

ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DA PIRÓLISE DA MICROALGA *Chlamydomonas reinhardtii*

G. R. NUNES, L. A. ANDRADE, M. A. S. BARROZO, L. G. M. VIEIRA

Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: giovannarnunes@hotmail.com

RESUMO – Os combustíveis derivados de algas são uma alternativa promissora que tem sido estudada para suprir a demanda energética global. Neste trabalho, a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* foi caracterizada utilizando diversas técnicas com a finalidade de determinar aspectos importantes de sua termoconversão, avaliando assim seu potencial para geração de biocombustíveis. Na análise elementar, observou-se que a biomassa estudada apresentou um alto teor de carbono e hidrogênio, em comparação ao oxigênio, o que pode ser um bom indicativo para formação de um bio-óleo de melhor qualidade. Os termogramas obtidos via análise termogravimétrica possibilitaram uma melhor compreensão da pirólise lenta da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. Por fim, o modelo de reações paralelas independentes utilizado no cálculo da energia de ativação mostrou-se adequado para descrever a pirólise lenta da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* com coeficientes de correlação superiores a 0,966.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de microalgas em processos termoquímicos vem ganhando cada vez mais visibilidade devido a sua capacidade de ultrapassar algumas das limitações advindas do uso de matérias-primas alimentares e resíduos lignocelulósicos, como a sazonalidade da cultura utilizada, dificuldades no transporte e armazenamento e uso de grande quantidade de terras férteis para seu cultivo (Bui *et al.*, 2016). Nesse cenário, a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* destaca-se por sua rápida reprodução e alta adaptabilidade a diversos ambientes.

O conhecimento dos parâmetros cinéticos da pirólise faz-se importante no projeto de reatores e gaseificadores; porém, este processo é complexo, sendo difícil propor mecanismos para caracterizar precisamente a decomposição da biomassa (Andrade *et al.*, 2016). Dessa forma, além de caracterizar a biomassa visando a avaliar seu potencial para geração de bio-óleo, um dos objetivos desse trabalho foi calcular os parâmetros cinéticos da reação de pirólise da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* usando o modelo de reações paralelas independentes (RPI).

Este modelo é uma boa maneira de descrever a curva de termogravimetria derivada (DTG). Neste modelo, cada subcomponente é degradado individualmente, na mesma faixa de temperatura, garantindo a possibilidade de decomposições simultâneas. A taxa de perda de massa é calculada considerando a taxa das reações individualmente e suas respectivas frações. Diversos autores demonstraram em seus estudos que este modelo fornece parâmetros

consistentes e com poucos erros, sendo conhecido por sua capacidade de descrever as informações de DTG e os estágios finais de decomposição da biomassa (Santos *et al.*, 2010).

2. METODOLOGIA

2.1. Meio de Cultivo da Microalga em Escala de Bancada

A alga *Chlamydomonas reinhardtii* CC-124 foi mantida em meio de Tri Acetato de Fosfato, com pH inicial de 7.

2.2. Composição Química

A composição protéica foi estimada pelo método Kjeldahl, enquanto as composições de lipídeos e carboidratos foram determinadas pelo método Soxhelt e método ácido fenol-sulfúrico, respectivamente (Peng *et al.*, 2001).

2.3. Análise Termogravimétrica

A perda de massa em função da temperatura foi conduzida em um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu DTG 60, com razões de aquecimento de 5, 10, 20 e 30°C/min., nitrogênio como atmosfera inerte e faixa de temperatura de 30 a 900°C.

2.4. Análise Elementar, Imediata e Estimativa do Poder Calorífico Superior

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados utilizando um equipamento CHNS/O 2400 Perkin Elmer.

O teor de umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo foi determinado pelas normas ASTM E871-82, ASTM E1534-93, ASTM E872-8 e ASTM Standard D3172, respectivamente.

O poder calorífico superior da biomassa foi estimado a partir da análise elementar, segundo a equação proposta por Protásio *et al.* (2011).

2.7. Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Para determinação dos parâmetros cinéticos utilizou-se o modelo de reações paralelas independentes (RPI). Este modelo é conhecido por descrever de maneira satisfatória as informações de termogravimetria, pois considera interações entre carboidratos, proteínas e lipídeos na degradação da biomassa. As microalgas são principalmente compostas por proteínas, holoceluloses (carboidratos particularmente presentes na parede celular, como hemiceluloses e celulose), lipídeos e outros componentes, como pigmentos fotossintéticos (clorofilas, carotenóides e ficobilinas) (Bui *et al.*, 2016). Neste estudo, foram assumidos cinco pseudo componentes para a pirólise das microalgas *Chlamydomonas reinhardtii*.

A taxa de conversão de cada subcomponente pode ser escrita individualmente, de acordo com a Equação 1:

$$\frac{d(X_i)}{dt} = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) (1 - X_i)^{n_i} \quad (1)$$

A perda de massa através do tempo pode ser calculada como indica a Equação 2:

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m - m_0) \sum_{i=1}^5 c_i \frac{d(X_i)}{dt} \quad (2)$$

Os parâmetros k_{0i} , E_{ai} , n_i e c_i foram estimados utilizando a técnica de regressão não-linear, baseados nas informações da Termogravimetria Derivada (DTG), cuja função objetiva (F.O.) está descrita pela Equação 3:

$$F.O._{DTG} = \sum_{j=1}^N \left[\left(\frac{dm(t)_j}{dt} \right)^{obs} - \left(\frac{dm(t)_j}{dt} \right)^{calc} \right]^2 \quad (3)$$

Para a estimativa dos parâmetros cinéticos, foi utilizado um programa baseado no método de evolução diferencial (Santos *et al.*, 2010). Por sua vez, a otimização foi realizada utilizando o *software* Matlab.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

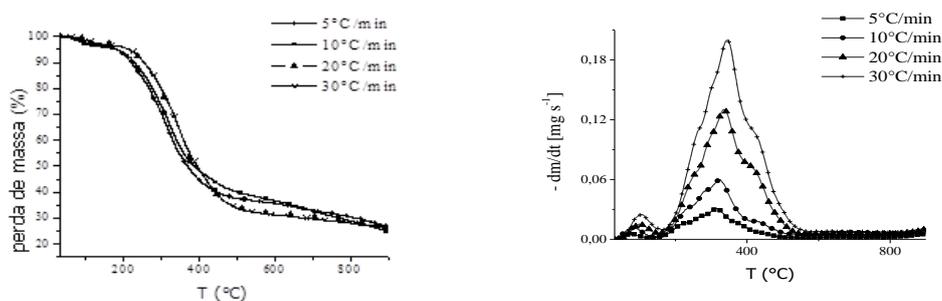
3.1. Composição Química

Através da análise da composição química, obteve-se 61,73% de proteínas, 3,28% de carboidratos e 12,19% de lipídeos. Nota-se que há elevado teor proteico, o que, em biomassas, de forma geral, indica alto poder calorífico (Boateng *et al.*, 2010).

3.2. Análise Termogravimétrica

Na Figura 1 são mostrados os termogramas determinados para a microalga analisada.

Figura 1- Termogramas da microalga *Chlamydomonas sp.*



Os termogramas apontam três etapas principais na decomposição de microalgas. Na primeira etapa, a remoção do teor de umidade, que ocorre entre 30°C e 150°C, e a quebra de uma parte dos lipídeos que se finaliza a 190°C (Marcilla *et al.*, 2013). Além disso, durante a faixa de temperatura de 80°C a 120°C, alguns pigmentos fotossintéticos ainda podem se degradar, como as clorofilas A e B (Weemaes *et al.*, 1999). A segunda etapa consiste principalmente na decomposição de carboidratos (hemiceluloses, celulose) e proteína (190°C-430°C). Esta etapa concentra a principal perda de massa de todo o processo, que foi de aproximadamente 63%. A terceira etapa (430°C-750°C) mostrou uma degradação de lipídeos, especialmente aqueles associados com as cadeias de ácidos graxos (Figueira *et al.*, 2015).

3.3. Análise Elementar, Imediata e Poder Calorífico

Pela análise elementar, obteve-se 41,23% de carbono, 7,21% de hidrogênio, 8,81% de nitrogênio, 1,45% de enxofre e 41,3% de oxigênio. A biomassa estudada apresentou alto teor de carbono o que pode ser um indicativo para formação de bio-óleo de melhor qualidade. Para a análise imediata, encontrou-se 70,83% de material volátil, 11,21% de carbono fixo e 17,96% de cinzas. O poder calorífico superior estimado foi de 20,47 MJ/kg, superior a diversos resíduos lignocelulósicos, como o tegumento de manga, que foi de 18,54 MJ/kg (Andrade *et al.*, 2016).

3.4. Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Na Tabela 1 são apresentados os parâmetros cinéticos estimados pelo modelo RPI.

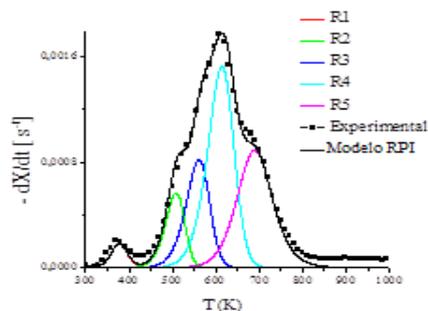
Tabela 1 – Parâmetros cinéticos da pirólise da microalga pelo modelo RPI

B	Reação	Ordem	Composição (%massa)	$k_{0,i}$ (s ⁻¹)	$E_{a,i}$	R ²	Desvio
5	R ₁	1,28	0,04	5,04. 10 ⁺¹¹	93	0,966	5,3
	R ₂	1,17	0,09	2,29.10 ⁺¹⁰	119		
	R ₃	1,33	0,16	9,48.10 ⁺⁰⁸	116		
	R ₄	1,67	0,34	3,15.10 ⁺⁰⁸	123		
	R ₅	1,77	0,27	9,87.10 ⁺⁰⁷	130		
10	R ₁	1,23	0,04	4,55 .10 ⁺¹¹	96	0,971	4,7
	R ₂	1,27	0,09	1,1210 ⁺¹⁰	116		
	R ₃	1,28	0,15	9,44.10 ⁺⁰⁸	117		
	R ₄	1,67	0,32	2,99.10 ⁺⁰⁸	123		
	R ₅	1,77	0,16	6,41. 10 ⁺⁰⁷	133		
20	R ₁	1,23	0,03	2,67. 10 ⁺¹¹	99	0,984	3,5
	R ₂	1,27	0,09	2,07.10 ⁺¹⁰	119		
	R ₃	1,28	0,15	9,48.10 ⁺⁰⁸	117		
	R ₄	1,67	0,34	3,00.10 ⁺⁰⁸	122		
	R ₅	1,77	0,27	7,48. 10 ⁺⁰⁷	130		
30	R ₁	1,23	0,03	2,95. 10 ⁺¹¹	99	0,987	3,0
	R ₂	1,33	0,09	2,07.10 ⁺¹⁰	120		
	R ₃	1,28	0,15	8,58.10 ⁺⁰⁸	116		
	R ₄	1,66	0,34	3,00.10 ⁺⁰⁸	121		
	R ₅	1,77	0,27	8,26. 10 ⁺⁰⁷	129		

Na Tabela anterior, R₁ corresponde a degradação dos pigmentos fotossintéticos e lipídeos, R₂ às hemiceluloses, R₃ às celuloses, R₄ às proteínas e R₅ aos lipídeos e materiais que não volatizaram em estágios anteriores de decomposição, assim como outros componentes da biomassa. As informações experimentais indicaram que a taxa de aquecimento não afetou significativamente a estimativa da energia de ativação. A faixa de valores de energia de ativação encontrada para R₁ coincide com o trabalho de Figueira *et al.* (2016) (91–98 kJ/mol) para a *Chlorella vulgaris*. Para R₂, o valor estimado também coincidiu com valores na literatura (90–125 kJ/mol) (Bui *et al.*, 2016; Andrade *et al.*, 2016). Entretanto, na reação R₃, os valores da energia de ativação (116–117 kJ/mol) foram mais baixos que os encontrados na literatura (Bui *et al.*, 2016). Isto aconteceu, pois, este estudo, diferentemente de outros reportados anteriormente, considerou uma ampla faixa de temperaturas e também incluiu componentes adicionais, o que promoveu melhor descrição das informações experimentais pelo modelo. Para R₄, os valores de energia de ativação foram próximos aos reportados na literatura (Figueira *et al.*, 2015). Finalmente, R₅ apresentou os valores mais altos. Diferentes valores de energia de ativação foram encontrados para lipídeos (R₅), como Bui *et al.* (2016) que constatou 114 kJ/mol e 134 kJ/mol utilizando *Chlamydomonas sp* e *Chlorella sorokiniana*, respectivamente. Isto ocorre, pois, este componente tem uma degradação térmica complexa quando comparado aos outros componentes da biomassa.

Na Figura 2 são mostrados os resultados previstos pelo modelo RPI e as medidas experimentais para a taxa de 20°C°/ min.

Figura 2 - Curvas experimentais e calculadas pelo DTG pelo modelo RPI a 20°C/min.



Observou-se que modelo RPI forneceu uma boa representação da pirólise da microalga estudada, especialmente para taxas de aquecimento elevadas.

4. CONCLUSÃO

O trabalho possibilitou melhor conhecimento sobre a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* e seu comportamento durante a pirólise. A análise elementar foi um bom indicativo para a formação de bio-óleo de melhor qualidade ao comparar os teores de carbono e hidrogênio com o oxigênio. O modelo de reações paralelas independentes utilizado mostrou-se adequado para descrever a cinética de degradação.

5. NOMENCLATURA

Calc: dados calculados pelo modelo RPI (-)

E_{ai} : energia de ativação (kJ/mol)

k_{0i} : fator pré exponencial (a depender de n_i)

N: número de dados experimentais para cada série (-)

n_i : ordem de reação aparente de cada subcomponente (-)

Obs: dados observados experimentalmente (-)

$X_{i,:}$: conversão (-)

7. REFERÊNCIAS

- ANDRADE, L.A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. *Ind. Crops Prod.* 85, 174-180, 2016.
- BOATENG, A.A.; MULLEN, C. A.; GOLDBERG, N. M., 2010. Producing Stable Pyrolysis Liquids from the Oil Seed Presscakes of Mustard Family Plants: Pennycress (*Thlaspi arvense* L.) and Camelina (*Camelina sativa*)†, *Energy & Fuels*, 24, 6624-6632, 2010.
- BUI, H. H.; TRAN, K. Q; CHEN, W. H. Pyrolysis of microalgae residues – A kinetic study. *Bioresour. Technol.*, 362–366, 2016
- CHEN, C.; MA, X.; HE, Y. Co-pyrolysis characteristics of microalgae *Chlorella vulgaris* and coal through TGA. *Bioresour. Technol.* 117, 264-273, 2011.
- FIGUEIRA, C. E.; MOREIRA, P.F. Jr.; GIUDICI, R. Thermogravimetric Analysis of the Gasification of Microalgae *Chlorella vulgaris*, *Bioresour. Technol.* 198, 717–724, 2015.
- MARCILLA, A.; CATALÁ, L.; GARCÍA-QUESADA, J. C.; VALDÉS, F. J.; HERNÁNDEZ, M. R. A review of thermochemical conversion of microalgae. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27, 11-19, 2013.
- PENG, W.; WU, Q.; TU, P. Pyrolytic characteristics of heterotrophic *Chlorella protothecoides* for renewable bio-fuel production. *J. Appl. Phycol.* 13 (1), 5–12, 2001.
- PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. *Pesquisa Florestal Brasileira*, Colombo, v. 31, n. 66, p. 122-133, 2011.
- SANTOS, K. G.; LIRA, T. S.; MURATA, V. V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M. A.S. "Pyrolysis of Sugarcane Bagasse: A Consecutive Reactions Kinetic Model from TGA Experiments", *Materials Science Forum*, Vols. 660-661, pp. 593-598, 2010
- WEEMAES, C. A.; VEERLEOOMS, A. M.; LOEY, V.; HENDRICKX, M. E. Kinetics of Chlorophyll Degradation and Color Loss in Heated Broccoli Juice. *J. Agric. Food Chem.* 47, 2404–2409, 1999.