

CARACTERIZAÇÃO DO BIO-ÓLEO DE ABETO NORUEGUÊS OBTIDO POR PIRÓLISE CATALÍTICA ATRAVÉS DE CROMATOGRAFIA GASOSA MONO E BIDIMENSIONAL ABRANGENTE ACOPLADAS À ESPECTROMETRIA DE MASSAS



Huff, R.¹, Zini, C.²

¹ Engenharia Química, UFRGS

² Instituto de Química, UFRGS

rafaelh@enq.ufrgs.br ; cazini@iq.ufrgs.br

Introdução

O bio-óleo, que é um líquido altamente oxigenado obtido por pirólise de biomassa, vem despertando interesse mundial como alternativa complementar às fontes fósseis de geração de energia, bem como de precursores de produtos químicos. Em especial, a pirólise catalítica tem sido investigada para conferir ao bio-óleo propriedades similares às dos combustíveis. O emprego de resíduos agrícolas, florestais ou industriais é uma opção interessante do ponto de vista econômico e ambiental, já que transforma rejeitos em energia e novos produtos [1]. O abeto norueguês (*Picea abies*, Fig. 1) é amplamente empregado na Europa, especialmente na indústria de celulose, onde se verifica a geração de resíduos a partir do mesmo.[2,3]

O objetivo deste trabalho foi caracterizar bio-óleos de serragem de abeto norueguês, obtidos por pirólise convencional e catalítica, utilizando-se cromatografia gasosa monodimensional (GC) e bidimensional abrangente (GC×GC) acopladas à espectrometria de massas (qMS e TOFMS, respectivamente), com vistas a sugerir aplicações para os produtos obtidos, bem como comparar a adequação das técnicas analíticas às amostras em estudo.



Figura 1. *Picea abies*

Metodologia

Equipamentos

- Cromatógrafo gasoso Shimadzu QP-2010 Plus com detector de espectrometria de massas quadrupolar (GC/qMS)
- Cromatógrafo gasoso bidimensional Agilent 6890N/ com detector de espectrometria de massas por tempo de voo Leco Pegasus IV (GC×GC/TOFMS)

Condições de Pirólise

Taxa de alimentação: ~ 700g/h; T de pirólise: 500°C
Tempo de residência dos gases ~ 0,8s

Condições cromatográficas

1D-GC/qMS: DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,1 µm) 60 °C (0,20 min) – 3 °C.min⁻¹ – 310 °C (10 min); T_{inj} = 260 °C, T_{det}=280 °C, T_{IS/int}= 250 °C ; S/R > 3; similaridade > 70 %

GC×GC/TOFMS: ²D: DB-17 (2,09 m x 0,18 mm x 0,18 µm); ¹D: DB-5 Condições idênticas às empregadas em 1D-GC/qMS, exceto T_{det}=260 °C e rampa de T: 60 °C (3 min) – 3 °C.min⁻¹ – 240 °C (10 min); ΔT_{colunas}= 10 °C; P_M= 10 s (quente: 2 s; frio: 3 s).

Resultados

Pirólise Convencional

- 129 compostos detectados
- Não foi utilizado catalisador no processo
- Rendimento 70% em massa de bio-óleo
 - ~6% de hidrocarbonetos. (Fig. 4)
- 18 co-eluições (41 compostos), que puderam em sua totalidade ser resolvidas na ²D.

Pirólise Catalítica

- 237 compostos detectados
- Catalisador ZSM-5 foi utilizado no processo
- Rendimento de 59% em massa de bio-óleo
 - 35% de hidrocarbonetos (Fig. 4)
- 14 co-eluições (34 compostos), das quais 11 resolvidas na ²D. As demais foram resolvidas por deconvolução espectral, conforme exemplo. (Fig. 5)

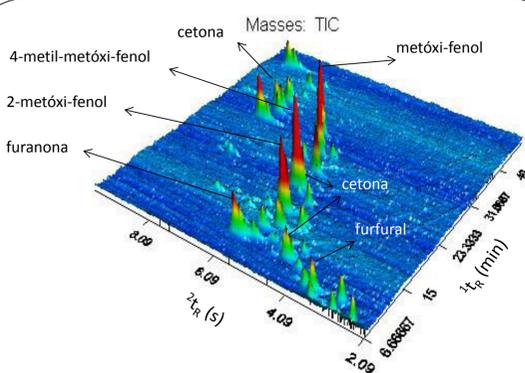


Figura 2. Diagrama 3D de bio-óleo de serragem de abeto, proveniente de pirólise convencional. Compostos majoritários destacados (GC×GC/TOFMS).

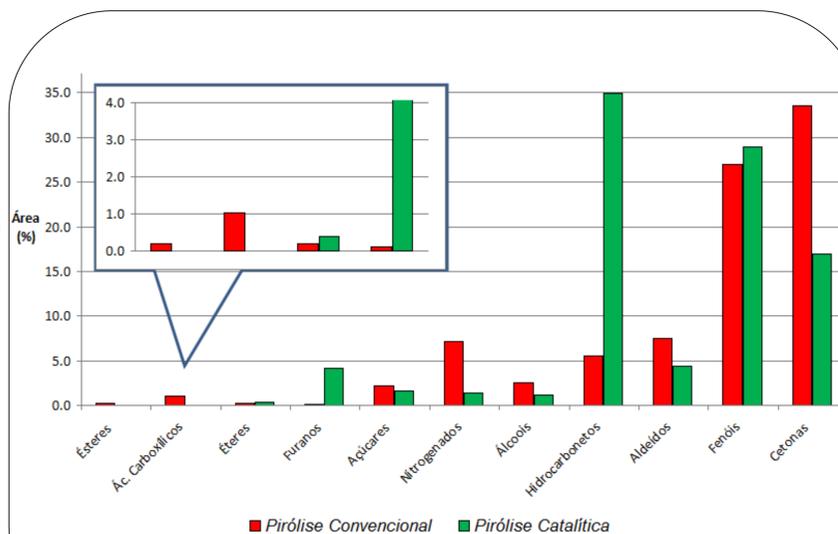


Figura 4. Distribuição comparativa de compostos majoritários dos bio-óleos (GC×GC/TOFMS) obtidos de pirólises convencional e catalítica.

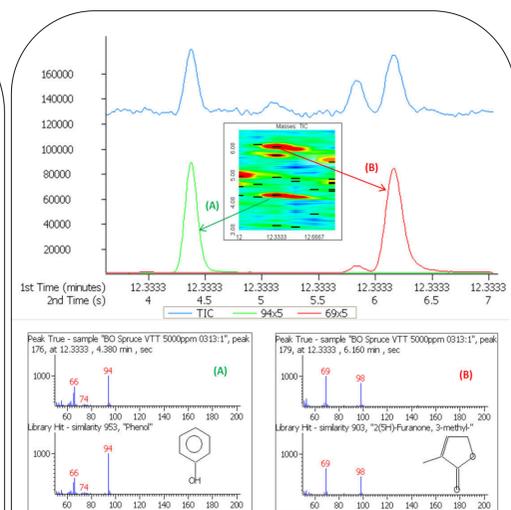


Figura 5. Deconvolução espectral (GC×GC/TOFMS) para dois picos cromatográficos de bio-óleo de pirólise convencional.

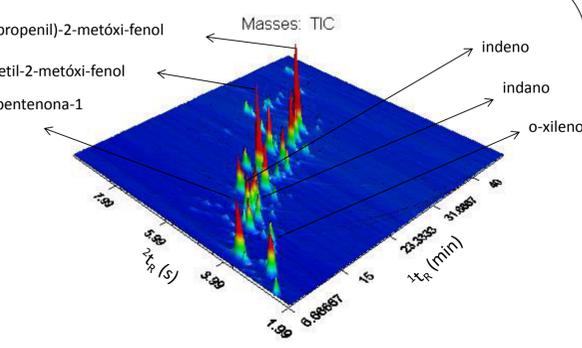


Figura 3. Diagrama 3D de bio-óleo de serragem de abeto, proveniente de pirólise catalítica. Compostos majoritários destacados (GC×GC/TOFMS).

Conclusão

Os bio-óleos obtidos de resíduos de abeto norueguês apresentaram alto percentual de compostos oxigenados, observando-se maior proporção de hidrocarbonetos no bio-óleo proveniente da pirólise catalítica, o que aumenta o potencial deste para uso em misturas combustíveis. O produto da pirólise convencional mostrou um maior teor de fenóis e cetonas, o que torna possível seu uso para manufatura de produtos químicos de maior valor agregado após processo de melhoramento, como por exemplo de resinas fenólicas. A GC/qMS foi útil para a determinação das classes de compostos majoritários, enquanto a GC×GC/TOFMS provou-se adequada a uma detalhada caracterização do bio-óleo, devido a sua maior eficiência. A deconvolução espectral possibilitou a separação de compostos que co-eluíram nas duas dimensões. A presença de PAH (por exemplo, antraceno e fluoreno) no bio-óleo da pirólise catalítica deve ser observada com atenção, visto que tais compostos são considerados tóxicos.



MODALIDADE DE BOLSA

Iniciação Científica



Referências

- [1] Babu, B. V. Biofuels, Bioprod. Bioref. 2008, 2, 393
- [2] Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. Industrial Crops Prod. 2004, 20, 131.
- [3] Paasikallio, V. Master thesis. Aalto University, Helsinki, Finlândia. 2012.
- [4] Butler, E.; et. al. Renew. Sustain. Energy Reviews 2011, 15, 4171.
- [5] Zini, C. A. Scientia Chromatographica. 2009, 1, 31.