

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE CONVENCIONAL DAS MICROALGAS *MONORAPHIDIUM* E *DESMODESMUS* NA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.

AUTORES:

Maria A. C. de Oliveira^{1,*}, Júlio A. O. Marques², Karine F. S. Oliveira³, Joemil O. D. Junior³, Renata M. Braga⁴, Dulce M. A. Melo⁵.

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, UFRN; ²Departamento de Pós Graduação de Ciências Florestais, UFRN; ³Programa de Pós Graduação da Engenharia Química, UFRN; ⁴Escola Agrícola de Jundiá, UFRN; ⁵Laboratório de Tecnologia Ambiental, UFRN.

**AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE
CONVENCIONAL DAS MICROALGAS
MONORAPHIDIUM E *DESMODESMUS* NA PRODUÇÃO
DE BIOCOMBUSTÍVEIS.**

Resumo

Com o crescimento demográfico mundial, a demanda energética está aumentando rapidamente, sendo que 82% da energia consumida provém de combustíveis fósseis. Essa dependência gera impactos ambientais significativos, desde a extração até o consumo, afetando fauna e flora e contribuindo para a poluição atmosférica pela emissão excessiva de CO₂. Embora haja fontes de energia renováveis, como a eólica, solar e hidrelétrica, é necessário encontrar alternativas que se integrem às infraestruturas existentes. Os biocombustíveis se destacam como uma solução viável, classificados em três gerações: a primeira, derivada de fontes alimentícias; a segunda, de fontes lignocelulósicas; e a terceira, de microrganismos. As microalgas, pertencentes à terceira geração, despertam interesse devido à sua alta concentração de lipídios, facilidade de cultivo e capacidade de capturar CO₂. Além disso, produzem subprodutos químicos de valor agregado, variando conforme a espécie e o meio de cultivo. Entre os diversos processos de conversão, a pirólise se destaca como uma das melhores alternativas para transformar microalgas em biocombustíveis, devido à sua versatilidade e baixo custo. O objetivo deste estudo é comparar os produtos da pirólise das microalgas *Monoraphidium sp.* e *Desmodesmus sp.*, identificando qual delas é a melhor alternativa para a produção de biocombustível. O primeiro passo foi determinar o teor de cinzas, seguido pela análise da composição das cinzas por fluorescência de raios X, revelando alta concentração de metais de baixo ponto de fusão em ambas as microalgas. Realizou-se então um ensaio de pirólise flash convencional a 500°C, com um tempo de residência de 20 segundos, utilizando microalgas liofilizadas. A pirólise da microalga *Monoraphidium sp.* gerou 32,64% de hidrocarbonetos e 45,14% de oxigenados, enquanto a *Desmodesmus sp.* gerou 27,99% de hidrocarbonetos e 40,23% de oxigenados. Ambas têm potencial para a produção de biocombustíveis, mas melhorias podem ser alcançadas por meio de aperfeiçoamento no cultivo e pela pirólise catalítica, visando produtos desejáveis e biocombustíveis de melhor qualidade.

Palavras-chave: Pirólise, *Monoraphidium*, *Desmodesmus*, microalga, biocombustível.

Abstract

With the global population growth, energy demand is increasing rapidly, with 82% of the consumed energy coming from fossil fuels. This dependency generates significant environmental impacts, from extraction to consumption, affecting flora and fauna and contributing to air pollution through excessive CO₂ emissions. Although there are renewable energy sources, such as wind, solar, and hydropower, it is necessary to find alternatives that integrate with existing infrastructures. Biofuels stand out as a viable solution, classified into three generations: the first, derived from food sources; the second, from lignocellulosic sources; and the third, from microorganisms. Microalgae, belonging to the third generation, have attracted interest due to their high lipid content, ease of cultivation, and ability to

capture CO₂. Moreover, they produce high-value chemical byproducts, varying according to the species and growth medium. Among the various conversion processes, pyrolysis stands out as one of the best alternatives for transforming microalgae into biofuels due to its versatility and low cost. The objective of this study is to compare the pyrolysis products of the microalgae *Monoraphidium* sp. and *Desmodesmus* sp., identifying which one is the better alternative for biofuel production. The first step was to determine the ash content, followed by the analysis of the ash composition by X-ray fluorescence, revealing a high concentration of low melting point metals in both microalgae. A conventional flash pyrolysis test was then carried out at 500°C, with a residence time of 20 seconds, using freeze-dried microalgae. The *Monoraphidium* sp. microalga showed 32.64% hydrocarbons and 45.14% oxygenates, while the *Desmodesmus* sp. exhibited 27.99% hydrocarbons and 40.23% oxygenates. Both have potential for biofuel production, but improvements can be achieved through enhanced cultivation and catalytic pyrolysis, aiming for desirable products and higher quality biofuels.

Keywords: Pyrolysis, *Monoraphidium*, *Desmodesmus*, microalgae, biofuel.

Introdução

Com o crescimento demográfico mundial, a demanda energética está aumentando exponencialmente. Atualmente, 82% da energia consumida é derivada de combustíveis fósseis, gerando preocupação em cientistas pois sua cadeia produtiva, de sua extração até seu consumo, está relacionada com impactos ambientais significativos que afetam fauna e flora, além da poluição atmosférica devido à emissão desenfreada de gases do efeito estufa, principalmente o CO₂ (Saba, 2022).

Embora existam fontes de energia renováveis consolidadas, como eólica, solar e hidrelétrica, ainda se faz necessário uma fonte de energia líquida compatível com as infraestruturas existentes, sendo os biocombustíveis uma alternativa que atende a essas especificações (Klein et al., 2024). Eles são classificados de acordo com a origem de sua matéria prima em três gerações: a primeira derivada de fontes alimentícias gera competitividade com o mercado alimentar; a segunda geração é derivada de fontes lignocelulósicas e necessita de amplas áreas para o cultivo de sua matéria base; por fim, a terceira geração é proveniente da utilização de microrganismos e tem como suas principais vantagens não competir com o mercado alimentar, assim como não necessitar de grandes espaços para o cultivo de sua matéria prima, porém necessita de alto investimento em tecnologias de cultivo e conversão dessa biomassa em biocombustível (Moraes, 2023).

Dentre os microrganismos, as microalgas despertam grande interesse para a produção de biocombustíveis devido à sua alta concentração de lipídios, fácil cultivo, alta capacidade de biorremediação e adaptação, além de realizar a captura de CO₂ por meio da fotossíntese. As características das microalgas variam de acordo com sua espécie e o meio de cultivo aplicado, por isso são versáteis em suas aplicações (Wang et al., 2024). A microalga *Monoraphidium* já apresenta estudos envolvendo a produção de biocombustíveis, como por exemplo, no trabalho de Lin e al. (2022), onde afim de aumentar a produção de biodiesel, redirecionaram a síntese de amido para a síntese de lipídeos da microalga por meio de mutação genética usando metano sulfonato de etila e obtendo um resultado

de 25,1% de teor de lipídeos, percentual maior do que é encontrado na *Monoraphidium* selvagem. Por outro lado, a *Desmodesmus* é mais pesquisada na utilização para tratamento de efluentes devido a sua alta capacidade de biorremediação, o trabalho de Onyancha et al. (2022) avaliou a capacidade da microalga *Desmodesmus* de remover carbono total, fósforo, enxofre e nitrogênio de efluentes cosméticos, obtendo resultados de mais de 80% de remoção para todos os elementos.

Entre os meios de processo de modificação de biomassa, a pirólise destaca-se como a melhor alternativa para conversão da microalga em biocombustíveis de terceira geração por ser um processo de baixo custo e que possui grande versatilidade de operação, onde seus parâmetros (temperatura, tempo de residência e taxa de aquecimento) podem ser alterados de acordo com sua necessidade (Iglinski et al., 2023). A pirólise é um processo de conversão termoquímica na ausência de oxigênio, onde, ao final, gera três produtos principais, sendo eles o biocarvão, gases condensáveis e o bio-óleo, produto de interesse para a produção de biocombustível devido ao seu alto poder calorífico (Liu et al., 2020). Em destaque, a pirólise flash é realizada em baixo tempo de residência e alta taxa de aquecimento, essas condições fazem com que maximize a produção do bio-óleo (Delmiro et al., 2021). Portanto, dado o potencial das microalgas, o objetivo deste estudo é comparar os produtos da pirólise das espécies de microalgas *Monoraphidium sp.* e *Desmodesmus sp.* avaliando o seu potencial como alternativa para produção de biocombustível.

Metodologia

1. Caracterização da biomassa

Para o teor de cinzas foi seguido um método adaptado de Wychen e Laurens (2023). Pesado 1g da amostra em um cadinho e levado ao forno tipo mufla a 575°C com permanência de 3h, após o tempo de permanência e o resfriamento dos cadinhos, os mesmos foram pesados. O ensaio foi realizado em triplicata para cada amostra. A composição inorgânica das cinzas das microalgas foi realizada utilizando a análise de Fluorescência de raio X (FRX), com o equipamento Rayny 720 da Shimadzu, utilizando como alvo um anodo de Rh, tensão de 50 kV, detector de Si/Li sob temperatura ambiente e pressão atmosférica, para analisar semiquantitativamente a composição química das amostras na sua forma de óxido metálico.

Em seguida foi realizado o ensaio de pirólise flash convencional, com as microalgas liofilizadas, utilizando o equipamento pirolisador analítico do tipo micro-forno modelo 5200 HP-R (CDS Analytical, Oxford, Estados Unidos) sob as condições de temperatura a 500°C e tempo de residência de 20 segundos. Os gases passaram por um cromatógrafo a gás VARIAN 3900 para a identificação de seus componentes através das áreas dos picos formados, utilizando a biblioteca de espectro de massas NIST.

Resultados e Discussão

O teor e a composição química das cinzas para as duas espécies de microalga estão apresentados na Tabela 1. A microalga *Monoraphidium* apresentou 32,10% de cinzas, sendo sua composição bastante concentrada em óxido de cálcio (70,08%), enquanto a *Desmodesmus* possui

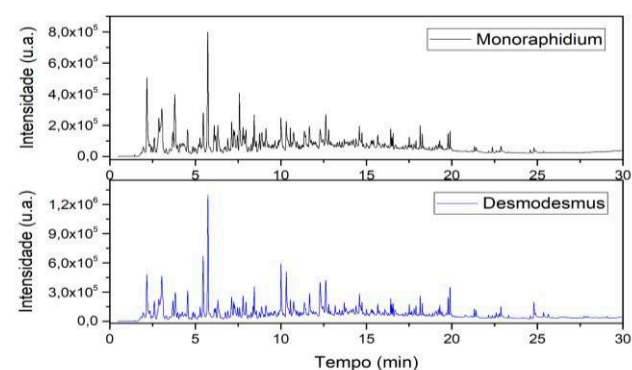
20,36% de cinzas com sua composição bem distribuída tendo como maior percentual o cloro (28,9%), óxido de cálcio (19,94%), fosfato (11,88%) e dióxido de silício (9,46%). Para a produção de biocombustíveis busca-se microalgas que se tenha o menor percentual de cinzas pois indica a presença de materiais inorgânicos e metais que no processo de conversão não se transformam em produtos energéticos úteis, além disso os metais de baixo ponto de fusão (potássio, cloro, sódio, entre outros) tendem a causar incrustações e problemas de fluidização em equipamentos (Ashok, 2014).

Tabela 1 – Análise FRX e teor de cinzas das microalgas.

Microalgas	FRX											Cinzas
	CaO (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	Mg O (%)	Cl (%)	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	Outros (%)	Percentual
Monoraphidium	70,08	4,69	3,6	2,8	5,61	4,52	1,82	1,87	0,82	3,62	0,57	32,10%
Desmodesmus	19,94	11,88	4,68	7,2	28,9	8,2	9,46	2,99	1,65	4,51	0,59	20,36%

Os cromatogramas, apresentados na Figura 1, foram obtidos no processo da pirólise são utilizados para a identificação dos componentes dos gases condensáveis produzidos. A microalga *Desmodesmus* apresentou maiores picos com intensidade de até $1,2 \times 10^6$ u.a., apresentando cadeias de até 17 carbonos, enquanto a microalga *Monoraphidium* apresentou picos de até 8×10^5 u.a., com cadeias de até 19 carbonos.

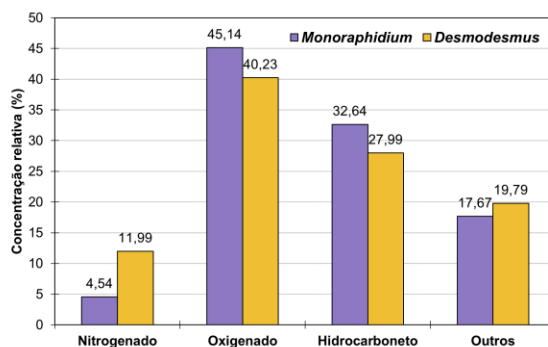
Figura 1 - Cromatograma do ensaio de pirólise.



As distribuições dos produtos da pirólise de cada microalga estão apresentadas na Figura 2. É possível notar que elementos oxigenados e nitrogenados estão presentes nas duas espécies, a microalga *Monoraphidium* possui 42,14% de oxigenados e 4,54% de nitrogenados enquanto a *Desmodesmus* apresenta 40,23% e 11,99% respectivamente. O oxigênio e o nitrogênio são elementos desagradáveis para a produção de biocombustíveis pois causa a corrosão e incrustações em motores, o oxigênio tende a tornar o biocombustível mais reativo e o nitrogênio influencia na estabilidade térmica além de formar óxidos de nitrogênio (NO_x) que são poluentes nocivos. Os compostos de maior interesse para a produção de biocombustíveis são os hidrocarbonetos devido a sua alta densidade energética, a *Monoraphidium* apesar de obter o maior teor de componentes oxigenados e nitrogenados, possui também 32,64% de

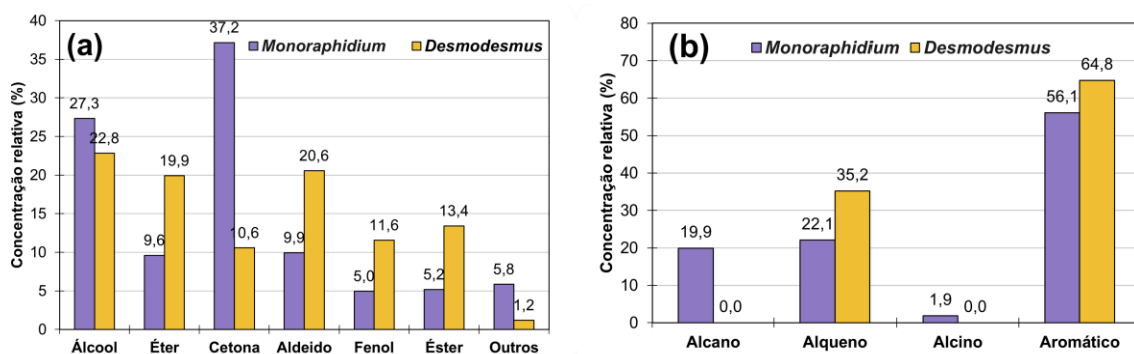
hidrocarbonetos. Em contrapartida a microalga *Desmodesmus* apresenta menos componentes oxigenados e nitrogenados, mas também um teor de apenas 27,98% de hidrocarbonetos, além de que em sua composição estão presentes cloro e enxofre contabilizados em “Outros” junto com elementos que apresentam o nitrogênio e oxigênio em uma mesma molécula. Portanto, as duas microalgas, apesar de possuírem um percentual considerável de hidrocarbonetos ainda assim apresentam um alto teor de oxigenados e nitrogenados, não sendo recomendado para a aplicação direta em biocombustíveis. É válido ressaltar que, o alto teor de oxigenados e nitrogenados não impedem de se utilizar essas espécies na produção de biocombustíveis, existem alternativas de se isolar esses componentes para se obter os produtos de interesse, por exemplo o uso de catalisadores inseridos no processo de pirólise (Junior et al., 2024).

Figura 2 - Distribuição dos produtos da pirólise para as espécies de microalga.



Afim de entender melhor a composição do produto da pirólise, a Figura 3a mostra a distribuição dos oxigenados e a Figura 3b a distribuição dos hidrocarbonetos. Apesar dos oxigenados, em sua maioria, não serem interessantes para a produção de biocombustíveis, o teor de álcool presente nas microalgas pode ser utilizado para a produção de bioetanol ao combinar a pirólise com outros processos como a destilação para que ocorra a purificação (Harun et al., 2010). A microalga *Desmodesmus* apresenta 22,81% de álcool em sua composição enquanto a *Monoraphidium* possui 27,32% de álcool, porém apresenta majoritariamente componentes cetona (37,16%) podendo alterar a qualidade do biocombustível e causar problemas de corrosão, porém possui aplicação na indústria alimentícia em uso de corantes e na estabilização de polímeros (Marques et al., 2024).

Figura 3 - Distribuição dos compostos (a) oxigenados e (b) hidrocarbonetos.



Os combustíveis utilizados em aviões possuem majoritariamente em sua composição aromáticos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) que podem ser obtidos a partir da conversão de biomassa (Cabrera et al. 2022). A *Monoraphidium* apresenta uma grande variedade de hidrocarbonetos, sendo 54,60% de aromáticos, 22,07% de alquenos, 19,93% de alcanos e 1,85% de alcinos, aumentando a sua possibilidade de aplicações em diferentes tipos de biocombustíveis. A *Desmodesmus* tem em sua composição apenas alquenos (35,22%) e aromáticos (64,77%), apesar da pouca variedade são compostos mais fáceis de se realizar uma purificação.

Conclusões

Pode-se concluir que as duas microalgas, apesar de possuírem um percentual considerável de hidrocarbonetos ainda assim apresentam um alto teor de oxigenados e nitrogenados, não sendo recomendado para a aplicação direta em biocombustíveis. Ademais, é válido ressaltar que o potencial das microalgas, para este fim, pode ser melhorado aperfeiçoando seu método de cultivo e realizando a pirólise catalítica para que se possa obter um biocombustível de melhor qualidade.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Programa de Recursos Humanos 44.1 pela oportunidade de realizar a pesquisa, a Petrobrás e a Fapesp por proporcionar a verba necessária para a pesquisa e poder garantir a participação no congresso. Agradeço ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LabTam) por me acolher em sua equipe e fornecer toda a estrutura necessária para que os experimentos e estudos possam ser desenvolvidos.

Referências Bibliográficas

- ASHOK PANDEY. Biofuels from algae. Burlington, Ma: Elsevier, 2014.
- DELMIRO, T. M. et al. Renewable aromatic hydrocarbons from flash catalytic pyrolysis of *Monoraphidium* sp. lipid extract. Biorsource Technology Reports, v. 15, p. 100799-100799, 1 set. 2021.
- IGLINSKI, B.; KUJAWSKI, W.; KIELKOWSKA, U. Pyrolysis of Waste Biomass: Technical and Process Achievements, and Future Development—A Review. Energies, v. 16, n. 4, p. 1829, 12 fev. 2023.
- JUNIOR, J. et al. Conversion of microalgae into renewable hydrocarbons through catalytic pyrolysis: A bibliometric analysis. Algal research, p. 103602–103602, 1 jul. 2024.
- HARUN, R. et al. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), 1037-1047. 2010
- KLEIN, B. C. et al. Economics and global warming potential of a commercial-scale delignifying biorefinery based on co-solvent enhanced lignocellulosic fractionation to produce alcohols, sustainable

aviation fuels, and co-products from biomass. *Energy & Environmental Science*, v. 17, n. 3, p. 1202–1215, 6 fev. 2024.

LIU, J. et al. Biomass Pyrolysis Technology by Catalytic Fast Pyrolysis, Catalytic Co-Pyrolysis and Microwave-Assisted Pyrolysis: A Review. *Catalysts*, v. 10, n. 7, p. 742, 4 jul. 2020.

LIN, Y. et al. Enhanced Lipid Productivity in Low-Starch Mutant of *Monoraphidium* sp. for Biodiesel Production. *BioEnergy Research*, v. 16, n. 1, p. 539–549, 12 maio 2022.

MA, X. et al. A comprehensive review on carbon source effect of microalgae lipid accumulation for biofuel production. *Science of The Total Environment*, v. 806, p. 151387, fev. 2022.

MARQUES, J. et al. Pirólise flash catalítica de *Scenedesmus* sp. resíduo pós-extração utilizando catalisador HZSM-5 de baixo custo com perspectiva de produção de hidrocarbonetos aromáticos renováveis. *Ciência Ambiental e Pesquisa em Poluição*, v. 31, n. 12, pág. 18785–18796, 13 de fevereiro. 2024.

MORAES, G. S. C. et al. Produção de biodiesel a partir das microalgas: revisão. *International Journal of Scientific Management and Tourism*, v. 9, n. 3, p. 1672–1689, 4 jul. 2023.

ONYANCHIA, F. M.; HANEKLAUS, N. H.; BRINK, H. G. Cultivation of *Desmodesmus multivariabilis* for the Treatment of Cosmetic Wastewater. *Sustainability*, v. 14, n. 23, p. 15665, 1 jan. 2022.

SABA, C. S.; NGEPAN, N. Convergence in renewable energy sources and the dynamics of their determinants: An insight from a club clustering algorithm. *Energy Reports*, v. 8, p. 3483–3506, nov. 2022.

WANG, M. et al. Microalgae biofuels: illuminating the path to a sustainable future amidst challenges and opportunities. *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, v. 17, n. 1, 23 jan. 2024.