

Através da análise cromatográfica, foi possível notar a presença, no bio-óleo, de 6 HPAs dos 16 listados pela EPA: naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno. Com estes, também foram identificadas moléculas desses HPAs com ramificações, como metil-fluorantenos, entretando não foi possível dizer a posição dos radicais metila nas moléculas. É possível apenas afirmar a presença desses radicais.

Também é importante destacar que a identificação destes HPAs apenas foi possível devido ao fracionamento realizado no bio-óleo através do uso do método SARA.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, S. **Pirólise rápida de casca de arroz: estudo de parâmetros e caracterização de produtos**. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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**. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

VENTURA, L. E. S. **Pirólise Catalítica Rápida de Biomassa para a Produção de Aromáticos**. 2014. Monografia – Programa de Graduação, Universidade Federal de Uberlândia.

NETTO, A.D.P.; *et al.* 2000. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e seus derivados nitratos: Uma revisão metodológica, **Química Nova**, 23(6): 765-773.

NEFF, J.M. 1979. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment Sources, fate, and biological effects. **Applied Science Publishers**, London.

MEYER, P.A. & ISHIWATARI, R. 1993. Lacustrine organic geochemistry – an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. **Organic Geochemistry**, 20: 867-900.

VALE, M. G. R. *et al.* Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. **Talanta**, v74. 1385 – 1391, 2008.