

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Caracterização energética e pirólise rápida Py-CG/MS das microalgas *chlorella vulgaris* e *spirulina platensis*

AUTORES:

Renata M. Braga^{1*}, Hanna N. Almeida², Guilherme Q. Calixto², Fábio M. Resende³, Dulce M. A. Melo⁴, Julio C. O. Freitas⁴

INSTITUIÇÃO:

¹EAJ, Unidade de Ciências Agrária, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ²Departamento de Eng. Química, CT, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ³CTDR, Universidade Federal da Paraíba, ⁴Instituto de Química, CCET, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

Caracterização energética e pirólise rápida Py-CG/MS das microalgas *chlorella vulgaris* e *spirulina platensis*

Abstract

The use of alternative and sustainable energy resources is increasingly in order to diversify the national energy matrix and reduce dependence from fossil fuels. However, alternative energy resources similar to those of the first generation, such as sugar cane, has caused enormous pressure on the world food market. For this, it has been studied alternatives as the use of marine algae as energy. In this study, the evaluation of the energy potential of microalgae *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* was carried out by their characterization for application in fast pyrolysis Py-GC/M, aiming to analyze the main volatile products for the application as biofuel or chemicals of industrial interest. The microalgae were characterized by following specific methods that determine the moisture content (ASTM E871-82), ash (ASTM E1755-01), volatile (ASTM E872-82) and fixed carbon. The calorific value of the biomasses was determined by bomb calorimetry following ASTM E711-87. Thermogravimetric analysis (TD/DTG). Fast pyrolysis was performed in the micro pyrolyzer CDS HP 5200-R at 600 ° C. The vapors from pyrolysis were swept biomass through 50 ml min⁻¹ of N₂, stored on a Tenax trap at room temperature for 4 min, desorbed at 300 °C and injected in the split mode (1/50) on a GC-MS Varian 3900. The biomasses *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* showed low moisture content (9.43% and 8.89%) and ash (4.66% and 6.37%), with high volatiles content (72.49% and 79.42%) and high calorific value (24.60 MJ / kg and 22.43 MJ / kg). Features that make them viable for use in thermochemical energy conversion processes. In pyrolysis results were identified organic compounds of different classes, including aromatic compounds of industrial interest (benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene and styrene). Also observed were oxygenated compounds such as phenol, 4-methylphenol, 2,5-dimethylfuran, 5-methyl-2-furancarboxaldehyde, and various nitrogen compounds. The biomasses studied have advantages of high photosynthetic efficiency, higher production of aromatic content than lignocellulosic material. However, they showed high levels of nitrogen compounds that affect energetic properties of biofuels, so it can be applied for bioproducts production through pyrolysis.

Introdução

Tornou-se cada vez mais evidente que a utilização contínua das reservas de energia de combustível fóssil é insustentável, devido ao esgotamento das reservas mundiais e a emissão dos gases do efeito estufa associados ao seu uso.

Por isso, o aproveitamento de recursos energéticos alternativos e sustentáveis está sendo cada vez mais pretendido. Neste cenário o uso da biomassa para produção de energia merece destaque no Brasil. Porém, recursos de energia alternativo semelhantes aos de primeira geração tem causado enorme pressão no mundo do mercado de alimentos. Para isso, tem-se estudado alternativas e recentemente vem-se falando de uma terceira geração de biocombustível através das microalgas. O uso das microalgas tem várias vantagens como a alta eficiência fotossintética e a alta capacidade de produzir biomassa por unidade de área e tempo (TREDICI et al., 2010).

Existem várias formas de produção de biocombustíveis microalgais, porém o presente estudo tratará da pirólise rápida como principal forma de obtenção do bio-óleo. O método de pirólise rápida é

um processo que submete um material orgânico a uma temperatura em torno de 500-600 °C, em curto tempo de residência dos vapores da pirólise, a fim de obter um bio-óleo que será destinado para produção de produtos químicos ou biocombustíveis.

No presente estudo, a avaliação do potencial energético da microalga *Chlorella vulgaris* e *Spirulina platensis* foi realizada através da sua caracterização físico-química para aplicação no processo de pirólise rápida Py-GC/MS, com o objetivo de analisar os principais produtos voláteis da micro pirólise e avaliação destes quanto ao seu potencial como biocombustível ou produtos químicos de interesse industrial.

Metodologia

A biomassa foi caracterizada de acordo com a ASTM E872-85, ASTM E 871-82, ASTM E 1755-01 para determinação do percentual de voláteis, umidade, cinzas, o carbono fixo foi calculado por diferença. As cinzas, obtidas através do experimento ASTM E 1755-01, foram submetidas à análise de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu EDX-820 para determinação do percentual e composição química dos minerais presentes. A densidade aparente ou a granel, foi determinada seguindo a norma ASTM E 873-82, medindo-se a massa da amostra (g) e dividindo pelo volume (cm³) ocupado em uma proveta graduada. A análise química elementar (C, H, N / O) foi realizada no equipamento Series II CHNS/O Analyzer Perkin Elmer 2400. O teor de oxigênio foi calculado pela diferença de C, H, N, cinzas e umidade. O poder calorífico foi determinado utilizando uma bomba calorimétrica seguindo a ASTM E 711.

A avaliação do comportamento térmico da biomassa foi realizada em uma balança termogravimétrica SDT Q600 da TA Instruments, de 30 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, a vazão de 100 mL.min⁻¹ de N₂, utilizando aproximadamente 10 mg da biomassa.

A pirólise rápida das biomassas foram realizadas no pirolisador CDS 5200 HP-R à 600 °C. Os vapores da pirólise da biomassa foram arrastados através de 50 mL min⁻¹ de N₂, armazenados em um trap de Tenax a temperatura ambiente por 4 min, e dessorvidos com o aumento da temperatura para 300 °C, em seguida foram injetados em modo split (1/50) em um cromatografo GC-MS 3900 da VARIAN (coluna VF-5ms 30 m x 0,25 mm).

Resultados e Discussão

A partir dos resultados de caracterização das biomassas (Tabela 1), verifica-se a viabilidade da aplicação destas no processo de pirólise rápida, pois apresentam baixo teor de umidade, cinzas e carbono fixo, e alto percentual de materiais voláteis. Foi observado um elevado valor de poder calorífico para a *chlorella* (24,6 MJ kg⁻¹) quando comparado com algumas biomassas lignocelulósicas, como o capim elefante 15,6 MJ/Kg e bagaço da cana-de-açúcar 16,3 MJ/Kg (BRAGA et al, 2014).

O teor de cinzas da *Chlorella vulgaris* (4,7%) e da *Spirulina platensis* (6,4%) foram baixos, sendo ótimos resultados, já que quanto maior o teor de cinzas menor o valor energético da biomassa. Diferentes teores de cinzas de microalgas são encontrados na literatura, o que estão relacionados com os meios e parâmetros de cultivos (temperatura, alimentação, Ph, etc.). A principal razão para que o

baixo teor de cinzas seja desejado é devido ao seu efeito no valor energético da biomassa. Similarmente ao teor de umidade, como o teor de cinzas é uma medida que assume as partes inorgânicas não combustíveis na biomassa, isto afeta significadamente seu conteúdo energético.

Tabela 1. Caracterização energética das biomassas

Caracterização da Biomassa (% em massa)	<i>Chlorella</i>	<i>Spirulina</i>
Análise Imediata		
Umidade (%)	9,43 ± 0,86	8,89 ± 1,53
Cinzas (%)	4,66	6,37
Teor de Voláteis (%)	81,92	79,42
Carbono fixo (%)	3,99	5,32
Poder Calorífico (MJ kg⁻¹)	24,6	22,43
Densidade Aparente (kg m⁻³)	525,41	722,5

A *Spirulina platensis* e a *Chlorella vulgaris* possuem alto teor de carbono, 46,51 % e 49,27 % respectivamente (Tabela 2). O potencial energético da biomassa está associado com o conteúdo de carbono (C) e quanto maior esse conteúdo em comparação com o de oxigênio e hidrogênio maior é o poder energético do fluido. Isso ocorre devido à baixa energia contida nas ligações C–O e C–H em relação às ligações C–C. A estrutura altamente oxigenada confere baixo poder calorífico ao combustível (GARCIA et al, 2015). O conteúdo de nitrogênio se dá principalmente devido a presença de proteínas e o oxigênio está presente tanto nas moléculas de proteínas, lipídeos e principalmente nos carboidratos.

Tabela 2. Análise elementar da *Chlorella vulgaris* e *Spirulina platensis*

Microalga	Análise elementar			
	C	H	N	O
<i>Chlorella vulgaris</i>	49,27	7,01	8,12	35,59
<i>Spirulina Platensis</i>	46,51	6,68	10,38	36,42

Analisando o perfil de decomposição térmica das microalgas, a partir dos resultados da análise termogravimétrica da Fig. 2, observa-se que a perda de massa de entre as faixas de temperatura de 130 a 850 °C, referente ao material volátil corresponde a cerca de 77 % de massa da *Chlorella* e 75% da *Spirulina*. Se compararmos estes resultados com os da análise imediata (Tabela 1) observa-se que os valores são próximos, visto que a *Chlorella* apresentou 72,49 % de material volátil, e para a *Spirulina* 79,42%. Em torno de 120 °C ocorre a degradação dos açúcares mais simples em diversos produtos de alto peso molecular (ARAUJO, 1995). Em seguida, as proteínas iniciam sua decomposição na temperatura de, aproximadamente, 130-150°C, temperatura esta que se observa a maior liberação de NH₃. Por fim, tem-se a degradação lipídica que ocorre, normalmente, a partir de 200 °C (FARIA et al, 2002).

O percentual de material não volátil quantificado através da TG, referente ao carbono fixo e cinzas, corresponde a cerca de 18 % para a *Chlorella* e 14,1 % para a *Spirulina* o que são valores compatíveis com os obtidos na Tabela 1, 18.1 % e 11,69 %, respectivamente.

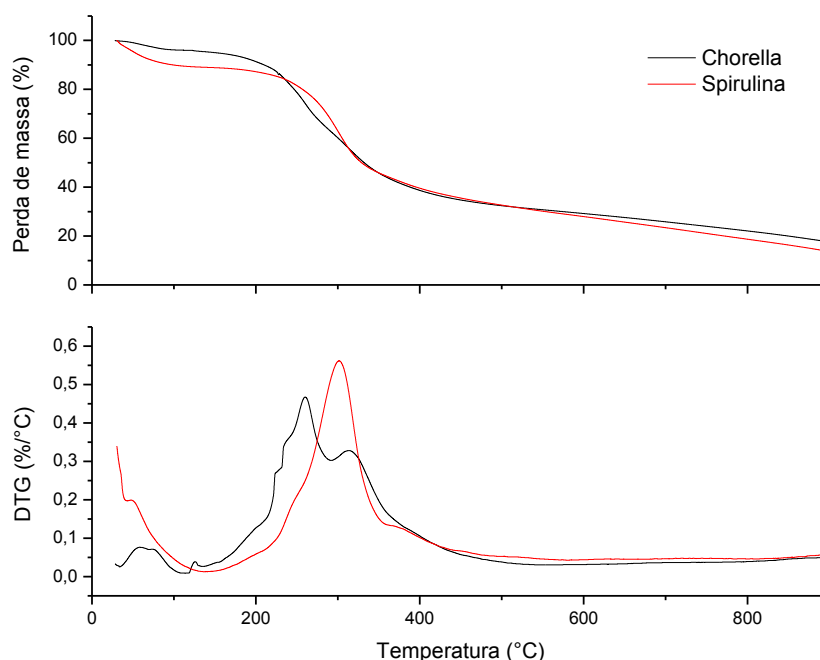


Figura 1 – Curvas termogravimétricas TG, DTG e DSC da *Chlorella vulgaris* e *Spirulina platensis*

As microalgas contém grandes quantidades de proteínas, que são compostas por diferentes tipos de aminoácidos. Leucina, ácido glutâmico, ácido aspártico e alanina são os aminoácidos majoritários da *Chlorella*, enquanto que para a *Spirulina* são arginina, ácido glutâmico, ácido aspártico e alanina, estando estes aminoácidos em diferentes proporções (Chao et. al, 2013) (Fig. 2). Deste modo, devido às distintas composições destas biomassas, elas irão adquirir diferenças nos perfis de decomposição térmica, bem como nos produtos da pirólise.

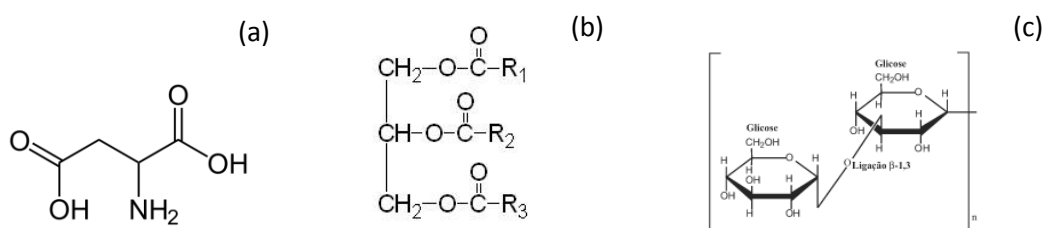


Figura 2. Constituintes das microalgas: (a) produto da volatilização das proteínas - Ácido aspártico, (b) produto da volatilização dos lipídeos – Triglicerídeo, e (c) produto da volatilização dos carboidratos - $\beta 1 \rightarrow 3$ glucano.

A pirólise das biomassas originaram compostos orgânicos de diferentes classes, sendo identificada a presença de compostos aromáticos de interesse industrial como o benzeno, tolueno, etilbenzeno, estireno e o-xileno. Também foram observados os compostos oxigenados fenol, 4-metil fenol, 2,5-dimetilfurano, 5-metil-2-furan carboxaldeído, além de compostos nitrogenados (indol, 4-etil

piridina). A Fig. 2 apresenta os cromatogramas da pirólise da *Chlorella* e *Spirulina*, e dos produtos identificados.

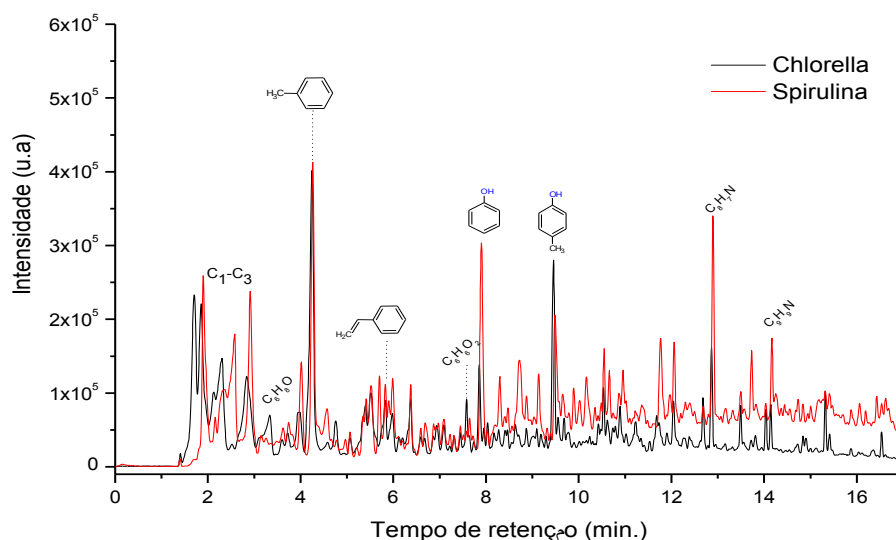


Figura 2. Cromatogramas dos produtos da pirólise da *Chlorella vulgaris* e *Spirulina platensis*.

Conclusões

As microalgas possuem vantagens de alta eficiência fotossintética, rápido crescimento e alto teor de voláteis, baixo teor de cinzas e carbono fixo, características apropriadas para sua aplicação nos processos de pirólise, assim essas biomassas microalgais tem sido sugeridas como ótimas candidatas para produção de biocombustíveis /ou produtos. O bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida de microalgas pode ser usado em muitas aplicações diferentes como substituinte indireto dos combustíveis convencionais ou como uma fonte de produtos químicos. Nos resultados da pirólise foram identificados compostos orgânicos de classes diferentes, incluindo compostos aromáticos de interesse industrial (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e estireno). Também foram observados os compostos oxigenados, tais como fenol, 4-metilfenol, 2,5-dimetilfurano, 5-metil-2-furancarboxaldeído, e vários compostos de azoto. As biomassas estudadas têm vantagens de alta eficiência fotossintética, maior produção de conteúdo aromático do que biomassas lignocelulósicas. No entanto, eles mostraram altos níveis de compostos nitrogenados que afetam propriedades energéticas de biocombustíveis, de modo que pode ser aplicado para a produção de bioprodutos através de pirólise.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFRN, CNPq, Capes e pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

ARAÚJO, J.M.A. *Química de alimentos*. 2 ed. Viçosa: UFV, 1995.

ASTM Standard E871-82 (2006) Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia

ASTM Standard E872-85 (2006) Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia

ASTM Standard E873-82 (2006) Standard test method for bulk density of densified particulate biomass fuels. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia

ASTM Standard E1755-01 (2007) Standard test method for ash in biomass. American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia

Braga RM, Costa TR, Freitas JCO, Barros JMF, Melo DMA, Melo MAF (2014a) Pyrolysis kinetics of elephant grass pretreated biomasses. *J Therm Calorim Analysis* 117:1341–1348

Chao Gai, Yuanhui Zhang, Wan-Ting Chen, Peng Zhang, Yuping Dong. Thermogravimetric and kinetic analysis of thermal decomposition characteristics of low-lipid microalgae.

Bioresource Technology 150 (2013) 139–148.

Faria, Elaine Alves de et al . Estudo da estabilidade térmica de óleos e gorduras vegetais por TG/DTG e DTA. **Eclet. Quím.**, São Paulo , v. 27, 2002

Roberto García, Consuelo Pizarro, Ana Álvarez, Antonio G. Lavín, Julio L. Bueno. Study of biomass combustion wastes. *Fuel* 148 (2015) 152–159.

Tredici MR (2010) Photobiology of microalgae mass cultures: understanding the tools for the next green revolution. *Future Sci Biofuels* 1:143-162