

PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA HIDROPIRÓLISE SOLAR DA MICROALGA *CHLAMYDOMONAS REINHARDTII*

Raíssa Aparecida da Silveira Rossi¹; Gustavo Rodrigues Costa¹; Ana Luísa Gabriel Santos¹; Vinicius Ferreira de Brito Silveira¹; Marcos Antonio de Souza Barrozo¹; Luiz Gustavo Martins Vieira¹

Resumo

Emissões de carbono relacionadas à geração de energia tem se expandido devido ao crescimento econômico mundial. O presente trabalho combina diferentes formas de energias renováveis. A produção de hidrogênio através de eletrólise alcalina, usando como fonte de energia um painel fotovoltaico. A produção de bio-óleo através da hidropirólise, que utiliza um concentrador solar como fonte térmica na degradação da biomassa, implementado um protótipo para aproveitar a energia solar de duas formas diferentes. Este estudo teve como objetivo verificar o rendimento e a qualidade da fase líquida produzida na hidropirólise solar catalítica (CSH) *ex-situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, usando um precursor catalítico tipo hidrotalcita (HTC) e gás H₂ produzido por eletrólise solar alcalina. Os efeitos de diferentes porcentagens de catalisador e tempos de reação foram avaliados em relação ao rendimento do produto e à composição do bio-óleo. Os resultados revelaram que a CSH combinada a um leito catalítico de hidrotalcita foi capaz de produzir um rendimento líquido de 45,57%. A atmosfera de hidrogênio contribuiu para redução de compostos oxigenados e o catalisador foi capaz de reduzir compostos nitrogenados e elevar o nível de hidrocarbonetos na fase líquida. O melhor resultado relacionado à composição do bio-óleo apresentou 37% de hidrocarbonetos, 24% de compostos nitrogenados e 39% de oxigenados, indicando que a hidropirólise solar da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* combinada com o precursor tipo hidrotalcita é uma alternativa promissora na produção de bio-combustível.

PALAVRAS-CHAVE: Biomassa, Hidrogênio, Energia Solar, Catálise, Processo Termoquímico

Introdução

Devido à preocupação ambiental, países estão em busca de recursos renováveis, estabelecendo metas de energia mais ambiciosas e políticas de apoio que incentivam o crescimento da infraestrutura de geração de energias renováveis. A combinação da energia solar com o processo eletrolítico para produção de H₂ tem sido centro de atenções, principalmente em locais com alto índice de irradiação (ÚRSUA *et al.*, 2012). A utilização de biomassa também tem sido considerada como

uma solução para a substituição de combustíveis fósseis, podendo fornecer energia à baixo custo, além evitar o acúmulo de CO₂ na atmosfera (BRIDGWATER, 2003). Estudos recentes revelam que a pirólise de microalgas pode ser conveniente na produção de bio-óleos com melhores características, quando comparados com aqueles originados a partir de material lignocelulósico (CHEN *et al.*, 2015).

A conversão da biomassa em produtos de maior poder calorífico e valor agregado se dá através de processos termoquímicos como a

¹

1. R.A.S. Rossi – Universidade Federal de Uberlândia, Dep. de Engenharia Química - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Uberlândia, MG, raissaasr@gmail.com

pirólise e a hidropirólise. Processos que utilizam energia solar também se apresentam importantes ao combinar fontes limpas de energia. A radiação solar é usada através de dispositivos de concentração ópticos capazes de alcançar a temperatura necessária à reação (ZENG *et al.*, 2017). A produção de bio-óleo via processos termoquímicos tem sido amplamente explorada. Entretanto, o bio-óleo ainda apresenta propriedades indesejadas como baixo poder calorífico e alta instabilidade, devido à presença de compostos oxigenados e nitrogenados (XIE *et al.*, 2015). A hidropirólise é um processo termoquímico que acontece em uma atmosfera de H₂ e vem sendo estudada para a formação de produtos de melhor qualidade em comparação com a pirólise. A presença de hidrogênio favorece a abertura da estrutura macromolecular da biomassa e ajuda na remoção de heteroátomos, o que facilita a formação de hidrocarbonetos (RESENDE, 2016). Estudos recentes sugerem que processos termoquímicos catalíticos de microalgas também podem ser apropriados para otimização do bio-óleo, alcançando maiores rendimentos e teores mais baixos de compostos indesejados (CHEN *et al.*, 2015). O uso de precursores catalíticos como a hidrotalcita também são considerados vantajosos devido às suas propriedades como grande área superficial, estabilidade estrutural, características ácido-base e baixo custo de síntese (CAVANI *et al.*, 1991). Existe uma ampla área de pesquisa, desde a otimização do rendimento dos produtos até a melhoria das características da fase líquida.

Dessa forma, esse trabalho visa avaliar o potencial da hidropirólise catalítica da microalga de *Chlamydomonas reinhardtii*, usando energia solar, como fonte alternativa de energia para a produção de hidrogênio, bem como para o processo de hidropirólise, criando um protótipo totalmente limpo, agregando valor aos novos processos de geração de energia e aos bioprodutos.

Metodologia

A. Produção de H₂

A energia elétrica necessária ao processo de eletrólise, foi fornecida por um painel fotovoltaico. Os experimentos foram realizados alterando a concentração da solução de KOH e a irradiação fornecida, a fim de se avaliar a produção de H₂. O eletrolisador alcalino era constituído por uma célula eletrolítica cilíndrica (volume de 675 cm³), fabricada em acrílico. Os dois eletrodos (hastes cilíndricas) eram mantidos imersos em uma solução aquosa de KOH. A energia fornecida em corrente contínua pelo painel fotovoltaico permitia a dissociação das moléculas de água em H₂ (polo negativo) e O₂ (polo positivo), ambos gasosos. A descrição detalhada da unidade e do processo de produção de H₂ foram realizados por ROSSI (2020).

B. Hidropirólise

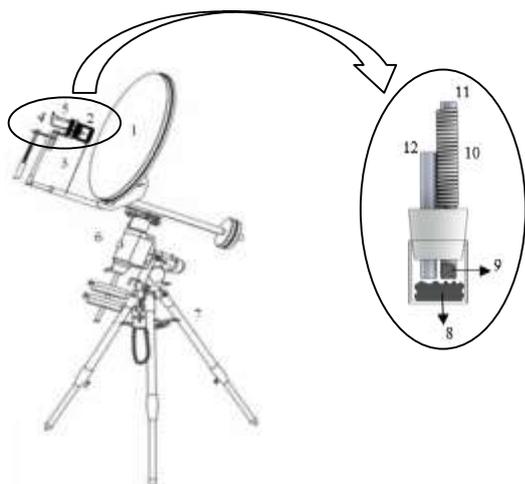
A biomassa utilizada foi a microalga desidratada *Chlamydomonas reinhardtii* (6% ± 0,03 de unidade). Sua caracterização pode ser encontrada no trabalho ANDRADE *et al.* (2018). O precursor catalítico tipo hidrotalcita [Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O] foi sintetizado por co-precipitação a pH constante (10,0 ± 0,2), segundo CAVANI *et al.* (1991). A ativação da hidrotalcita foi realizada por meio da calcinação à 550°C em fluxo constante de oxigênio por 4h, para formação dos óxidos mistos.

A unidade experimental da hidropirólise é constituída por um espelho (acoplado a um tripé automatizado de rastreamento) capaz de concentrar a luz solar e refleti-la em um ponto focal no qual estava localizado um reator de quartzo (transmitância de 0,94/diâmetro de 4,4 cm), no qual, cerca de 1,5 g de microalgas eram degradados. O desenho esquemático é apresentado na Figura 1. O processo acontecia em bateladas em uma configuração *ex-situ*, sendo que o reator de hidropirólise era seguido por um leito catalítico (hidrotalcita) fixo e

aquecido. Antes da reação de hidropirólise, o sistema era purgado com H₂ produzido pela célula eletrolítica, em um fluxo de aproximadamente 63 mL/min (pressão atmosférica) para garantir uma atmosfera sem oxigênio. Os vapores da hidropirólise fluíam com o auxílio do gás H₂ pelo leito de hidrotalcita e em seguida para o sistema de condensação, consistindo por dois kitsassatos imersos em gelo. Os rendimentos de sólido e líquido foram determinados por gravimetria. O rendimento de gás foi calculado por diferença e a massa inicial de microalgas foi adotada como base de cálculo. Os testes foram conduzidos sob irradiações de aproximadamente 800 W/m², o que permitiu uma temperatura de reação de aproximadamente 600°C.

Figura 1. Representação esquemática da unidade solar, do reator e leito fixo catalítico

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1- Disco Refletor | 7- Tripé de apoio |
| 1- Reator | 8- Biomassa |
| 2- Termopar | 9- Catalisador |
| 3- Entrada de H ₂ | 10- Manta de aquecimento |
| 4- Saída dos vapores | 11- Saída dos vapores |
| 5- Motor de rastreamento | 12- Entrada de H ₂ |



O bio-óleo foi analisado por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS QP2010 Plus). Os compostos foram identificados usando a biblioteca de dados

espectrais de massa NIST com índice de similaridade superior a 80%. Os produtos foram classificados em nitrogenados (N), oxigenados (O) e hidrocarbonetos (Hc).

As condições experimentais foram escolhidas utilizando o planejamento composto central (PCC), com o objetivo de avaliar a influência do tempo de reação (t) e da porcentagem de catalisador (C) (fração catalisador/biomassa) nos rendimentos (sólido, líquido e gasoso) e na composição do bio-óleo. O tratamento dos dados foi realizado por Técnicas de Regressão e Superfícies de Resposta. Os efeitos das variáveis independentes foram calculados e os parâmetros significativos foram determinados por análise de variância (ANOVA). Foi proposta a equação de predição para o teor de hidrocarbonetos (%) do bio-óleo. A adequação da equação ajustada foi avaliada com base nos valores do coeficiente de determinação (R²).

Resultados e Discussões

A. Produção de H₂

O perfil de produção de hidrogênio foi traçado em função das duas variáveis estudadas (irradiação solar e concentração de KOH). As condições que maximizam a produção de H₂ se encontram nos níveis de maior irradiação e concentrações intermediárias do planejamento composto central. A concentração ideal para a irradiação de 800 W/m² (valor no qual foram realizados os experimentos de hidropirólise) foi de 4.92 mol/L, o que permitiu um fluxo de 63 mL/min de H₂. A qualidade do gás H₂ produzido foi satisfatória (98,40% ± 0,13%). Os resultados e discussões são detalhados por ROSSI (2020).

B. Hidropirólise

A Tabela 1 (Apêndice A) apresenta as variáveis estudadas, codificadas através das Eqs. (1) e (2). Também são apresentados resultados experimentais de rendimento [sólido (SY), líquido (LY) e gás (GY)] e de composição do

bio-óleo. Para análise mais detalhada da caracterização do produto líquido e melhor estudo dos efeitos na produção de hidrocarbonetos, foram realizados quatro experimentos adicionais.

$$x_1 = \frac{C_{(\%) - 25,00}}{17,70} \quad (1)$$

$$x_2 = \frac{t_{(\text{min})} - 13}{7,5} \quad (2)$$

Como observado, os valores dos rendimentos de líquido são maiores que os de sólido e gás para todos os experimentos, indicando que a hidropirólise foi capaz de beneficiar o rendimento de bio-óleo (atingindo 48,40% no teste número 9). O uso de H₂ auxilia na remoção de compostos oxigenados por meio de reações de desoxigenação, favorecendo a formação de líquido (BRIDGEWATER, 2003). Tempos de reação mais longos (x₂) levam a rendimentos sólidos mais baixos (24,93% em 23 min), devido à maior degradação da biomassa. A porcentagem de catalisador (x₁) não teve grande influência na produção de sólido por se tratar de uma configuração *ex-situ*. Maiores porcentagens de catalisador proporcionaram uma queda no rendimento líquido e um aumento na fração de gás (atingindo 31,95% de gás no teste 6). Maiores tempos de retenção dos vapores no leito catalítico podem ter ocasionado a quebra de moléculas de cadeia longa, tornando-as produtos não condensáveis (PATTIYA *et al.*, 2012).

O pico na produção de bio-óleo ocorreu para uma porcentagem de catalisador (x₁) menor que a intermediária (cerca de 14%) e tempos de reação no nível central (13 min). Nesse tempo reacional (13 min), foi observada uma queda de 48,40 para 41,35% no rendimento de líquido quando a porcentagem de catalisador foi majorada de 25% para 50%. Maiores quantidades de catalisador desfavoreceram o rendimento de

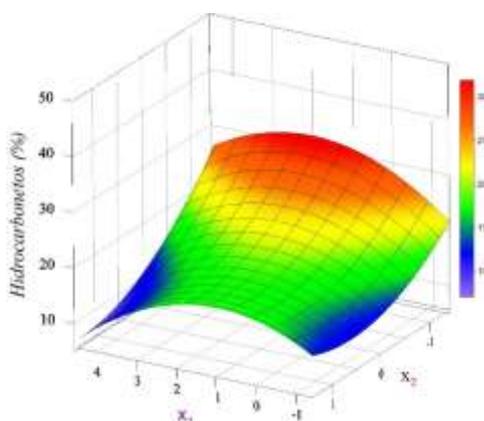
líquido. Devido à vazão de H₂ (63 mL/min), relativamente baixa, o tempo ideal de permanência dos vapores no leito catalítico ocorre com uma coluna catalítica moderada, resultando na recombinação de moléculas gasosas, favorecendo a produção condensável (XIE *et al.*, 2015). BRIDGEWATER (2003) explica que a chave para maximizar o produto líquido é um curto tempo de permanência dos voláteis no percurso até a condensação, evitando o acúmulo de partículas finas de char e reações secundárias de craqueamento.

Quanto a composição, a remoção de compostos oxigenados e nitrogenados é essencial na otimização da qualidade do bio-óleo, reduzindo a acidez e a instabilidade e aumentando o poder calorífico. Alta porcentagem de catalisador levou a quantidades maiores de compostos oxigenados, atingindo nos testes 6, 14 e 15 uma fração mássica entre 44,54 e 54,77%. Reações de repolimerização podem ter sido favorecidas em comparação com as reações de craqueamento, levando a formação de mais compostos oxigenados. Tempos de reação mais longos tenderam a formar maiores quantidades de compostos nitrogenados, atingindo 48,94% em 23 min de reação, o que pode ser resultado de um maior acúmulo de char no catalisador. Por outro lado, grandes porcentagens de catalisador associadas a um curto tempo de reação favoreceram a queda do teor de nitrogênio (24,84% de nitrogenados no teste 13). PRADO *et al.* (2016) afirmaram que o mecanismo de Hofmann é uma possível rota de remoção de nitrogênio. Os sítios ácidos e básicos da hidrotalcita atuam nessa eliminação.

A Superfície de Resposta capaz de descrever o comportamento experimental para o teor de hidrocarbonetos (%) foi delineada usando a equação de regressão (Eq. (3), R² de 0,821) e é apresentada na Figura 2, onde efeito das variáveis porcentagem de catalisador (C) e tempo de reação (t) são exibidos.

$$\%_{Hc} = 17.94 + 2.85x_3 - 0.72x_3^2 + 3.99x_4 + 2.54x_4^2 \quad (3)$$

Figura 2. Superfície de Resposta para teor de hidrocarbonetos em função da porcentagem de catalisador (x_1/C) e do tempo de reação (x_2/t)



A condição experimental com maior nível de hidrocarbonetos (37,01%) foi o teste 13 ($t = 2$ min e $C = 75\%$), menor tempo de degradação da biomassa associado a elevadas porcentagens de catalisador. No entanto, menores porcentagens de catalisador e tempos de reação mais longos prejudicaram a produção de hidrocarbonetos. Essa condição pode resultar em reações secundárias, maximizando a relação CO/CO_2 no gás e minimizando o carbono na fração líquida (RESENDE, 2016). Observando os testes 5 e 8 vê-se que houve a formação de apenas 13,50% de hidrocarbonetos.

Conclusões

A produção líquida permaneceu entre 41,25 e 48,40%. Níveis intermediários (25,00% de catalisador e 13 min) produziram as maiores porcentagens de bio-óleo, que apresentou 37,01% de hidrocarbonetos em seu melhor teste, 2 min de reação associado a 75,00% de catalisador. Os compostos de nitrogenados são minimizados nos mesmos níveis em que os hidrocarbonetos são maximizados, o que implica que nessas condições existe uma interação adequada entre os vapores de hidropirólise e o

catalisador. A queda nos oxigenados é fortemente influenciada pela porcentagem de catalisador. O nível mais baixo de oxigenação (35,79%) ocorreu com 7,32% do precursor do catalisador e 5 min de reação. O precursor catalítico da hidrotalcita combinado com o gás H_2 foi capaz de melhorar a seletividade para a formação de hidrocarbonetos, além de ajudar a diminuir a quantidade de compostos oxigenados e nitrogenados. Este estudo mostrou que o bio-óleo obtido a partir da *C.reinhardtii* tem potencial para ser usado como combustível ou como fonte de produtos químicos de alto valor agregado. Esses resultados sugerem que o processo de hidropirólise solar catalítica pode ser uma maneira eficaz de produzir bio-óleo a partir de biomassa de microalgas.

Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem à CAPES por todo apoio e suporte.

Referências

- [1] ANDRADE, L.A.; BARROZO, M.A.S; VIEIRA, L.G.M. **Catalytic solar pyrolysis of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii***. v 173. Solar. Energy, 2018. p. 928–938.
- [2] BRIDGWATER, A. **Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass**. v. 91. Chem. Eng. J., 2003. p. 87-102.
- [3] CAVANI, F.; TRIFFIRÒ, F.; VACCARI, A. (1991) **Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications**. v. 11. Catalysis Today, 1991. p. 173-186.
- [4] CHEN, W. H.; LIN, B. J.; HUANG, M. Y.; CHANG, J. S. **Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review**. v. 184. Bioresource Technology, 2015.

- [5] PATTIYA, A.; SUKKASI, S.; GOODWIN, V. **Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor.** v. 44. *Energy*, 2012. p. 1067-1077.
- [6] PRADO, G. H. C.; KLERK, A. **Nitrogen removal from oil: A review.** v. 31. *Energy Fuels*, 2016. p. 14-36.
- [7] RESENDE, F. L. P. **Recent advances on fast hydrolysis of biomass: Transformations of Biomass and its derivatives to Fuels and Chemicals.** v. 269. *Catalysis Today*, 2016. p. 148-155.
- [8] ROSSI, R.A.S. **Hidropirólise solar da microalga *chlamydomonas reinhardtii* combinada com o precursor catalítico tipo hidrotalcita.** Universidade Federal de Uberlândia. Engenharia Química – Dissertação de Mestrado, 2020.
- [9] URSÚA, A.; GANDÍA, L. M.; SANCHIS, P. **Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends.** v. 100. *Proceedings of the IEEE*, 2012. p. 410-426.
- [10] XIE, Q.; ADDY, M.; LIU, S.; ZHANG, B.; CHENG, Y.; WAN, Y.; RUAN, R. **Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of microalgae and scum for bio-oil production.** v. 160. *Fuel*, 2015. p. 577-582.
- [11] ZENG, K.; GAITHIER, D.; SORIA, J.; MAZZA, G.; FLAMANT, G. **Solar Pyrolysis of Carbonaceous Feedstocks : A Review.** v. 156. *Solar Energy*, 2017. p.73-92.

Apêndice A

Tabela 1. Rendimentos dos produtos da CSH e composição do bio-óleo.

Teste	x ₁	x ₂	C [%]	t [min]	SY [%]	LY [%]	GY [%]	O [%]	N [%]	Hc [%]
1	-1	-1	7,32	5	26,56	47,71	25,72	37,89	39,30	22,81
2	-1	1	7,32	20	25,51	47,51	26,98	35,79	47,61	16,60
3	1	-1	42,68	5	27,70	42,75	29,55	37,92	35,70	26,37
4	1	1	42,68	20	25,52	45,83	28,65	41,89	36,08	22,03
5	-1,41	0	0,00	13	26,57	48,24	25,18	42,34	43,95	13,71
6	1,41	0	50,00	13	26,69	41,35	31,95	54,77	30,73	14,50
7	0	-1,41	25,00	2	29,00	46,32	24,68	40,32	34,77	24,91
8	0	1,41	25,00	23	24,93	47,38	27,69	37,78	48,94	13,28
9	0	0	25,00	13	26,69	48,40	24,91	38,05	45,25	16,70
10	0	0	25,00	13	26,38	47,84	25,77	36,07	48,83	15,10
11	0	0	25,00	13	26,53	48,09	25,39	36,86	46,75	16,39
Testes Adicionais	x ₁	x ₂	C [%]	t [min]	SY [%]	LY [%]	GY [%]	O [%]	N [%]	Hc [%]
12	1,41	-1,41	50,00	2	28,93	44,82	26,25	38,65	29,72	31,63
13	2,82	-1,41	75,00	2	29,75	43,06	27,19	39,15	23,84	37,01
14	3,39	-1,41	85,00	2	30,01	42,97	27,03	44,54	24,32	31,14
15	4,24	-1,41	100,00	2	31,10	41,25	27,64	50,39	25,86	23,75
Média					27,46	45,57	26,97	40,83	37,44	21,73