

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DO USO DE CATALISADORES MESOPOROSOS NA CONVERSÃO TERMOCATALÍTICA DE MICROALGA EM BIOPRODUTOS

AUTORES:

Sérgio Antônio de Paiva Rocha¹, Gabriel Joaquim Santos Silva², Hélio Cunegundes dos Santos Júnior³, Mayara Lopes Gundim de Macêdo⁴, João Paulo da Costa Evangelista⁵, Djalma Ribeiro da Silva⁶, Aruzza Mabel de Moraes Araújo⁷, Amanda Duarte Gondim⁸.

INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH-37.1 ANP, sergioantoniodepaiva.rocha85@gmail.com; gabrieljoaquim3@gmail.com; helio.junior.700@ufrn.edu.br. Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte¹. Mestre em Ciências e Engenharia do Petróleo, mayaragundim76@gmail.com. Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte². Pesquisador da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, joaopauloufrn1@gmail.com; Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra³. Docentes do Instituto de Química, djalmaproplan@gmail.com; aruzza.araujo@ufrn.br; amandagondim.ufrn@gmail.com; Instituto de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte⁴.

AVALIAÇÃO DO USO DE CATALISADORES MESOPOROSOS NA CONVERSÃO TERMOCATALÍTICA DE MICROALGA EM BIOPRODUTOS

Abstract

The high demand for searching for products due, in view of the problems caused to the environment, arises for alternative means of guaranteeing products. As an alternative to this problem, there is a thermocatalytic conversion of microalgae using mesoporous materials. Among the biomass options, microalgae has an oilseed potential, not requiring a large territory for its cultivation and can be cultivated in salty or brackish water. In the midst of the conversion processes, the metal pyrolysis process promotes a reduction of biomass to the N_2 atmosphere, the presence or non-use of beneficial and reactive products with the purpose of promoting a better selectivity of its metals, as well as acting directly on the their products in the reaction providing a linear determination energy to the progress of the analysis process. In the process thermocatalytic the using biomass and catalysts type Al-MCM-41, Co/Al-MCM-41 and Mo/Al-MCM-41 were evaluated through thermogravimetric analysis (TGA) at heating rates of 10, 20, 30 and 40 °C.min⁻¹, from thermal and kinetic studies, based on the isoconventional methods of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Ozawa-Flynn-Wall (OFW). After the study carried out through the thermal reduction, the results in relation to the thermal and thermocatalytic process of the acetylated microalgae and with its products from the analysis of products coupled to gas chromatography coupled to mass spectrometer analysis (GC-MS), evaluation of the formation of the products in each sample, as well as the influence of its items in the selection and provision of the products obtained in the pyrolysis process thermocatalysis carried out in a tubular oven showed the following yields in the microalgae sample: 46.27% bio-oil, 13.82% bio-char and 39.91% bio-gas, comparing with the results obtained in the microalgae sample using the Mo/Al-MCM-41 as a practical one, a better yield was presented, 59.40% biochar, 28.80% biochar and 11.80%. The influence of biochar training, minimizing that of gas. The GC-MS analysis indicated the selectivity of the catalysts in the microalgae conversion process, reducing the diversity of products, favoring the formation of byproducts with greater added value such as ketones, phenols, aldehyde and esters, which favors a greater proportion of these products compared to others.

Introdução

Nos últimos anos, a busca por fontes de energia limpa vêm crescendo consideravelmente, a busca se estende visando solucionar os problemas relacionados às questões ambientais, porém que sejam economicamente viável, com essa finalidade os estudos voltados a energias renováveis vêm trazendo cada vez mais tecnologias para implementação da biomassa como fonte energética (SILVA, 2015). Uma boa opção de fonte energética de origem renovável é a microalga, que além de ser cultivadas em diversos biótopos e em diferentes regiões, possui variedade ecológica, o seu cultivo pode ser realizado em água salgada e doce e em ambientes rasos, que possuam luz, calor e nutrientes abundantes. As microalgas são fontes de energia de elevada produtividade e podem se reproduzir cerca de 50 a 100 vezes mais rápido que os demais vegetais (HOMIAK e MORESCO, 2014).

Para observar a viabilidade da utilização dessa biomassa para produção de biocombustíveis, pode ser realizado estudo térmico através da análise termogravimétrica (TGA), que nos permite observar o comportamento da biomassa nos processos de conversão térmica. A partir das informações coletadas, conseguimos determinar as etapas do processo de degradação juntamente aos valores correspondentes dos parâmetros cinéticos (BATISTA, 2019). Com os resultados obtidos no estudo térmico, é possível identificar as rampas reacionais nos quais são empregadas nas reações de pirólise catalítica e termocatalítica.

O processo de pirólise térmica e termocatalítica da biomassa é a decomposição da biomassa em ambiente fechado e inerte, submetido a altas temperaturas, esse processo é utilizado com o objetivo de minimizar os intervalos dos produtos originados, já que a maioria desses produtos é originada de compostos brutos, convertidos em subprodutos com temperatura de ebulição menores (LIMA, 2012). No processo de pirólise, geralmente são utilizados catalisadores, visando diminuir a energia de ativação e obter melhor seletividade quanto aos produtos formados.

Dentre os catalisadores amplamente utilizados no processo de pirólise, destacam-se as zeólitas e os materiais mesoporosos, no qual são abordados em diversos estudos aplicados à conversão termocatalítica de biomassas. O material mesoporoso MCM-41, é utilizado em larga em estudos relacionados ao processo de pirólise e se mostra bastante eficiente na conversão de compostos oxigenados formados em produtos de maior interesse comercial (SILVA, 2016).

Com base nas informações fornecidas, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência de materiais catalíticos mesoporosos do tipo Al-MCM-41 impregnados com Cobalto e Molibdênio na conversão termocatalítica de microalga em bioproductos.

Metodologia

Para a realização do presente trabalho, o suporte catalítico do tipo Al-MCM-41 foi sintetizado seguindo a metodologia de ARAÚJO et al., 2017. Em seguida, foi impregnado aos óxidos de cobalto e molibdênio, pela técnica de umidade incipiente.

Inicialmente foi desenvolvido o levantamento bibliográfico, a fim de obter na literatura conhecimento de técnicas, bem como estudos relacionados ao tema abordado no presente trabalho. Feito isso, foi selecionado o catalisador mesoporoso do tipo Al-MCM-41 puro e suportado com Mo e Co, e observado sua influência no processo de pirólise termocatalítica de microalga do tipo *Desmodesmus Sp.*

A biomassa microalgal do tipo *Desmodesmus Sp.* foi submetida a pré-tratamento através da acetilação, o qual a biomassa reage com o anidrido acético, tendo ácido sulfúrico como catalisador. A acetilação da microalga foi adaptada da metodologia proposta por Durange (2012).

Os estudos térmico e cinético da biomassa acetilada pura e misturada aos seus respectivos catalisadores (Al-MCM-41, Co/Al-MCM-41 e Mo/Al-MCM-41), foram realizados por meio da análise termogravimétrica (TGA) nas taxas de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C.min⁻¹, partindo da temperatura ambiente até 900 °C em atmosfera inerte. Cada amostra analisada seguiu o mesmo padrão, de 10 mg de microalga somada a 10% de catalisador, em relação à massa da biomassa. Os resultados foram analisados com base nos métodos isoconvencionais de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) e Ozawa-Flynn-Wall (OFW).

Através dos resultados das análises termogravimétricas, foram identificadas as temperaturas de degradação da biomassa, e com essas informações foram determinadas as rampas de temperatura do processo de pirólise térmica (Tabela 1).

Tabela 1 - Condições reacionais do processo de pirólise térmica.

Temperatura Teste 1 (°C)	Temperatura Teste 2 (°C)	Temperatura Teste 3 (°C)	Rampa de aquecimento (°C/min.)	Tempo de permanência (min.)
350	370	375	10	10
400	420	425	5	10
450	470	475	5	10
500	520	525	5	10
550	-	-	5	10

Fonte: Autor (2022)

Ao finalizar o processo de pirólise térmica, foi dado início ao processo de pirólise termocatalítica, que seguiu as rampas do teste 3, no qual se mostrou mais eficaz em relação aos demais. No presente processo, a biomassa microalgal seguiu o mesmo padrão de mistura (biomassa + catalisador) do estudo térmico e cinético, sendo 90% da biomassa somado a 10% do catalisador. As rampas reacionais estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições reacionais do processo de pirólise termocatalítica.

Temperatura (°C)	Rampa de aquecimento (°C/min.)	Tempo de permanência (min.)
375	20	8
425	5	8
475	5	3
535	10	3

Fonte: Autor (2022)

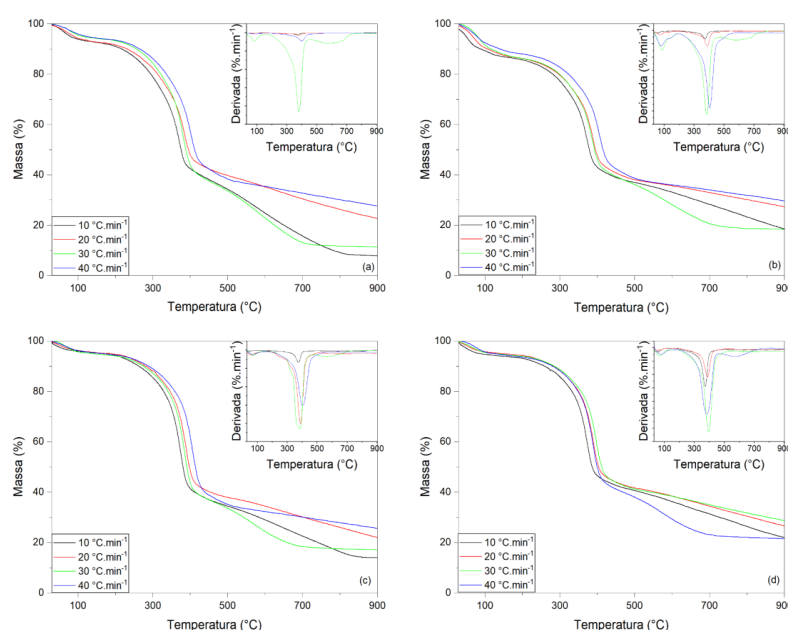
O bio-óleo foi submetido a caracterização por meio da análise de Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-MS) a fim de identificar os produtos formados, o biocarvão (subproduto) foi coletado com intuito de determinar o rendimento, em que os gases foram calculados por diferença entre a massa inicial e a massa dos produtos líquido e sólido.

Resultados e Discussão

1. Estudo Térmico e Cinético

Baseando-se nas curvas de DTG apresentadas (Figura 1) para o processo térmico e termocatalítico, obtivemos as temperaturas de reação para as principais etapas do processo de degradação de biomassa lignocelulósica. O estudo térmico e catalítico teve como objetivo avaliar e aperfeiçoar as condições de reacionais para a posterior reação de pirólise. Os estudos foram realizados utilizando as amostras de microalga com três acetilações, na ausência e presença dos catalisadores.

Figura 1 - Curvas TGA e DTG nas razões de aquecimento de 10, 20, 30 e 40 °C/min para as amostras MAc (a); MAc + Al-MCM-41 (b); MAc + Co/Al-MCM-41 (c); e MAc + Mo/Al-MCM-41 (d)



Fonte: Autor (2022)

A decomposição térmica da microalga pura e na presença dos catalisadores apresentam três eventos de perda de massa, sendo eles: a desidratação da microalga, com percentuais menores que 10% para todas as amostras, devido a biomassa já ter passado por tratamentos prévios que retirou a umidade da biomassa inicialmente úmida; a segunda perda de massa corresponde a decomposição dos componentes da microalga, sendo eles carboidratos, proteínas e lipídios presentes na hemicelulose, celulose e lignina, à medida que a temperatura aumenta; e em temperaturas ainda mais altas, ocorre a degradação de matérias carbonáceas. Esses eventos ocorrem nas faixas de temperatura de aproximadamente 30 - 150 °C; 150 - 500 °C e entre 500 - 900 °C, para os respectivos eventos, podendo variar de acordo com a espécie de microalga e tipo de catalisador utilizados (BACH e CHEN, 2017).

Tendo como base as curvas termogravimétricas a 10 °C/min, foi possível extrair os valores das respectivas faixas de temperatura e perda de massa para o segundo evento da análise térmica, sendo o principal evento para a pirólise, já que apresenta maior percentual de massa a se decompor, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Faixa de temperatura e percentual de massa referentes ao segundo estágio de degradação das amostras de biomassa.

Amostra	Estágio	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura máxima (°C)	Massa (%)
MAc	2	142 – 450	371,00	54,55
			Resíduo*	7,72
MAc + Al-MCM-41	2	159 – 481	372,00	49,06
			Resíduo*	18,41
MAc + Co/Al-MCM-41	2	168 – 494	373,00	60,27
			Resíduo*	13,79
MAc + Mo/Al-MCM-41	2	155 – 500	373,00	53,35
			Resíduo*	21,90

* Resíduo equivalente à quantidade de biomassa e biomassa + catalisador após temperatura final da análise.

Fonte: Autor (2022)

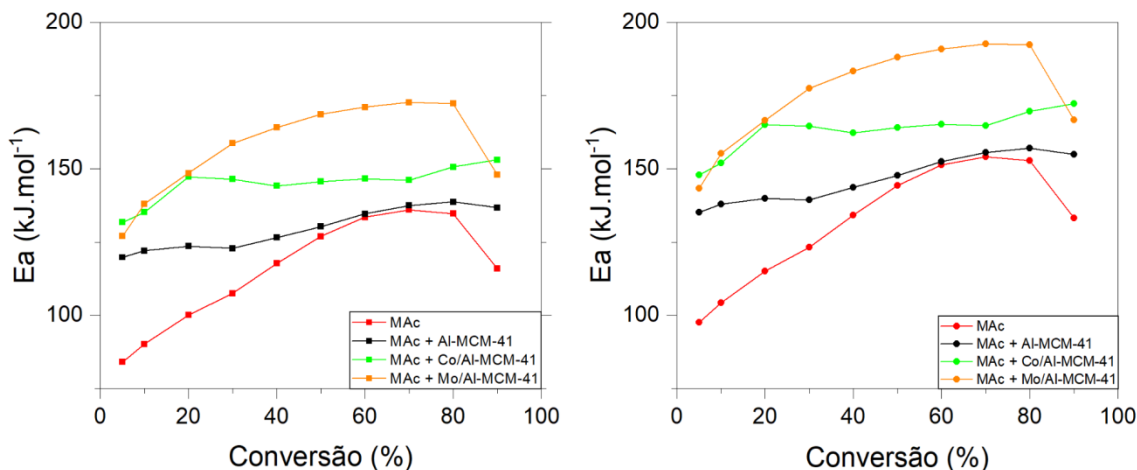
As faixas de temperaturas apresentadas na Tabela 3 estão de acordo com as temperaturas apresentadas por Ceylan e Kazan (2015). Ao analisar as temperaturas iniciais do estágio 2 de degradação da biomassa, observa-se que o acréscimo dos catalisadores não apresentaram redução significativa na temperatura mínima para que a reação ocorra, isso pode estar relacionado com o tamanho das macromoléculas de biomassas lignocelulósicas, que além de reagir na superfície do catalisador, difundem-se através dos poros.

Com isso, limitações de difusão nos poros são encontradas, ocasionando em maior necessidade de energia térmica fornecida ao sistema para que as reações possam ocorrer. O que não elimina a necessidade de catalisador na reação de pirólise, que dentre seus objetivos é importante salientar sua eficácia quanto à seletividade dos produtos de alto valor agregado produzidos nas reações (SANTOS et al., 2021).

Em relação à massa residual após o final da análise a 900 °C, deduz-se a eficiência do catalisador quanto a sua estabilidade térmica, tendo em vista que as concentrações dos catalisadores nas amostras permaneceram em valores superiores a 10% (m/m) – em relação à quantidade inicial de catalisador na mistura física.

Na análise cinética, as amostras foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento variando de 10 a 40 °C.min⁻¹, em que dez níveis de fração de conversão variando de 0,05 a 0,90 foram usados para determinar a dependência da energia de ativação aparente (E_a) de cada fração de conversão durante o processo de pirólise.

Figura 2 - Distribuição de Energia de ativação aparente (E_a) em diferentes taxas de conversão determinada a partir dos métodos OFW (a) e KAS (b).



Fonte: Autor (2022)

A Figura 2 apresenta os valores de energia de ativação aparente para as distintas amostras estudadas comparando dois modelos cinéticos, que no decorrer da análise se mostraram correlacionados, visto que os valores de E_a obtidos foram próximos, independente do modelo seguido. Através desses valores, percebe-se uma leve flutuação da energia de ativação em diferentes taxas de conversão, que de acordo com Li e colaboradores (2011), isso pode ser atribuído à composição complexa das amostras e às reações complexas que ocorrem durante a pirólise.

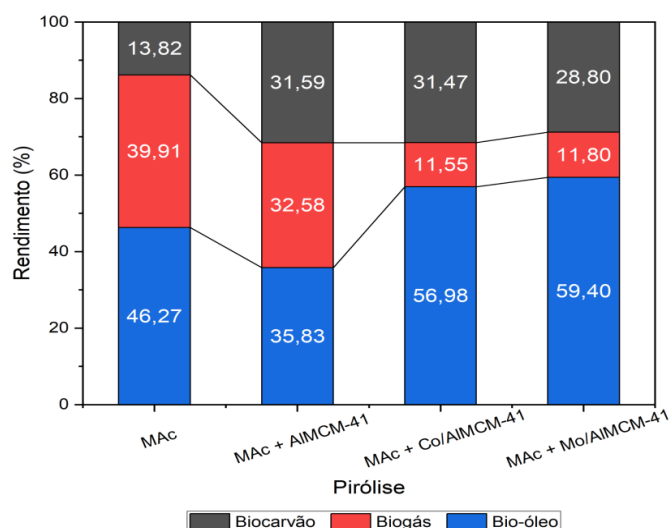
No caso das amostras com os catalisadores Al-MCM-41 e Co/Al-MCM-41, a energia de ativação aparente foi maior do que com a microalga pura, mas com crescimento linear para as amostras entre as faixas de conversão de 20 a 90%, demonstrando a estabilidade reativa do catalisador durante o processo. Diferentemente da amostra com Mo/Al-MCM-41, nesse caso, a presença do metal pode ter interferido na ação do catalisador, já que o molibdênio é uma molécula maior que o cobalto, o Mo possivelmente se encontra tanto na superfície quanto no interior dos poros do suporte, dificultando o contato da biomassa, em comparação aos demais catalisadores, e consequentemente mais energia é necessária para que a reação ocorra.

2. Pirólise térmica e termocatalítica

Os rendimentos obtidos a partir das reações de pirólise das microalgas estão apresentados na Figura 3. Os resultados mostram que a adição dos óxidos metálicos aos catalisadores acarretaram em um aumento no rendimento das amostras de bio-óleo e menor emissão de gases não condensáveis. O uso desses catalisadores justificaram a seletividade dos metais para o produto de interesse (o bio-óleo), como também para a produção de biocarvão, o qual possui diversas aplicações como para tratamento de água e na agricultura, por ser um produto estável quimicamente e biologicamente é um potencial sequestrante de carbono da atmosfera (BACH e CHEN, 2017). Além de minimizar a formação de gases não condensáveis, em comparação a pirólise térmica.

A produção de bio-óleo e biocarvão está de acordo com o que foi relatado na revisão feita por Bach e Chen (2017), com rendimentos entre 18-55% e 10-40%, respectivamente.

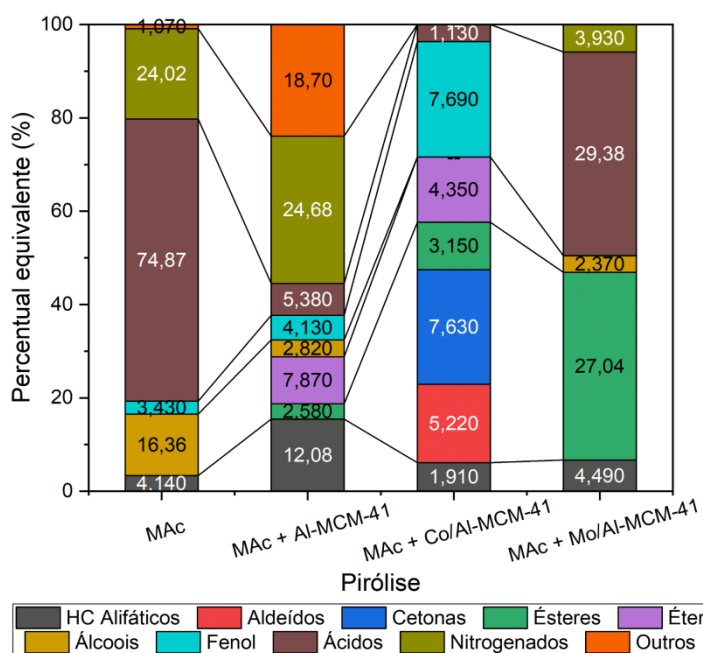
Figura 3 - Rendimento das reações de pirólise.



Fonte: Autor (2022)

Na Figura 4 estão representados os teores de bioprodutos nas amostras de microalga pura (MAC) e com seus respectivos catalisadores.

Figura 4 - Distribuição de produtos.



Fonte: Autor (2022)

Com as pirólises térmica e termocatalítica foram obtidos uma gama de produtos de diversos grupos orgânicos, que variaram de acordo com o catalisador empregado. Entre eles, os hidrocarbonetos alifáticos foram formados a partir da decomposição dos carboidratos e lipídios da composição da microalga, estes compostos foram formados em maior quantidade quando utilizado o Al-MCM-41. Através da decomposição dos lipídios também foram obtidos aldeídos, álcoois e ácidos, sendo principalmente os ácidos obtidos em maiores quantidades na pirólise térmica (74,87%), devido ao alto teor de lipídios presente nas microalgas. A produção de fenóis é devido a decomposição de aminoácidos aromáticos presentes tanto nas proteínas, como na lignina, sendo a pirólise com Co/Al-MCM-41 o que mais produziu compostos fenólicos. Já o percentual de compostos

nitrogenados, que se apresentam em maior quantidade na pirólise térmica e termocatalítica com Al-MCM-41, está relacionado com a pirólise das proteínas da microalga (SOTOUDEHNI AKARANI, ALAYAT, McDONALD, 2019).

Outros fatores observados são os valores obtidos de ésteres e éteres nas pirólises termocatalíticas e nenhum percentual na pirólise térmica, o que pode ser explicado por reações de conversão dos ácidos graxos obtidos da fração lipídica da microalga em ésteres e éteres, produtos esses de maior valor agregado em relação aos ácidos. E quanto o menor teor de desoxigenação nos produtos com a aplicação de catalisadores na presença de metais é justificado devido a grande quantidade de nitrogenados presentes na composição original da microalga, que interfere na ação catalítica, como relatado por Bach e Chen (2017).

De maneira geral, o aumento da concentração e formação de compostos de maior valor agregado somado à diminuição da concentração de produto de menor interesse, como os compostos lignocelulósicos, expressa a eficácia dos catalisadores ao método utilizado, apresentando maior seletividade, em comparação aos produtos da pirólise sob influência exclusivamente da temperatura (pirólise térmica).

Conclusões

Os dados obtidos no estudo térmico realizado através dos resultados das análises de TGA/DTG da biomassa possibilitaram determinar as melhores condições de degradação da biomassa para a reação de pirólise. No estudo cinético, realizado com base nos modelos KAS e OFW, os valores de energia de ativação aparente se mostraram satisfatórios, principalmente quanto a ação dos catalisadores Al-MCM-41 e Co/Al-MCM-41, os quais foram ativos durante o decorrer da reação.

Nos resultados das reações de pirólise, os catalisadores foram eficientes quanto a seletividade dos produtos formados, em especial os impregnados com os óxidos metálicos de Co e Mo, priorizando a produção de bio-óleo, seguido de biocarvão e minimizando a emissão de gases não condensáveis. Além de se mostrarem seletivos em relação aos compostos formados, como observado nos resultados de (CG-MS), que comprovam o aumento da formação de produtos de maior valor agregado nas amostras de microalgas misturadas aos catalisadores em relação a microalga pura.

Partindo dos resultados apresentados no presente trabalho, demonstram o potencial do estudo da pirólise de biomassa microalgal, que além de valorizar os produtos, possui origem renovável e sustentável, com elevados índices de produção.

Agradecimentos

Os autores agradecem toda a rede de apoio: PRH-37.1, ANP, FUNPEC, IQ/UFRN, LABPROBIO, NUPPRAR, Central Analítica - IQ/UFRN, UFRN.

Referências Bibliográficas

ARAUJO, Aruzza Mabel de Moraes; LIMA, Regineide de Oliveira; GONDIM, Amanda Duarte; DINIZ, Juraci; SOUZA, Luiz Di; ARAUJO, Antonio Souza. Thermal and catalytic pyrolysis of sunflower oil using AlMCM-41. **Renewable Energy**, v. 101, p. 900-906, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.09.058>.

BACH, Quang-Vu; CHEN, Wei-Hsin. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 88-100, 2017.

BATISTA, Alyxandra Carla de Medeiros. Conversão térmica e termocatalítica da biomassa de microalgas utilizando Hbeta. 2019. 124f. **Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo)** - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

CEYLAN, Selim; KAZAN, Dilek. Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae

Nannochloropsis oculata and Tetraselmis sp. **Bioresource Technology**, v. 187, p. 1-5, 2015.

DURANGE, J. A. C. Obtenção de bio-óleo utilizando resíduos agroindustriais: Pinhão Manso (*Jatropha Curcas*) e Cana-de-açúcar (*Saccharum Officinarum*). 2012. 245f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

HOMIAK, Juliana Aparecida; MORESCO, Carina. Produção de biodiesel utilizando microalgas. **SaBios-Revista de Saúde e Biologia**, v. 9, n. 2, p. 65-74, 2014.

LI, Demao; CHEN, Limei; ZHANG, Xiaowen; YE, Naihao; XING, Fuguo. Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 35, n. 5, p. 1765-1772, maio 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.011>.

LIMA, Regineide de Oliveira. Pirólise térmica e catalítica de resíduos de vácuo gerados no refino de petróleo. 2012. 147 f. **Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo)** - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SANTOS, Tiago Gomes dos; SILVA, Antonio Osimar Sousa da; ARAUJO, Antonio Souza de; SOUZA, Marcelo José Barros de. Estudo cinético da degradação térmica e catalítica de polipropileno sob catalisadores mesoporosos tipo AIMCM-48. **Scientia Plena**, [S.L.], v. 17, n. 9, p. 1-10, 18 out. 2021. Associação Sergipana de Ciência. <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2021.094201>.

SILVA, Bruna Fernanda Matos. O desenvolvimento das energias renováveis no Brasil. **Trabalho de conclusão de curso (Relações Internacionais)**. Universidade do Sul de Santa Catarina. Florianópolis, 2015.

SILVA, Tácia Thaisa de Lima. Análise da influência do catalisador de Ni/MCM-41 no processo de pirólise rápida analítica (PY-GC/MS) do bagaço de sisal. 2016. 104f. **Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais e Biotecnologia)** – Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, Cuité.

SOTOUDEHNIKARANI, F.; ALAYAT, A.; McDONALD, A. G. Characterization and comparison of pyrolysis products from fast pyrolysis of commercial *Chlorella vulgaris* and cultivated microalgae. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 139, p. 258-273, 2019.