



## **PIRÓLISE SOLAR DA MICROALGA *SCHIZOCHYTRIUM LIMACINUM* EM LEITO CATALÍTICO DUPLO**

RAISSA A.S. ROSSI<sup>1</sup>, IGOR G. CAMPOS<sup>1</sup>, ANA K.M. MENDONÇA<sup>1</sup>, LETICIA S. ESTEVES<sup>1</sup>  
LUIZ G.M. VIEIRA<sup>1\*</sup>, MARCOS A.S. BARROZO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
Faculdade de Engenharia Química  
\*e-mail: luizgustavo@ufu.br

**RESUMO** - O aumento da produção de combustíveis renováveis depende das inovações nas áreas de bio-refinaria e bioenergia que podem levar a maiores investimentos e suporte tecnológico favorecendo a geração de energia limpa. Dessa forma, pesquisas relacionadas à obtenção de biocombustíveis com qualidade suficiente para ser um concorrente viável aos combustíveis fósseis, são de fundamental importância. O uso de biomassa para a produção de energia limpa, assim como os avanços científicos e tecnológicos na produção de biocombustíveis por meio de processos termoquímicos podem contribuir substancialmente para uma economia baseada em energia renovável que proporciona benefícios econômicos e sociais. No presente trabalho foi investigada a pirólise solar da microalga *Schizochytrium limacinum* em leito catalítico duplo, utilizando os catalisadores hidrotalcita e zeólita. Foram analisados os efeitos da temperatura de reação e do leito de catalítico duplo de NiHTC e NiHZSM-5 no rendimento, assim como nas características do bio-óleo produzido. Os resultados mostraram que a pirólise solar catalítica *ex-situ* foi capaz de produzir rendimentos satisfatórios de bio-óleo, chegando a 47% em seu melhor teste. O uso de um leito duplo catalítico proporcionou níveis elevados de hidrocarbonetos no bio-óleo e consequentemente maior poder calorífico superior (HHV), que atingiu 30,5 MJ/kg.

### **INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos, diferentes formas para geração de energia renovável têm sido amplamente estudadas devido à preocupação que envolve os problemas ambientais ocasionados pelo uso de combustíveis fósseis, como aumento de emissões de gases de efeito estufa (GEE), aquecimento global e mudanças climáticas. Portanto, o desenvolvimento e a otimização da produção de combustíveis limpos e renováveis são necessários para conduzir o setor energético em direção a um futuro sustentável (Andrade *et al.*, 2019), uma vez que formas alternativas de produção de energia limpa podem trazer benefícios sociais, econômicos e ambientais para a população. A busca por alternativas sustentáveis segue em

várias vertentes, como a produção de biocombustíveis através da conversão de biomassa e a utilização de fontes limpas como a energia solar, eólica e geotérmica. O uso de biomassas fornece energia com alta eficiência e apresenta vantagens como abundância, neutralidade de carbono e baixo custo (Guo *et al.*, 2020). Pesquisas recentes revelaram grande potencial do uso de biomassas para armazenar energia na forma de combustível após a sua decomposição por meio de processos termoquímicos, como a pirólise (Li *et al.*, 2021).

A pirólise de biomassa é um processo termoquímico que converte a matéria orgânica em bioprodutos sólidos, líquidos e gasosos. O uso de microalgas (matéria-prima de terceira geração) em processos termoquímicos para a produção de biocombustíveis tem ganhado

destaque (Rossi *et al.*, 2021a). As microalgas apresentam algumas vantagens em relação a outras matérias orgânicas, tendo grande capacidade metabólica de bioconversão e baixa necessidade de nutrientes; apresenta rápido crescimento, além de crescer em áreas não agrícolas (não competindo com culturas alimentares) (Yang *et al.*, 2019). Estudos recentes mostraram que espécies de microalgas com alto teor de carboidratos e lipídios apresentam grande potencial para produção de biocombustíveis (Li *et al.*, 2019; Aniza *et al.*, 2021). Além da matéria-prima escolhida, os parâmetros de projeto e operação têm forte influência no rendimento e na composição dos produtos. Vários estudos têm investigado novas abordagens para obtenção de elevados rendimentos de biocombustíveis com características desejáveis (Zhang *et al.*, 2019).

Processos termoquímicos que utilizam energia solar como fonte de aquecimento podem ser considerados ecologicamente corretos, pois conseguem combinar fontes limpas de energia. Nesses processos, a radiação solar é concentrada através de dispositivos de concentração ópticos (como calhas e pratos parabólicos e refletores de Fresnel), que são capazes de alcançar altas temperaturas em pequenos intervalos de tempo, permitindo taxas de aquecimento rápidas. Fato que influencia de forma positiva na qualidade e rendimento dos produtos formados, uma vez que os voláteis tendem a ter tempos de residência mais curtos, minimizando as reações secundárias, favorecendo dessa forma a produção de líquido com características desejáveis (Zeng *et al.*, 2017).

O uso de catalisadores no processo de pirólise tem sido investigado visando melhorar a qualidade do produto, por meio da diminuição de grupos orgânicos indesejados, bem como objetivando aumentar o rendimento do produto líquido.

Vários catalisadores de diferentes naturezas têm sido investigados junto aos processos de pirólise na tentativa de aprimorar a qualidade dos biocombustíveis produzidos. As zeólitas são frequentemente usadas devido à sua topologia e força ácida que podem aumentar a quantidade de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo (Ding *et al.*, 2018). Por outro lado, estudos usando óxidos mistos

derivados de hidrotalcita surgiram mais recentemente com bons resultados. As hidrotalcitas são hidróxidos duplos dispostos em folhas, derivados de camadas de brucita (MgOH). Esse tipo de catalisador tem tido destaque na pesquisa devido às suas propriedades como grande área superficial e estabilidade em sua estrutura, suas características ácido-base, além do baixo custo de sintetização (Barbosa *et al.*, 2021).

Processos catalíticos podem ter notável futuro no intuito de melhorar a fase líquida dos produtos obtidos a partir da decomposição termoquímica. No entanto, estudos envolvendo leitos catalíticos duplos permanecem insuficientes. Nenhum estudo usando um leito catalítico duplo de hidrotalcita e zeólita foi reportado na literatura. Esta técnica tem grande potencial para aumentar o rendimento de hidrocarbonetos, pois a hidrotalcita (HTC) pode alcançar uma boa desacidificação, enquanto a zeólita (HZSM-5) pode ajudar no desempenho das reações de desoxigenação e aromatização de compostos (Wiyantoko *et al.*, 2015; Díez *et al.*, 2003).

O arranjo de configuração *ex-situ* aloca o catalisador em um reator secundário. Essa configuração pode produzir biocombustíveis de alta qualidade com menor consumo de catalisador e menor formação de coque, evitando, assim, a rápida desativação do catalisador e aumentando sua vida útil (Rossi *et al.*, 2021b).

Este trabalho visa à produção de biocombustíveis por meio da pirólise solar catalítica da microalga *Schizochytrium limacinum*, que apresenta alto teor de carboidratos e lipídios. A catálise dos bioprodutos será realizada em leito catalítico fixo duplo (aquecido) contendo os óxidos mistos derivados da hidrotalcita e zeólita (HZSM-5), ambos com níquel impregnado para obtenção de sítios metálicos.

## MATERIAS E MÉTODOS

### Biomassa

A biomassa utilizada como matéria-prima nos testes de pirólise solar catalítica foi a microalga *Schizochytrium limacinum* em sua forma desidratada (3,00% ± 0,03% de umidade), adquirida da empresa XIAN LE SEN BIO TECHNOLOGY CO, LTD (China).

## Catalisadores

O precursor catalítico tipo hidrotalcita  $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  foi sintetizado em razão molar de 3:1 (Mg:Al), a fim de que seu carácter ácido fosse aproximadamente duas vezes maior que o básico (Diez *et al.* 2003). A metodologia de síntese utilizada (Cavani *et al.*, 1991) foi a de co-precipitação de nitratos metálicos a pH constante (mantido em  $10,0 \pm 0,2$ ). Para o preparo do catalisador, duas soluções base foram preparadas: 100 mL de uma mistura dos nitratos de magnésio  $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  e de alumínio  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  (razão molar de 3:1 de Mg/Al) e 200 mL de carbonato de sódio  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  à uma concentração de 0,2 mol/L. A solução contendo os dois nitratos foi gotejada na solução de carbonato, sendo o controle de pH feito através da adição de solução de NaOH (4 mol/L). Após finalizado o caldeamento das soluções, a mistura permaneceu em agitação por 18 h a 650 rpm. Depois desse tempo de envelhecimento da solução, a suspensão foi filtrada com água destilada aquecida (aproximadamente  $80^\circ\text{C}$ ) até que seu pH chegasse a 7,0. A torta remanescente do processo de filtração foi secada em estufa ( $105^\circ\text{C}$ ) por 16 h e então macerada e peneirada (80 mesh). O diâmetro médio das partículas do catalisador permaneceu entre 0,119 e 0,177 mm. Antes do processo de impregnação de níquel para obtenção de sítios metálicos, o catalisador foi calcinado a  $550^\circ\text{C}$  em fluxo constante de ar sintético por 4 h para que houvesse a decomposição dos nitratos em óxidos. A taxa de aquecimento utilizada foi  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ , para que exposição do catalisador ao gás fosse lenta, precaução tomada devido à presença de nitratos (material explosivo).

O catalisador zeólita HZSM-5 (CBV 8014) foi adquirido da empresa britânica *Zeolyst International*. O catalisador em pó foi comprado na forma amoniacal com uma razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  igual a 80. Analogamente ao precursor catalítico tipo hidrotalcita, antes da impregnação metálica, o catalisador HZSM-5 foi submetido ao processo de calcinação em mufla à temperatura de  $550^\circ\text{C}$  em fluxo constante de ar sintético por 4 h, à uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ .

A obtenção de sítios metálicos nos dois catalisadores foi feita através da técnica de impregnação a seco utilizando nitrato de níquel  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ . Para a impregnação de 7% de níquel (Ni) em cada catalisador, utilizou-se a razão mássica de 10,00/3,75 (catalisador/nitrato de níquel). Durante o processo, 3,75 g de nitrato de níquel foram diluídos em 2 g de água destilada. À medida que se acrescentava a solução em cada catalisador, fazia-se simultaneamente a homogeneização. Depois de bem homogeneizados, os catalisadores foram secos em estufa ( $105^\circ\text{C}$ ), macerados e novamente calcinados em mufla à temperatura de  $550^\circ\text{C}$  em fluxo constante de ar sintético por 4 h, a uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  para que ocorresse formação de óxidos e, conseqüente, estabilização dos catalisadores, que então foram armazenados em sua forma mais estável.

Os catalisadores impregnados com níquel foram denominados NiHTC e NiHZSM-5 e, então, utilizados no processo de pirólise solar. A técnica de impregnação foi escolhida por se tratar de um procedimento simples que permitiria a produção de maiores quantidades de catalisadores que são demandadas pela unidade solar piloto. A quantidade de níquel impregnada (7%) foi determinada em consequência da técnica de obtenção de sítios metálicos (impregnação) que limita a quantidade de metal no suporte do catalisador devido à formação de partículas grandes durante o processo. Partículas grandes tornam-se desinteressantes em razão da diminuição da área de superfície específica do catalisador.

## Pirólise solar em leito catalítico duplo

Para a realização dos experimentos de pirólise solar, um espelho parabólico côncavo foi acoplado a um sistema automatizado que permitia o rastreamento em dois eixos de orbes e astros, representado na Figura 1. O espelho côncavo era capaz de concentrar a luz solar e refleti-la em um ponto focal onde o reator era posicionado para, então, ser aquecido até a temperatura desejada (a depender da radiação escolhida para execução dos experimentos), que foi aferida com um termopar tipo K posicionado na base do reator. O reator de 4,4 cm de diâmetro foi fabricado em quartzo transparente, material que possui alta

transmitância (0,94), o que permitiu uma rápida distribuição de calor. Os testes de pirólise solar foram realizados em duas faixas de radiação:  $550 \pm 20 \text{ W/m}^2$  e  $800 \pm 30 \text{ W/m}^2$ .

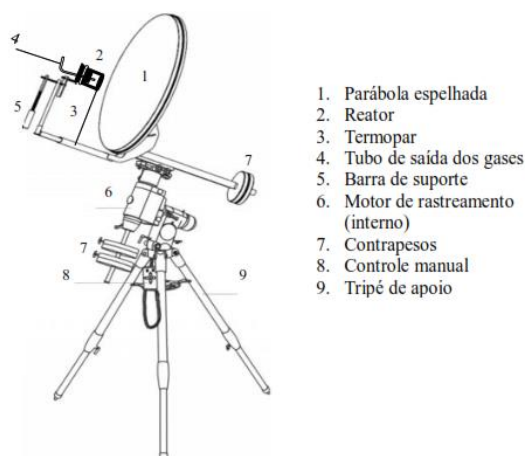


Figura 1: Representação esquemática da unidade solar (adaptado de Andrade *et al.*, 2018).

As corridas experimentais foram realizadas em batelada sendo utilizadas em cada teste cerca de 1,5 g da microalga *Schizochytrium limacinum* por um período de 7 min. Por se tratar de uma configuração *ex-situ*, o reator era seguido por um leito catalítico fixo duplo aquecido (NiHTC seguida por NiHZSM-5). A quantidade total de catalisador (NiHTC + NiHZSM-5) utilizada em cada corrida experimental foi igual a quantidade de biomassa (1,5 g). O arraste dos vapores de pirólise foi feito com gás nitrogênio (pureza de 99,999%) proveniente de um cilindro em uma vazão de aproximadamente 300 mL/min. Os vapores pirolíticos depois de passar pelo leito fixo de hidrotalcita e HZSM-5 seguiam para o sistema de condensação, constituído por dois kitassatos imersos em banho de gelo. Os vapores não condensáveis eram liberados para atmosfera.

Os rendimentos de sólido ( $RS$ ) remanescente no reator e de líquido ( $RL$ ) coletado no sistema de condensação foram determinados por gravimetria, já o rendimento da fase gasosa ( $RG$ ) foi calculado por diferença, sendo a massa inicial de microalga utilizada como base de cálculo do sistema, conforme mostrado pelas Equações (1), (2) e (3). Cada corrida experimental foi repetida por pelo menos duas vezes para obter resultados com um

desvio padrão relativo  $< 1,2\%$ . Os dados médios foram usados nesse estudo.

$$RS = \frac{\text{Massa de biochar produzido}}{\text{Massa inicial de microalga}} 100\% \quad (1)$$

$$RL = \frac{\text{Massa de bio-óleo produzido}}{\text{Massa inicial de microalga}} 100\% \quad (2)$$

$$RG = 100\% - (SY + LY) \quad (3)$$

### Planejamento experimental da pirólise solar

Testes preliminares de pirólise solar da microalga *Schizochytrium limacinum* sem a presença do leito catalítico duplo foram realizados para as duas faixas de temperatura estudadas. As condições experimentais para os testes não catalíticos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Pirólise solar não catalítica.

| Teste | T [°C] | x <sub>1</sub> |
|-------|--------|----------------|
| 1     | 650    | -1             |
| 2     | 750    | 1              |

As condições experimentais para a pirólise solar catalítica foram escolhidas utilizando um planejamento híbrido no qual a variável temperatura de reação (T) foi estudada em dois níveis (2<sup>2</sup>), escolhidos a partir de testes preliminares que indicaram que a faixa de radiação solar de  $550 \pm 20 \text{ W/m}^2$  conseguiria atingir uma temperatura média de  $650 \pm 30^\circ\text{C}$  enquanto a faixa de radiação de  $800 \pm 30 \text{ W/m}^2$  atingiria  $750 \pm 35^\circ\text{C}$ . Por se tratar de experimentos que utilizam a luz solar, a qual não se detinha controle, flutuações aconteceram durante aquecimento. Por esse motivo foi determinado que a variável temperatura (x<sub>1</sub>) teria apenas dois níveis (um mais frio e um mais quente). Apesar das flutuações existentes em cada nível estudado, estatisticamente, pôde-se afirmar que não houve diferença nos valores de radiação solar e temperatura. No caso da variável razão mássica de catalisadores (NiHTC/(NiHTC+NiHZSM-5) (C), denominada x<sub>2</sub>, foi decidido que cinco níveis (5<sup>2</sup>) seriam estudados, a fim de se avaliar os

efeitos do leito de catalítico duplo de NiHTC e NiHZSM-5.

O tratamento dos dados experimentais foi realizado através 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). Os coeficientes não significativos ( $p > 0,05$ ) foram então eliminados e as equações de predição foram ajustadas. A Tabela 2 mostra os níveis das variáveis independentes, cujas Equações (4) e (5) apresentam as respectivas codificações das variáveis.

Tabela 2: Matriz de planejamento experimental para a pirólise solar catalítica.

| Teste | $T [^{\circ}\text{C}]$ | $x_1$ | $C$  | $x_2$ |
|-------|------------------------|-------|------|-------|
| 3     | 650                    | -1    | 0    | -1    |
| 4     | 750                    | 1     | 0    | -1    |
| 5     | 650                    | -1    | 0,33 | 0     |
| 6     | 750                    | 1     | 0,33 | 0     |
| 7     | 650                    | -1    | 0,5  | 0,5   |
| 8     | 750                    | 1     | 0,5  | 0,5   |
| 9     | 650                    | -1    | 0,67 | 1     |
| 10    | 750                    | 1     | 0,67 | 1     |
| 11    | 650                    | -1    | 1    | 2     |
| 12    | 750                    | 1     | 1    | 2     |

$$x_1 = \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 700}{50} \quad (4)$$

$$x_2 = \frac{C - 0,33}{0,33} \quad (5)$$

### Cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS) do bio-óleo

O bio-óleo obtido dos experimentos de pirólise solar catalítica foi diluído em etanol (60-70% em massa). Sua composição foi determinada pelo método Di Blasi, segundo Andrade *et al.* (2018). Utilizou-se um cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massa QP2010 Plus - Shimadzu (GC/MS), utilizando uma coluna capilar Rtx-1701 (60m  $\times$  0,25mm  $\times$  0,25 $\mu$ m). Gás hélio foi usado como arraste a uma vazão de 1 mL/min. A razão de divisão usada foi de 1:5. A temperatura do forno foi mantida inicialmente a 45 $^{\circ}$ C por 4 min e depois aumentada para 235 $^{\circ}$ C a uma taxa de

3 $^{\circ}$ C min $^{-1}$ . Durante a análise, a temperatura do injetor foi mantida a 250 $^{\circ}$ C e a interface a 235 $^{\circ}$ C. Os compostos foram identificados usando a biblioteca de dados espectrais de massa NIST 08 com índice de similaridade superior a 80%. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos Catalíticos, localizado na FEQUI/UFU. Para determinar a proporção relativa de hidrocarbonetos gerados, usou-se a soma das porcentagens das áreas de picos para cada teste do planejamento experimental.

### Análise elementar, poder calorífico superior (HHV) e energia recuperada

A análise elementar (CHNS/O) foi realizada usando um analisador Perkin Elmer – CHNS 2400 no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da UFU. Foram utilizados aproximadamente 1,5 mg de amostra, a temperatura do forno foi mantida em 975 $^{\circ}$ C e o tempo de corrida do cromatograma em 420 s. Na identificação e quantificação foi utilizada uma curva de calibração externa (padrão de calibração: Cistina). Todas as análises foram realizadas em duplicata. O teor de oxigênio foi calculado por diferença de acordo com a Equação (6) (Naik *et al.*, 2010).

O poder calorífico superior do bio-óleo (MJ/kg) foi calculado de acordo com Sheng *et al.* (2005) a partir dos valores encontrados através da composição elementar, Equação (7).

$$\text{Teor de oxigênio} = 100\% - (C + H + N + S) \quad (6)$$

$$\text{HHV} = -1,3675 + 0,3137 C + 0,7009 H + 0,0318 O \quad (7)$$

A partir dos valores de rendimento de líquido, geração de hidrocarbonetos e HHV foram realizados cálculos [Equações (8) e (9)] para avaliação das condições experimentais que favoreceram a eficiência energética do processo.

$$\text{Energia em cada teste} = m_{\text{bio-}\omega\text{leo}} \text{HHV}_{\text{bio-}\omega\text{leo}} \quad (8)$$

$$\text{Energia recuperada} = \frac{m_{\text{bio-}\omega\text{leo}} \text{HHV}_{\text{bio-}\omega\text{leo}}}{m_{\text{biomassa}} \text{HHV}_{\text{biomassa}}} 100\% \quad (9)$$

em que  $m_{\text{bio-}\omega\text{leo}}$  é a massa de bio-óleo,  $m_{\text{biomassa}}$  é a massa de biomassa,  $\text{HHV}_{\text{bio-}\omega\text{leo}}$  é o poder

calorífico superior do bio-óleo e  $HHV_{biomassa}$  é o poder calorífico superior da biomassa.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados de rendimento dos produtos sólido líquido e gasoso para os testes de pirólise não catalítica e catalítica, respectivamente.

Tabela 3: Rendimento dos produtos para pirólise solar não catalítica.

| Teste | RS [%] | RL [%] | RG [%] |
|-------|--------|--------|--------|
| 1     | 32,13  | 36,51  | 31,36  |
| 2     | 31,73  | 40,23  | 28,04  |

Tabela 4: Rendimento dos produtos para pirólise solar em leito catalítico duplo.

| Teste | RS [%] | RL [%] | RG [%] |
|-------|--------|--------|--------|
| 3     | 31,24  | 37,05  | 31,71  |
| 4     | 30,86  | 40,87  | 28,27  |
| 5     | 29,44  | 43,26  | 27,30  |
| 6     | 28,62  | 44,85  | 26,53  |
| 7     | 28,34  | 45,78  | 25,88  |
| 8     | 28,04  | 47,05  | 24,91  |
| 9     | 29,22  | 43,92  | 26,86  |
| 10    | 28,41  | 45,76  | 25,83  |
| 11    | 28,46  | 39,85  | 31,69  |
| 12    | 27,58  | 42,51  | 29,91  |

Como pode ser observado, existe um padrão no qual o rendimento de produto líquido é maior para a temperatura de 750°C. O aumento da produção de líquido foi diretamente afetado pela temperatura de reação, muito provavelmente porque temperaturas mais altas favorecem maior decomposição do material orgânico, o que reduz o percentual de sólido remanescente no reator e aumenta a produção de bio-óleo e bio-gás. Como demonstrado por Li *et al.* (2013) através de análise termogravimétrica da microalga *Schizochytrium limacinum*, a maior parte dessa biomassa se decompõe a uma temperatura de aproximadamente 430°C, entretanto, a decomposição completa acontece apenas a uma temperatura de 760°C. Fato que sugere que temperaturas mais altas são mais adequadas para realizar experimentos de pirólise da

microalga *Schizochytrium limacinum* quando o intuito é a produção de líquido.

O uso da energia solar concentrada para o aquecimento e degradação da biomassa também favoreceu a produção de líquido. As altas taxas de aquecimento promovidas pelo uso da energia solar concentrada permite que altas temperaturas sejam atingidas rapidamente no ponto focal. Dessa forma, o gás produzido atravessa uma zona de alta temperatura em direção a uma área de temperatura mais baixa muito rapidamente, essa diferença abrupta pode minimizar as reações secundárias e favorecer a formação e condensação de líquido (Zeng *et al.*, 2017). Fato que, aliado ao maior grau de degradação, também pode explicar a menor produção de gás nos testes em que a temperatura de reação foi mais alta (750°C).

Nas corridas experimentais em que não há a presença do leito catalítico (testes 1 e 2) resultou em menor produção de líquido, principalmente comparadas com os testes em que foram utilizadas razões mássicas entre os catalisadores (C) intermediárias (testes 7, 8 e 10).

Pode-se constatar que em tempos de reação similares, as quantidades de sólido obtidas neste estudo foram inferiores às obtidas em Barbosa *et al.* (2021). O rendimento de sólido médio obtido por Barbosa *et al.* (2021) para pirólise solar catalítica *ex-situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* foi de 40,55%, enquanto no presente estudo encontrou-se um valor médio de 29,02%. Fato que pode ter explicado devido a maior quantidade de biomassa (3,75 g) utilizada por Barbosa *et al.* (2021), visto que a transferência de calor durante a pirólise solar ocorre a partir do ponto focal localizado na base do reator e se propaga de baixo para cima, fazendo com que a degradação da biomassa aconteça em camadas. Dessa forma, quantidades moderadas de biomassa (como a de 1,5 g utilizada no presente trabalho) podem proporcionar melhor distribuição de calor e uma degradação mais homogênea do material orgânico.

### Efeito das variáveis independentes no rendimento de líquido

O efeito das variáveis temperatura de reação ( $x_1$ ) e razão mássica de catalisadores ( $x_2$ ) foram estudados para compreender a influência

dessas variáveis no rendimento da fração líquida (bio-óleo). A Figura 2 apresenta a superfície de resposta na qual é possível identificar a região que apresentou maior geração de produto líquido.

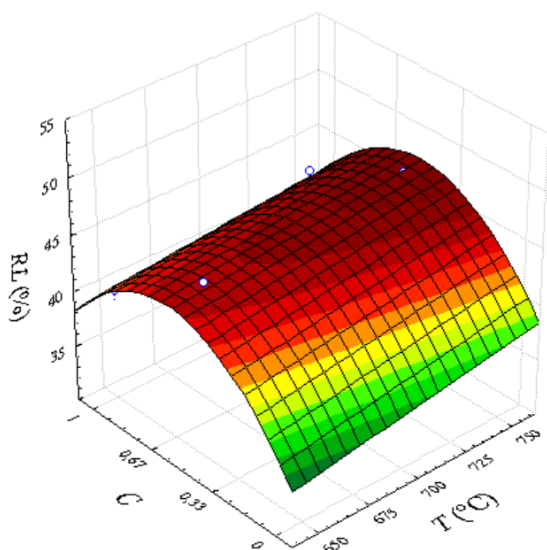


Figura 2: Superfície de resposta para rendimento de líquido em função das variáveis  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $C$ .

Na Figura 2 observa-se que o nível mais alto ( $750^{\circ}\text{C}$ ) da variável temperatura de reação ( $x_1$ ) associado a valores intermediários (0,50 e 0,67) da razão mássica de catalisadores ( $x_2$ ) apresentaram maior rendimento de produto líquido, atingindo aproximadamente 47% no teste 8. Fato que pode ser explicado pela escolha adequada da temperatura de degradação, que favoreceu a decomposição do material orgânico, pois o aumento da temperatura é capaz de, inicialmente, liberar grandes quantidades de voláteis. Essa disponibilidade de vapores pirolíticos aliada às reações promovidas pelo leito duplo catalítico resultaram em reações de recombinação entre moléculas gasosas, favorecendo a produção condensável (Xie *et al.*, 2015; Gao *et al.*, 2017).

A razão mássica de catalisadores de 0,50 favoreceu o aumento da produção de bio-óleo, enquanto as razões de 0 e 1 foram as que mais desfavoreceram a geração de líquido. Isso significa que o uso de dois catalisadores ao invés de apenas um tipo foi mais adequado ao sistema de pirólise solar da microalga *Schizochytrium limacinum*, uma vez que para atingir 47% de produção de líquido foi necessária uma proporção de apenas 1:1 entre

NiHTC e o total (NiHTC + NiHZSM-5). A presença de catalisadores pode reduzir significativamente a demanda de energia para quebrar ligações químicas. Assim, o craqueamento/reforma catalítica fornece uma estratégia eficaz na termoconversão de biomassas e tem sido visto como o método promissor para converter materiais orgânicos em produtos combustíveis (Lee *et al.*, 2020a; Lee *et al.*, 2020b).

### Efeitos das variáveis independentes nas características do produto líquido

O bio-óleo coletado em cada teste de pirólise solar foi analisado via GC/MS para identificação de compostos. A Figura 3 apresenta a superfície de resposta para a geração de hidrocarbonetos.

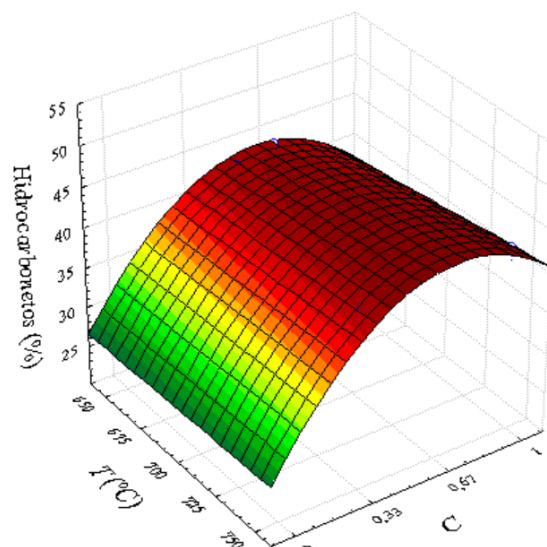


Figura 3: Superfície de resposta para geração de hidrocarbonetos em função das variáveis  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $C$ .

Na Figura 3 é possível observar que o efeito da razão de catalisadores foi maior que o da temperatura. Entretanto, o nível mais alto da temperatura de reação ( $x_1$ ) contribuiu positivamente na geração de hidrocarbonetos. Em relação a variável  $x_2$ , observa-se que os testes nos quais a razão de catalisadores foi igual a 0,67 conduziram a resultados mais satisfatórios quanto à produção de hidrocarbonetos. Os autores sugerem que os sítios básicos e metálicos do catalisador NiHTC assistiram à remoção de compostos ácidos que são formados principalmente devido à decomposição de lipídeos e carboidratos

presentes nas microalgas. Os compostos ácidos podem ser removidos via neutralização, craqueamento térmico e catalítico (Ding *et al.*, 2018), podendo ser convertidos em cetonas e álcoois. Maisano *et al.* (2017) reportaram que a aplicação de catalisadores de Ni na pirólise catalítica de *Posidonia Oceanica* aumentou o rendimento e o teor de hidrocarbonetos do bio-óleo, enquanto diminuiu os teores de O e N. Já os sítios ácidos também presentes na NiHTC (catalisador de caráter duplo: ácido-base) podem ter sido responsáveis pela formação de hidrocarbonetos.

Em relação a segunda parte do leito catalítico composto por zeólita, foi demonstrado em vários estudos que os sítios ácidos e a estrutura de poros única da HZSM-5 são responsáveis por um desempenho satisfatório na desoxigenação catalítica, dessa forma, compostos oxigenados como álcoois e cetonas podem ser convertidos em hidrocarbonetos (Wang *et al.*, 2018).

Na razão de catalisadores igual a 0,67 (uma proporção de NiHTC:NiHZSM-5 igual a 2:1) as reações de desacidificação provavelmente foram favorecidas pela maior quantidade de catalisador NiHTC, a maior parcela de sítios básicos muito provavelmente contribuiu para remoção dos compostos ácidos provenientes da decomposição de carboidratos e lipídeos, visto que a microalga *Schizochytrium limacinum* apresenta grandes teores de carboidratos e lipídeos, que somados podem atingir 75% de sua composição (Anand *et al.*, 2017). O aumento das reações de desacidificação possivelmente levou à maior geração de compostos intermediários como cetonas e álcoois, sendo que parte destes compostos foi transformada em hidrocarbonetos pelos sítios ácidos da própria NiHTC e parte foi convertida, também em hidrocarbonetos, pelo leito de NiHZSM-5, por isso foi necessária uma quantidade menor de zeólita que de HTC para atingir maior geração de hidrocarbonetos.

### **Produção de hidrocarbonetos e poder calorífico superior (HHV)**

O poder calorífico superior do bio-óleo (MJ/kg) foi calculado de acordo com Sheng *et al.* (2005), a partir dos valores encontrados através das análises de composição elementar

(CHNS). A eficiência energética do processo (Energia recuperada) foi calculada a partir dos valores de rendimento de líquido, geração de hidrocarbonetos e HHV. Os valores são apresentados na Tabelas 5.

Tabela 5: Características do bio-óleo para pirólise solar em leito catalítico duplo.

| Teste | RL [%] | Hidrocarbonetos [%] | HHV [MJ/kg] | Energia recuperada [%] |
|-------|--------|---------------------|-------------|------------------------|
| 3     | 37,05  | 30,54               | 29,17       | 45,52                  |
| 4     | 40,87  | 32,43               | 29,40       | 50,61                  |
| 5     | 43,26  | 39,14               | 29,08       | 52,99                  |
| 6     | 44,85  | 40,59               | 29,28       | 55,32                  |
| 7     | 45,78  | 43,23               | 29,59       | 57,06                  |
| 8     | 47,05  | 43,60               | 29,75       | 58,96                  |
| 9     | 43,92  | 44,24               | 29,97       | 55,45                  |
| 10    | 45,76  | 46,12               | 30,54       | 58,86                  |
| 11    | 39,85  | 38,68               | 29,18       | 48,99                  |
| 12    | 42,51  | 42,73               | 29,63       | 53,06                  |

Observa-se que apesar dos melhores rendimentos de líquido serem obtidos nos testes 7 e 8, a maior proporção de hidrocarbonetos (produto de interesse) foi gerada nos testes 9 e 10, que apresentaram também maiores valores de HHV, que na melhor condição experimental, atingiu 30,54 MJ/kg (valor muito próximo ao HHV do etanol que é de aproximadamente 30 MJ/kg). Nota-se que existe um padrão no qual o aumento do poder calorífico acompanha o aumento da fração de hidrocarbonetos. A redução de compostos oxigenados e por consequência aumento de hidrocarbonetos resulta em bio-óleos de maior poder calorífico, mais estáveis e menos corrosivos, propiciando seu uso direto como combustíveis (Zhang *et al.*, 2022).

O bio-óleo proveniente da pirólise de biomassa tem aplicações potenciais para geração de energia e é importante avaliar o desempenho do processo em termos de eficiência energética. O parâmetro Energia recuperada foi obtido com base na Eq. (9), usando a quantidade de biomassa, os valores em massa de bio-óleo produzido em cada corrida experimental, o valor de HHV da biomassa (23,74 MJ/kg) e os valores de HHV do bio-óleo obtido em cada teste de pirólise. Os resultados indicaram que os valores de Energia recuperada do bio-óleo produzido através da pirólise solar



catalítica da microalga *Schizochytrium limacinum* foram satisfatórios. Miao *et al.* (2004) produziram bio-óleo a partir da microalga autotrófica *Chlorella protothecoides* e encontraram um valor de 22,2% de energia recuperada, bastante inferior aos do presente estudo. Isso aconteceu devido ao rendimento inferior de bio-óleo produzido por Miao *et al.* (2004), que levou a uma baixa eficiência energética. A pirólise catalítica convencional realizada por Babich *et al.* (2011) usando a alga *Chlorella* e o catalisador Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> atingiram maior teor de bio-óleo, mas a energia recuperada foi reduzida (42%) devido ao menor valor de HHV. Essa relação entre o rendimento, produção de hidrocarbonetos e HHV do bio-óleo pode ser claramente observada nos testes 8 e 10 do presente trabalho, nos quais os valores de energia recuperada foram praticamente iguais. Entretanto ao compararmos os resultados das duas corridas experimentais, no teste 8, o rendimento de líquido foi maior, mas a produção de hidrocarbonetos e o HHV foram menores que no teste 10, que produziu menos bio-óleo, porém teve maior HHV. Os resultados satisfatórios de recuperação energética alcançados no presente estudo utilizando a energia solar, têm potencial para diminuir o impacto ambiental ao mesmo tempo em que indicam uma redução no custo de produção, uma vez que utiliza uma fonte limpa de aquecimento.

## CONCLUSÕES

A distribuição e características dos produtos obtidos ao final da pirólise estão relacionadas a diversos fatores como a biomassa utilizada, temperatura de reação, fonte de aquecimento e uso de catalisadores. No presente trabalho o nível mais alto da temperatura de reação (750°C) resultou em maiores rendimentos de produtos líquidos com características desejáveis. O uso do leito catalítico duplo de NiHTC seguido por um leito de NiHZSM-5 foi adequado para o sistema de pirólise solar da microalga *Schizochytrium limacinum*, sendo que a razão mássica de catalisadores de 0,50 favoreceu o aumento da produção de bio-óleo, enquanto a razão de 0,67 resultou na maior geração de hidrocarbonetos

através da remoção de ácidos que são formados principalmente devido à decomposição de lipídeos e carboidratos presentes nas microalgas. Espécies de microalgas com alto teor de carboidratos e lipídios, como é o caso da microalga *Schizochytrium limacinum*, apresentam grande potencial para produção de biocombustíveis (Li *et al.*, 2019). A razão de catalisadores igual a 0,67 (teste 10) também resultou no bio-óleo com maior poder calorífico (30,54 MJ/kg).

A pirólise solar catalítica de microalgas pode ser um processo com potencial para minimizar o craqueamento secundário e aumentar a condensação e produção de bio-óleo com características desejáveis. Dessa forma, a energia solar é transformada em energia química, podendo ser estocada e transportada de forma eficiente.

## AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem à CAPES, ao CNPq e a FAPEMIG por todo apoio e suporte.

## REFERÊNCIAS

- ANAND, V., GAUTAM, R., VINU, R. (2017), Non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of *Schizochytrium limacinum* microalga, Fuel, Vol 205, p.1-10. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.049>
- ANDRADE, L. A., BARROZO M. A. S., VIEIRA, L. G. M. (2018), Catalytic solar pyrolysis of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*, Solar Energy, Vol 173, p.928-938. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.035>
- ANDRADE, L. A., BARROZO, M. A. S., VIEIRA, L. G. M. (2019), Pyrolysis of Mango Residues: A Statistic Analysis on Nonlinear Models Used to Describe the Drying Stage, Waste and Biomass Valorization, Vol 10, p.2335-2342. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0243-8>
- ANIZA, R., CHEN, W. H., LIN, Y. Y., TRAN, K. Q., CHANG, J. S., LAM, S. S., PARK, Y. K., KWON, E. E., TABATABAEI, M.

- (2021), Independent parallel pyrolysis kinetics of extracted proteins and lipids as well as model carbohydrates in microalgae, *Applied Energy*, Vol 300, p. 117372.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117372>
- BABICH, I. V. VAN DER HULST I. M., LEFFERTS, L., MOULIJN, J. A., O'CONNOR, P., SESHAN, K. (2011), Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels, *Biomass Bioenergy*, Vol 35 p.3199e-3207, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.043>.
- BARBOSA, J. M., ROSSI, R. A. S., VIEIRA, L. G. M., BARROZO, M. A. S. (2021), A study of optimization of solar pyrolysis and catalyst recovery and reuse, *Energy Conversion and Management*, Vol 237, p.114094.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114094>
- DÍEZ, V. K., APESTEGUIA, C. R., COSIMO, D. I. (2003), Effect of the acid-base properties of MgAl mixed oxides on the catalyst deactivation during aldol condensation reactions, *Latin American Applied Research*, Vol 33, p.79-86.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.053>
- DING, K., ZHONG, Z., WANG, J., ZHANG, B., FAN, L., LIU, S., WANG, Y., LIU, Y., ZHONG, D., CHEN, P., RUAN, R. (2018), Improving hydrocarbon yield from catalytic fast co-pyrolysis of hemicellulose and plastic in the dual-catalyst bed of CaO and HZSM-5, *Bioresource Technology*, Vol 261, p.86-92.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.138>
- GAO, L., SUN, J., XU, W., XIAO, G. (2017), Catalytic pyrolysis of natural algae over Mg-Al layered double oxides/ZSM-5 (MgAl-LDO/ZSM-5) for producing bio-oil with low nitrogen content, *Bioresource Technology*, Vol 225, p.293-298.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.077>
- GUO, F., JIA, X., LIANG, S., ZHOU, N., CHEN, P., RUAN, R. (2020), Development of biochar-based nanocatalysts for tar cracking/reforming during biomass pyrolysis and gasification, *Bioresource Technology*, Vol 298, p.122263.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122263>
- LEE, D. J., JUNG, S., JEONG, K. H., LEE, D. H., LEE, S. H., PARK, Y. K., KWON, E. E. (2020a), Catalytic pyrolysis of cow manure over a Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst using CO<sub>2</sub> as a reaction medium, *Energy*, Vol 195, p.117077.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117077>
- LEE, J., KWON, E. E., PARK, Y. K. (2020b), Recent advances in the catalytic pyrolysis of microalgae, *Catalysis Today*, Vol 355, p.263-271.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.010>
- LI, F., SRIVATSA, S. C., BHATTACHARYA, S. (2019), A review on catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality bio-oil with low oxygenous and nitrogenous compounds, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 108, p.481-497.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.026>
- LI, G., ZHOU, Y., JI, F., LIU, Y., ADHIKARI, B., TIAN, L., MA, Z., DONG, R. (2013), Yield and characteristics of pyrolysis products obtained from *Schizochytrium limacinum* under different temperature regimes, *Energies*, Vol 7, p. 3339-3352.  
<https://doi.org/10.3390/en6073339>
- LI, H., WANG, Y., ZHOU, N., DAI, L., DENG, W., LIU, C., CHENG, Y., LIU, Y., COBB, K., CHEN, P., RUAN, R. (2021), Applications of calcium oxide-based catalysts in biomass pyrolysis/gasification – A review, *Journal of Cleaner Production*, Vol 291, p.125826.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125826>
- MAISANO, S., URBANI, F., MONDELLO, N., CHIODO, V. (2017), Catalytic pyrolysis of Mediterranean sea plant for bio-oil production, *Int. J. Hydrogen*

- Energy, Vol 42, p.28082–28092.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.124>
- MIAO, X., WU, Q. (2004), High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*, *J. Biotechnol*, Vol 110, p.85-93,  
<https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.01.013>.
- NAIK, S., GOUD, V. V., ROUT, P. K., DALAI, A. K. (2010), Supercritical CO<sub>2</sub> fractionation of bio-oil produced from wheat-hemlock biomass, *Bioresource Technology*, Vol 101, p.7605-7613, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.024>
- ROSSI, R. A. S., BARBOSA, J. M., BARROZO, M. A. S., VIEIRA, L. G. M. (2021a), Catalytic solar hydrolysis of the *Chlamydomonas reinhardtii* microalgae, *Biomass and Bioenergy*, Vol 152, p.106183.  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106183>
- ROSSI, R. A. S., BARBOSA, J. M., BARROZO, M. A. S., VIEIRA, L. G. M. (2021b), Solar assisted catalytic thermochemical processes: pyrolysis and hydrolysis of *Chlamydomonas reinhardtii* microalgae, *Renewable Energy*, Vol 170, p. 669-682.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.02.034>
- SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. (2005), Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis. *Biomass and Bioenergy*, Vol 28, p. 499-507.  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>
- WANG, S., CAO, B., LIU, X., XU, L., HU, Y., AFONAA-MENSAH, S., ABOMOHR, A. E. F., HE, Z., WANG, Q., XU, S. (2018), A comparative study on the quality of bio-oil derived from green macroalga *Enteromorpha clathrata* over metal modified ZSM-5 catalysts, *Bioresource Technology*, Vol 256, p.446-455.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.134>
- WIYANTOKO, B., KURNIAWATI, P., PURBANINGTIAS, T. E., FATIMAH, I. (2015), Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios, *Procedia Chem*, Vol 17, p.21–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.115>
- XIE, Q., ADDY, M., LIU, S., ZHANG, B., CHENG, Y., WAN, Y., LI, Y., LIU, Y., LIN, X., CHEN, P., RUAN, R. (2015), Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of microalgae and scum for bio-oil production, *Fuel*, Vol 160, p.577–582.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.020>
- YANG, C., LI, R., ZHANG, B. (2019), Pyrolysis of microalgae: a critical review, *Fuel, Process Technology*, Vol 186, p.53-72.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.012>
- ZENG, K., GAITHIER, D., SORIA, J., MAZZA, G., FLAMANT, G. (2017), Solar Pyrolysis of Carbonaceous Feedstocks: A Review, *Solar Energy*, Vol 156, p.73–92.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.033>
- ZHANG, Y., KE, C., GAO, Y., LIU, S., PAN, Y., ZHOU, N., WANG, Y., FAN, L., PENG, P., LI, B., RUAN, R. (2019), Syngas production from microwave-assisted air gasification of biomass: Part 2 model validation, *Renewable Energy*, Vol 140, p.625-632.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.024>
- ZHANG, T., KANG, K., NANDA, S., DALAI, A. K., XIE, T., ZHAO, Y. (2022), Comparative study on fuel characteristics and pyrolysis kinetics of corn residue-based hydrochar produced via microwave hydrothermal carbonization, *Chemosphere*, Vol 291, p. 132787.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132787>