

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de bio-óleo a partir da microalga utilizando a liquefação hidrotermal

AUTORES:

Anderson Bonifácio da Silva
Amanda Duarte Gondim
Aruzza Mabel de Moraes Araújo

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande Norte

PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA MICROALGA UTILIZANDO A LIQUEFAÇÃO HIDROTHERMAL

Resumo

Com o aumento da intensificação do efeito estufa devido a queima de combustíveis fósseis como energia líquida, novas tecnologias, matéria-prima são necessários para a mitigação do CO₂, no qual é o principal causador do efeito estufa. Assim surge a necessidade da demanda por uma maneira renovável e sustentável de produzir combustível limpo, com isso os biocombustíveis são uma alternativa para a transição energética. Assim a microalga tem sido estudada como biomassa para a produção de combustíveis avançados perante suas grandes vantagens com relação a outras biomassas, principalmente devido ao sua elevada taxa de reprodutividade, facilidade de cultivo e grande potencial para a produção de biocombustíveis; e dentre os diversos processos de conversão, a liquefação Hidrotermal (HTL) vem se mostrando uma tecnologia promissora. No HTL a microalga úmida é conduzida a uma temperatura de 250 °C a 400 °C em condições subcríticas e com a inserção de alta pressão (50 a 250 bar) é convertida em bio-óleo e em bioprodutos, este bio-óleo é o produto para a obtenção de combustíveis avançados de terceira geração. Para o melhor entendimento das características químicas e composicionais da microalga, foram conduzidas caracterizações como análise térmica (TGA/DTGA), espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), essas caracterizações indicam como a microalga será processada através da conversão no processo HTL. Como o produto principal do HTL da microalga, o bio-óleo, que possui uma porcentagem de oxigenados, onde catalisadores são essenciais para a otimização e melhoramento desse bio-óleo. Com base nos estudos de anterioridade, dois catalisadores foram sintetizados, o Co/γ-Al₂O₃ e Co/HY; no qual os dois suportes catalíticos, γ-Al₂O₃ e a zeolita Y foram adquiridos comercialmente e direcionados para o processo de impregnação com o 20% do metal cobalto. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX) e ICP-OES onde foi confirmado a formação dos dois catalisadores Co/γ-Al₂O₃ e Co/HY, onde a impregnação não colapsou e manteve-se a estrutura dos suportes utilizados. Este trabalho tem como objetivo a produção de bio-óleo advindo da microalga via liquefação hidrotermal, utilizando catalisadores para o melhoramento do bio-óleo; o HTL utilizando a microalga é uma tecnologia inovadora e com potencial para a produção de combustíveis avançados.

Palavras-chave: bio-óleo, microalga, liquefação hidrotermal.

Abstract

With the increase in the intensification of the greenhouse effect due to the burning of fossil fuels as liquid energy, new technologies and raw materials are needed to mitigate CO₂, which is not the main cause of the greenhouse effect. Thus, the need for a renewable and sustainable way of producing clean fuel arises, with biofuels being an alternative for the energy transition. Thus, microalgae have been studied as biomass for the production of advanced fuels and have great advantages over other biomasses, mainly due to their high reproducibility rate, ease of cultivation and great potential for the production of biofuels; and among the various conversion processes, Hydrothermal Liquefaction (HTL) has shown to be a promising technology. In HTL, the wet microalgae are heated to a

temperature of 250 °C to 400 °C under subcritical conditions and, with the insertion of high pressure (50 to 250 bar), are converted into bio-oil and bioproducts. This bio-oil is the product for supplying third-generation advanced fuels. For a better analysis of the chemical and compositional characteristics of the microalgae, characterizations such as thermal (TGA/DTGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) were performed. These characterizations indicate how the microalgae will be processed through conversion in the HTL process. As the main product of the microalgae HTL, bio-oil, which has a percentage of oxygenates, where they occur, are essential for the optimization and improvement of this bio-oil. Based on our previous studies, two specialties were synthesized, Co/ γ -Al₂O₃ and Co/HY; in which the two catalytic supports, γ -Al₂O₃ and zeolite Y were commercially acquired and directed to the impregnation process with 20% of cobalt metal. The results were presented by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and ICP-OES where the formation of the two topics Co/ γ -Al₂O₃ and Co/HY was confirmed, where the impregnation did not collapse and the structure of the supports used was maintained. This work aims to produce recommended bio-oil from microalgae via hydrothermal liquefaction, using practices for the improvement of bio-oil; HTL using microalgae is an innovative technology with potential for the production of advanced fuels.

Keywords: bio-oil, microalgae, hydrothermal liquefaction.

Introdução

A demanda por energia estar de acordo com o aumento populacional e os avanços tecnológicos, onde a energia líquida é o componente primordial para o funcionamento do mundo, e com isso a grande prospecção e utilização de combustíveis fósseis levou-se a intensificação do efeito estufa causado principalmente pelo CO₂ que é gerado na queima dos combustíveis fósseis. Assim a necessidade por uma fonte alternativa de energia líquida apareceu, por tanto, os biocombustíveis surgem como uma energia líquida de origem renovável e sustentável (Ravichandran, 2022).

A biomassa é a terminologia onde se refere a matéria prima renovável para a produção de biocombustíveis. As microalgas é utilizada como biomassa para a produção de biocombustíveis devido às suas grandes vantagens em frente a outras biomassas, que é devido a sua acelerada taxa de crescimento, permitindo uma maior eficiência na fotossíntese e com isso na absorção de CO₂, o potencial para produzir biocombustível e a não competitividade entre alimento e biomassa para produção de biocombustíveis (De, 2024 apud Chen, 2021).

A microalga pode ser processada utilizando várias rotas tecnológicas, como, pirólise, gaseificação, torrefação, porém a liquefação hidrotermal (HTL) tem ganhado grande reconhecimento devido ao seu potencial de produção de biocombustíveis utilizando diversas biomassas, dentre elas, biomassas úmidas, onde em outros processos só utiliza a biomassa seca, o que garante ao HTL menor custo energético. A liquefação hidrotermal (HTL) é um processo de conversão da biomassa onde a reação ocorre em um meio aquoso, com temperaturas na faixa de 250-400°C e alta pressão, na faixa de 50 a 250 bar (Usman, 2024).

Na reação de HTL com a biomassa microalga, a água quente muda suas características polares para apolar com valores críticos de temperatura e sob pressão, ocasionando que a água fique em condições subcríticas ou supercríticas, assim a água possui alta reatividade, onde ocorrem reações de hidrólise das biomoléculas da microalga. Três produtos são adquiridos ao final da reação de HTL com

a microalga, o produto gasoso, líquido e o sólido; onde o produto líquido é o bio-óleo, o produto de desejo, que posteriormente este bio-óleo sofrerá uma atualização para combustíveis avançados, hidrocarbonetos (Sharma, 2021). O bio-óleo pós reação ainda contém uma porcentagem de oxigenados, onde catalisadores desoxigenantes é utilizado para tal, os catalisadores Al_2O_3 e zeolita Y impregnados com o metal cobalto são empregados para esta finalidade, onde além de aumentar o rendimento da reação, melhora a qualidade do bio-óleo.

Metodologia

A análise termogravimétrica da microalga *scenedesmus* sp. foi realizada em uma termobalança com forno vertical TGA-60 da marca Shimadzu. Esta análise foi conduzida para verificar o teor de umidade da microalga pela perda de água, assim 10 mg de amostra em um cadinho de alumina, o aquecimento foi conduzido de 25 °C até 900 °C, em uma atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), com um fluxo de 50 mL/min, e a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada na microalga com o intuito de identificar os grupos funcionais, componentes presentes na microalga. As análises foram conduzidas utilizando um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1, abrangendo uma faixa de frequência de 4000 a 500 cm^{-1} .

A impregnação via incipiente foi realizada da seguinte forma: 1g do suporte catalítico, onde o cobalto na forma de sal, $Co(NH_3)_2 \cdot 6H_2O$, foi diluído em água destilada, assim o suporte catalítico foi conduzido a uma temperatura de 90°C, e a solução do sal de cobalto foi pipetada aos poucos no suporte. Após a impregnação o catalisador foi levado a uma mufla a 450°C por 5h.

A difração de raios-X (DRX) dos catalisadores Co/HY e Co/y- Al_2O_3 foi realizada a fim de verificar a estrutura cristalina característica dos materiais através do equipamento Bruker D2Phaser equipado com um detector Lynxeye e radiação de cobre ($CuK\alpha$, $\lambda=1,54\text{\AA}$) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye. A análise ocorreu na faixa de 2θ de 10 a 80°, com passo 0,02° e tempo de aquisição de 1s.

Resultados e Discussão

Foi realizada a análise termogravimétrica (TGA/DTG) da microalga para a determinação da umidade, ou seja, da porcentagem de água da microalga. A figura 1 a seguir mostra a curva termodinâmica e a sua derivada.

Figura 1: TG/DTG da microalga úmida

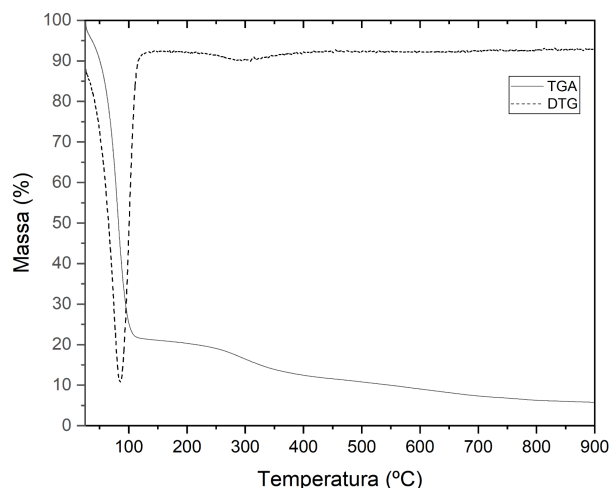


Tabela 1: Dados termogravimétricos da microalga

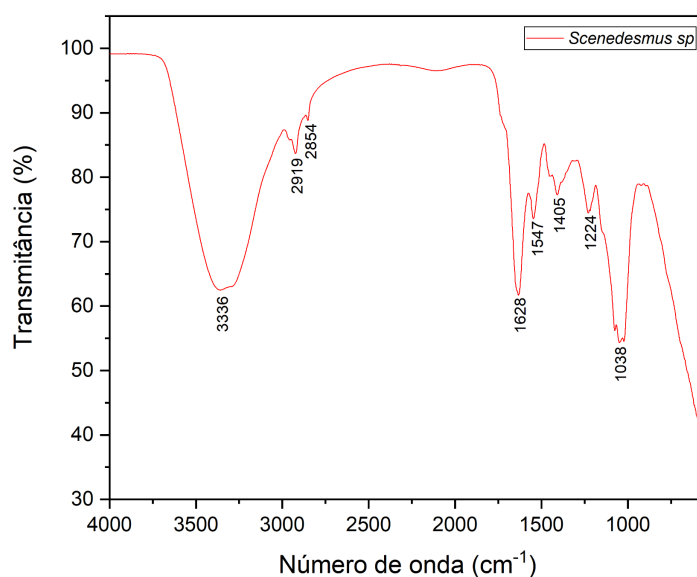
Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
25 - 128 (85,2)	78,60
129 - 433 (291,5)	9,60

Resíduo = 5,8%

A perda mais significativa está na faixa entre 25 a 128 °C com o pico máximo em 85,2 °C e com 78,6 % de perda, refere-se a perda da água da microalga. A segunda perda que está na faixa de 129 a 433 °C, pico em 291,5 °C e com 9,6 % de perda, refere-se aos componentes da microalga, ou seja, dos carboidratos, lipídios e proteínas. Como existe uma grande perda de água, a mesma ofusca a visualização mais significativa das perdas dos componentes da microalga.

A análise de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para a identificação dos componentes presentes na microalga, onde observamos através das vibrações das ligações. A seguir o gráfico do FTIR da microalga.

Figura 2 : FTIR da microalga



A primeira banda de absorbância observada é a banda em 3336 cm⁻¹ que refere-se à vibração axial da hidroxila referente a água. Em 2919 e 2854 cm⁻¹ verifica-se a presença dos picos característicos do CH₄ e hidrocarbonetos em geral, associados ao alongamento C-H, o que se apresenta como os lipídios presente na microalga. As bandas em 1628 e 1547 cm⁻¹ correspondem ao alongamento de carbonila C=O cetonas, aldeídos, ácido carboxílico e ésteres. Já em 1405 cm⁻¹ evidencia-se o alongamento C=C, o que sugere a presença de aromáticos; e em 1038 cm⁻¹ é o alongamento C-O, o que indica a presença de ésteres, álcoois e fenóis.

Tabela 2: bandas de absorbância e suas características correlatas

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Características
2336	Alongamento simétrico de O-H de água
2919	Alongamento assimétrico do CH ₂ de lipídeos
2854	Alongamento simétrico do CH ₂ e CH ₃ de lipídeos
1628	Alongamento simétrico de C=O de proteínas (Amida I)
1547	Deformação simétrica de N-H e alongamento simétrico de C-N de proteínas (Amida II)
1405	Deformação assimétrica de CH ₂ e CH ₃ de lipídeos e proteínas
1038	Alongamento simétrico da ligação C-O carboidratos

Com este perfil de FTIR da microalga conseguimos identificar componentes presentes na microalga e também prever os possíveis produtos que irão estar presente na reação de liquefação hidrotermal, assim otimizando mais ainda a operação reacional.

Foi também realizada a análise de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) para identificar os metais presentes na microalga.

Tabela 3: Porcentagem dos elementos pelo ICP-OES

Elemento	Porcentagem (%)
Mg	12
Si	0,50
Na	50
P	27
Ca	10,50

Com esta análise podemos identificar os metais presentes na microalga e como esses metais podem interferir na liquefação hidrotermal, uma vez que metais presentes podem fazer determinadas reações que podem ou não prejudicar as reações desejadas e interferir no rendimento e qualidade do bio-óleo.

Na parte dos dois catalisadores que serão utilizados na reação, Co/HY e Co/y-Al₂O₃, utilizou-se a zeólita Y e a alumina como suportes e ambos adquiridos comercialmente, assim impregnando o metal cobalto via incipiente. Com os dois catalisadores preparados, a análise de DRX foi feita para observar se houve a ocorrência da impregnação do metal cobalto nos suportes.

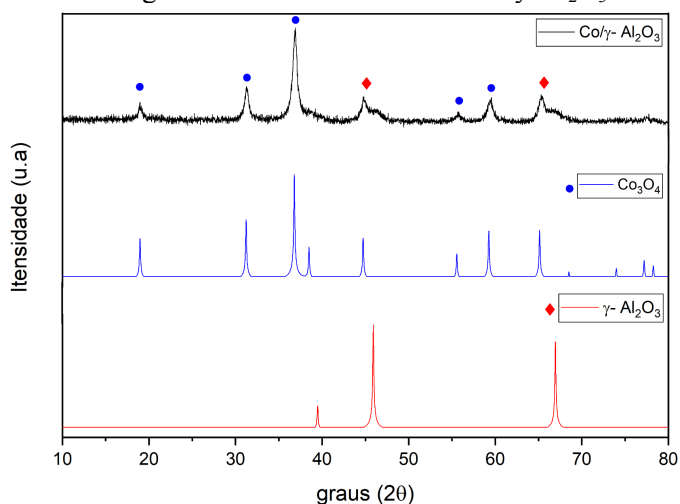
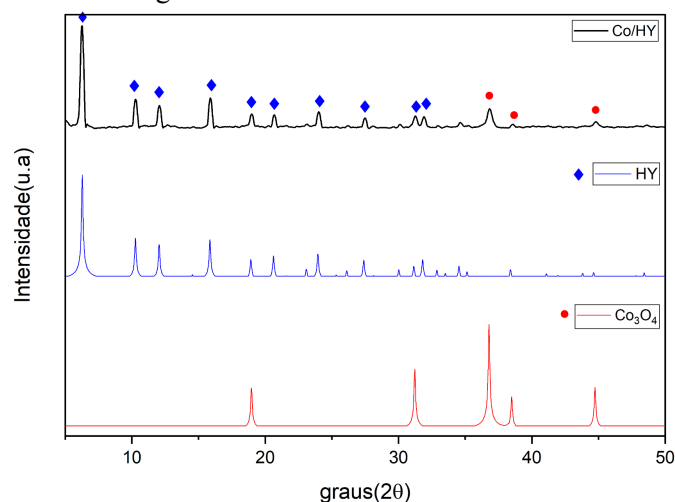
Figura 3: DRX do catalisador Co/y-Al₂O₃

Figura 4: DRX do catalisador Co/HY



Na figura 3 vemos o difratograma do catalisador Co/y-Al₂O₃ e as cartas cristalográficas de referência adquiridas a partir do banco de dados COD (1010461 e 9005888) e vemos os picos em 18,90°, 31,27°, 37°, 55,6° e 59,3° indicam que a espécie formada de cobalto, foi principalmente na forma de Co₃O₄ e também vemos que não ocorreu qualquer desestruturação da alumina após a impregnação. Na figura 4 vemos o difratograma do catalisador Co/HY com duas cartas cristalográficas de referência, a carta do cobalto foi adquirida a partir do banco de dados COD (9005888) e a carta da zeólita Y foi adquirida no banco de dados da IZA-CS. Os picos em 36,8°, 38,6° e 44,8° referem-se aos picos do cobalto na forma de Co₃O₄, assim indicando a formação do mesmo e a não desestruturação da zeólita após a impregnação.

Para investigar a porcentagem de impregnação do metal cobalto nos suportes catalíticos, foi realizada a análise de fluorescência de raios-X (FRX), contudo, somente realizado para o catalisador Co/y-Al₂O₃.

Tabela 4: análise de FRX do catalisador Co/y-Al₂O₃

Elemento	(%)
Co	20,728
Al	79,216
Fe	0,044
Zn	0,012

Para corroborar com o FRX, foi realizada a análise de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), onde contou-se 19% do metal cobalto na alumina. Assim a impregnação do cobalto na alumina foi realizada com sucesso.

Conclusões

Neste trabalho conclui-se portanto que catalisadores específicos para o processo de liquefação hidrotermal, é de extrema importância devido ao seu grande papel na reação, aumentando o rendimento para o produto líquido bio-óleo e melhorando a qualidade do mesmo com os efeitos desoxigenantes dos catalisadores.

As caracterizações da microalga *Scenedesmus* sp. mostraram-se eficazes para o melhor entendimento dos componentes da mesma e como esses componentes irão reagir e se converter a bio-óleo na liquefação hidrotermal. Com relação aos catalisadores por meios das caracterizações foi comprovado a formação do catalisador Co/HY e Co/ γ -Al₂O₃ por meio do método de impregnação via incipiente.

Agradecimentos



Referências Bibliográficas

Ravichandran S, Venkatachalam C, Sengottian M, Sekar S, Kandasamy S, Ramasamy Subramanian K, Purushothaman K, Lavanya Chandrasekaran A, Narayanan M. A review on hydrothermal liquefaction of algal biomass on process parameters, purification and applications, 2022.

De R. Comparative dynamic optimization study of batch hydrothermal liquefaction of two microalgal strains for economic bio-oil production, 2024.

Usman M, Cheng S, Boonyubol S, Cross J. From biomass to biocrude: Innovations in hydrothermal liquefaction and upgrading, 2024.

Sharma N, Jaiswal K, Kumar V, Vlaskin M, Nanda M, Rautela I, Tomar M, Ahmad W. Effect of catalyst and temperature on the quality and productivity of HTL bio-oil from microalgae: A review, 2021.