

CARACTERIZAÇÃO DO BIOPRODUTO LÍQUIDO ORIUNDO DA PIRÓLISE LENTA PRESSURIZADA DO HÍBRIDO PMN10TX15

ALESSANDRA CAMELO¹, SERGIO C. CAPAREDA², JULIANA L. PAES³, AMADO L. MAGLINAO JR.⁴, JINJUTA KONGKASAWAN⁵

¹ Graduanda em Engenharia Agrícola e Ambiental, Depto. de Engenharia, Instituto de Tecnologia, UFRRJ, Seropédica – RJ, Fone: (XX21) 969062639, alecaneloeng@gmail.com.

² Eng^o Agrícola, Prof. PhD, Depto. de Engenharia Agrícola e Biológica, TAMU, Texas – USA.

³ Eng^a Agrícola e Ambiental, Prof.^a Adjunta Dr^a, Depto. de Engenharia, Instituto de Tecnologia, UFRRJ, Seropédica – RJ.

⁴ Eng^o Agrícola, PhD., Depto. de Engenharia Agrícola e Biológica, TAMU, Texas – USA.

⁵ Eng^a Química, Prof.^a PhD, Depto. de Engenharia Química, Burapha University, Província de Chonburi – Tailândia.

Apresentado no
XLVI Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2017
30 de julho a 03 de agosto de 2017 - Maceió - AL, Brasil

RESUMO: Atualmente, a crise no setor energético e os efeitos do aquecimento global impulsionam o uso de energias renováveis. A adoção dessas tecnologias visa o baixo índice de emissão de gases do efeito estufa para geração de energia e compostos de interesse industrial. Objetivou-se com o presente estudo a caracterização dos compostos químicos gerados na pirólise lenta pressurizada do novo híbrido entre Milheto e Capim elefante (*Pennisetum glaucum* L. R. Br. x *Pennisetum purpureum* Schumach), denominado PMN10TX15. O híbrido foi desenvolvido pelo Programa de Cruzamento de Plantas do Departamento de Ciências do Solo e Culturas da Texas A&M University (TAMU), e o estudo realizado nas dependências do Laboratório de Testes e Análises em Bioenergia, Departamento de Engenharia Agrícola e Biológica da TAMU. As reações termoquímicas foram realizadas em reator em bateladas a 600 °C e pressão atmosférica visando a obtenção de compostos químicos no líquido orgânico (bioóleo) e inorgânico (fase aquosa). A caracterização dos bioprodutos foi realizada em Cromatografia de Gás-Espectrometria de Massa (GC-MS). Por meio desta análise, identificou-se ácidos, álcoois, alcanos, cetonas e fenóis. O composto fenol destacou-se como um dos grupos funcionais mais presente totalizando 66.99% da composição do bioóleo e 36.42% da composição da fase aquosa.

PALAVRAS-CHAVE: fenol, *Pennisetum glaucum* (L.) R. Br, *Pennisetum purpureum* Schumach

CHARACTERIZATION OF LIQUID BYPRODUCT FROM PRESSURIZED SLOW PYROLYSIS OF THE HYBRID PMN10TX15

ABSTRACT: Nowadays, the energy sector crisis and global warming effects have promoted the use of renewable energies. The adoption of such technologies aim low greenhouse gas emissions rate for energy generation and compounds of industrial interest. The aim of the present study was to generate and investigate chemical compounds obtained through thermochemical reactions of the new hybrid between Pearl Millet and Napier grass (*Pennisetum glaucum* L. R. Br. x *Pennisetum purpureum* Schumach) named PMN10TX15. Thereunto, slow pyrolysis reactions were carried in a batch reactor at 600 °C temperature, at atmospheric pressure, aiming to characterize the liquid byproducts generated using PMN10TX15 biomass as raw material. The new hybrid was developed by the Plant Breeding Program of the Soil and Crop Sciences Department at Texas A&M University (TAMU), and the study was performed at the BioEnergy Testing and Analysis Laboratory. After byproducts

obtained, the Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) was performed in order to detect chemical compounds in the organic (biooil) and inorganic (aqueous phase) of the liquid byproduct. Compounds such as acids, alcohols, alkanes, ketones, and phenols were identified, with phenol outstanding as the functional group most present representing in total 66.99% of the biooil composition and 36.42% of the aqueous phase.

KEYWORDS: phenol, *Pennisetum glaucum* L. R. Br, *Pennisetum purpureum* Schumach

INTRODUÇÃO: A crise mundial do setor energético envolvendo reservas limitadas e de difícil exploração dos combustíveis fósseis incentiva de forma crescente o desenvolvimento de formas alternativas de energia e obtenção de bioprodutos. Além disso, a necessidade de redução de emissões de gases de efeito estufa e a crescente percepção dos países da importância de energias mais limpas acarretam na necessidade em desenvolver formas alternativas de energia. A produção de energia e bioprodutos utilizando biomassa vem ganhando espaço na matriz energética nacional, uma vez que se trata de uma alternativa interessante do ponto de vista tecnológico, econômico e ambiental. Dentre as diversas possibilidades de biomassa, as opções mais adequadas variam para cada região. No Brasil e EUA destacam-se os híbridos Pearl Millet and Napier grass (Milheto e Capim Elefante ou Napier – PMN). O híbrido PMN10TX15 (*Pennisetum glaucum* L. R. Br x *Pennisetum purpureum* Schumach) combina alta produtividade de duas gramíneas perenes tropicais, fornece sementes, alta produtividade no campo desde as primeiras estações, além do estabelecimento em áreas marginais (JESSUP, 2013). Para a conversão da biomassa em bioprodutos, pode-se adotar a rota tecnológica termoquímica por meio da pirólise lenta. Essa rota tem, por definição, a decomposição termoquímica de biomassa que ocorre em abstenção total de um agente oxidante. As reações são promovidas pela transferência de calor em reatores, podendo-se obter bioprodutos sólidos, líquidos e gasosos (BALAT, 2008). Desta forma, objetivou-se com o presente estudo a caracterização química dos bioprodutos líquidos obtidos através da pirólise lenta pressurizada do novo híbrido entre Milheto e Capim elefante (*Pennisetum glaucum* L. R. Br. x *Pennisetum purpureum* Schumach), denominado PMN10TX15.

MATERIAL E MÉTODOS: O presente trabalho foi desenvolvido nas dependências do Laboratório de Testes e Análises em Bio Energia (Bio Energy Testing and Analysis - BETA Lab) localizado na Texas A&M University (TAMU), Texas – TX, Estados Unidos. A biomassa seca do híbrido entre Milheto e Capim elefante (*Pennisetum glaucum* L. R. Br. x *Pennisetum purpureum* Schumach - PMN10TX15) foi obtida através do Programa de Cruzamento de Gramíneas Perenes, Departamento de Solo e Culturas da TAMU. A biomassa PMN10TX15 foi triturada em telas de dois milímetros utilizando moinho de corte (Thomas Model 4 Wiley® Cutting Mill), conforme recomendações ASTM E11 (2011). Para as reações de pirólise o teor de água presente na biomassa foi de 6,8 %, inferior a 10%, como estabelecido pela ASTM D3173-11 (2011). As reações de pirólise lenta pressurizada do híbrido foram realizadas em reator de batelada comercial (Série 4570 HP/HT, Parr® Instrument Company) sob pressão atmosférica. A temperatura no reator elevou-se a 3 °C ($\pm 0,5$) min⁻¹ até atingir a temperatura de 600 °C, mantendo-se esta taxa consistente para as triplicatas. O tempo de reação foi fixado em 30 min após a temperatura de interesse atingida, quando basicamente nenhum volume significativo de gás emitido foi observado. O gás inerte utilizado por 15 min previamente a cada reação foi o Nitrogênio (Airgas® Inc.). As reações foram realizadas em triplicatas contendo aproximadamente 200 g da biomassa de PMN10TX15. Os bioprodutos líquidos obtidos foram submetidas a análise em Cromatógrafo Gasoso com Espectrometria de Massa (GC-MS) visando identificar a sua composição

química através dos grupos funcionais presentes. Para as análises em GC-MS as amostras foram diluídas em Diclorometano (>99,5% de pureza, Fischer Scientific[®]) 10% volume e filtradas previamente introdução no equipamento. O conjunto utilizado para as análises foram o auto amostrador AOC-20s e auto injetor AOC-20i, configurados com GC-MS QP2010 (Shimadzu[®] Inc). A coluna utilizada no estudo foi a ZB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de espessura do filme). A temperatura de injeção foi de 295 °C, com Hélio ultra-puro como gás carregador (Airgas[®] Inc.) a uma taxa de 1,5 ml min⁻¹. A temperatura da coluna permaneceu 45 °C por 4 min, então foi aquecida à 250 °C a uma taxa de 5 °C min⁻¹ e mantida por 10 min.



FIGURA 1. A) Reator em batelada (Série 4570 HP/HT, Parr[®] Instrument Company). B) Da esquerda para a direita: AOC-20s auto samples, AOC-20i auto injetor e GC-MS QP2010 (Shimadzu[®] Inc.), desktop para o armazenamento de dados e controle de parâmetros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Os bioprodutos líquidos obtidos através das reações de pirólise do híbrido PMN foram líquidos orgânicos (bioóleo) e inorgânicos (fase aquosa). A fase inorgânica apresentou aspecto mais aquoso, coloração amarelada e cheiro forte, enquanto a orgânica apresentou coloração preta, aspecto viscoso, com cheiro forte e irritante. A partir das análises de GC-MS foram identificados diferentes grupos funcionais químicos para a fase inorgânica e fase orgânica dos bioprodutos líquidos (Figura 2).

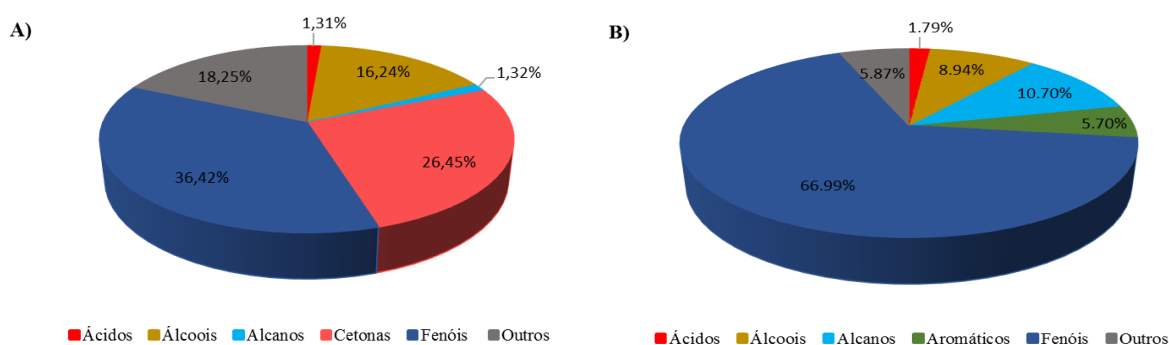


FIGURA 2. Conteúdo percentual relativo dos grupos funcionais: A) presentes nas amostras de fase aquosa; B) presentes nas amostras de bioóleo.

Pode-se observar na Figura 2 que a presença de fenóis destacou-se em ambos os bioprodutos líquidos, com 36,42% da composição da fase inorgânica (aquosa) e 66,99% da fase orgânica (bioóleo). Tal conteúdo relativo de compostos fenólicos oferece a possibilidade de uma alternativa viável e de valor de mercado agregado para a indústria de plásticos (TESSAROLO et al., 2013). Atualmente, a indústria obtém tais compostos fenólicos através do refino do petróleo.

CONCLUSÕES: Diante dos resultados obtidos, conclui-se que a pirólise lenta do híbrido PMN 10TX15 à 600 °C gera bioprodutos líquidos composto por ácidos, álcoois, alcanos, aromáticos, cetonas, sendo o fenol de grande importância industrial.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem ao Programa de Cruzamento de Gramíneas Perenes, Departamento de Solo e Culturas da TAMU pela biomassa de PMN10TX15. A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), Instituto Internacional de Educação (IIE) e Fulbright, que através do programa Ciências sem Fronteiras patrocinaram a primeira autora deste trabalho e possibilitaram a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM E11:** Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves. West Conshohocken, PA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **ASTM D3173-11:** Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke. West Conshohocken, PA, 2011.

BALAT, M. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 1: Reactions of Pyrolysis. **Energy Sources**, Oxfordshire, v. 30, p. 620-635, 2008. Disponível em:

<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567030600817258?journalCode=ueso20>>.

Acesso em: 25 abr. 2017.

JESSUP, R. W. Seeded-Yet-Sterile Perennial Biofuel Feedstock. **Advances in Crop Sciences and Technology**, Hyderabad, v. 1, n.2, p. 97-112, 2013. Disponível em: <<https://www.esciencecentral.org/journals/seededyetsterile-perennial-biofuel-feedstocks-2329-8863.1000e102.php?aid=14464>>. Acesso em: 25 abr. 2017.

TESSAROLO, N. S.; SANTOS, L. R. M. dos; SILVA, R. S. F.; AZEVEDO, D. A. Chemical characterization of bio-oils using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1279, p. 68-75, 2013. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967312019395>>.

Acesso em: 25 abr. 2017.