



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



PIRÓLISE SOLAR CATALÍTICA DE MICROALGAS

LAIANE ALVES DE ANDRADE

Uberlândia – MG

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



PIRÓLISE SOLAR CATALÍTICA DE MICROALGAS

LAIANE ALVES DE ANDRADE

Orientadores: Luiz Gustavo Martins Vieira

Marcos Antonio de Souza Barrozo

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

A553p
2018 Andrade, Laiane Alves de, 1990-
Pirólise solar catalítica de microalgas [recurso eletrônico] / Laiane
Alves de Andrade. - 2018.

Orientadores: Luiz Gustavo Martins Vieira e Marcos Antonio de
Souza Barrozo.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.792>

Inclui bibliografia.

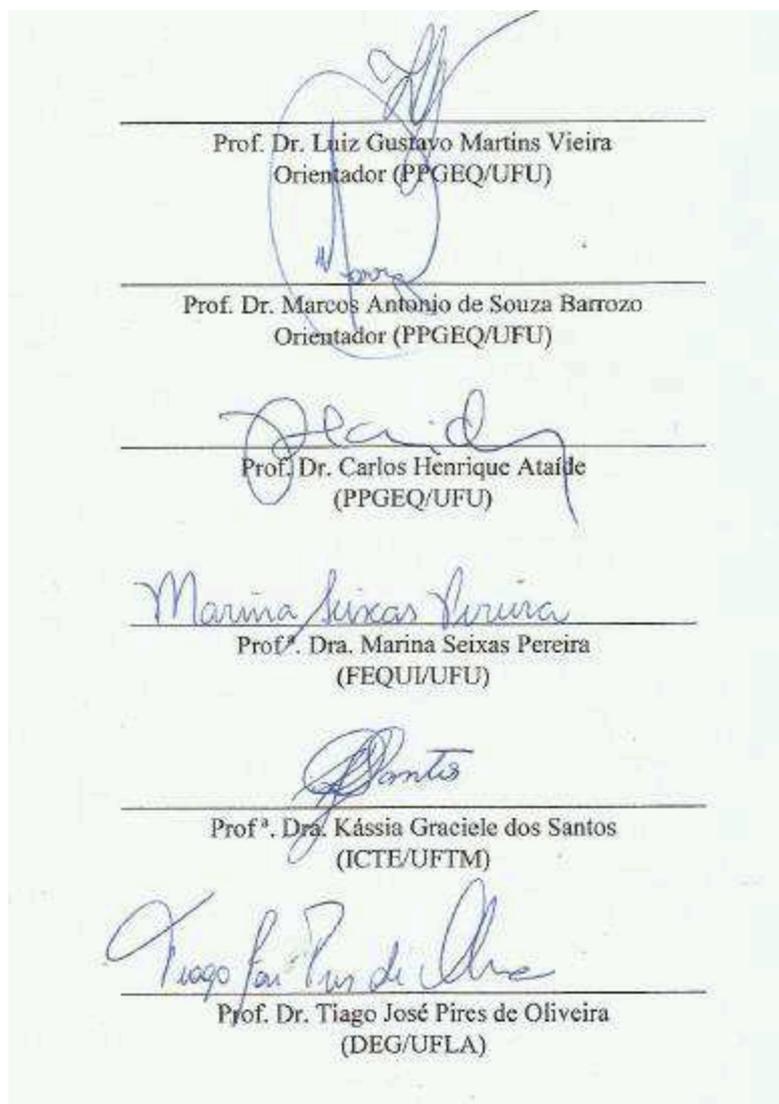
I. Engenharia química. 2. Energia solar. 3. Pirólise. 4. Microalga. I.
Vieira, Luiz Gustavo Martins, 1976-, (Orient.). II. Barrozo, Marcos
Antonio de Souza, (Orient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 23 DE JULHO DE 2018.

BANCA EXAMINADORA



“A natureza usa a Energia Solar há milhares de anos, e bem usada. Somente a raça humana ainda não conseguiu usá-la em toda a sua potencialidade”.

Cello Vieira

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer imensamente a Deus pela oportunidade de estar aqui presenciando o milagre da vida, que essa seja a minha singela contribuição a todas as oportunidades que me foram dadas por ele. Aos meus pais, Ailton José de Andrade e Iracilda Alves de Andrade, gratidão pela vida, ensinamentos, cuidado e carinho.

Aos meus irmãos, Isaac A. Andrade, Yasmin A. Andrade e Jaqueline A. Andrade pela amizade, carinho e companheirismo. Ao meu companheiro de jornada Diogo de Souza Rabelo, por todo seu amor, paciência e apoio.

Ao meu orientador Prof. Luiz Gustavo Martins Vieira pela oportunidade de trabalhar nesse projeto, pela paciência cuidado e atenção a cada detalhe deste trabalho, sempre gentil e atencioso as minhas demandas. Ao meu também orientador Marcos Antonio de Souza Barrozo, pelo apoio constante, pela transmissão de conhecimento e pelo exemplo de profissional, levando sempre seu trabalho na pós-graduação com muito entusiasmo, paixão e competência. Vocês são exemplos de profissionais, que certamente levarei como fonte de inspiração para minha carreira.

Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde pelo apoio desde o início deste projeto, no meu período de mestrado, disponibilizando equipamentos de seu grupo de pesquisa, sem os quais algumas análises não poderiam ter sido executadas. Ao Prof. Ricardo dos Reis Soares por disponibilizar alguns dos equipamentos de análise utilizadas neste trabalho.

Ao meu amigo Rondinele Alberto dos Reis Ferreira por todo apoio dado não só emocional, mas também por transmitir seu conhecimento e sempre me apoiar na realização deste trabalho. A minha amiga Danielle Borges, por sua amizade, presença e apoio e pelo auxílio na execução de algumas das análises presentes nesse trabalho

Aos doutorandos José Alair Santana, Felipe Talles, Nathacha Kare, Ione Almeida pelo apoio em algumas das análises presente neste trabalho.

Aos alunos de iniciação Adrielle Santos, Carlos Roberto Veloso e Giovanna Ribeiro pela ajuda na execução dos testes solares e pela possibilidade de contribuir no aprendizado de vocês. Aos meus amigos de laboratório e companheiros de pós-graduação: Priscila Bernardes, Geraldo Nogueira, Janaína Miranda, Rondinele Moulin, Rodolfo Brandão pelo apoio e por tornar toda essa rotina mais leve.

E, por fim, obrigada a doutoranda Janaína Miranda, por ter aceitado o desafio de dar continuidade a este projeto, me permitindo transmitir todo o conhecimento a respeito deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
Lista de Símbolos	v
Resumo	viii
Abstract.....	ix
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Microalgas e produção de biocombustíveis.....	4
2.2. Cultivo	5
2.3. Colheita.....	8
2.4. Microalgas	8
2.4.1. <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	8
2.4.2. <i>Spirulina platensis</i>	9
2.5. Processos de conversão de Biomassa em biocombustíveis	10
2.5.1. Transesterificação	10
2.5.2. Conversão biológica	10
2.5.3. Processos de conversão termoquímica	11
2.5.3.1. Pirólise.....	11
2.6. Influência da composição química das algas nos produtos de pirólise.....	14
2.7. Melhoramento (<i>Upgrading</i>) do Bio-óleo.....	15
2.7.1. Hidrotratamento.....	15
2.7.2. Emulscionamento	16
2.7.3. Reforma a vapor	16
2.7.4. Craqueamento catalítico	17
2.8. Melhoramento do bio-óleo de microalgas	18
2.9. Catalisadores do tipo hidrotalcita	20
2.9.1. Óxidos mistos derivados da hidrotalcita.....	20
2.10. Energias Renováveis.....	21
2.11. Conversão da radiação em energia térmica	24
2.12.1. Ângulo de borda (φ).....	26
2.12.2. Fator de concentração Geométrico (F_C).....	27
2.12.3. Erro óptico	28

2.12.4.	Fator de Interceptação (teórico).....	29
2.13.	Pirólise solar	29
CAPÍTULO III –MATERIAIS E MÉTODOS		32
3.1.	Biomassas utilizadas.....	32
3.1.1.	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	32
3.1.2.	<i>Spirulina Platensis</i>	32
3.2.	Composição química	32
3.2.1.	Proteínas	32
3.2.2.	Lipídios.....	33
3.2.3.	Carboidratos	33
3.3.	Análise imediata	33
3.3.1.	Teor de voláteis	34
3.3.2.	Teor de cinzas.....	34
3.3.3.	Carbono Fixo	34
3.4.	Análise Elementar.....	34
3.5.	Poder calorífico superior.....	34
3.6.	Infravermelho da matéria-prima	34
3.7.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da matéria-prima.....	35
3.8.	Fluorescência de Raio-X (FRX)	35
3.9.	Análise Termogravimétrica	35
3.10.	Metodologia de Determinação da Cinética de Degradação Térmica.....	35
3.10.1.	Métodos Isoconvercionais	35
3.10.2.	Método das Reações Paralelas e Independentes (RPI).....	38
3.11.	Pirólise analítica.....	39
3.11.1.	Micropirólise não-catalítica.....	40
3.11.2.	Micropirólise catalítica	40
3.12.	Preparo e caracterização do catalisador	41
3.12.1.	Preparo da Hidrotalcita.....	41
3.12.2.	Área Específica BET e volume de poros.....	42
3.12.3.	Análise Termogravimétrica	42
3.12.4.	Difração de raio X (DRX)	42
3.12.5.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	42
3.12.6.	Fluorescência de Raio-X (FRX).....	43

3.13.	Projeto do reator.....	43
3.14.	Montagem da unidade experimental.....	50
3.14.1.	Unidade solar.....	50
3.14.2.	Unidade de recuperação dos gases condensáveis.....	50
3.15.	Determinação dos rendimentos.....	51
3.16.	Testes solares (Matriz de planejamento).....	51
3.17.	Otimização.....	54
3.18.	Caracterização do produto líquido.....	54
3.18.1.	Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR).....	54
3.18.2.	Cromatografia gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (GCMS).....	55
CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		57
4.1.	Caracterização das microalgas.....	57
4.1.1.	Análise Elementar, Análise Imediata e Poder Calorífico Superior.....	57
4.1.2.	Composição Química.....	59
4.1.3.	Fluorescência de Raio X (FRX) das biomassas.....	60
4.1.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das biomassas.....	61
4.1.5.	Infravermelho.....	62
4.2.	Aspectos da Termoconversão da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	63
4.2.1.	Análise Termogravimétrica.....	63
4.2.2.	Cinética de degradação.....	64
4.2.2.1.	Modelos Isoconversionais.....	65
4.2.2.2.	Modelo das Reações Paralelas e Independentes (RPI).....	67
4.3.	Caracterização do catalisador.....	70
4.3.1.	Análise termogravimétrica da hidrotalcita.....	70
4.3.2.	Fluorescência de Raio-X (FRX).....	71
4.3.4.	Difração de Raio-X (DRX).....	71
4.3.5.	Área Específica (BET), Volume de poros (BJH) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	72
4.4.	Pirólise Analítica.....	74
4.4.1.	Efeito da Temperatura.....	75
4.4.2.	Efeito do catalisador.....	78
4.5.	Testes solares da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	80
4.5.1.	Modelos obtidos para o rendimento dos produtos.....	80
4.5.2.	Efeito do sistema multivariável no rendimento de líquido.....	81

4.5.3.	Validação dos modelos e otimização dos rendimentos	83
4.5.4.	Efeito do sistema multivariável na qualidade do bio-óleo	84
4.5.4.1.	Efeito da carga mássica de microalgas e tempo de reação	85
4.5.4.2.	Efeito da carga mássica de microalgas e porcentagem de catalisador	87
4.5.4.3.	Efeito do tempo de reação e porcentagem de catalisador.....	88
4.5.5.	Espectroscopia de Infravermelho do bio-óleo	89
4.5.6.	Comparação entre os resultados de GC/MS e infravermelho para formação de compostos oxigenados.....	91
4.5.6.1.	Efeito da carga mássica de microalgas e tempo de reação	91
4.5.6.2.	Efeito da carga mássica de microalgas e porcentagem de catalisador	92
4.5.6.3.	Efeito do tempo de reação e da porcentagem de catalisador.....	95
4.6.	Pontos ótimos de operação para qualidade do líquido.....	96
4.7.	Testes solares da <i>Spirulina platensis</i> e comparativo das particularidades do processo para cada microalga	97
4.7.1.	Modelos obtidos para o rendimento dos produtos.....	97
4.7.2.	Efeito do sistema multivariável no rendimento de líquido.....	100
4.7.3.	Otimização do rendimento de líquido da <i>Spirulina platensis</i>	103
4.7.4.	Análise de GC/MS.....	104
4.7.5.	Espectroscopia de Infravermelho do bio-óleo.....	108
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES		110
Referências bibliográficas		115
Apêndice A- Dados experimentais		128
Apêndice B- Componentes identificados via GC/MS.....		130

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Sistemas de cultivo de microalgas (a) fechado (b) aberto	7
Figura 2.2- Imagem microscópica da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	9
Figura 2.3- Rotas de conversão de biomassa de microalgas á biocombustíveis	10
Figura 2.4- Fluxograma da geração de combustível utilizando -se microalgas	12
Figura 2.5 - Estágio de abertura do anel aromático promovido pelo sítio ácido (Mecanismo de Hofmann)	19
Figura 2.6 - Esquema do efeito memória das hidrotalcitas	19
Figura 2.7- Fornecimento total de energia : (a)primária (b) energias renóvaveis no mundo .	21
Figura 2.8- Espectro solar visível e infravermelho.....	23
Figura 2.9 – Concentração reflexão da radiação solar (a), Parede do reator e processos envolvidos até a absorção de energia pela biomassa (b)	24
Figura 2.10 - Ângulo de borda	26
Figura 3.1 - Fragilização do borossilicato após 30 min de reação	48
Figura 3.2 - Representação esquemática da unidade solar	48
Figura 3.3- Unidade de coleta de gases condensáveis (a) unidade condensadora (b) detalhe da tampa do reator, mostrando o filtro de partículas sólidas)	49
Figura 3.4 - Rampa típica de aquecimento nos testes solares	50
Figura 4.1- Imagens de MEV obtidas para <i>Clamydomonas reinhardtii</i> (a) e <i>Spirulina platensis</i> (b).	59
Figura 4.2- Espectros de FTIR das microalgas <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> e <i>Spirulina platensis</i>	60
Figura 4.3- Curvas de TG (a) e DTG (b) para diferentes taxas de aquecimento.....	61
Figura 4.4- Evento de degradação a temperaturas superiores a 600 ° C.....	62
Figura 4.5 - Curvas de regressão obtidas para os modelos isoconversionais de Ozawa (a) Friedman (b) K-A-S (c) e Starink (d).	63
Figura 4.6 - Curvas experimentais e calculadas usando o modelo RPI nas taxas de aquecimento 5°C/min (a), 10°C/min (b), 20°C/min (c) e 30°C/min (d).	67
Figura 4.7- TGA da hidrotalcilta á 10°C/min	68
Figura 4.8 - Difratograma obtido para hidrotalcita sintetizada (a) e para os óxidos mistos derivados de hidrotalcita (b).	70
Figura 4.9 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio do catalisador do tipo hidrotalcita.....	71

Figura 4.10 - Microscopia eletrônica de varredura da hidrotalcita (a) e dos óxidos mistos derivados de hidrotalcita (b).	72
Figura 4.11 - Cromatograma para pirólise não catalítica e catalítica de <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> a 450 ° C (a), 550 ° C (b), 650 ° C (c) e 750 ° C.....	73
Figura 4.12 - Efeito da temperatura nas principais classes de compostos identificados	75
Figura 4.13 - Porcentagens relativas de dos picos cromatográficos em diferentes condições. Análise semi-quantificada (% de área) de Compostos de hidrocarbonetos (a), Compostos oxigenados (b) e compostos de nitrogenados (c) com e sem catalisador em função da temperatura.....	76
Figura 4.14 - Superfície de Resposta do rendimento de líquido em função da carga mássica de microalgas (X_1), tempo de reação (X_2) e porcentagem de catalisador no ponto central (X_3) com X_3 (a), X_2 (b) e X_1 (c) no ponto central.....	79
Figura 4.15- Superfície de Resposta da porcentagem de área de Compostos nitrogenados (a) e hidrocarbonetos (b) em função da carga mássica de microalgas no reator (X_1) e tempo de reação (X_2) com porcentagem de catalisador no ponto central ($X_3 = 0$).	83
Figura 4.16 - Superfícies de Resposta da porcentagem relativa de área dos Compostos nitrogenados (a) e hidrocarbonetos (b) em função da porcentagem de catalisador (X_3) e carga mássica de microalgas (X_1) com tempo de reação no ponto central ($X_2 = 0$).	85
Figura 4.17 - Superfície de Resposta da porcentagem relativa de área dos Compostos nitrogenados (a) e hidrocarbonetos (b) em função da porcentagem de catalisador (X_3) e tempo de reação (X_2) com carga mássica no ponto central ($X_1 = 0$).....	86
Figura 4.18 - Espectros de Infravermelho do bio-óleo de <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	87
Figura 4.19- Superfícies de resposta da porcentagem relativa de área de compostos oxigenados (a) e A.OH. (b) em função da carga mássica de microalgas (X_1) e tempo de reação (X_2) com porcentagem de catalisador no ponto central (X_3).	89
Figura 4.20 - Superfícies de Resposta da porcentagem relativa de área de compostos oxigenados (a) e e A.OH. (b) em função da carga mássica de microalgas (X_1) e porcentagem de catalisador (X_3) com tempo de reação no ponto central ($X_2 = 0$).	90
Figura 4.21 - Gráfico de Pareto obtido para o modelo representativo da porcentagem relativa de área de compostos oxigenados(a) e e A.OH. (b).	92
Figura 4.22 - Superfícies de resposta da porcentagem relativa de área de compostos oxigenados (a) e e A.OH. (b) em função do tempo de reação (X_2) e porcentagem de catalisador (X_3) com carga mássica de microalgas no ponto central ($X_1 = 0$).....	89
Figura 4.23 - Superfície de Resposta do rendimento de líquido da <i>Spirulina Platensis</i> em função da carga mássica de microalgas (X_1), tempo de reação (X_2) porcentagem de catalisador no ponto central (X_3) com com X_3 (a), X_2 (b) e X_1 (c) no ponto central	97

Figura 4.24 - Porcentagem relativa de área dos compostos oxigenados nos obtidas nos testes solares com a <i>Spirulina platensis</i> (a) e na <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (b).	102
Figura 4.25 - Porcentagem relativa de área dos compostos nitrogenados nos obtidas nos testes solares com a <i>Spirulina platensis</i> (a) e na <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (b).	103
Figura 4.26 - Porcentagem relativa de área de hidrocarbonetos nos obtidas nos testes solares com a <i>Spirulina</i> (a) e na <i>Chlamydomonas</i> (b).	104
Figura 4.27 – Espectros de infravermelho do bio-óleo de <i>Spirulina</i> (a) comparativo entre o bio-óleo da <i>Chlamydomonas</i> e <i>Spirulina</i> (b).	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre sistemas aberto e fechado para cultivo de microalgas	7
Tabela 2.2- Condições operacionais e rendimentos esperados em diferentes tecnologias.....	13
Tabela 2.3- Diferentes rendimentos reportados para diversas espécies de microalgas	13
Tabela 2.4 - Investimentos em energias renováveis por tecnologia (bilhões de USD).....	22
Tabela 2.5 - Parâmetros utilizados para cálculo de para um ângulo de borda de 60°	29
Tabela 3.1 - Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais	36
Tabela 3.2 - Concentração de sítios ácidos e básicos de acordo com a razão molar.....	40
Tabela 3.3- Parâmetros característicos do concentrador solar	42
Tabela 3.4 - Estimativa da temperatura no ponto focal para diferentes raios de reator	42
Tabela 3.5- Calores específicos e densidades dos materiais testados para reator e biomassa..	45
Tabela 3.6 – Energia disponível para reação de acordo com o tamanho e material utilizado para fabricação do reator.	47
Tabela 3.7 - Condições adotadas no Planejamento Composto Central ($\alpha = 1,41$).	51
Tabela 4.1 – Análise Elementar, Análise Imediata e Calor Específico das Biomassas	56
Tabela 4.2- Composição química das microalgas estudadas.....	57
Tabela 4.3 – Composição de elementos minerais presentes na <i>Spirulina platensis</i> e <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (% em peso).....	58
Tabela 4.4 - Resultados da regressão linear para diferentes modelos cinéticos	64
Tabela 4.5 - Parâmetros cinéticos para a microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> estimados pelo modelo RPI.	65
Tabela 4.6 - Composição química do catalisador tipo hidrotalcita obtidos por FRX	69
Tabela 4.7 - Valores de área específica (BET), volume e diâmetro de poros (BJH) para hidrotalcita do tipo Mg-Al calcinados a 550°C.....	71
Tabela 4.8 - Principais compostos formados durante a micropirólise catalítica e não catalítica da <i>Chlamydomonas. reinhardtii</i>	74
Tabela 4.9 - Resultados obtidos na validação do modelo e otimização das variáveis	81
Tabela 4.10 - Diferentes classes de compostos formados durante a pirólise solar da <i>Chlamydomonas. reinhardtii</i>	82
Tabela 4.11- Resultados da otimização para qualidade do produto	93
Tabela 4.12 - Coeficientes associados aos rendimentos de ambas as microalgas estudadas ...	96
Tabela 4.13 - Comparação dos resultados da maximização do produto líquido para as microalgas estudadas	100
Tabela 4.14 - Diferentes classes de compostos formados durante a pirólise solar da <i>Spirulina</i>	101

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área superficial do reator (m^2)
A_c	área de abertura do parabolóide (m^2)
A_R	área da secção transversal do reator (m^2)
A_{CH}	relação de concentração das ligações O-H sobre as ligações C-H (-)
c_i	fração mássica (-)
$C_{p_{bio}}$	capacidade calorífica da biomassa ($J/kg^{\circ}C$)
$C_{p_{reat}}$	capacidade calorífica do reator ($J/kg^{\circ}C$)
D	diâmetro do topo do parabolóide de revolução (m)
E_a	energia de ativação [J/mol]
F_c	fator de concentração geométrico
f_{HCl}	fator de correção do HCl (-)
H	altura do reator (m)
h	coeficiente convectivo de transferência de calor [$W/(m^2^{\circ}C)$]
I	irradiação solar direta normal (W/m^2)
k	constante de Arrhenius (a depender da ordem da reação)
k_0	fator pre-exponencial (a depender da ordem da reação)
m_0	massa inicial de amostra (g)
M_{bio}	massa de biomassa (kg)
m_f	massa final de amostra (g)
M_{reat}	massa do reator (kg)
m_t	massa no instante t (g)
N	número de dados experimentais do TG (-)
N_{HCl}	concentração molar de HCl (mol/L)
n_i	ordem aparente da reação de cada subcomponente (-)
$P_{amostra}$	massa de amostra utilizada (g)
Q_{aber}	energia que chega ao reator (J)
Q_{bio}	energia dissipada para aquecer a biomassa (J)
Q_{conv}	energia dissipada por convecção natural (J)

Q_{disp}	energia disponível para reação (J)
Q_{reat}	energia dissipada para aquecer o reator (J)
R	Constante Universal dos Gases [J/(mol K)]
r	raio do reator (m)
R_1	reação de degradação dos pigmentos, hemiceluloses e lipídios (-)
R^2	coeficiente de determinação (-)
R_2	reação de degradação da hemicelulose (-)
R_3	reação de degradação da celulose (-)
R_4	reação de degradação da proteína (-)
R_5	reação da degradação final dos lipídios (-)
T	temperatura (°C)
t	tempo de reação (s)
T_{∞}	temperatura ambiente do fluido (°C)
T_F	temperatura do corpo situado no ponto focal (°C)
T_r	temperatura de ocorrência da reação (°C)
V_{branco}	volume de HCl gasto na titulação do branco (L)
V_{HCl}	volume de HCl gasto na titulação da amostra (L)
X_1	forma codificada para a variável carga mássica de microalgas (-)
X_2	forma codificada para a variável tempo de reação (-)
X_3	forma codificada para a variável porcentagem de catalisador (-)
α	conversão (%)
α_c	eficiência do concentrador solar (%)
σ_{sp}	erro de especularidade (mrad)
σ_{sh}	erro de forma (mrad)
σ_{tr}	erro de rastreamento (mrad)
σ_{sur}	erro de superfície (mrad)
β	taxa de aquecimento (°C/min)
γ	fator de interceptação teórico (-)
ε	erro óptico total (mrad)
σ	Constante de Stefan-Boltzmann [$5,670 \cdot 10^{-8}$ W/(m ² K ⁴)]

φ ângulo de borda ($^{\circ}$)

RESUMO

Nas últimas décadas destacaram-se os novos investimentos em fontes renováveis de energia. De acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), tais investimentos são liderados pelas fontes solar, eólica e de biomassa. O processo de pirólise solar é uma tecnologia que busca aliar a utilização de biomassa e energia solar, sendo uma solução potencial para aproveitar a energia do sol, convertendo a biomassa em um combustível transportável e armazenável, bem como em químicos de interesse. No contexto da geração de combustíveis renováveis, o combustível derivado de algas tem se apresentado como uma alternativa promissora com potencial para atender a demanda global de combustíveis. Essa biomassa apresenta forma de cultivo simples, não possui safra e pode ser gerada continuamente inclusive em terras não agricultáveis. Porém, o bio-óleo gerado tanto de materiais lignocelulósicos (tradicionalmente utilizados) quanto da pirólise de microalgas apresentam componentes indesejáveis em sua composição. Dessa forma, processos investigativos para o melhoramento da qualidade deste bio-óleo têm sido desenvolvido, a fim de utilizar-lo como fonte de combustível e químicos de interesse. Isto posto, esta tese teve como objetivo caracterizar e avaliar o potencial de duas biomassas de microalgas: a *Chlamydomonas reinhardtii* e a *Spirulina platensis*, para geração de combustíveis e químicos de interesse, via pirólise solar. Adicionalmente avaliou-se a utilização do catalisador do tipo hidrotalcita no melhoramento da qualidade dos produtos gerados. Para tal, diversas técnicas de caracterização foram utilizadas e testes solares foram realizados de acordo com a técnica de Planejamento Composto Central. As análises de caracterização revelaram que ambas as biomassas possuem potencialidades para geração de combustíveis sendo de acordo com a análise de FRX a biomassa *Spirulina*, conforme os minerais presentes e respectivas proporções, apresentou-se mais adequada ao processo de gaseificação. No estudo da pirólise analítica da *Chlamydomonas reinhardtii*, na ausência de catalisador indicou que o aumento da temperatura aumentava a quantidade de hidrocarbonetos e diminuía a de compostos oxigenados. Enquanto que, o bio-óleo produzido a partir de pirólise catalítica desta microalga mostrou uma diminuição nos compostos nitrogenados, prejudiciais à qualidade do bio-óleo. Nos testes solares da *Chlamydomonas reinhardtii* utilizando a técnica de Planejamento Composto Central e superfície de resposta, a análise dos principais efeitos mostrou que o mais significativo no rendimento líquido foi a interação entre o tempo e a carga mássica de microalgas utilizada no reator. Quanto à qualidade do bio-óleo, os óxidos derivados de hidrotalcita demonstraram um bom desempenho, pois diminuíram os compostos nitrogenados e aumentaram a porcentagem relativa de hidrocarbonetos, no mesmo sentido auferido nos testes prévios de pirólise analítica. Os testes solares com a microalga *Spirulina platensis* revelaram algumas semelhanças com a pirólise solar da *Chlamydomonas reinhardtii*, possuindo ambas os mesmos pontos ótimos de carga mássica de microalgas e tempo de reação para geração de produtos líquidos. Porém, o catalisador atuou de maneira distinta nas microalgas utilizadas, provavelmente devido à distinção de composição química entre elas. A utilização de porcentagem de catalisador de 23,55% foi mais adequada para otimização do líquido no caso da *Chlamydomonas reinhardtii*. Por sua vez, a utilização de porcentagem do catalisador de 46,88% foi mais favorável para a conversão da biomassa em líquido em se tratando da *Spirulina platensis*. A partir do desenvolvimento desse trabalho pode-se concluir que a energia solar tem potencial para ser utilizada como fonte energética para processos térmicos a altas temperaturas.

Palavras-chave: energia solar, pirólise, microalgas, hidrotalcita.

ABSTRACT

In past decades, new investments in renewable energy sources have been highlighted. According to the International Energy Agency (IEA) these investments are led by solar, wind and biomass sources. The process of solar pyrolysis is a technology that combine the use of biomass and solar energy as a potential solution to harness the energy of the sun by converting biomass energy into transportable and storable fuel and also chemicals of interest. In the context of the generation of renewable fuels, algae-derived fuel has been presented as a promising alternative with potential to meet global fuel demand. This is because this biomass presents a form of simple cultivation has no crop and can be generated continuously even on uncultivated land. However, the bio-oil generated from both lignocellulosic materials (traditionally used) and the bio-oil generated in the pyrolysis of microalgae present undesirable components in their composition, so investigative processes to improve the quality of this bio-oil have been developed in order to use oil as a source of fuel and chemicals of interest. The aim of this thesis was to characterize and evaluate the potential of two microalgae biomasses to *Chlamydomonas reinhardtii* and *Spirulina Platensis* in the generation of bio-oil via solar pyrolysis. In addition to evaluating the use of the hydrotalcite type catalyst in the improvement of the quality of the bio-oil generated. For this, several characterization techniques were used and solar tests were performed according to the Central Composite Design technique. The characterization analyzes revealed that both biomasses have potential for fuel generation. According to the FRX analysis the *Spirulina* biomass, according to the minerals present and respective proportions, was more adequate to the gasification process. In the study of the analytical pyrolysis of *Chlamydomonas reinhardtii*, in the absence of catalyst, it was indicated that the increase in temperature increased the amount of hydrocarbons and decreased that of oxygenated compounds. However, the bio-oil produced from catalytic pyrolysis of this microalga showed a decrease in the nitrogenous compounds, detrimental to the quality of the bio-oil. In the solar tests of *Chlamydomonas reinhardtii* using the technique of Central Composite Design and response surface, the analysis of the main effects showed that the most significant in the net yield was the interaction between the time and the mass load of microalgae used in the reactor. As for the quality of the bio-oil, the oxides derived from hydrotalcite showed a good performance, since they decreased the nitrogen compounds and increased the relative percentage of hydrocarbons, in the same sense obtained in the previous tests of analytical pyrolysis. The solar tests with the *Spirulina platensis* microalgae revealed some similarities with the solar pyrolysis of *Chlamydomonas reinhardtii*, both having the same optimum points of microalgae mass loading and reaction time for the generation of liquid products. However, the catalyst worked in different ways in the microalgae used, probably due to the distinction of chemical composition between them. The use of a catalyst percentage of 23.35% was more adequate for optimization of the liquid in the case of *Chlamydomonas reinhardtii*. In turn, the use of a percentage of the catalyst of 43.33% was more favorable for the conversion of the biomass to liquid in the case of *Spirulina platensis*. From the development of this work it can be concluded that solar energy has the potential to be used as an energy source for thermal processes at high temperatures.

Keywords: solar energy, pyrolysis, microalgae, hydrotalcite.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Mais de 80% das necessidades globais de energia são fornecidos por combustíveis fósseis (IEA, 2014). Com a população e a economia em crescimento, a demanda global de energia deverá crescer 37% em 2040 (ZENG *et al.*, 2017). Dessa forma com intuito de suprir a demanda energética global e diminuir os impactos ambientais causados pela utilização de combustíveis fósseis, cada vez mais têm se buscado fontes de energias renováveis. Dentre elas, destacam-se, em termos de investimentos, as fontes de biomassa, solar e eólica (RENE 21, 2016).

No cenário atual, as fontes energéticas renováveis representam apenas uma pequena parcela do fornecimento de energia global. Neste contexto, a biomassa contribui com apenas cerca de 10% das necessidades energéticas globais, enquanto que a energia solar representa menos de 1% do fornecimento de energia primária (IEA, 2016). Isto porque ainda existem algumas barreiras que restringem a ampliação de seu uso.

A biomassa tradicionalmente utilizada (aquela advinda de resíduos agroindustriais e materiais lignocelulósicos) apresenta-se distribuída de forma irregular em diversas áreas do globo, sendo que a utilização destas em longo prazo e em larga escala requer a superação de alguns desafios 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). Neste panorama, a utilização de microalgas como fonte de biomassa vem ganhando destaque devido à possibilidade de ultrapassar esses desafios.

Porém, a biomassa é um recurso de baixa densidade energética. Dessa forma, diversos estudos têm sido reportados na literatura visando ao melhor aproveitamento dessa fonte de

energia, desde processos bioquímicos (fermentação) até processos termoquímicos (combustão, gaseificação e pirólise).

Dentre as rotas termoquímicas, a pirólise destaca-se por ser capaz de gerar produtos (líquidos, sólidos e gasosos) com maior valor agregado, os quais podem ser utilizados como fonte de combustíveis ou produtos químicos de interesse para outras atividades industriais (PEDROZA, 2011). Para ativação das reações de pirólise, uma fonte externa de energia deve ser utilizada e temperaturas relativamente elevadas na faixa de 350 a 650°C devem ser atingidas (BOATENG *et al.*, 2014).

O Sol é uma fonte de energia sustentável, capaz de atender às necessidades globais de energia sem a concomitante produção de gases de efeito estufa (KODOMA, 2003). A conversão de radiação solar em energia utilizável em locais e horários necessários é um desafio para engenharia. Isso porque, a energia solar é uma fonte energética intermitente e desigualmente distribuída pelo globo, sendo mais favorável sua utilização em regiões com maior incidência de radiação solar.

Tendo isto em vista, a utilização de radiação solar concentrada como fonte energética para prover altas temperaturas para os processos de pirólise pode se apresentar como uma alternativa interessante para produção de químicos e “combustíveis solares”.

A pirólise utilizando energia solar como fonte de aquecimento tem sido investigada nos últimos quarenta anos e recentemente ela teve seu interesse renovado (ZENG *et al.*, 2015a). Neste campo de pesquisa, são reportadas reações solares tanto em ambiente interno, no qual lâmpadas simulam o espectro solar (BOUTIN *et al.*, 1998, GRØNLI e MELAAEN 2000, AUTHIER e LÉDÉ 2013, POZZOBON *et al.*, 2014), quanto em ambientes externos (MORALES *et al.*, 2014, ZEIATER *et al.*, 2015). Porém, existem ainda muitas lacunas a serem preenchidas para transformar esta possibilidade em aplicação industrial, requerendo assim

novos estudos científicos. Cabe ainda ressaltar que o uso da técnica de planejamento de experimentos para investigação de um sistema multiváriavel nesta aplicação ainda é pouco difundida.

O bio-óleo gerado nas reações de pirólise não pode ser imediatamente utilizável como combustível devido a algumas características como instabilidade no armazenamento, alta acidez e viscosidade, dentre outras (RADLEIN *et al.*, 2010). Assim, para melhorar a qualidade do bio-óleo, várias tecnologias vêm sendo investigadas, dentre elas o uso de catalisadores.

Considerando os aspectos supramencionados, o objetivo geral deste trabalho foi estudar a pirólise solar de duas microalgas com distintas composições (*Chlamydomonas reinhardtii* e *Spirulina platensis*), avaliar o potencial das mesmas para formação de combustível e produtos químicos e avaliar o efeito do uso de catalisadores do tipo hidrotalcita para o *upgrading* dos bio-óleos gerados. Como desdobramentos do objetivo geral, os objetivos específicos desta Tese foram:

- i) Construir e projetar uma unidade para o processo de pirólise solar
- ii) Investigar através de um Planejamento Composto Central os efeitos (lineares, quadráticos e cruzados) do tempo de reação, carga mássica de microalgas no reator e porcentagem mássica de catalisador no rendimento de produtos e composição bio-óleo formado;
- iii) Determinar os parâmetros de processo ótimos para máxima produção de bio-óleo;
- iv) Determinar parâmetros ótimos para otimização da qualidade do produto gerado.
- v) Avaliar a atuação do catalisador na melhoria do bio-óleo gerado,
- vi) Comparar o comportamento das duas microalgas no processo de pirólise solar, destacando as particularidades de cada uma.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados alguns fundamentos teóricos para os processos termoquímicos envolvendo energia solar e a utilização de microalgas para geração de combustíveis bem como o estado da arte de tais processos. O mesmo está estruturado em três principais temáticas.

Em um primeiro momento é abordado o uso de microalgas na produção de biocombustíveis e fatores relevantes em seu processo de cultivo, destacando-se seu uso na pirólise de microalgas, foram abordadas também algumas características das microalgas selecionadas como matéria prima desde trabalho.

Em um segundo momento são analisado os processos de conversão de biomassa de microalgas existentes, destacando-se o processo de pirólise. Foram abordados os principais desafios e os modos de melhoramento do bió-óleo gerado, focando especialmente no estado da arte de processos catalíticos envolvendo pirólise de microalgas. Nessa seção ainda são apresentadas algumas características dos catalisadores do tipo hidrotalcita, os quais foram selecionados para serem estudados nos testes de pirólise solar do presente trabalho.

Por fim, é abordada a utilização de energias renováveis e as perspectivas de investimento em tal setor. São também destacados alguns aspectos teóricos dos processos térmicos envolvendo radiação solar e finalmente o estado da arte dos processos de pirólise solar.

2.1. Microalgas e produção de biocombustíveis

As microalgas consistem basicamente em microrganismos fotossintetizantes procariontes ou eucariontes. Esses microrganismos apresentam altas taxas de crescimento e podem se desenvolver em condições hostis e precárias em termos nutricionais, isso devido a simplicidade de sua estrutura celular, podendo ser unicelular ou multicelular simples (LI *et al.*, 2008).

O uso desses microrganismos para produção de combustíveis renováveis tem sido amplamente estudado nas últimas décadas, isso porque os combustíveis à base de algas são considerados mais sustentáveis, ambientalmente favoráveis e capazes de gerar menor impacto na nutrição global do que os combustíveis advindos de culturas agrícolas (BUI *et al.*, 2016). A

longo prazo, eles também são um recurso de energia renovável que possui potencial para atender a demanda global por combustíveis (PANIS *et al.*, 2016).

O cultivo de microalgas para produção de biocombustíveis pode apresentar inúmeras vantagens, como, alta taxa de acúmulo de biomassa, elevada eficiência fotossintética, consumo de CO₂ atmosférico e produção de O₂, uso de menores áreas quando comparadas ao cultivo agrícola, utilização de terras inférteis e a utilização de águas não potáveis. Sendo que dentre essas vantagens o cultivo em águas não potáveis apresenta-se como ponto de extrema relevância, pois poupa um bem cada vez mais valioso nas sociedades atuais. Outro ponto a ser destacado é o uso de áreas inférteis, o que possibilita a produção de combustíveis renováveis que não irão competir com culturas alimentícias produzidas em áreas férteis. Além disso, estes organismos podem ser produzidos ao longo de todo o ano, ao contrário da maior parte das culturas que são sazonais (BUI *et al.*, 2016).

As microalgas estão presentes em todo ecossistema terrestre, apresentando uma grande variedade de espécie, vivendo em uma ampla gama de condições ambientais. É estimado que existam mais de 50 mil espécies, mas apenas uma parte (cerca de 30 mil), foram estudadas e analisadas (RICHMOND, 2004).

Diversas rotas de conversão da biomassa de microalgas em combustíveis têm sido estudadas, desde processos bioquímicos como fermentação, e extração lipídica da alga para geração de biodiesel, a processos termoquímicos como pirólise gaseificação, combustão, hidrotermoliquefação e hidrotermocarbonização. A escolha do método de conversão dependerá do produto final desejado e também de considerações técnico econômicas.

No que tange o processo de pirólise, a composição da matéria prima utilizada pode influenciar a termoconversão. A biomassa de microalgas, por exemplo, é composta majoritariamente de proteínas, lipídeos e carboidratos. Porém, a proporção de cada um desses componentes pode variar de espécie para espécie e também de acordo com o modo de cultivo e nutrientes utilizados (BABU *et al.*, 2017). Dessa forma, o estudo de cada espécie se torna relevante, pois a relação entre as características da biomassa e os aspectos de termoconversão são de grande importância para o projeto de reatores de pirólise (ANDRADE *et al.*, 2016).

2.2. Cultivo

As microalgas se reproduzem através da fotossíntese, mecanismo que consiste basicamente em converter a energia solar em energia química, sendo capazes de completar um

clico de crescimento em poucos dias (SHEEHAN *et al.*, 1998). Além disso, estes microrganismos podem crescer em uma variedade de ambientes, exigindo para isso apenas luz solar e alguns nutrientes simples, embora as taxas de crescimento possam ser aceleradas pela adição de nutrientes e aeração suficiente (ASLAN *et al.*, 2006). As microalgas podem assumir muitos tipos de metabolismos (autotrófico, heterotrófico, mixotrófico, foto-heterotrófico) e são capazes de até mesmo mudar sua rota metabólica como resposta às mudanças em condições ambientais (CHOJNACKA *et al.*, 2004).

Além do carbono orgânico como substrato, vitaminas, sais e outros nutrientes, como nitrogênio e fósforo, são vitais para o cultivo de algas. Os parâmetros operacionais como aeração, pH, temperatura, intensidade da luz dentre outros também são de suma relevância em seu crescimento (WILLIAMS, 2002). Ao se considerar o uso das algas para geração de bicomustíveis é importante se definir quantitativamente a influência desses parâmetros, tanto operacionais, como também a composição do meio de cultivo, e suas interações para que a manipulação desses seja possível. Dessa forma, pode-se conseguir um certo controle sobre a composição das populações de microalgas, mesmo para produção em larga escala (MATA *et al.*, 2010). Tendo isso em vista, os efeitos de diferentes fatores de cultivo no crescimento de algas têm sido examinados por diversos autores.

Chiu *et al.* (2009) demonstram em seus resultados que o aumento da concentração de CO₂ no meio de cultivo de culturas de *Nannochloropsis sp.* promoveu um aumento na geração de biomassa bem como um aumento da concentração de lipídios em sua composição química.

Thomas *et al.* (1984) estudaram o efeito da utilização de baixas concentrações de nitrogênio durante o cultivo, no rendimento de frações lipídicas de diversas algas, concluindo que sob condições deficientes de nitrogênio o teor de lipídios tende a aumentar.

Macedo e Alegre (2001) também estudaram os efeitos da deficiência de nitrogênio no meio de cultivo e da diminuição da temperatura, demonstrando que o conteúdo lipídico da *Spirulina sp.* aumenta cerca de três vezes com a diminuição desses dois fatores, sendo que a diminuição do nitrogênio se mostrou como o fator de maior influência.

Os sistemas de cultivo de microalgas em larga escala podem ser de cultura aberta como lagos ou lagoas (Figura 2.1(a)) ou em cultura fechada altamente controlada, sistemas conhecidos como fotobiorreatores (Figura 2.1(b)).



Figura 2.1 – Sistemas de cultivo de microalgas (a) fechado (b) aberto Fonte: www.clovernutrition.com

A Tabela 2.1 mostra um comparativo entre os sistemas abertos e fechados para cultivo de microalgas em larga escala, pontuando as principais vantagens e desvantagens de cada sistema.

Tabela 2.1- Comparação entre sistemas aberto e fechado para cultivo de microalgas.

Sistema de cultivo de microalgas	Fechado (fotobiorreator)	Aberto (Lagoas)
Controle de contaminações	Fácil	Difícil
Risco de contaminação	Baixo	Alto
Esterilidade do meio	Possível	Nenhuma
Controle do processo	Fácil	Difícil
Mistura do meio	Uniforme	Muito pouca
Área/volume de meio	Alta (20-200 m ⁻¹)	Baixa (5-10 m ⁻¹)
Investimento	Alto	Baixo
Custos de operação	Alto	Baixo
Uso eficiente da luminosidade	Alta	Baixa
Controle de Temperatura	Mais uniforme	Muito pouco
Evaporação do meio de cultivo	Alto	Baixo
Concentração de biomassa	3-5 vezes maior do que sistema abertos	Fotobiorreator>lagoas
Scale-up	Difícil	Difícil

*Fonte Mata et al., 2010

Richmond (2004) afirma que os sistemas fechados se comparados aos abertos, pouco se diferenciam em termos de produtividade por unidade de área do solo ocupado pelo reator (expresso em $g / m^2 d$), apesar de sistemas fechados apresentarem uma maior produtividade em termos volumétricos e de concentrações de células. De acordo com tal autor, cada tecnologia apresenta suas peculiaridades e não devem ser vistas como técnicas concorrentes, sendo que o verdadeiro espaço para tecnologias concorrentes encontra-se no campo da engenharia genética.

2.3. Colheita

A colheita das algas consiste na separação da biomassa do meio de cultivo líquido, em média esse processo contribui com cerca de 20 a 30% do custo total de produção (GRIMA *et al.*, 2003). Para se alcançar a remoção sólido-líquido desejada muitas etapas podem ser necessárias e tais etapas podem envolver métodos físicos, químicos e também biológicos. De acordo com Mata *et al.* (2010), ainda não existe um método universalmente estabelecido para a colheita de algas, sendo ainda um campo aberto para a pesquisa, principalmente visando o desenvolvimento de um sistema econômico e eficiente que seja aplicável a qualquer espécie de microalga.

As técnicas comumente utilizadas para o processamento de microalgas cultivadas incluem sedimentação, centrifugação, filtração e ultra-filtração, às vezes etapas adicionais como floculação ou a combinação de floculação e flotação são utilizadas. A etapa de floculação é utilizada para agregar as células de microalgas permitindo assim um aumento no tamanho efetivo das partículas, facilitando assim os processos subsequentes de sedimentação, centrifugação, filtração e posteriormente a secagem (GRIMA *et al.*, 2003).

2.4. Microalgas

2.4.1. *Chlamydomonas reinhardtii*

A microalga *Chlamydomonas reinhardtii* é uma espécie unicelular com formato oval medindo geralmente 10 μm de comprimento e 3 μm de largura, possuindo dois flagelos na região anterior, com funções de locomoção e de reprodução, conforme pode ser observado da Figura 2.2.

Alguns atributos da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* a tornam interessante para produção em larga escala como: alta taxa de crescimento com duplicação de células em menos

de 10 horas, comportamento homogêneo em termos fisiológicos e de características bioquímicas, robustez e alta adaptabilidade. Essa microalga pode ser encontrada em água doce, solo úmido, no mar e às vezes até mesmo na neve. Elas também podem crescer com ou sem a presença de luz (DENT *et al.*, 2001).



Figura 2.2 - Imagem microscópica da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. Fonte: adaptado de Zang *et al.*(2010).

Esta microalga é muito utilizada como molécula modelo para modificações genéticas e também em trabalhos para produção de hidrogênio. Mais recentemente, tem sido investigado seu uso em reações de pirólise e a avaliação de seu potencial para geração de bio-óleo e produtos químicos.

2.4.2. *Spirulina platensis*

A Spirulina é uma microalga multicelular e filamentosa de coloração azul-esverdeada que é utilizada em alimentos, devido a sua alta quantidade de proteínas e vitaminas. É um microrganismo fixador de nitrogênio, de fácil cultivo e crescimento (HABIB *et al.*, 2008).

Se comparada a *Chlamydomonas reinhardtii* o cultivo em larga escala da *Spirulina platensis* é mais comum no Brasil, existindo fazendas de produção em Goiás e na Paraíba. Em território nacional ela é comercializada para fins de suplementação alimentar.

2.5. Processos de conversão de Biomassa em biocombustíveis

As diferentes rotas de conversão da biomassa de microalgas em biocombustíveis são apresentadas de forma resumida na Figura 2.3.

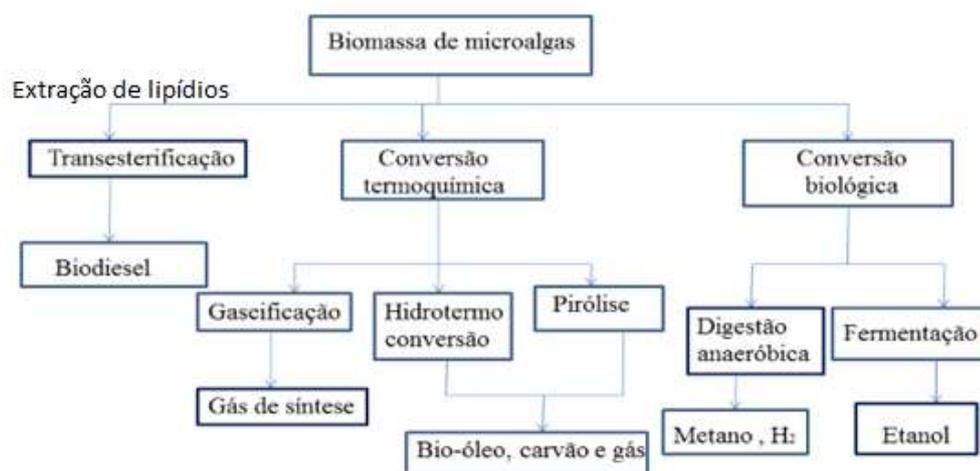


Figura 2.3 - Rotas de conversão de biomassa de microalgas a biocombustíveis. Fonte: Adaptado de Ruan (2013).

2.5.1. Transesterificação

A transesterificação é uma reação química entre triglicerídeos e álcool, catalisada por ácidos ou bases. O biodiesel produzido atualmente por esta técnica é misturado com petrodiesel em motores diesel padrão (SHARMA *et al.*, 2009). Para produção de biodiesel de algas, a biomassa de algas geralmente precisa ser desidratada, seca e submetida a com solvente orgânico para obtenção do óleo de microalgas.

2.5.2. Conversão biológica

A produção de etanol a partir de algas baseia-se na fermentação de polissacarídeos de algas (amido, açúcar e celulose). Algumas microalgas possuem cerca de 40% em peso de amido, o que pode torná-la favorável para ser utilizada como substrato no processo de

bioconversão (DIDEM *et al.*, 2015). Já os processos de digestão anaeróbica envolvem a conversão dos compostos orgânicos da biomassa em metano e hidrogênio.

Segundo Vergara-Fernandez *et al.*(2008), as algas possuem baixo teor de lignina e alta umidade, o que a torna um bom material para o processo de digestão anaeróbica.

2.5.3. Processos de conversão termoquímica

A conversão termoquímica é a decomposição térmica da matéria orgânica da biomassa para produzir combustíveis. Se comparado ao processo de conversão biológica este apresenta como vantagem um menor tempo para sua execução. Além disso, a conversão termoquímica possui potencial para ser integrada à infra-estrutura de processamento de petróleo já existente.

Dentre as rotas termoquímicas a pirólise e a hidrotermo conversão, mas especificamente a hidrotermo liquefação (HTL) se destacam por serem capazes de gerar produtos (líquidos, sólidos e gasosos) com elevados valores agregados que podem ser usados como fonte de combustíveis e diversos produtos químicos, dentre outros usos (PEDROZA, 2011). Porém ao comparar-se os dois processos, o processo de HTL, que ocorre em meio aquoso, requer água em condições supercríticas, exigindo assim elevadas pressões. Além disso, uma vez que a HTL ocorre em meio aquoso, o bio-óleo gerado estará emulsionado em água, sendo necessário uma grande quantidade de solvente orgânico para sua extração.

2.5.3.1. Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica de matéria orgânica que ocorre geralmente na ausência de oxigênio ou quando o oxigênio requerido é significativamente menor que para a combustão completa (DEMIRBAS, 2009). De forma geral, os principais componentes da biomassa são termicamente degradados numa faixa de temperatura entre 300 e 500°C para geração de bio-óleo, carvão (ROY *et al.*, 2017).

Chiaromonti *et al.* (2007) afirmaram que os produtos da pirólise possuem um importante conteúdo energético e podem ser aproveitáveis em câmaras de combustão, motores a diesel e turbinas. Porém, segundo Radlein (2010), algumas características ainda limitam a utilização direta dos óleos obtidos por pirólise rápida como biocombustíveis tais como: resquícios de carvão no bio-óleo; presença de multifases líquidas; envelhecimento; alto índice de acidez; variabilidade das propriedades físico-químicas; e pouca estabilidade térmica durante o

armazenamento. A melhoria da estabilidade do bio-óleo, evitando reações de polimerização e condensação, e a diminuição da acidez bem como o aumento da densidade de energia, podem ser conseguidas pela remoção de compostos oxigenados que causam esses problemas (KERSTEN *et al.*, 2007). Uma opção para melhorar a qualidade do bio-óleo é alterar as rotas de reações, por exemplo favorecendo desoxigenação, através da adição de um catalisador apropriado.

A presença de compostos nitrogenados, comumente encontrados em bio-óleos gerados a partir da biomassa de microalgas, especialmente as com alto teor proteico, também afeta a qualidade do bio-óleo gerado. Os compostos nitrogenados podem levar a formação de gomas, instabilidade no armazenamento e instabilidade térmica do óleo gerado (PRADO *et al.*, 2017). Sendo assim, igualmente ao processo de desoxigenação, a remoção de compostos nitrogenados é relevante para a melhoria da qualidade do bio-óleo gerado.

A) Pirólise de microalgas

Na Figura 2.4 são apresentados os dois principais estágios para geração de bicomcombustíveis de alga usando-se o processo da termoconversão pirolítica, sendo apresentadas também as três rotas possíveis: a pirólise direta a pirólise indireta e a co-pirólise.

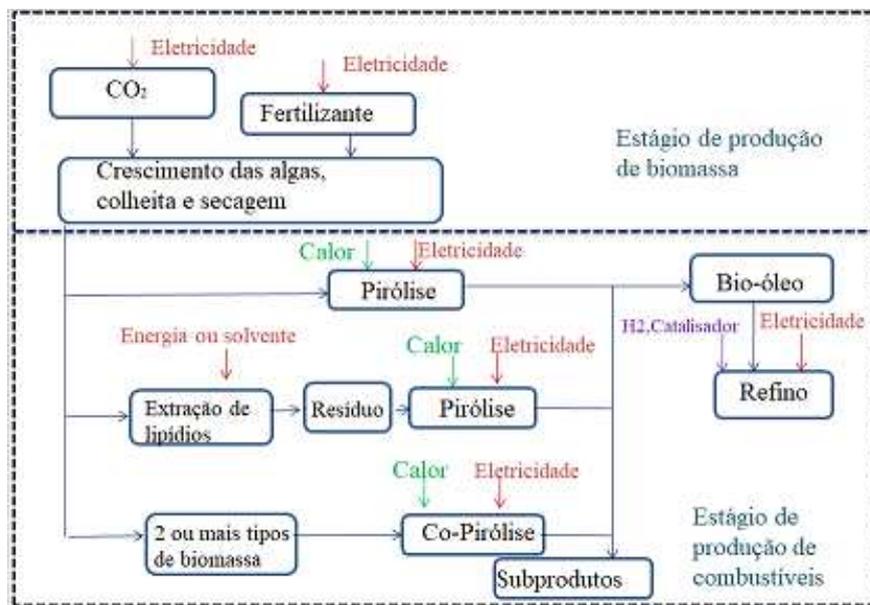


Figura 2.4 – Fluxograma da geração de combustível utilizando-se microalgas Fonte: adaptado de Fang *et al.*, (2017).

No processo de pirólise direta toda a biomassa é pirolisada sem que haja a extração de lipídios. O processo de pirólise indireta é uma rota que visa o reaproveitamento do resíduo de biomassa de microalgas gerado na produção de biodiesel após a extração lipídica (FERREL *et al.*, 2010). Por fim o processo de co-pirólise é aquele que envolve dois ou mais tipos diferentes de biomassas. Tal processo é visto como uma alternativa para o “upgrading” do bio-óleo gerado, pois em certos casos permite uma redução de compostos oxigenados melhorando assim a qualidade dos produtos gerados (GUO *et al.*, 2017).

Com relação às condições operacionais a pirólise pode ser subdividida em três principais tecnologias: pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise flash. As principais características que envolve cada um desses processos são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Condições operacionais e rendimentos esperados em diferentes tecnologias de pirólise.

Subgrupo	Condições operacionais	Produtos		
		Carvão(%)	Líquido(%)	Gás(%)
Pirólise lenta	Temperatura (400°C)	30-35	30-40	30-35
	Tempo de residência (>30min)			
	Taxa de aquecimento (0,1-1°C/s)			
Pirólise rápida	Temperatura (500°C)	12-20	50-75	13-30
	Tempo de residência (10 a 20s)			
	Taxa de aquecimento (1-200°C/s)			
Pirólise flash	Temperatura (500°C)	2-10	75-80	13-20
	Tempo de residência (1s)			
	Taxa de aquecimento (1000°C/s)			

*Fonte: Saber *et al.*, 2016; Bridgwater, 2012 Mesa *et al.*, 2003

Alguns trabalhos envolvendo pirólise de microalgas e seus principais resultados com diferentes espécies encontram-se de forma resumida apresentados na Tabela 2.3. Pode-se notar

através da Tabela 2.3 que a depender da espécie utilizada e também das condições de processos o rendimento de produtos líquido se altera de forma significativa.

Tabela 2.3- Diferentes rendimentos reportados para diversas espécies de microalgas.

Espécie	Condições	Líquido	Referência
<i>Chlorellavulgaris,</i>	700°C, 10°C/min	43%	Griersoet al., 2009
<i>Nannochloropsis</i> sp. <i>residue</i>	300–500°C, 10°C/min	31%	Pan et al., 2010
<i>Blue-green</i> alga <i>blooms</i>	300-700°C, 15 min	54,9%	Hu et al., 2013
<i>Chlorella</i> sp.	400-600°C, 600°C/s	57,9%	Miao et al., 2004a
<i>Microcystis</i> <i>aeruginosa</i>	500°C, 600°C/s	24%	Miao et al., 2004b
<i>Chlorella</i> sp. (<i>pirólise em micro-ondas</i>)	500–1250W, 462–627 °C, 20 min	28,6%	Du et al., 2011

2.6. Influência da composição química das algas nos produtos de pirólise

Os principais produtos gerados na pirólise de microalgas são: bio-óleo, carvão e gás, sendo que a proporção dos mesmos pode mudar de acordo com a espécie de microalga utilizada (WANG *et al.*, 2017). Isso ocorre porque diferentes espécies de microalgas possuem diferentes proporções de seus principais componentes que são: carboidratos, lipídios e proteínas, e tal fato resulta em diferentes características de pirólise (LIU *et al.*, 2015).

Estudos utilizando moléculas modelo, de forma isolada, demonstraram que os lipídios estão intimamente relacionados à geração dos hidrocarbonetos de cadeia longa, ácidos e ésteres, presentes nos produtos de pirólise (NA *et al.*, 2015). Os triglicerídeos são os principais componentes dos lipídios e durante processo de decomposição térmica, as ligações de ésteres são quebradas liberando dessa forma fragmentos de ácidos graxos. Nessa quebra térmica também é gerado aproximadamente 20% dos hidrocarbonetos cíclicos (ALHROUB *et al.*, 2015). Asomaning *et al.* (2014) estudaram a pirólise lipídica utilizando como molécula modelo o ácido oléico e verificaram que nesse processo houve uma predominância de hidrocarbonetos com cadeia entre 6 e 10 carbonos (C6- C10) e ácidos graxos com 9 e 10 carbonos (C9-C10).

As proteínas são responsáveis pela maior parte da geração de compostos nitrogenados heterocíclicos (N-heterocíclicos), isso devido à pirólise das estruturas NH_3 presente nos amino ácidos, constituintes da estrutura protéica. As dicetopirazaninas (dipeptídeos cíclicos) são formadas durante a decomposição de materiais com alto teor de proteínas (FABBRI *et al.*, 2012).

Os carboidratos são formados basicamente por monossacarídeos conectados por ligações glicosídicas. A pirólise de carboidratos resulta basicamente em água e compostos oxigenados devido a estrutura dos monossacarídeos (METTLER *et al.*, 2012). Utilizando a glicose como molécula modelo, Vinu *et al.* (2012) observou que a água foi um dos componentes de maior rendimento na pirólise, isso devido especialmente a grande quantidade de ligações O-H.

Wang *et al.* (2017) mostraram em seus estudos que os componentes não podem ser considerados de forma isolada, e que a influência da interação desses componentes durante o processo de decomposição térmica tem significativo impacto tanto no rendimento dos produtos finais, quanto na distribuição dos produtos gerados. Segundo tal estudo uma dessas interações é a reação de Maillard, que promove uma interação entre as proteínas (Aminoácidos) e carboidratos (como glicose). Outra interação relevante seria a reação de síntese de biosurfactantes, que promove reações de interação entre carboidratos e lipídios ou entre proteínas e lipídios.

2.7. Melhoria (Upgrading) do Bio-óleo

Para ser utilizado como combustível em motores como substituto do diesel ou gasolina, o bio-óleo deve passar por um processo de melhoria. Diversas técnicas têm sido estudadas na tentativa de possibilitar seu uso como um substituto dos combustíveis a base de petróleo. Dentre as técnicas investigadas na literatura atual encontram-se o hidrotratamento ou hidredesoxigenação, o craqueamento catalítico, o emulsão com diesel de petróleo e a reforma a vapor.

2.7.1. Hidrotratamento

O hidrotratamento é um processo de refinação já estabelecido que tem por objetivo reduzir O, N, e átomos de S no tratamento do petróleo ou matérias primas petroquímicas. O hidrotratamento envolve a remoção de oxigênio por hidredesoxigenação (HDO) formando hidrocarbonetos e água através da saturação de duplas ligações ou anéis aromáticos por

hidrogenação (BRIDGWATER, 2012). Já o nitrogênio e enxofre são removidos na forma de NH_3 e H_2S respectivamente (XIU *et al.*, 2012).

O hidrotratamento ocorre em temperaturas entre 400 e 773 K sob hidrogênio a alta pressão (130 atm), podendo ocorrer na presença de catalisadores, em que CoMo ou NiMo suportados em alumina na forma sulfetada são geralmente utilizados (HUBER *et al.*, 2006). Apesar de ser um processo já bem estabelecido e utilizado em refinarias de petróleo, o processo de hidrotratamento apresenta como desvantagem a necessidade de H_2 a altas pressões, o que resulta em alto custo, devido a necessidade de equipamentos de alta pressão. Outro ponto importante é a desativação catalítica, devido à formação de coque. Em grande parte das pesquisas a vida útil do catalisador não ultrapassa às 200 horas de processo (MORTENSEN *et al.*, 2011). Dessa forma, ainda há a necessidade de pesquisas que visem aumentar a vida útil do catalisador e diminuir os custos do processo.

2.7.2. Emulsão

Um dos métodos para o melhoramento do bio-óleo é seu emulsão com outros combustíveis. Tendo em vista que, o bio-óleo derivado da pirólise não é totalmente miscível em combustíveis derivados do petróleo, ele pode ser emulsão com biodiesel e diesel através do uso de surfactantes (CHIARAMONTI *et al.*, 2003a, WANG *et al.*, 2014).

A técnica de emulsão do bio-óleo com biodiesel ou diesel é relativamente simples e não envolve reações químicas, porém é um processo de alto custo devido a adição de surfactantes e a energia gasta para formação das emulsões (SABER *et al.*, 2016). De forma geral, o bio-óleo emulsão apresenta propriedades de ignição a níveis desejáveis em combustíveis, porém estudos demonstraram que, aplicados em motores ele é mais corrosivo se comparado ao diesel, ou até mesmo ao próprio bio-óleo (CHIARAMONTI *et al.*, 2003b). Assim, apesar dessa técnica demonstrar uma melhoria nas propriedades de ignição do bio-óleo, características como poder calorífico e corrosividade não se encontram nos parâmetros adequados (CHIARAMONTI *et al.*, 2003b).

2.7.3. Reforma a vapor

A reforma a vapor é um método para produzir gás de síntese (mistura de hidrogênio e monóxido de carbono) a partir de hidrocarbonetos combustíveis como o gás natural. Neste

processo, o combustível reage com vapor à alta temperatura (700-1000 ° C). Industrialmente o catalisador a base de níquel é o mais utilizado, sendo este um processo bem estabelecido no tratamento de combustíveis fósseis.

Tal tecnologia vem sendo investigada para a formação de gás de síntese a partir do bio-óleo de pirólise (HUBER *et al.*, 2006). Sendo que os parâmetros mais importantes a serem observados são a temperatura, a relação vapor/carbono e a relação catalisador/alimentação (CZERNIK *et al.*, 2004). Seguindo a tendência da reforma a vapor em combustíveis fósseis, os catalisadores comumente utilizados são à base de Níquel (TRANE *et al.*, 2015). De forma semelhante às técnicas de hidrotratamento e craqueamento, a desativação catalítica devido à formação de coque é um dos principais desafios (SABER *et al.*, 2016).

2.7.4. Craqueamento catalítico

Segundo Saber *et al.* (2016), boa parte dos estudos no melhoramento de bio-óleo se concentram sobre o uso de zeólitas, porém seu desenvolvimento ainda se encontra em estágio embrionário. As zeólitas geralmente são materiais de alumino-silicato microporosos, utilizados como catalisadores e adsorventes. Os sítios ativos em zeólitas geralmente são ácidos e apresentam alta área superficial e alta capacidade de adsorção. A força e a concentração de seus sítios podem ser manipuladas de acordo com a aplicação necessária (HUBER *et al.*, 2006).

No “*upgrading*”, o oxigênio presente nos compostos oxigenados geralmente é removido na forma de CO, CO₂ e H₂O e os produtos obtidos dessa reação são principalmente hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Neste processo ocorre uma série de reações, como desidratação, craqueamento, polimerização, desoxigenação e aromatização (HUBER *et al.*, 2006). No entanto, este método geralmente apresenta um baixo rendimento de hidrocarbonetos, devido à alta formação de coque e a perda de metais por parte do catalisador, devido especialmente a formação de água durante o processo, o que leva o catalisador a uma rápida desativação (MORTENSEN *et al.*, 2011).

Os principais desafios para o desenvolvimento de catalisadores são: evitar o craqueamento severo que aumenta a produção de gases e reduz o rendimento de líquido; e a desativação severa devido à formação de coque e oligomerização (GABRIELLE *et al.*, 2008). Com relação ao craqueamento severo, o mesmo pode ser controlado através do ajuste da acidez do catalisador, manipulando a concentração e a força dos sítios ácidos.

As zeólitas tradicionais, como HZSM-5, HY, dentre outras, são amplamente estudadas no processo de craqueamento do bio-óleo. Elas se mostraram eficazes para converter os compostos altamente oxigenados em hidrocarbonetos, porém muitos problemas foram encontrados, como a desativação rápida dos catalisadores por deposição de coque, baixo rendimento de líquido orgânico e a formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's) (LU *et al.*, 2010). Uma opção alternativa para evitar a desoxigenação severa do bio-óleo, formando assim um produto mais estável, seria o craqueamento leve do bio-óleo sobre catalisadores bifuncionais ou básicos (COURTNEY *et al.*, 2006).

2.8. Melhoramento do bio-óleo de microalgas

Em geral, o óleo de microalgas apresenta um elevado teor de compostos nitrogenados, devido ao seu alto conteúdo de proteínas (a depender da espécie), o que dificulta sua aplicação como combustível. O alto teor de nitrogênio tende a obstruir os sítios ativos ácidos de catalisadores convencionais (zeólitas por exemplo). Isso devido à alta basicidade dos compostos nitrogenados heterocíclicos (anel de N), que podem aderir aos sítios ativos ácidos e levam a desativação catalítica (FURIMSKY *et al.*, 2005, VARDON *et al.*, 2012).

Alguns autores investigaram o “*upgrading*” do bio-óleo de microalgas sobre catalisadores ácidos. Gopakumaret *al.* (2012) estudaram a atuação do catalisador HZSM-5 com uma proporção de biomassa: catalisador de 1: 1, para melhorar o bio-óleo obtido na pirólise de *Chlorella sp.* Os resultados mostram que este catalisador é promissor para remover compostos oxigenados do bio-óleo microalgal, mas tem pouco potencial para remover compostos nitrogenados. Zainan *et al.* (2015), também estudaram o catalisador HZSM-5, usando uma proporção de biomassa: catalisador de 1: 5, para bio-óleo de *Tetraselmis suecica*. O teor de nitrogênio no bio-óleo não se alterou no processo com ou sem catalisador. Ambos os autores alegaram que as quantidades de catalisador eram demasiadamente pequenas para produzir algum efeito na remoção de nitrogênio. Mais recentemente, Chagas *et al.* (2016) investigaram o uso de vários tipos de catalisadores ácidos, incluindo HZSM-5, para a pirólise de *Spirulina sp.* A máxima razão biomassa: catalisador utilizada foi de 1:10, mas em todos os casos, observou-se pouco efeito sobre a remoção de nitrogênio. Estudos na área de hidrotermotratamento catalítico têm demonstrado que a presença de compostos oxigenados pode influenciar na remoção do nitrogênio a depender do grupo funcional existente, gerando

rotas de craqueamento preferenciais a compostos oxigenados em detrimento dos compostos nitrogenados (LECKEL, 2007).

Na literatura existe uma gama menor de estudos acerca da atuação de catalisadores básicos na pirólise de microalgas. Babish *et al.* (2011) estudaram a atuação do catalisador básico Na_2CO_3 na melhoria da qualidade do bio-óleo da microalga *Chorella sp.* utilizando uma relação de biomassa: catalisador de 5: 1, e resultados promissores no aumento do rendimento de hidrocarbonetos foram reportados. No entanto, os autores não apresentaram qualquer informação sobre a redução de compostos nitrogenados.

Os compostos nitrogenados do bio-óleo de microalgas podem ser do tipo heterocíclico e não heterocíclicos. Uma das rotas para a remoção das moléculas de nitrogênio heterocíclicas consiste primeiramente na hidrogenação do anel aromático para posteriormente ocorrer à cisão da ligação carbono-nitrogênio (ROLLMANN, 1977, PRADO *et al.*, 2017). Tal mecanismo é conhecido como Mecanismo de eliminação Hofmann e tem sido bastante estudado para remoção de nitrogênio em combustíveis a base de petróleo. De acordo com esse mecanismo (Figura 2.5), o anel -NH- é protonado através da atuação de um sítio ácido para assim formar uma amônia quartenária substituída (- NH_2^+). Simultaneamente, o β -H(o hidrogênio ligado ao átomo do β -carbono) é atraído por um sítio básico resultando assim no rompimento da ligação C-N (RAJAGOPAL *et al.*, 1992). Tendo isto em vista, catalisadores bifuncionais (função ácido e base) podem ser utilizados a fim de favorecer esse processo, promovendo a hidrogenação do anel aromático e por fim a cisão da ligação C-N (RAJAGOPAL *et al.*, 1992, PRADO *et al.*, 2017). Além do craqueamento catalítico a remoção de nitrogênio pode ocorrer por adsorção no próprio catalisador. O material adsorvente é selecionado de modo que os compostos que contenham nitrogênio sejam atraídos e retidos por interações com a superfície do adsorvente.

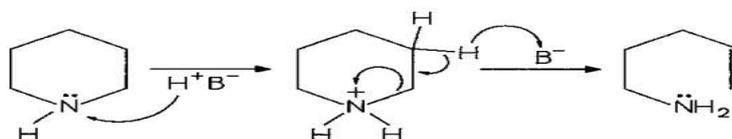


Figura 2.5 - Estágio de abertura do anel aromático promovido pelo sítio ácido (Mecanismo de Hofmann).

Estudos realizados com moléculas modelos mostram que em condições de craqueamento catalítico, o nitrogênio não básico pode ser convertido a nitrogênio básico e posteriormente ser adsorvido na superfície ácida do catalisador (PRADO *et al.*, 2017).

2.9. Catalisadores do tipo hidrotalcita

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares de magnésio e alumínio com a fórmula geral: $[Mg_{8-x}Al_x(OH)_{16}(CO_3^{2-})_{x/2}] \cdot nH_2O$, cuja estrutura consiste em camadas semelhantes a brucita(MgO) (TICHIT *et al.*, 1995). Elas podem ser sintetizadas usando diferentes métodos (CAVANI *et al.*, 1991), sendo o mais comum a co-precipitação a pH constante em soluções diluídas contendo cátions Mg^{2+} e Al^{3+} , com soluções contendo íons carbonato e hidróxido (REICHLE *et al.*, 1986).

As hidrotalcitas são catalisadores promissores em diversas rotas catalíticas por apresentarem diversas características interessantes como: capacidade de troca de cátions e ânions, aplicação como adsorventes, presença de propriedades básicas em sua superfície e a capacidade de reconstrução (KOHKI *et al.*, 2006). Sua capacidade de reconstrução (efeito memória), o que a torna um precursor tolerante a presença de água (Figura 2. 6).

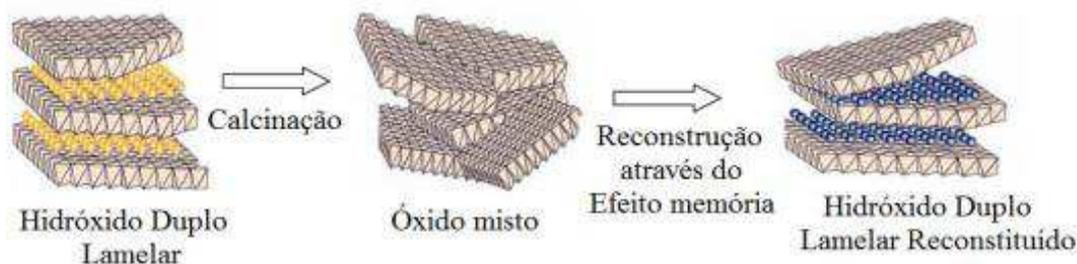


Figura 2.6 – Esquema do efeito memória das hidrotalcitas (Tichit e Coq, 2003)

2.9.1. Óxidos mistos derivados da hidrotalcita

Os óxidos mistos (Mg-Al) são compostos que se formam após o processo de decomposição/calcinação da hidrotalcita. Após essa decomposição (calcinação), os óxidos mistos que se formam apresentam diversas características importantes para reações que envolvem catalisadores. Dentre elas se destaca a propriedade de sinergia, que torna controlável a basicidade desse catalisador. Dessa forma o mesmo pode favorecer o desenvolvimento de propriedades básicas e também de hidrogenação (TICHIT e COQ, 2003, FERREIRA, 2016).

Tal bifuncionalidade (propriedades básicas e de hidrogenação) podem ser controladas a depender da proporção dos íons Mg^{+2}/ Al^{+3} e também da temperatura de calcinação (PRINETTO *et al.*, 2000a).

O caráter dual dos óxidos mistos ocorre principalmente devido a presença dos íons O^{-2} que favorece especialmente as características básicas e os íons Al^{+3} associado especialmente a características ácidas (PRINETTO *et al.*, 2000b, LIU *et al.*, 2007). Tendo isto em vista, tal catalisador pode ser favorável ao processo de remoção de nitrogênio via mecanismo de Hofmann.

2.10. Energias Renováveis

Em 2014, do total de fornecimento de energia primária mundial 13,8% foi produzido a partir de fontes de energia renovável (Figura 2.7).

De acordo com a IEA (2016), desde 1990 as fontes de energia renováveis cresceram a uma taxa média anual de 2,2%, sendo ligeiramente superior ao crescimento total das energias primárias (1,9%). Tal crescimento tem sido elevado especialmente para as fontes de energia solar, a energia eólica e a energia advinda de biomassa e resíduos, sendo que os investimentos nessas fontes de energia têm sido crescentes, conforme mostrado na Tabela 2.4.

Apesar dos crescentes investimentos, as energias renováveis ainda contribuem de forma pouco expressiva para atender a demanda global. A biomassa contribui com cerca de apenas 10% das necessidades energéticas globais, enquanto que a energia solar representa menos de 1% do fornecimento de energia primária (IEA, 2016). Em parte, tal fato ocorre devido a existências de algumas barreiras que dificultam a utilização de tais energias.

Apesar dos crescentes investimentos, as energias renováveis ainda contribuem de forma pouco expressiva para atender a demanda global. A biomassa contribui com cerca de apenas 10% das necessidades energéticas globais, enquanto que a energia solar representa menos de 1% do fornecimento de energia primária (IEA, 2016). Em parte, tal fato ocorre devido a existências de algumas barreiras que dificultam a utilização de tais energias. Com relação à biomassa, os recursos lignocelulósicos são os tradicionalmente utilizados como matéria prima energética, esses recursos se apresentam distribuídos de forma irregular em diversas áreas do globo, sendo que a utilização destes em longo prazo e em larga escala requer a superação de

alguns desafios, tais 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).

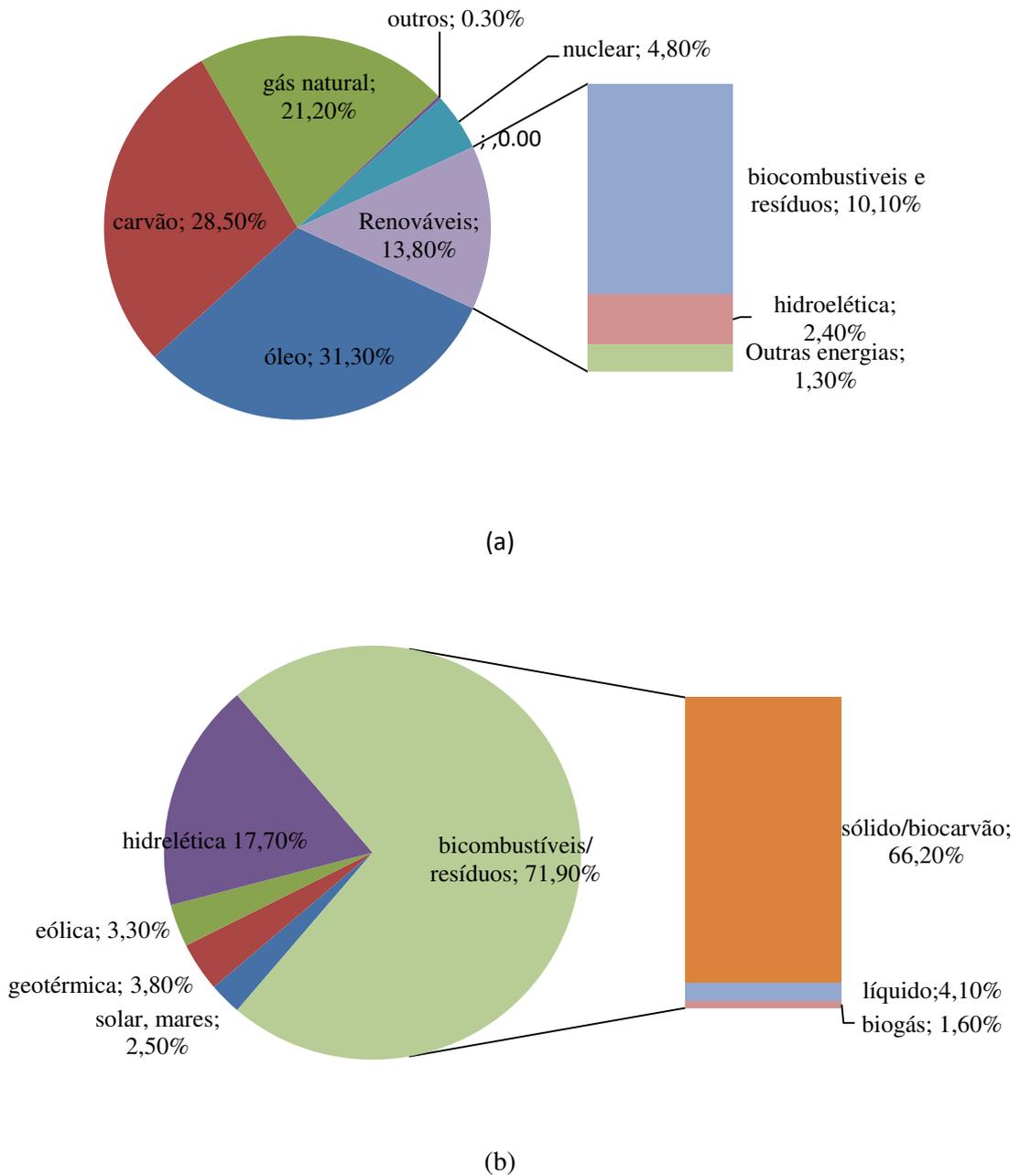


Figura 2.7- Fornecimento total de energia: (a)primária (b) energias renováveis no mundo.
 Fonte :IEA 2016.

Tabela 2.4 - Investimentos em energias renováveis por tecnologia (bilhões de USD)

Tecnologia	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
 Solar	61,9	64,4	103,7	154,8	146,2	119,1	143,8	161,0
 Eólica	75,4	79,8	98,7	84,2	81,9	90,6	105,7	109,6
 Biomassa e resíduos	17,1	14,7	15,7	18,0	13,5	10,5	10,4	6,0
 Biocombustíveis	7,6	6,2	7,9	7,2	6,4	5,5	5,5	3,9
 Hidrelétrica	18,5	10,4	10,1	10,3	7,2	5,7	4,7	3,1
 Geotérmica	1,7	2,9	2,8	3,7	1,8	2,4	2,6	2,0
 Mares	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4	0,2
Total de novos investimentos	182,2	178,7	239,2	278,5	257,3	234,0	273,0	285,9

*fonte: Global status report REN21 IEA 2016

Além disso, sua utilização direta como fonte de energia é pouco favorável, pois, o mesmo é um recurso de baixa densidade energética. Dessa forma diversas tecnologias vêm sendo estudadas para o seu melhor aproveitamento como fonte de energia. Cada vez mais vem se destacando os estudos na área de biotransformação como fermentação, reacionais como a transesterificação de óleos extraídos desses materiais e termoquímicos como a combustão a gaseificação e a pirólise.

Com relação à energia solar, o principal desafio para ampliação de seu uso se encontra na conversão de radiação solar em energia utilizável em locais e horários necessários (KODOMA *et al.*, 2003). Isso porque, a energia solar é uma fonte energética intermitente e desigualmente distribuída pelo globo, sendo mais favorável sua utilização em regiões mais ensolaradas.

De forma geral o desenvolvimento de tecnologia solar atualmente encontra-se focado na geração de eletricidade. Embora a energia elétrica gerada a partir da energia solar seja importante, ela não é capaz de atender a demanda energética da mesma forma que os combustíveis de alta densidade utilizados para transporte, processos industriais e aquecimento (ZENG *et al.*, 2017). Tendo isto em vista, uma alternativa interessante seria a utilização da

energia solar com a finalidade de fornecer energia para produção de combustíveis. Duas importantes etapas devem ser executadas para atingir esse objetivo. A primeira é o aumento da densidade do fluxo de radiação solar, pois esta atinge a terra de forma diluída (aproximadamente 1 kW/m^2 para um dia claro). Dispositivos de concentração óptica tais como calhas parabólicas, lentes de Fresnel lineares, pratos parabólicos e torres centrais, têm sido desenvolvidos com esse propósito.

A segunda é o fornecimento de reagentes para a conversão da energia solar a combustíveis. Matérias-primas carbonáceas (carvão, biomassa e resíduos) podem ser reagentes interessantes para este propósito, devido ao fato de serem capazes de armazenar energia na forma de combustível a partir de transformações termoquímicas. Existem dois processos termoquímicos que combinam energia solar concentrada e matérias-primas carbonáceas, a fim de converter energia solar em combustíveis químicos. O primeiro processo é a gaseificação solar para a produção de gás de síntese, que tem sido investigado nos últimos 20 anos (PIATKOWSKI *et al.*, 2011). O segundo processo é a pirólise solar voltado para produção de bio-óleo, carvão e gás, que entrou no campo de pesquisa nos últimos 40 anos e recentemente tem tido seu interesse renovado (ZENG *et al.*, 2017).

2.11. Conversão da radiação em energia térmica

A conversão de matérias-primas para produtos acabados envolve muitos processos, sendo que, uma grande proporção desses processos requer aquecimento. Com relação à radiação solar a fonte primária que gera energia na forma de calor geralmente são aquelas no comprimento de onda da região infravermelho (Figura 2.8) (ROTHWELL, 2007).

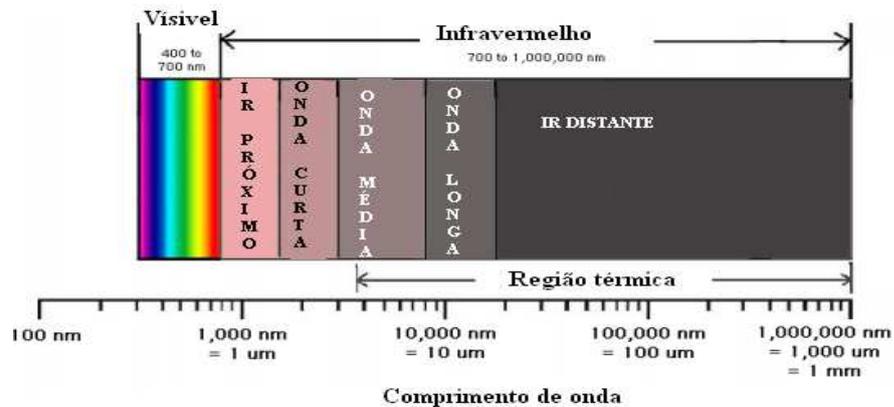


Figura 2.8- Espectro solar visível e infravermelho.

A radiação infravermelha é produzida pelo movimento dos átomos e moléculas de um objeto. Quanto mais alta a temperatura, mais movimento de átomos e moléculas existe, sendo assim maior a radiação infravermelha produzida por eles. Qualquer objeto que apresente uma temperatura acima do zero absoluto (0 K ou -273,15°C) emite radiação infravermelha. Tendo isto em vista, a radiação infravermelha pode ser útil para fornecer entrada de calor para um processo.

O calor pode ser transferido para os materiais por três processos diferentes:

- Por contato com uma superfície quente (condução de calor)
- Ao usar ar quente (transferência convectiva).
- Usando energia radiante, por exemplo, infravermelho, mas também pode ser por microondas, radiofrequência (dielétrico) ou por indução.

O uso de energia radiante proporciona certas vantagens sobre a transferência de calor por condução e convecção, na medida em que nenhum contato é necessário com o material a ser aquecido a partir da fonte de energia do aquecedor. Densidades de potência de aquecimento elevada podem ser atingidas (se o processo exigir), proporcionando assim tempos de aquecimento muito mais curtos comparados aos processos de condução e convecção (ROTHWELL, 2007). No caso da radiação, o processo de transformação da energia irradiada para calor ocorre através de mecanismos de absorção.

Em processos de transformação termoquímica via energia solar, geralmente sistemas de concentração da radiação solar são utilizados para aumentar o fluxo de energia e assim gerar calor e altas temperaturas. Nesses sistemas a radiação solar é coletada pelo concentrador solar e refletida (ou refratada) até o receptor (Figura 2.9-a). Nas paredes do receptor (reator), parte dessa radiação é transmitida através das paredes do reator e outra parcela é refletida. Dessa energia transmitida uma parte é absorvida nas paredes do reator e outra parte é absorvida pela matéria prima, transformando-se em calor (Figura 2.9-b), necessário para desencadear o processo termoquímico.

No trajeto da radiação solar, desde o ponto de incidência no refletor (concentrador solar) até seu ponto de uso dentro do receptor (reator), a mesma sofre uma diminuição, devido a ineficiências decorrentes de aspectos específicos, que podem ocorrer durante esse processo.

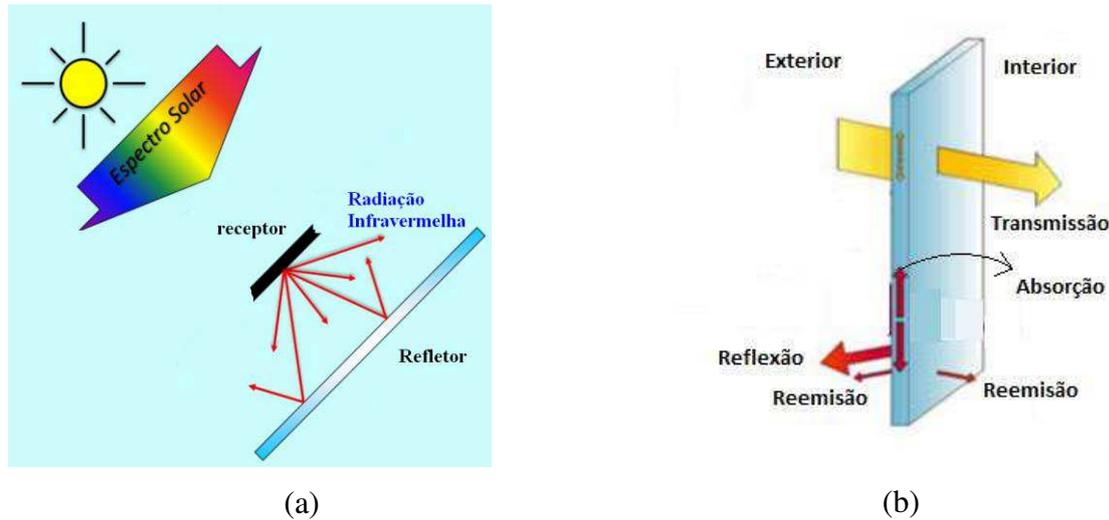


Figura 2.9 – Concentração e reflexão da radiação solar (a), Parede do reator e processos envolvidos até a absorção de energia pela biomassa (b).

Dentre esses aspectos tem-se: imperfeições na superfície do coletor, o que pode acarretar um desvio da trajetória correta, interferência do ar que desvia ou absorve os raios solares, sombreamento por estruturas móveis ou fixas no campo de concentração, imprecisão do sistema de rastreamento, dentre outras. Essas variáveis devem ser consideradas no projeto do sistema de concentração, e parte delas é englobada na variável denominada erro óptico total (σ).

2.12. Concentradores solar e Parâmetros característicos

Concentradores solares são equipamentos que aumentam a quantidade de energia solar incidida sobre um absorvedor (também conhecido como receptor) através da convergência dos raios solares originando regiões focais que podem ser lineares ou pontuais. Para isso, utilizando-se de superfícies reflexivas ou refrativas, podendo essas serem fixas ou móveis.

Os parâmetros mais comuns para caracterização de concentradores solares são: o ângulo de borda, o fator de concentração, a eficiência óptica, sendo essa associada ao erro óptico total e o fator de interceptação (PRAKASH, 2000).

2.12.1. Ângulo de borda (φ)

O ângulo de borda é o ângulo formado entre o seguimento de reta que liga o centro do corpo receptor com o ponto mais extremo da parábola, conforme mostrado na Figura 2.10. Pode ser determinado através da seguinte relação (Equação 2.1) (FOSTER, 2009).

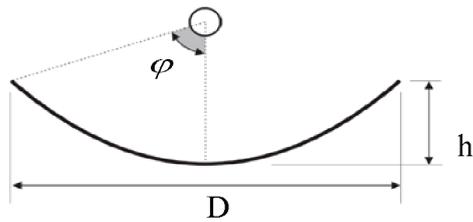


Figura 2.10 – Ângulo de borda

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{\left[\left(\frac{D}{8h} \right) - \left(\frac{2h}{D} \right) \right]} \quad (2.1)$$

Em que D é o diâmetro do concentrador e h a profundidade do concentrador.

2.12.2. Fator de concentração Geométrico (F_C)

O fator de concentração ou índice de concentração geométrico é definido como a razão entre a área de abertura do concentrador solar (A_C) pela área da secção transversal do corpo receptor (A_R) inserido no ponto focal o qual recebe a radiação concentrada, conforme apresentado na Equação 2.2.

$$F_C = \frac{A_C}{A_R} \quad (2.2)$$

De acordo com Leutz e Suzuki (2001), um fator de concentração entre 2 e 10 é considerado baixo, entre 10 e 100 é médio e acima de 100 considerado alto.

A temperatura de um corpo situado no ponto focal de um concentrador solar é função da densidade de fluxo na imagem de Gauss e está regida pela lei de Stephan- Boltzman. Tal temperatura pode ser prevista conforme a Equação 2.3 (BEZZERA, 1998).

$$T_F = \sqrt[4]{\frac{F_C \alpha_c I}{\sigma}} \quad (2.3)$$

Em que $\sigma = 5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ é a constante de Stephan- Boltzman; α_c é a eficiência do coletor e I é a radiação solar direta normal.

Para aplicações práticas, devido às perdas por reflexão, absorção, dentre outras, considera-se que apenas 50% da radiação incidente é efetivamente aproveitada ($\alpha = 50\%$) (BEZZERA, 1998).

2.12.3. Erro óptico

Várias fontes de erro podem gerar uma redução da eficiência dos concentradores solares, podendo variar da escala de micrometros a centímetros. As principais fontes de erro em um sistema de concentração solar são o erro de especularidade, o erro de superfície, o erro de forma e os erros de rastreamento. De forma geral, esses erros são reportados na literatura na unidade de miliradianos (mrad).

Erro de especularidade: é aquele associado à refletividade do coletor solar, mas especificamente ao grau de raios refletivos que obedecem à lei de reflexão, ou seja, o ângulo de incidência dos raios e o ângulo de reflexão são iguais. Caso o concentrador não obedeça a essa lei de reflexão, ele é denominado concentrador difuso, na prática, todos os concentradores possuem certo grau de difusividade. O erro de especularidade (σ_{sp}) é definido localmente na superfície como a distribuição dos desvios padrões dos ângulos dos raios refletidos a partir de um ângulo de incidência especificado.

Erro de superfície: é aquele associado ao grau de distorção presente na superfície do concentrador solar. O erro de superfície (σ_{sup}) é definido como o desvio padrão das variações angulares da superfície de vetores na direção normal de suas direções ideais, amostradas através da superfície do espelho. Quanto maior o erro de superfície, pior é o desempenho do concentrador solar.

Erro de forma: é aquele associado a distorções na estrutura do concentrador solar associados principalmente a expansão térmica, as cargas de vento ou algum estresse residual na estrutura. Usando técnicas precisas de fotogrametria, esses erros podem ser mensurados e convertidos na variável definida no erro de forma (σ_{sh}).

Erros de rastreamento: é aquele inerente ao sistema de rastreamento do sol (σ_{tr}). Idealmente os sistemas de rastreamento solar deveriam apontar para o sol sem nenhum erro de angulação. Porém, na prática, os sistemas de rastreamento não são perfeitos e nem sempre apontam de forma exata para o sol, especialmente devido ao tempo de resposta dos sistemas de rastreamento.

Combinação dos erros: num típico sistema de concentração solar todos os erros mencionados anteriormente são agrupados em uma variável denominada erro óptico total (ε).

Caso todas as fontes de erros possam ser modeladas, conforme uma distribuição normal e considerados randomicamente distribuídos, o erro óptico total pode ser calculado conforme a Equação 2.4.

$$\varepsilon = \sqrt{\sigma_{sp}^2 + \sigma_{sur}^2 + \sigma_{sh}^2 + \sigma_{tr}^2} \quad (2.4)$$

2.12.4. Fator de Interceptação (teórico)

A perda óptica pode ser expressa pelo Fator de Interceptação (γ_t), que é definido como a razão da radiação solar direcionada para o foco e a radiação solar refletida. Para este trabalho, o fator de interceptação foi determinado de acordo com a metodologia descrita por Li *et al.* (2013) considerando um ângulo de borda de 60°, conforme Equação 2.5

$$\begin{aligned} \gamma_t = & 1 - \exp\left(-\frac{v_1^2}{2z}\right) + \exp\left(\frac{v_1^2}{2z}\right) \left[a + b(v_1^2 + 2z) + c(v_1^4 + 4zv_1^2 + 8z^2) + d(v_1^6 + 6zv_1^4 + 24z^2v_1^2 + 48z^3) \right] \\ & - \exp\left(-\frac{v_2^2}{2z}\right) \left[a + b(v_2^2 + 2z) + c(v_2^4 + 4zv_2^2 + 8z^2) + d(v_2^6 + 6zv_2^4 + 24z^2v_2^2 + 48z^3) \right] \end{aligned} \quad (2.5)$$

Em que, $z = \varepsilon^2 Fc$ e ε é o erro óptico total.

Os parâmetros a, b, c, d, v_1 e v_2 encontram-se na Tabela 2.5 apresentada a seguir.

Tabela 2.5 – Parâmetros utilizados para cálculo de γ para um ângulo de borda de 60°.

a	b	c	d	v_1	v_2
1,1166	-0,4623	-0,7488	0,3516	0,4425	1,1565

*Fonte: Li et al., 2013

2.13. Pirólise solar

No processo de pirólise solar a radiação solar concentrada fornece calor e altas temperaturas podem ser atingidas na matéria prima carbonácea. Dessa forma, a energia solar é convertida em combustíveis solares transportáveis (bio-óleo, carvão e gás) (ZENG *et al.*, 2015a). O bio-óleo pode ser usado como combustível para transporte ou produção de eletricidade e calor, ou ainda como matéria-prima para a geração de produtos químicos (CZERNIK e BRIDGWATER, 2004). O carvão pode ser usado como combustível, para

filtração e adsorção de poluentes, ou ainda aplicado para fertilização de solos (KAN *et al.*, 2016). Por fim os produtos gasosos podem ser usados diretamente para produção de calor ou eletricidade (HOSSAIN e DAVIES, 2013).

Comparado ao processo de pirólise tradicional, a pirólise solar apresenta algumas vantagens como:

- A pirólise solar gera um ponto focal praticamente instantâneo dentro do reator, fazendo com que o processo de inicialização e finalização da reação seja rápido (ZENG *et al.*, 2017);
- Se comparado a pirólise autotérmica, na pirólise solar não existe a necessidade de queima de parte da biomassa. Na pirólise autotérmica, parte do material utilizado é queimado para se chegar à temperatura de reação. Dessa forma o processo autotérmico diminui a quantidade de produtos ao final da pirólise, além de poluir os vapores gerados com gases de combustão (ROMERO e STEINFELD, 2012).
- Altas taxas de aquecimento e altas temperaturas são atingidos em um curto espaço de tempo (ZENG *et al.*, 2017)
- Os produtos voláteis formados, ao sair do foco solar, passam por um choque térmico imediatamente. Ao passarem por uma zona fria, são rapidamente resfriados, reduzindo assim as reações secundárias indesejáveis, podendo gerar um bio-óleo de melhor qualidade (ZENG *et al.*, 2017)
- É uma excelente forma de se aproveitar a energia solar intermitente, gerando energia armazenável e transportável (YADAV EBANERJEE, 2016).

Na literatura, diversos trabalhos sobre pirólise solar abordam a simulação do processo ou o uso de lâmpadas que simulam o espectro solar como fonte de aquecimento (HOPKINS *et al.* 1984, BOUTIN *et al.*, 1998, GRØNLI e MELAAEN 2000, AUTHIER e LÉDÉ 2013, POZZOBON *et al.*, 2014).

Morales *et al.* (2014) utilizando a energia solar concentrada realizou a pirólise solar de cascas de laranja utilizando um concentrador solar tipo calha. Uma temperatura máxima de operação de 465 °C foi atingida na linha focal e um rendimento de 77% de líquido foi reportado para um tempo de reação de cerca de 20min (tempo de residência da biomassa no reator).

Zeaiter *et al.*(2015) utilizando um concentrador tipo lente fresnel executou experimentos de pirólise de tiras de borracha sobre os catalisadores ácidos do tipo H-beta eH-USY, utilizando

1g de borracha e um tempo de reação de 15min, e uma proporção biomassa: catalisador de 0.5. Os autores relatam uma temperatura de 550°C e rendimento de líquido 28% .

Até o momento poucos pesquisadores utilizaram-se do desing de experimentos e da metodologia de superfície de respostas para estudar e otimizar um sistema multivárivel de um processo de pirólise solar. Zeng *et al.* (2015 b) realizaram a pirólise solar de madeira e utilizaram a metodologia de superfície de resposta para estudar os efeitos da temperatura, taxa de aquecimento e taxa de fluxo de argônio no rendimento dos produtos, no poder calorífico inferior do gás gerado e na composição de gás. As variáveis operacionais foram as seguintes: temperatura (800-2000°C), taxa de aquecimento (50-450 °C / s) e taxa de fluxo de argônio (4-8 mL / min). Em seu estudo foi verificado que os fatores temperatura e taxa de aquecimento foram os que mais influenciaram nas variáveis respostas, sendo que o fluxo de argônio se mostrou pouco significativo.

O estudo de um sistema multivárivel envolvendo a carga mássica de microalgas, o tempo de reação e a porcentagem de catalisador/biomassa utilizando-se um processo de pirólise solar a fim de avaliar seus efeitos no rendimento de produtos e qualidade do bio-óleo gerado não foi encontrada na revisão da literatura realizada nesta Tese.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas primeiramente as metodologias utilizadas na caracterização da matéria-prima. Em um segundo momento é mostrada a metodologia de preparo do catalisador, bem como, as análises utilizadas na sua caracterização. Subsequentemente, são apresentadas a montagem, a descrição da unidade experimental e a metodologia para o projeto do reator. Por fim, são abordadas as metodologias utilizadas nos testes solares, no tratamento das principais informações experimentais decorrentes e na caracterização do bio-óleo gerado nesta etapa.

3.1. Biomassas utilizadas

3.1.1. *Chlamydomonas reinhardtii*

As microalgas *Chlamydomonas reinhardtii* foram obtidas secas da empresa Clover Nutrion S/A (Xi'an, China), peneiradas e utilizado o passante da peneira de 80 mesh, cujo diâmetro médio de peneira era 0,177mm. A biomassa utilizada possuía um teor de umidade de $6\% \pm 0,03$.

3.1.2. *Spirulina Platensis*

As microalgas *Spirulina platensis* foram adquiridas da empresa Brasilvital EIRELI (Anápolis – GO), com umidade inicial de $82,53 \pm 0,71\%$. Assim, a mesma foi seca em estufa a 60°C por 24 h apresentando umidade final de $6,68 \pm 0,08\%$, posteriormente, a mesma foi triturada em um moinho de facas e peneirada. A massa passante na peneira de 80 mesh (0,177mm) foi a empregada para os testes de micropirólise analítica e pirólise solar.

3.2. Composição química

3.2.1. Proteínas

O teor total de proteína foi determinado pelo método de Kjeldahl de acordo com as normas da *Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1970)*.

Por este método, a determinação da proteína em uma amostra é feita de forma indireta, sendo baseada na determinação do teor de nitrogênio orgânico (Equação 3.1). Na determinação das proteínas, o teor de nitrogênio foi multiplicado pelo fator de conversão de 6,25 (Equação 3.2). O procedimento para esta análise é dividido em três etapas: digestão, destilação e titulação.

$$\text{Teor de Nitrogênio (\% ou g/100g)} = \frac{N_{HCl} (V_{HCl} - V_{branco}) f_{HCl} 1,4}{P \text{ amostra (g)}} \quad (3.1)$$

$$\text{Proteína (\%)} = \text{Teor de nitrogênio(\%)} \times \text{fator de conversão} \quad (3.2)$$

Em que: N_{HCl} é a concentração molar de HCl;

f_{HCl} é o fator de correção do ácido clorídrico (conforme a diluição);

V_{HCl} é o volume gasto na titulação da amostra (ml);

V_{branco} é o volume gasto na titulação do branco (ml);

$P \text{ amostra}$ é a massa de amostra utilizada (g).

3.2.2. Lipídios

A extração de lipídios foi feita utilizando hexano como solvente orgânico, conforme o procedimento descrito por Montes d'oca *et al.* (2011), em que se utilizou um banho ultrassom para auxiliar no processo de lise da célula, facilitando a extração dos lipídios. Foram utilizadas 0,5 g de biomassa e adicionados a ela 20 mL de hexano, sendo a mistura submetida ao ultrassom por 20 min em temperatura ambiente. Na sequência, a fase orgânica e a biomassa foram separadas por centrifugação a 2000 rpm por 20 min. Em seguida, a fase orgânica foi transferida para um balão de rotavaporador de peso conhecido e evaporada a 60°C para eliminação do hexano.

3.2.3. Carboidratos

O teor de carboidratos totais foi determinado pelo método fenol/sulfúrico, com a medida da absorbância a 492 nm. A leitura foi realizada no espectrofotômetro. Para a curva de calibração das concentrações, utilizou-se uma solução de glicose como padrão.

3.3. Análise imediata

A análise imediata consiste em submeter o material a uma série de etapas com a finalidade de quantificar o teor de água (umidade), teor de cinzas, teor de voláteis e carbono fixo. Tais

análises foram feitas em triplicata segundo as normas da ASTM – *American Society for Testing and Materials*, para a biomassa *in natura*

3.3.1. Teor de voláteis

Para o teor de voláteis, foi utilizado o método ASTM E872-82 com adaptação para mufla, em que a amostra foi submetida à temperatura de 950°C por 7 min em cadinho com tampa.

3.3.2. Teor de cinzas

O teor de cinzas (% cinzas) foi determinado baseado nos métodos ASTM E1534-93 em que a amostra ficou 4 h em mufla aquecida a 700°C.

3.3.3. Carbono Fixo

A análise de carbono fixo foi determinada por diferença a partir das análises anteriores, de acordo com o método ASTM Standard D3172.

3.4. Análise Elementar

Os teores de carbono (%C), hidrogênio (%H) e nitrogênio (%N) foram determinados a partir do equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer.

O teor de oxigênio (%O) foi determinado por diferença, conforme a Equação 3.3:

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%cinzas) \quad (3.3)$$

3.5. Poder calorífico superior

Para as amostras de microalgas secas *in-natura*, o poder calorífico foi estimado a partir de uma bomba calorimétrica IKAC200, baseado no método ASTM D2015-85.

3.6. Infravermelho da matéria-prima

A análise de infravermelho consiste em uma técnica de caracterização de amostras com a finalidade de elucidação estrutural de grupos funcionais presentes nas amostras.

Esta análise foi conduzida em um espectrômetro de infravermelho Equinox 55 da marca Bruker, localizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. As condições de determinação do espectro foram Pastilhas de KBr (1:100 m/m), 32 scans para o número de varreduras e resolução de 4 cm⁻¹.

3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da matéria-prima

As análises de microscopia foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Carlzeiss, modelo EVOMA10, após as amostras terem sido fixadas nos *stubs* e metalizadas com ouro no metalizador da marca Leica modelo SCD050. Para isto, o MEV foi regulado a uma distância focal de 14,5 mm e voltagem de aceleração de 5kV.

3.8. Fluorescência de Raio-X (FRX)

Os minerais presentes na biomassa de microalgas foram quantificados por fluorescência de raios-X (FRX). Para tanto, 4,5 g de amostra foram misturados com 0,5 g de cera, prensados a 300 N por 1 min, a fim de se obter uma pastilha. O equipamento utilizado neste tipo de análise foi o modelo EDX-720 da Shimadzu.

3.9. Análise Termogravimétrica

Alguns aspectos da conversão da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* foram analisados. No caso da análise termogravimétrica, um analisador da marca Shimadzu DTG 60 foi utilizado. As condições de análise utilizadas neste trabalho foram:

- Razões de aquecimento: 5, 10, 20, 30°C/min.;
- Atmosfera inerte: nitrogênio;
- Fluxo de gás: 50 mL/min;
- Massa da amostra: aproximadamente 10 mg;
- Faixa de temperatura: 30 a 900°C.

3.10. Metodologia de Determinação da Cinética de Degradação Térmica

Neste trabalho, os Métodos Friedman, Ozawa, Starink, Kissinger-Akahira-Sunose (K-A-S) e o Modelo de Reações Paralelas Independentes (RPI) foram utilizados no cálculo dos parâmetros cinéticos da pirólise da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, a partir dos dados de perda de massa, obtidos por termogravimetria.

3.10.1. Métodos Isoconversionais

Os métodos isoconversionais determinam a energia de ativação com base na premissa de que a mudança de temperatura (desencadeada devido à mudança da taxa de aquecimento) é uma

função da energia de ativação do processo, quando comparadas duas ou mais curvas em um ponto de conversão igual (SANTOS, 2011).

De acordo com Slopiecka *et al.* (2012), é razoável admitir-se que o fenômeno de decomposição térmica da biomassa apresenta-se em uma única etapa conforme a Equação 3.4. Nela, os voláteis são a soma do gás e alcatrão e k é definido como a constante ou taxa de velocidade da reação.



A constante (k) pode ser expressa pela relação de Arrhenius, de acordo com a Equação 3.5:

$$k = k_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3.5)$$

Em que E_a representa a energia de ativação da reação, k_0 o fator pré-exponencial de Arrhenius, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

De modo geral, a taxa de decomposição térmica pode ser descrita como uma função da temperatura $k(T)$ e da conversão $f(\alpha)$ conforme a Equação 3.6.

$$\frac{d(\alpha)}{d(t)} = k(T) f(\alpha) \quad (3.6)$$

A conversão (α) pode ser definida pela Equação 3.7 (RIEGEL *et al.*, 2008):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (3.7)$$

Em que m_0 é a massa inicial, m_t é a massa medida no instante t e m_f é a massa final da análise.

Como mencionado anteriormente, a dependência com a temperatura de $k(T)$ é dada pela própria Equação de Arrhenius. Dessa forma, pode-se reescrever a Equação 3.6 sob a forma da Equação 3.8:

$$\frac{d(\alpha)}{d(t)} = k_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (3.8)$$

A função $f(\alpha)$ pode ser de múltiplas formas, devido ao grau de complexidade da reação de pirólise. Dessa forma, muitos autores admitem que a reação obedece a uma cinética de ordem n , e $f(\alpha)$ é dado pela seguinte equação (RIEGEL *et al.*, 2008):

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (3.9)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento, característica de análise não isotérmicas, definida como $\beta = dT/dt$, e isolando os termos dependentes de α na Equação 3.8, obtem-se a Equação 3.10:

$$\frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (3.10)$$

Integrando a Equação 3.10 a partir da temperatura inicial T_0 , correspondente a conversão α_0 , até a temperatura de T_{max} na qual $\alpha = \alpha_{max}$ (RIEGEL *et al.*, 2008), resultando na Equação 3.11.

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha} \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} dT \quad (3.11)$$

A Equação 3.11 não possui solução analítica. Por isso, várias aproximações têm sido propostas e diferentes modelos cinéticos utilizados, com auxílio de técnicas termoanalíticas para determinar os parâmetros cinéticos (MOTHÉ & AZEVEDO, 2002).

Na Tabela 3.1, são apresentadas as formas finais das equações dos métodos isoconversionais, modelos sugeridos para resolução da e Equação 3.11, propostos por Ozawa, Starink, Kissinger- Akahira- Sunose (K-A-S), respectivamente.

Tabela 3.1- Equações correspondentes aos diferentes métodos isoconversionais.

Método	Equação	
Ozawa	$\ln(\beta) = -1,0518 \frac{1}{T} \frac{E_a}{R} + \ln\left(\frac{k_0 E_a}{R}\right) - \ln[g(\alpha)] + 5,3305$	3.12
K-A-S	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E_a g(\alpha)}\right) - \left(\frac{E_a}{RT}\right)$	3.13
Starink	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,8}}\right) = -(1,007 - 1,2 \cdot 10^{-5} E_a) \left(\frac{E_a}{RT}\right) + c_2$	3.14

3.10.2. Método das Reações Paralelas e Independentes (RPI)

No Modelo de Reações Paralelas Independentes, admite-se que cada subcomponente é degradado individualmente, garantindo a possibilidade de decomposição simultânea.

As microalgas são compostas principalmente de proteínas, holocelulose (que são os carboidratos, presentes especialmente na parede celular, como hemicelulose e celulose), lipídios e outros componentes como pigmentos fotossintetizantes (clorofila, carotenóides e ficobilina) (SHARARA *et al.*, 2014; BUI *et al.*, 2016).

Nesse estudo, para o processo de decomposição da *Chlamydomonas reinhardtii* foram considerados cinco combinações de pseudocomponentes, seguindo divisões similares a proposta por Figueira *et al.* (2016), em que R₁ representa os pigmentos fotossintetizantes, lipídios e hemiceluloses, R₂ as hemiceluloses, R₃ a celuloses, R₄ as proteína e R₅ a degradação final dos lipídeos, metais voláteis e carbonatos. Neste modelo, a taxa de conversão de cada um dos subcomponentes pode ser descrita individualmente, conforme a Equação 3.15 (SANTOS *et al.*, 2012):

$$\frac{d(\alpha_i)}{dt} = k_{oi} \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) (1 - \alpha_i)^{n_i} \quad (3.15)$$

Em que α_i , k_{oi} , E_{ai} , e n_i são, respectivamente, a conversão, o fator pré-exponencial, a energia de ativação e a ordem aparente de reação de cada subcomponente.

A perda de massa ao longo do tempo pode ser calculada conforme a seguinte equação:

$$\frac{dm^{calc}}{dt} = -(m - m_0) \sum_{i=1}^3 c_i \frac{d(\alpha_i)}{dt} \quad (3.16)$$

Os parâmetros k_{oi} , E_{ai} , n_i e c_i foram estimados usando técnicas de regressão não linear, a partir dos dados da derivada da curva termogravimétrica (DTG), de acordo com a seguinte função objetivo:

$$F.O._{DTG} = \sum_{j=1}^N \left[\frac{dm(t)_j^{obs}}{dt} - \frac{dm(t)_j^{calc}}{dt} \right]^2 \quad (3.17)$$

Em que N é o número de informações experimentais de cada ensaio. Os sobrescritos *obs* e *calc* correspondem às informações observadas experimentalmente e aquelas calculadas pelo modelo, respectivamente.

Com o objetivo de avaliar o ajuste do modelo, define-se o desvio na curva da derivada de perda de massa de acordo com a Equação 3.18.

$$DESVIO_{DTG} (\%) = \frac{100 \sqrt{F.O._{DTG}}}{N} / \max \left(\left| \frac{dm_j^{obs}}{dt} \right| \right) \quad (3.18)$$

Para as estimativas dos parâmetros do Modelo RPI foi utilizado *software* MATLAB R2013a e empregou-se o Método de Evolução Diferencial (DE), adaptando-se o código computacional desenvolvido por Santos *et al.* (2012).

3.11. Pirólise analítica

As análises de micropirólise foram realizadas empregando um micropirolisador Pyroprobe 5200 da CDS. O micropirolisador consiste em um resistor de platina que pode atingir até 1200°C. Uma pequena quantidade (em µg) de biomassa de microalgas foi inserida em um capilar de quartzo com lã de vidro (inerte) para evitar que a amostra se movesse. O gás hélio com alta pureza (99,999) foi utilizado como gás inerte e a taxa de aquecimento de 20°C/ms foi utilizada nos experimentos. Nos testes, diversas temperaturas foram adotadas para a pirólise. Ao atingir a temperatura final, a resistência do pirolisador permanecia aquecida durante 10 s.

Os produtos da pirólise foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (sistema Shimadzu QP 2010 Plus GC/MS). A coluna Rxi-1ms de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e espessura da película de 0,25 μm foi utilizada para separar os componentes dos vapores. A fonte de ionização foi programada para operar com energia de ionização de 70 eV a uma temperatura de 250°C.

As atribuições para os picos principais foram feitas usando um banco de dados dos tempo de retenção (versão NIST 05), em que os compostos com um índice de similaridade superior a 80% foram identificados.

A área de pico cromatográfica de um composto pode ser relacionada linearmente com sua quantidade e a porcentagem da área do pico é relacionada linearmente ao conteúdo. Assim, a porcentagem de área de pico dos compostos pode ser comparada para observar a alteração nos seus conteúdos relativos nos vapores de pirólise (LI *et al.*, 2011). Dessa forma, para o tratamento das informações de micropirólise, as variações nos conteúdos de alguns compostos foram analisadas com base nas porcentagens de área de seus respectivos picos. A partir de medidas replicadas, os valores médios das porcentagens da área e seus desvios padrão foram calculados.

3.11.1. Micropirólise não-catalítica

A fim de avaliar a influência da temperatura nos produtos de pirólise gerados, a pirólise não catalítica foi realizada nas seguintes temperaturas 450°C, 550°C, 650°C e 750°C em um Pyroprobe CDS 5200.

3.11.2. Micropirólise catalítica

Para os testes catalíticos, utilizou-se o catalisador do tipo hidrotalcita previamente preparado e caracterizado conforme a metodologia descrita na seção 3.12. A razão de óxidos mistos derivados da hidrotalcita para biomassa (catalisador/biomassa) utilizada foi de 1:2.

Esta pequena proporção foi escolhida com intuito de testar se o catalisador realmente possuía alguma atividade efetiva para o melhoramento da qualidade do bio-óleo gerado. As amostras foram pirolisadas nas mesmas condições da pirólise não catalítica (450°C, 550°C, 650°C e 750°C a 20°C/ms).

3.12. Preparo e caracterização do catalisador

3.12.1. Preparo da Hidrotalcita

Os compostos tipo hidrotalcita Mg-Al foram sintetizados pelo método de co-precipitação com pH controlado (pH = 10), com razão molar $r = 0,25$, em que $[x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})]$, sendo M^{2+} o íon Mg^{2+} e M^{3+} o íon Al^{3+} .

Díez *et al.* (2003), utilizando as técnicas de dessorção a temperatura programada (TPD) de amônia e gás carbônico, realizaram a medida da densidade de sítios ácidos e básicos para hidrotalcitas com diferentes razões molares (r), conforme apresentado na Tabela 3.2.

Como esperado, nota-se que, ao aumentar a quantidade de alumínio na estrutura do catalisador, o mesmo tende a possuir uma maior concentração de sítios ácidos. Assim, pelas razões molares apresentadas, destaca-se que a hidrotalcita utilizada nesta tese possivelmente apresenta um caráter mais ácido em detrimento das características básicas.

Tabela 3.2- Concentração de sítios ácidos e básicos de acordo com a razão molar.

Catalisador	r= Al/ (Al+Mg) (molar)	Densidade de sítios ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	
		*N _{básico}	**N _{ácido}
MgO	0,00	3,13	0,51
Mg ₉ AlO _x	0,11	1,17	0,81
Mg ₅ AlO _x	0,18	0,46	0,85
Mg ₃ AlO _x	0,24	0,59	1,02
Mg ₁ AlO _x	0,47	0,83	1,57
Al ₂ O ₃	1,00	0,34	1,34

*Por TPD de CO₂, **Por TPD de amônia

Para a síntese da hidrotalcita foram preparados 100 mL de uma solução “A” contendo a mistura dos nitratos $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 500 mL de solução “B” de NaOH (4 M) e 200 mL de uma solução “C” contendo Na_2CO_3 (0,2 M). Inicialmente, a solução “A” foi gotejada com auxílio de uma bureta, sobre a solução “C”. Utilizando outra bureta, a solução “B” foi adicionada de forma a manter o pH fixo em 10. O sistema ficou sob agitação mecânica constante (650 rpm) e o pH da solução foi monitorado utilizando-se um pHmetro. Após o gotejamento, a mistura permaneceu sob agitação constante (650 rpm) por 18 h, à temperatura ambiente. Ao final do envelhecimento, a solução foi filtrada e lavada com água deionizada quente, em torno de 353 K, até atingir o pH igual a 7. Depois da filtração, o precipitado foi

mantido em estufa a 105°C durante 16 h, sendo posteriormente macerado até atingir o aspecto de pó finamente dividido, resultando nos compostos tipo hidrotalcita. Após esse processo, os compostos tipo hidrotalcita foram calcinados em mufla a uma taxa de aquecimento de aproximadamente 5°C.min⁻¹, até 550°C, permanecendo nessa temperatura por 2 h, com o objetivo de formar os precursores catalíticos (óxidos mistos). Esse preparo seguiu a metodologia descrita por Cavani et al., (1991).

3.12.2. Área Específica BET e volume de poros

A amostra de hidrotalcita calcinada foi seca em estufa a 100°C, por 24 h. A área específica foi avaliada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) através da adsorção de nitrogênio a 77 K (temperatura de nitrogênio líquido), utilizando o equipamento ASAP 2020 (Micromeritics), em diferentes condições de pressão parcial de N₂, com massa de precursor de aproximadamente 0,25 g. Posteriormente, foi calculada a área específica do catalisador e a distribuição de tamanho dos poros foi obtida pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH).

3.12.3. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica da hidrotalcita foi realizada no equipamento SDT Q600 (TA instruments). Cerca de 10 mg de catalisador foram aquecidos de 30 a 900°C a uma taxa fixa de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio (N₂), a fim de se verificar a estabilidade térmica do catalisador.

3.12.4. Difração de raio X (DRX)

As análises de DRX do catalisador foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFU. Foi utilizado um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, com radiação CuK α (1,540 Å). As análises foram realizadas utilizando 2 θ entre 5 a 90° e um passo de 0,02°, com tempo de contagem de 2 s por passo. O objetivo desta análise foi identificar as fases formadas após a síntese da hidrotalcita e os óxidos mistos formados após o processo de calcinação da hidrotalcita.

3.12.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O mesmo procedimento descrito na seção 3.7, para microscopia da biomassa, foi também aplicado ao catalisador.

3.12.6. Fluorescência de Raio-X (FRX)

Para quantificação dos óxidos de Magnésio e Alumínio presentes nos óxidos mistos derivados da hidrotalcita, foram realizadas análises de FRX através da confecção de pastilhas fundidas. No preparo das amostras, 1 g da amostra foi misturado com 7 g do fundente (tetraborato de lítio). As análises foram realizadas antes do processo de reação. Além disso, realizou-se novamente esta análise em uma amostra simulando o processo reacional (tempo e temperatura), sem a adição de biomassa. Para este caso específico, foi utilizado o maior tempo reacional do planejamento experimental. Tal teste foi realizado, a fim de se verificar a perda de metais em especial o magnésio (metal volátil), devido à atuação do binômio tempo e temperatura no catalisador.

3.13. Projeto do reator

Nos testes solares, foi utilizado um concentrador parabólico em acrílico espelhado, adquirido e importado da empresa americana Green Power Science. Os parâmetros característicos do parabolóide utilizado encontram-se reportados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3- Parâmetros característicos do concentrador solar.

Ângulo de Borda (φ)	60°
Distancia Focal (f)	25,34 cm
Diâmetro (d)	60,96 cm
Profundidade (h)	7,2 cm

Utilizando-se as Equações 2.2, 2.3 e 2.5 (apresentada na seção 2.12), construiu-se a Tabela 3.4 em que a temperatura do ponto focal (T_F) foi estimada de acordo com a variação do raio do reator (r) cilíndrico (Coluna 2 Tabela 3.4).

De acordo com Stine e Harrigan (1985), para um concentrador solar, um erro típico total é da ordem de 6,7 mrad. A fim de evitar possíveis superestimações no tamanho do reator, tendo assim maior segurança para garantir que o fluxo de energia total que atingisse a cavidade de

abertura do reator seja o suficiente para ativar as reações de pirólise, adotou-se para efeito de cálculo na construção da Tabela 3.4 um erro óptico total de 10 mrad.

Tabela 3.4- Estimativa da temperatura no ponto focal para diferentes raios de reator.

r (cm)	F_c	γ_t	T_F (°C)
1,0	929,03	0,9453	1350
1,5	412,90	0,993	1052
2,0	232,25	0,999	875
2,2	183,51	0,999	821
2,5	148,64	0,999	753
3,0	103,22	0,9999	664
4,0	58,06	1	538
5,0	37,16	1	453
6,0	25,80	1	389
7,0	18,95	1	340
8,0	14,51	1	300
9,0	11,46	1	268
10,0	9,29	1	240

No que diz respeito à reação de pirólise, a temperatura 500°C é considerada como favorável para a obtenção de altos rendimentos de líquidos (BOUCHER *et al.*, 2000; GARCIA-PEREZ *et al.*, 2002; SALEHI *et al.*, 2011). Dessa forma, comparando os valores obtidos na Tabela 3.4, o maior raio passível de ser utilizando seria o corresponde a 4 cm. Porém, a temperatura estimada pela Equação 2.3 é aquela obtida no ponto focal, que possivelmente não será a mesma temperatura na qual se encontrará a biomassa, devido às perdas de calor pela

convecção, reflexão e radiação, etc. Assim, para fins de projeto, um raio de 2,2 cm foi escolhido para o reator.

Após construída a peça, foi realizada uma medida experimental, inserindo-se o termopar diretamente no ponto focal, encostado imediatamente abaixo da parede do reator e sem a presença de carga no mesmo (reator vazio). A temperatura atingida foi cerca de 780°C para uma radiação solar média de 850 W/m².

De forma a prever uma altura razoável para o reator a ser utilizado, foi realizado um balanço energético no reator, conforme apresentado na Equação 3.19, similar ao descrito por Morales *et al.*(2014). Considerou-se uma altura variando de 0,02 < H (m) < 0,10 para um raio fixo de 2,2 cm.

$$Q_{disp} = Q_{aber} - Q_{reat} - Q_{conv} - Q_{bio} \quad (3.19)$$

Em que Q_{disp} é a energia disponível para reação química, Q_{aber} é o calor que chega à base do reator, Q_{reat} é o calor dissipado para aquecer o reator da temperatura ambiente (T_{∞}) até a temperatura do ponto focal, Q_{conv} é a energia dissipada pelo mecanismo de convecção no decorrer da reação e Q_{bio} a energia utilizada para aquecer a biomassa da temperatura ambiente até a temperatura ideal para reação de pirólise (500°C).

Tais variáveis (Q_{reat} , Q_{conv} , Q_{bio}) estão descritas nas Equações 3.20, 3.21 e 3.22, respectivamente.

$$Q_{reat} = M_{reat} \int_{T_r}^{T_{\infty}} cp_{reat} dT \quad (3.20)$$

$$Q_{bio} = M_{bio} \int_{T_r}^{T_{\infty}} cp_{bio} dT \quad (3.21)$$

$$Q_{conv} = hA(T_r - T_{\infty})t \quad (3.22)$$

Em que, M_{reat} e cp_{reat} referem-se à massa e à calor específico do reator respectivamente, M_{bio} e cp_{bio} à massa e à calor específico da biomassa, t ao tempo de reação, A à área total do reator (considerando-se as laterais e fundo) e h ao coeficiente convectivo considerando-se convecção natural.

O coeficiente convectivo de transferência de calor médio (h) utilizado neste trabalho foi baseado na Correlação de Churchill (INCROPERA e DEWITT, 2003) para cilindros (convecção natural). Em se tratando de uma altura de até 2 cm, é razoável aproximar a geometria do sistema para uma placa. Nesta condição ($H < 2$ cm), o cálculo de h foi realizado pela Correlação de Churchill usada para convecção natural em placas horizontais (INCROPERA e DEWITT, 2003) que pode ser aproximada para cilindros (corpo de prova utilizado nos testes experimentais) desde que a seguinte relação seja obedecida $d/h \geq 35/(Gr)^{1/4}$, onde Gr representa o número de Grashof.

A energia incidente na superfície (Q_{sup}) é dependente da concentração de radiação vinda do concentrador parabólico. Tendo isso em vista, Q_{sup} pode ser expresso em termos do fator de concentração (F_c), da irradiação solar direta normal (I) e da área sobre a qual a energia incide (área de abertura do reator), conforme apresentado na Equação 3.23.

$$Q_{sup} = F_c \cdot I \cdot A_R \quad (3.23)$$

Dessa forma a energia que efetivamente chega à base do reator (Q_{aber}) pode ser expressa pela Equação 3.24

$$Q_{aber} = Q_{sup} \cdot \alpha_c \cdot \gamma_t \cdot t \quad (3.24)$$

Em que α_c representa a eficiência do concentrador solar e γ_t o fator de interceptação teórico do corpo receptor e t o tempo de reação.

Neste balanço de energia considerou-se uma altura $0,02 < H$ (m) $< 0,10$, para um raio fixo de 0,022 m e M_{bio} de 0,005 kg.

A carga mássica de microalgas foi escolhida através de observações preliminares executadas no próprio sistema experimental, sendo que o valor de 0,005 kg foi o máximo aporte o qual proporcionou uma degradação visivelmente mais uniforme da biomassa. Tal fato está intimamente ligado à área útil de reflexão da parábola, determinando, assim, o tamanho da mancha focal e a disponibilidade de fluxo de energia. *A priori*, o balanço de energia foi efetuado considerando-se três tipos de materiais para fabricação do reator: o borosilicato, o aço inox (ASI 347) e o quartzo, cujas propriedades físicas associadas a eles à temperatura de 500°C podem ser visualizadas na Tabela 3.5. O projeto do reator baseou-se nas propriedades físicas das microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, as quais também estão reportadas na Tabela 3.5.

A energia de ativação é descrita como a energia mínima necessária para que os reagentes iniciem a reação química. Esta energia mínima é requerida para a formação do complexo ativado. Quanto maior a energia de ativação, mais lenta é a reação química porque aumenta a dificuldade para que o processo ocorra.

Tabela 3.5- Calores *específicos* e densidades dos materiais testados para reator e biomassa.

Material	C_p (J/kg°C)	ρ (kg/m³)	Referência
ASI 347	550	7900	Incropera 2003
Borosilicato	753	2230	Morales <i>et al.</i> , 2014
Quartzo	1045	2650	Incropera 2003
<i>Clhamydomonas reinhardtii</i>	3196	1367	Hognon <i>et al.</i> , 2015

Neste trabalho, em específico, as energias de ativação são conhecidas, conforme o modelo de Ozawa (seção 3.10.1). Utilizando-se uma base de cálculo de 100 g e baseado no resultado de composição da *Clhamydomonas reinhardtii* (mensurado através de análise elementar), obteve-se uma estimativa da energia por grama de biomassa, necessária para iniciar-se uma reação de pirólise lenta. *A priori*, tais cálculos desconsideram a presença de catalisador o qual provavelmente ocasionaria um efeito de diminuição na energia de ativação (E_a). Na ausência do catalisador, para uma massa equivalente a 0,005 kg, a energia de ativação necessária seria de 116,34 kJ (Modelo de Ozawa). Além da massa e do raio do reator, para efeitos de cálculos, o tempo de reação química (decomposição térmica) foi fixado em 35 min, variando-se a altura do reator (H) na faixa de $0,02 < H \text{ (m)} < 0,10$. Tempos elevados foram descartados da análise inicial por possibilitarem maiores períodos para ocorrência de possíveis interferências na radiação solar (chuva, nuvens, deslocamento do sol) que interromperiam ou diminuiriam o fluxo de energia disponível à pirólise. Ainda no balanço de energia, considerou-se uma espessura de 2 mm para o reator. Essa espessura foi a menor espessura possível para se moldar as peças de acordo com os fornecedores que fabricariam o reator.

A Tabela 3.6 apresenta os resultados para a energia disponível para reação (Q_{disp}), considerando-se os aspectos mencionados anteriormente ($M_{bio} = 0,005$ kg, $t = 35$ min, $0,02 < H$ (m) $< 0,10$ e $R = 0,02$ m).

Tabela 3.6 – Energia disponível para reação química de pirólise de acordo com o tamanho e material utilizado para fabricação do reator.

	Borosilicato	Aço inox (ASI 347)	Quartzo
H(m)	Q_{disp} (kJ)	Q_{disp} (kJ)	Q_{disp} (kJ)
0,020	173,64	157,05	172,29
0,025	200,59	179,86	198,90
0,030	186,78	161,90	184,76
0,035	172,98	143,95	170,62
0,040	159,17	126,00	156,47
0,045	145,36	108,01	142,33
0,050	131,56	90,0	128,18
0,055	117,75	72,14	114,04
0,060	103,95	54,18	99,90
0,065	90,14	36,23	85,75
0,070	76,33	18,28	72,61
0,075	62,53	0,03	57,47
0,08	48,72	-17,62	43,32
0,085	34,91	-35,53	29,18
0,090	21,11	-53,53	15,03
0,095	7,30	-71,48	0,89

Após essa análise preliminar (Tabela 3.6), a altura (H) de 0,05 m foi selecionada por ser capaz de comportar de forma adequada a quantidade máxima de biomassa a ser utilizada (0,005 kg), possibilitando também que a energia disponível para reação fosse suficiente para atingir a energia de ativação (116,34 kJ) da reação química no intervalo de tempo pré-estabelecido de 35 min.

Dos materiais selecionados, apenas para o aço inoxidável, a energia de ativação não foi atingida (90 kJ). Isso ocorre especialmente porque materiais metálicos como o aço inoxidável ASII 347 são considerados opacos, e apresentam baixa transmitância no espectro que abrange o infravermelho (radiação térmica). A maior parte da luz absorvida na superfície do metal é reemitida na forma de luz visível com o mesmo comprimento de onda (luz refletida). A refletividade da maioria dos metais está entre 0,90 e 0,95 (INCROPERA, 2003).

O borosilicato é um material ordinariamente utilizado em reações química com fonte térmica advinda da energia solar, pois apresenta um alto nível de transmitância no infravermelho (92%), semelhante ao do quartzo (94%), porém, com um custo menor. Valores elevados de transmitâncias são típicos de materiais transparentes como o caso do borosilicato e o quartzo.

A alta transmitância do material permite que a biomassa seja aquecida praticamente de forma direta. Portanto, maior parte da irradiação solar concentrada passa através das paredes do reator (MORALES *et al.*, 2014). No entanto, em testes preliminares, o borosilicato mostrou-se inadequado e pouco resistente aos choques térmicos do ambiente, mesmo em testes em que foi utilizado isolamento térmico nas paredes laterais do reator

A Figura 3.1 mostra a deformação das paredes do reator (borosilicato) após 30 min de reação.



Figura 3.1 – Fragilização do borosilicato após 30 min de reação

Dessa forma, levando-se em conta todos os aspectos aqui apresentados, o quartzo foi o material selecionado para o reator pirolítico, a fim de dar prosseguimento aos testes.

3.14. Montagem da unidade experimental

3.14.1. Unidade solar

Para concentrar a radiação solar visando alcançar altas temperaturas no reator, um espelho parabólico de acrílico foi integrado com um sistema automatizado de rastreamento em dois eixos (alto-azimutal). A Figura 3.2 apresenta de maneira detalhada os principais componentes que compuseram a unidade experimental de pirólise solar.

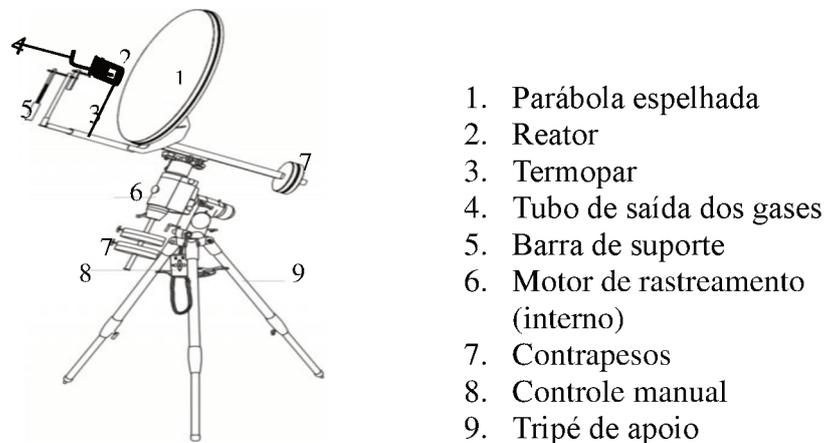


Figura 3.2- Representação esquemática da unidade solar (Fonte: adaptado de Prado et al., 2016).

O tripé da estrutura montada era direcionado para o norte geográfico com o auxílio de uma bússola. Então, o sistema de rastreamento era ligado; eram fornecidos para o *software* do equipamento dia, mês, ano e horário do início do teste. A opção taxa solar era acionada.

Os experimentos de pirólise foram realizados em um reator de quartzo transparente (transmitância de 0,94) com volume útil de 31,4 cm³, espessura de parede de 2 mm e diâmetro de 4,4 cm. A temperatura do reator foi monitorada por um termopar, tipo K de precisão de 0,2% (via calibração), localizado na parede inferior do reator (Figura 3.2, componente 3).

3.14.2. Unidade de recuperação dos gases condensáveis

Os produtos líquidos foram coletados em uma unidade de condensação, que foi acoplada à saída do reator pirolítico. Esta unidade foi composta por um conjunto de kitassatos, conforme ilustra a Figura 3.3(a). Na intenção de evitar a presença de oxigênio e melhorar o fluxo de gases,

uma bomba de vácuo foi colocada à jusante das “armadilhas” de condensação. Por fim, para evitar a percolação de partículas sólidas, uma malha foi colocada na tubulação imediatamente após o reator, agindo como um filtro de pequenas partículas sólidas, a fim de evitar a sucção pelo sistema de condensação (Figura 3.3 (b)).

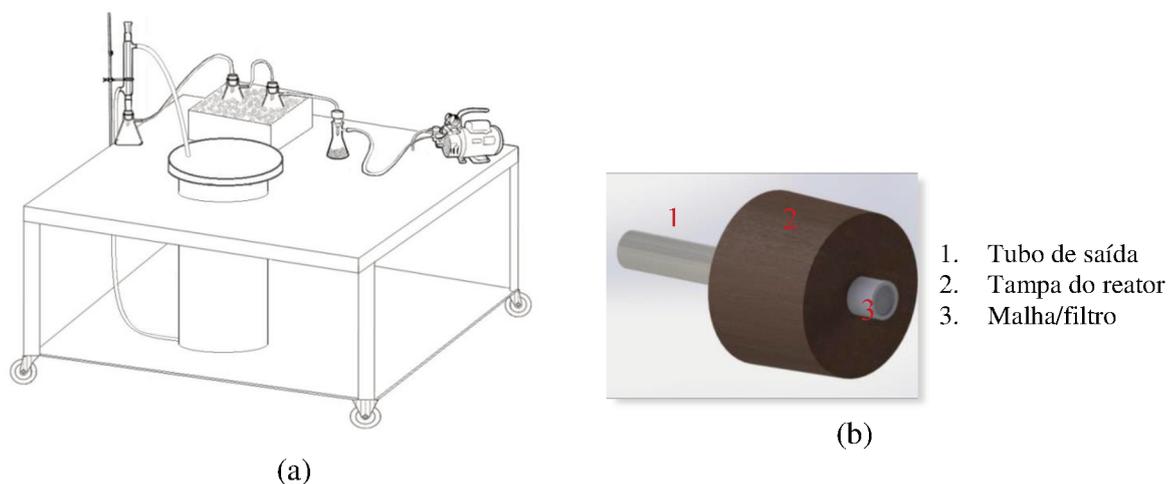


Figura 3.3. Unidade de coleta de gases condensáveis (a) unidade condensadora (b) detalhe da tampa do reator, mostrando o filtro de partículas sólidas

3.15. Determinação dos rendimentos

Os rendimentos dos produtos de pirólise foram determinados gravimetricamente pesando o resíduo sólido remanescente no reator e o líquido recuperado pelas “armadilhas” de condensação. Para as reações pirolíticas realizadas com a presença do catalisador, a massa inicial do mesmo era descontada do peso total de resíduo sólido. Todos os cálculos foram baseados na quantidade total de biomassa alimentada no sistema. O rendimento do gás foi estimado pelo balanço de massa, a partir dos rendimentos totais dos produtos sólidos e líquidos.

3.16. Testes solares de pirólise (Matriz de planejamento)

A técnica de catálise “*in situ*” foi escolhida para realizar os testes de pirólise catalítica solar. Dessa forma, o catalisador foi diretamente misturado com a biomassa de microalgas. Antes do início do processo de reação, a mistura era constantemente agitada com uma espátula para garantir a distribuição uniforme dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita. É apresentado na Tabela 3.7 a matriz segundo um Planejamento Composto Central com fator de ortogonalidade de 1,41, 6 pontos axiais e 4 réplicas no centro. Os fatores escolhidos para comporem a matriz de planejamento foram a quantidade de biomassa (M), o tempo de reação

(*t*) e a proporção mássica de biomassa/catalisador (*C*). As respostas desejadas e acompanhadas em função dos fatores escolhidos (*M*, *t* e *C*) foram o rendimento dos produtos e a qualidade do líquido formado. Os fatores *M*, *t* e *C* receberam as codificações *X*₁, *X*₂ e *X*₃, respectivamente, conforme apresentado Equações 3.25, 3.26 e 3.27.

$$X_1 = \frac{M(g) - 3,75}{1,25} \quad (3.25)$$

$$X_2 = \frac{t(min) - 20}{10} \quad (3.26)$$

$$X_3 = \frac{C(\%) - 23,55}{16,65} \quad (3.27)$$

Tabela 3.7 - Condições adotadas no Planejamento Composto Central ($\alpha = 1,41$).

Teste	<i>M</i> (g)	<i>t</i> (min)	<i>C</i> (%)	<i>X</i> ₁	<i>X</i> ₂	<i>X</i> ₃
1	2,50	10,00	6,90	-1,00	-1,00	-1,00
2	2,50	10,00	40,20	-1,00	-1,00	1,00
3	2,50	30,00	6,90	-1,00	1,00	-1,00
4	2,50	30,00	40,20	-1,00	1,00	1,00
5	5,00	10,00	6,90	1,00	-1,00	-1,00
6	5,00	10,00	40,20	1,00	-1,00	1,00
7	5,00	30,00	6,90	1,00	1,00	-1,00
8	5,00	30,00	40,20	1,00	1,00	1,00
9	1,98	20,00	23,55	-1,41	0,00	0,00
10	5,52	20,00	23,55	1,41	0,00	0,00
11	3,75	5,86	23,55	0,00	-1,41	0,00
12	3,75	34,14	23,55	0,00	1,41	0,00
13	3,75	20,00	0,00	0,00	0,00	-1,41
14	3,75	20,00	47,10	0,00	0,00	1,41
15	3,75	20,00	23,55	0,00	0,00	0,00
16	3,75	20,00	23,55	0,00	0,00	0,00
17	3,75	20,00	23,55	0,00	0,00	0,00
18	3,75	20,00	23,55	0,00	0,00	0,00

As 18 condições operacionais da matriz de planejamento foram testadas para ambas as espécies de microalgas (*Chlamydomonas reinhardtii* e *Spirulina Platensis*). De posse dos testes, procedeu-se a uma comparação entre as particularidades de cada processo em face da mudança da matéria-prima.

Os intervalos de cada variável independente foram configurados de acordo com alguns critérios. A quantidade de biomassa variou de 2,0 a 5,6 g, na qual o valor máximo foi determinado de acordo com a capacidade do reator solar e o valor mínimo com a capacidade de produzir uma amostra coletável de produto líquido, para se realizar a análise de GC-MS.

Para o tempo de reação, os limites variaram de 5 a 34 min. O limite inferior foi selecionado de acordo com o tempo mínimo necessário para condensar uma amostra coletável para realizar a análise de bio-óleo. O limite superior foi determinado a partir de observações preliminares. Para tais observações algumas corridas foram realizadas utilizando-se o valor máximo de massa de biomassa e diferentes tempos de reação foram testados, sendo escolhido o menor tempo necessário para a liberação completa dos vapores de pirólise (visualmente).

No que diz respeito aos ensaios de catálise heterogêneos (exceto para o ensaio 13 da matriz de planejamento), o contato entre biomassa/vapor e catalisador é um fator importante para favorecer o processo de fissuração, melhorando a qualidade do bio-óleo. Geralmente, este contato pode ser melhorado aumentando a proporção do catalisador de biomassa (IMRAN *et al.*, 2016). No entanto, essa relação deve ser avaliada com cautela, a fim de garantir a viabilidade econômica do processo. Assim, adotou-se o intervalo que variou de 0 a cerca de 50% do catalisador em relação à biomassa inicial utilizada em cada teste. Finalmente, para garantir a reprodutibilidade, todos os testes foram realizados com radiação incidente de $750 \pm 40 \text{ W.m}^{-2}$, geralmente alcançada por volta das 10 h. Assim, para todos os testes, a temperatura ao longo da reação de pirólise manteve-se em torno de 500°C . Este patamar térmico era atingido em torno de 3 min com uma taxa de aquecimento de $2,5^\circ\text{C/s}$, de acordo com uma rampa de aquecimento típica ordinariamente verificada para os testes de pirólise solar.

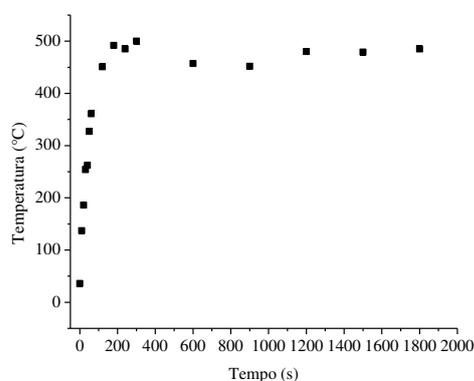


Figura 3.4 – Rampa típica de aquecimento durante os testes solares

3.17. Otimização

Para ambas as microalgas foram realizadas otimizações visando maximizar o rendimento de líquido.

No caso da *Chlamydomonas reinhardtii* otimizações para a qualidade do produto obtido, também foram realizadas.

Os problemas de otimização foram uni-objetivos, para o rendimento de líquido adotou-se como função objetivo a maximização do mesmo, adotando-se como restrição que os demais rendimentos fossem superior a zero.

Para o caso da otimização da qualidade três problemas uni-objetivos foram avaliados, o primeiro caso foi para maximização dos hidrocarbonetos, o segundo caso para minimização dos compostos nitrogenados e o terceiro caso pra minimização dos compostos oxigenados, não adotando-se restrições.

A metodologia de resolução dos problemas de otimização baseou-se no uso combinado do algoritmo de Evolução Diferencial (PRICE e STORN ,1965) e das Equações de Regressão, advindas da execução dos ensaios da Matriz de Planejamento (Tabela 3.8). Utilizou-se o código implementado no *software* Matlab 15 por Silva (2012) em seu trabalho, adequando-o, aos problemas de otimização pertinentes a este trabalho.

Os parâmetros utilizados no algoritmo da Evolução Diferencial foram:

- Tamanho da população (N): 50 indivíduos;
- Taxa de perturbação (F): 0,8;
- Probabilidade de cruzamento (Cr):0,8;
- Critério de parada: atingir o número de gerações (250)

Maiores detalhes sobre a técnica de otimização empregada podem ser encontrados em Silva (2012).

3.18. Caracterização do produto líquido

3.18.1. Espectroscopia de Infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Os espectros infravermelho da fração líquida foram obtidos utilizando o espectrofotômetro IR Prestige-21 da Shimadzu. As amostras foram preparadas segundo as normas ASTM D262 e D2702 e a técnica de obtenção de um filme a partir de uma solução. A

mesma proporção de KBr e amostra de líquido foi utilizada em todas as análises. Os parâmetros de aquisição foram comprimento de onda 400-4000 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} e 32 scans.

No caso da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* ainda foi feita uma avaliação da qualidade do bio-óleo baseado na integração de picos específicos. A separação de picos e o cálculo quantitativo foram realizados utilizando um programa de ajuste de curva do *software* Origin 8.0. Os espectros foram normalizados e tiveram suas linhas de base corrigida. Com o objetivo de estudar o efeito das variáveis (*M*, *t* e *C*) sobre a qualidade do bio-óleo, algumas regiões do espectro foram selecionadas. A área nas regiões entre 3,600-3,050 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de ligação (O-H) e indica a presença de alguns compostos oxigenados, tais como álcoois, fenóis e água no bio-óleo. A área da banda localizada a 3000-2800 cm^{-1} indica picos de absorção do alongamento C-H e está associada à presença de hidrocarbonetos (especialmente compostos alcanos). Esses picos foram integrados separadamente usando o *software* Origin, a fim de se poder ter valores definidos. Os valores obtidos por integração foram utilizados para calcular as mudanças na concentração da vibração O-H sobre a vibração C-H conforme mostra a Equação 3.28.

$$A_{CH} = \frac{O-H(\text{area})}{C-H(\text{area})} \quad (3.28)$$

Em que A_{CH} representa o aumento da área do pico ligado às vibrações de ligação O-H associadas à formação de compostos oxigenados sobre a área do pico ligado às vibrações de ligação C-H associadas possivelmente aos dos hidrocarbonetos.

A resposta representada pela Equação 3.28 foi utilizada para avaliar a melhora da qualidade em amostras de bio-óleo, no sentido de diminuir a presença dos compostos oxigenados e aumentar a de hidrocarbonetos.

3.18.2. Cromatografia gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas (GCMS)

O bio-óleo obtido a partir do processo de pirólise catalítica foi analisado por cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa (GC/MS QP2010 Plus). Antes de cada análise, o bio-óleo era diluído em aproximadamente 60-70% em peso de etanol (compatível com a coluna cromatográfica usada) e cuidadosamente homogeneizado. Em seguida era injetado no cromatógrafo com o auxílio de um auto-injetor.

A relação de divisão utilizada foi de 30:1. A velocidade linear foi fixada em 25,6 cm/s e o fluxo de purga a 3 mL/min. A temperatura inicial do forno GC foi ajustada a 45°C, onde foi mantida por 4 min; após ela foi aumentada para 280°C a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. A temperatura da injeção foi de 250°C e a temperatura da interface cromatografia/espectrômetro foi de 275°C. Foi utilizada uma coluna Rtx-1701 GC 195 de 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e uma espessura de película de 0,25 µm para separar os componentes.

As atribuições para os picos principais foram feitas usando dados de tempo de retenção, usando a biblioteca NIST versão 05, e os compostos com um índice de similaridade superior a 80% foram identificados.

Para o tratamento das principais informações do sistema GC-MS, os produtos pirolíticos foram classificados como nitrogenados, oxigenados e hidrocarbonetos. Calculou-se a soma das porcentagens relativas de área de cada pico referentes a um determinado grupo. A área de pico cromatográfico de um composto qualquer pode ser relacionada linearmente com sua quantidade. Assim, as porcentagens das áreas dos picos dos compostos podem ser comparadas entre si para observar a alteração nos seus conteúdos relativos nos vapores de pirólise.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização físico-química das microalgas investigadas (*Chlamydomonas reinhardtii* e *Spirulina Platensis*), bem como comparações das particularidades de cada matéria-prima. Posteriormente, são relatados os resultados obtidos no estudo da cinética de degradação da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* e os principais aspectos de sua termoconversão, seja na ausência ou presença do catalisador do tipo hidrotalcita. Em seguida, são reportados os resultados obtidos nos testes solares para ambas as microalgas, discutindo a influência do conjunto de variáveis independentes estudadas (massa de biomassa, tempo de reação e porcentagem de catalisador) na distribuição dos produtos e na qualidade do líquido. Por fim, esse capítulo apresenta um comparativo entre as particularidades de cada espécie de microalgas no que tange aos testes de pirólise com energia solar.

4.1. Caracterização das microalgas

4.1.1. Análise Elementar, Análise Imediata e Poder Calorífico Superior

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos da análise imediata, da análise elementar e do poder calorífico superior das biomassas de microalgas *Chlamydomonas reinhardtii* e *Spirulina platensis*.

Em geral, a biomassa de microalgas apresenta maior teor de carbono e menor teor de oxigênio, quando comparado com culturas tradicionais (BUI et al., 2016, FIGUEIRA et. al., 2016). Conforme esperado, a Tabela 4.1 indica que as microalgas apresentaram uma quantidade considerável de carbono. Maiores quantidades de carbono contribuem para aumentar o valor energético de um combustível, devido à alta quantidade de energia liberada na quebra das ligações carbono-carbono (MCKENDRY et al., 2000). No que tange à composição química da alga, o poder calorífico superior está mais correlacionado com a presença de lípidios se comparado às proteínas e aos carboidratos (ILLMAN et al., 2000). Observa-se que a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* possui um poder calorífico superior maior do que a *Spirulina*

platensis, possivelmente devido ao maior teor lipídico, conforme constatado na análise de composição química, apresentada na seção 4.1.2.

Tabela 4.1 – Análise Elementar, Análise Imediata e Poder Calorífico Superior das Biomassas.

Análise elementar %(p/p)		
Componente	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	<i>Spirulina platensis</i>
Carbono (C)	44,31	41,68
Hidrogênio (H)	6,74	6,36
Nitrogênio (N)	10,58	9,64
Enxofre(S)	1,77	1,42
Oxigênio (O) *	29,06	33,73
Análise Imediata		
Material volátil (%)	80,01 ± 0,61	86,74 ± 0,72
Carbono fixo (%)	12,45	6,09
Cinzas (%)	7,54 ± 0,68	7,17 ± 0,60
Poder calorífico superior (MJ/kg)	20,68 ± 0,29	18,77 ± 0,40

*por diferença

Ambas as biomassas apresentaram um alto teor de nitrogênio (9 a 11%) em comparação a biomassas lignocelulósicas, como bagaço de cana-de-açúcar (0,5%), espiga de milho (0,3%), farinha de milho (0,6%) e *Eucalyptus grandis* (0,62%) (CHAGAS *et al.*, 2016).

No que tange à análise imediata, nota-se que a *Spirulina platensis* possui um teor de voláteis levemente superior ao da *Chlamydomonas reinhardtii*. Tal fato pode indicar que possivelmente a *Spirulina platensis* é um bom material para geração de vapores, já que boa parte do carbono presente na biomassa é liberada na forma de material volátil, restando pouco carbono fixo na matriz sólida (6,09%).

Por fim, com relação ao teor de cinzas, ambas as biomassas apresentaram quantidades muito próximas. Porém, vale ressaltar que o estudo dos minerais inorgânicos presentes na biomassa de microalgas é de grande relevância, pois os mesmos influenciam na eficiência de produção de bio-óleo e os tipos de compostos gerados, devido à possíveis atividades catalíticas para as reações do processo. Uma discussão mais profunda sobre a composição mineral de

ambas as microalgas e seus possíveis efeitos no processo de pirólise é realizada na seção 4.1.3, em consonância com as informações de fluorescência de Raio-X.

4.1.2. Composição Química

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados obtidos na análise de composição química das biomassas estudadas. Como esperado, as biomassas estudadas apresentam composições químicas distintas, pois seus constituintes podem variar entre espécies ou até mesmo dentro da própria espécie a depender das condições do meio de cultivo (BABU *et al.*, 2017).

De acordo com os resultados observados, nota-se que ambas as microalgas são altamente proteicas (teores acima de 50%), principalmente a *Chlamydomonas reinhardtii*, cujo teor de proteínas foi cerca de 70%. Apesar de altos teores de nitrogênio poderem impactar na qualidade final do bio-óleo, especialmente pela formação de gases poluentes (NO_x) durante sua queima, segundo alguns autores, essa fração de compostos nitrogenados (principalmente os heterocíclicos) pode ser convertida em hidrocarbonetos aromáticos através da atuação de catalisadores específicos (DU *et al.*, 2013). Dessa forma, as duas microalgas estudadas podem ser atrativas ao processo de pirólise catalítica para a produção de compostos químicos aromáticos.

Tabela 4.2- Composição química das microalgas estudadas.

Composição química (%m/m)		
	<i>Chlamydomonas</i>	<i>Spirulina platensis</i>
Proteínas	70,65 ± 0,67	52,90 ± 0,87
Lipídios	16,83 ± 0,13	10,03 ± 0,16
Carboidratos	4,99 ± 0,17	29,23 ± 0,60

Com relação aos lipídios, a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* apresentou um conteúdo superior se comparado a *Spirulina platensis* (16,83 contra 10,03%). De acordo com Wang *et al.* (2017), a fração lipídica está associada à formação dos hidrocarbonetos alifáticos presentes no bio-óleo. Para os carboidratos, a análise demonstrou que a *Spirulina platensis* possui uma quantidade elevada deles (29,23%) em relação a *Chlamydomonas reinhardtii* (4,99%). Dessa forma, é esperado que o bio-óleo da *Spirulina platensis* possua uma quantidade elevada de compostos oxigenados quando comparado ao da *Chlamydomonas reinhardtii*, haja vista que os carboidratos estão especialmente associados à formação desse tipo de componente

(METTLER *et al.*, 2012). Porém, vale ressaltar que existem reações de interações entre proteínas e carboidratos (reações de Maillard), entre lipídios e carboidratos ou lipídios e proteínas (síntese de biosufarctantes) que podem desencadear a formação de diferentes compostos (WANG *et al.*, 2017).

4.1.3. Fluorescência de Raio X (FRX) das biomassas

A análise de elementos para as biomassas investigadas (Tabela 4.3), demonstrou a presença de metais capazes de catalisar reações (cálcio, magnésio e potássio) em ambas as biomassas.

Tabela 4.3 – Composição de elementos minerais presentes na *Spirulina platensis* e *Chlamydomonas reinhardtii* (% em peso).

Componente	<i>Spirulina platensis</i>	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>
Cl	1,61	4,53
P	1,52	4,26
K	4,73	3,49
Ca	0,33	2,59
Na	0,51	1,71
Si	0,06	1,61
Fe	0,52	1,28
S	1,52	1,02
Zn	0,07	0,93
Mg	0,90	0,54
Mn	0,01	0,20
Cu	95 ppm	0,18
Al	-	0,06
Sr	0,02	0,05
Mo	0,04	0,02
Cr	-	0,02
Ni	-	0,02
Co	-	71ppm
Ru	0,05	-
Pd	0,06	
Rb	89 ppm	

Ao mesmo tempo, verificou-se a presença de certos minerais (silício e fósforo) que tendem a inibir os efeitos catalíticos dos demais (NZIHOU *et al.*, 2013).

Assim, a relação desses minerais presentes na biomassa pode indicar maior ou menor reatividade destas. De acordo com a relação descrita por HOGNON *et al.* (2014), se $K/(Si + P) < 1$, a reatividade do carvão tende a diminuir ao longo da conversão. Contrariamente, para $K/(Si + P) > 1$, a reatividade do carvão tende a aumentar ao longo da conversão. Neste contexto, a relação para a *Chlamydomonas reinhardtii* apresentou um valor de 0,63 enquanto que a *Spirulina platensis* apresentou um valor de 2,56.

Na prática, as relações indicaram que a biomassa de *Spirulina platensis* pode ser atrativa para um processo de gaseificação, pois seu carvão tenderia a ser mais reativo. Elevadas reatividades do carvão, a depender das condições de processo, levariam a uma maior formação de gases não condensáveis ou/e carvão (CHAGAS *et al.*, 2016). Vale ressaltar ainda, que no caso de um processo catalítico, a presença de minerais reativos pode também acelerar o processo de desativação do catalisador, devido ao acúmulo de partículas de cinzas em seus poros (KAN *et al.*, 2016). Com relação ao perfil de reatividade das biomassas, resultados similares aos encontrados nesta tese foram reportados por Hognon *et al.* (2014), que também caracterizaram as espécies *Spirulina platensis* e *Chlamydomonas reinhardtii*.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das biomassas

Na Figura 4.1 são mostradas as imagens obtidas através da microscopia eletrônica de varredura para as biomassas *in natura* secas previamente trituradas e peneiradas: *Clamydomonas reinhardtii* (a) e *Spirulina platensis* (b).

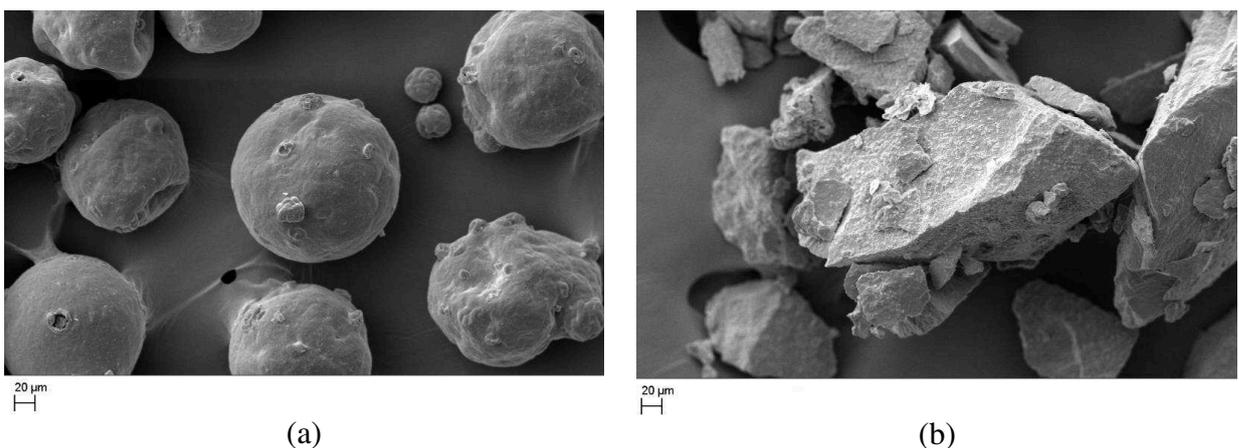


Figura 4.1 – Imagens de MEV obtidas para *Clamydomonas reinhardtii* (a) e *Spirulina platensis* (b).

De acordo com as imagens de MEV, nota-se que a *Chlamydomonas reinhardtii* por ser unicelular é um organismo altamente homogêneo em termos fisiológicos e, segundo Dent *et al.* (2011), essa homogeneidade também se estende a suas características bioquímicas. Por isso, é um microrganismo bastante utilizado em estudos de engenharia genética, por assim facilitar a reprodução de dados dentro de um mesmo lote. Já a *Spirulina platensis*, conforme apresentado pela Figura 4.1 (b), apresentou uma estrutura fisiologicamente mais heterogênea em comparação a *Chlamydomonas reinhardtii*. De forma geral a heterogeneidade tanto física como química da biomassa pode afetar as taxas de degradação da mesma, influenciando no rendimento e na distribuição dos produtos (WHITE *et al.*, 2011).

4.1.5. Infravermelho

Os espectros de infravermelho obtidos para as biomassa *in natura* secas estão apresentados na Figura 4.2. Pode-se observar que as duas biomassa apresentaram os mesmos grupos funcionais, característicos da presença de lipídios, proteínas e carboidratos,

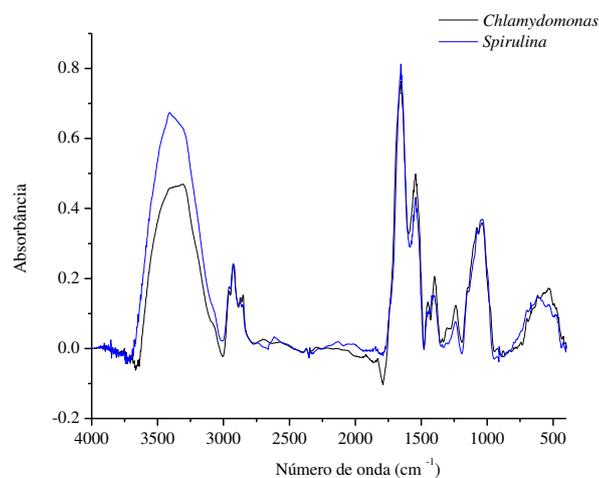


Figura 4.2 – Espectros de FTIR das microalgas *Chlamydomonas reinhardtii* e *Spirulina platensis*.

A banda localizada na região próxima a 3400 cm^{-1} está associada à vibração de ligação O-H, podendo estar relacionada a presença de carboidratos presentes na biomassa. A presença

dos carboidratos pode ser confirmada pela presença das bandas em 1200 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} (na denominada região de impressão digital), tais bandas estão associadas a presença de ácidos nucleicos. A vibração de ligação no número de onda em $2900\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ está associada às vibrações simétricas e assimétricas de C-H presentes em grupamentos metil e metileno (indicação a presença de lipídios nas amostras) (SHEKH *et al.*, 2015).

Os picos observados na faixa de aproximadamente 1650 cm^{-1} estão associados ao grupo amida I. Já os picos associados à banda de 1550 cm^{-1} estão ligados ao grupo amida II, que possuem ligações C=O, N-H e C-N, características da presença de proteínas (DEAN *et al.*, 2010).

4.2. Aspectos da Termoconversão da *Chlamydomonas reinhardtii*

4.2.1. Análise Termogravimétrica

Na Figura 4.3 são mostradas as curvas de perda de massa (TG) e da derivada de perda de massa (DTG) da Termoconversão da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, obtidas a diferentes taxas de aquecimento.

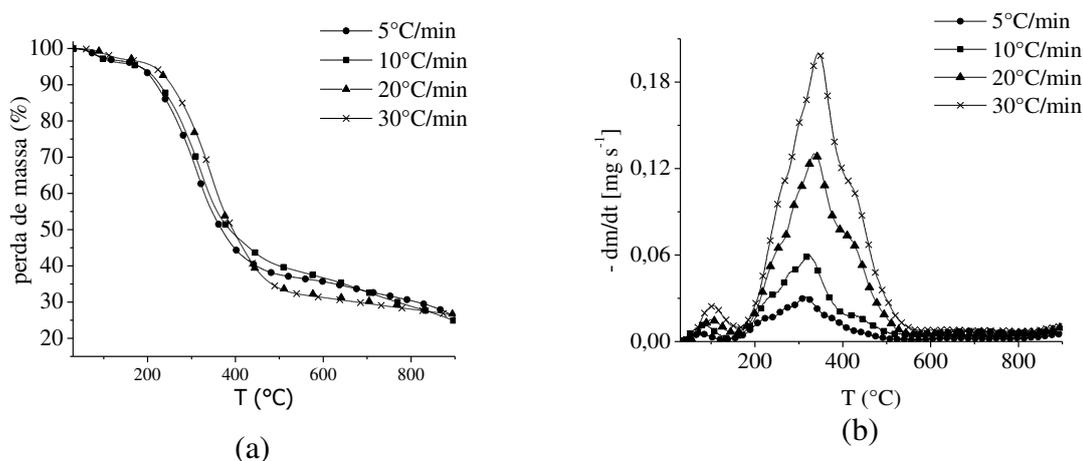


Figura 4.3-Curvas de TG (a) e DTG (b) para diferentes taxas de aquecimento.

As curvas indicam três estágios principais na decomposição da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. Na primeira fase, existe a remoção do teor de umidade, que ocorre entre 30°C e 150°C . Na primeira etapa inicia-se também a quebra de parte da fração de lipídica, estendendo-se até o patamar de 190°C (MARCILLA *et al.*, 2013). Além disso, durante a faixa

de temperatura de 80°C a 120°C, alguns pigmentos fotossintéticos podem se degradar, como as clorofilas A e B (WEEMAES *et al.*, 1999).

O segundo estágio consiste principalmente na decomposição de carboidratos (hemiceluloses, celulose) e proteína (190°C-430°C). Esta etapa concentra a principal perda de massa em todo o processo, aproximadamente 63%. No terceiro estágio (430°C-520°C) ocorre a degradação final dos lipídios, especialmente aqueles associados às cadeias de ácidos graxos (FIGUEIRA *et al.*, 2015).

Em temperaturas superiores a 520°C, ocorre a decomposição de matéria carbonácea no resíduo sólido a uma taxa muito lenta (PENG *et al.*, 2001). Adicionalmente, após 750°C, pode ocorrer também a degradação de metais voláteis e carbonatos (750°C-800°C) (MARCILLA *et al.*, 2013). O evento de degradação após 750°C pode ser visualizado apenas em baixas taxas de aquecimento (Figura 4.4). Isso ocorre porque as baixas taxas de aquecimento possibilitam distinguir os picos de DTG, enquanto que altas taxas de aquecimento podem fazer com que os picos se sobreponham (ÀGUEDA *et al.*, 2009).

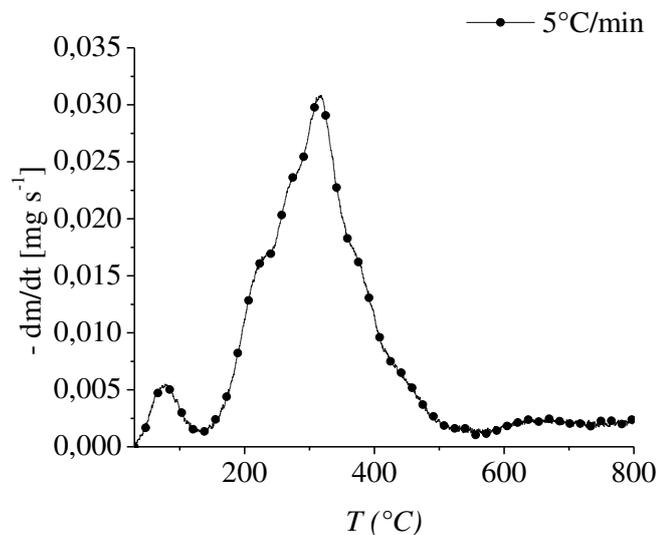


Figura 4.4 – Evento de degradação a temperaturas superiores a 600°C.

4.2.2. Cinética de degradação

Nesta subseção serão reportados os resultados para a cinética de degradação da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

4.2.2.1. Modelos Isoconversionais

A Figura 4.5 apresenta as curvas obtidas através de regressão linear para os modelos isoconversionais estudados nesta Tese.

Pode-se notar que, as linhas para conversões mais baixas 10-80% (linhas no lado direito da Figura 4.5) são aproximadamente paralelas, indicando energias de ativação semelhantes para essas diferentes conversões. Segundo Yao *et al.* (2008), isso implica a possibilidade de um único mecanismo de reação ou um mecanismo de unificação de reações múltiplas. Observou-se ainda que, as linhas para conversões acima de 70% não são paralelas, o que pode indicar uma mudança no mecanismo de reação em altas temperaturas.

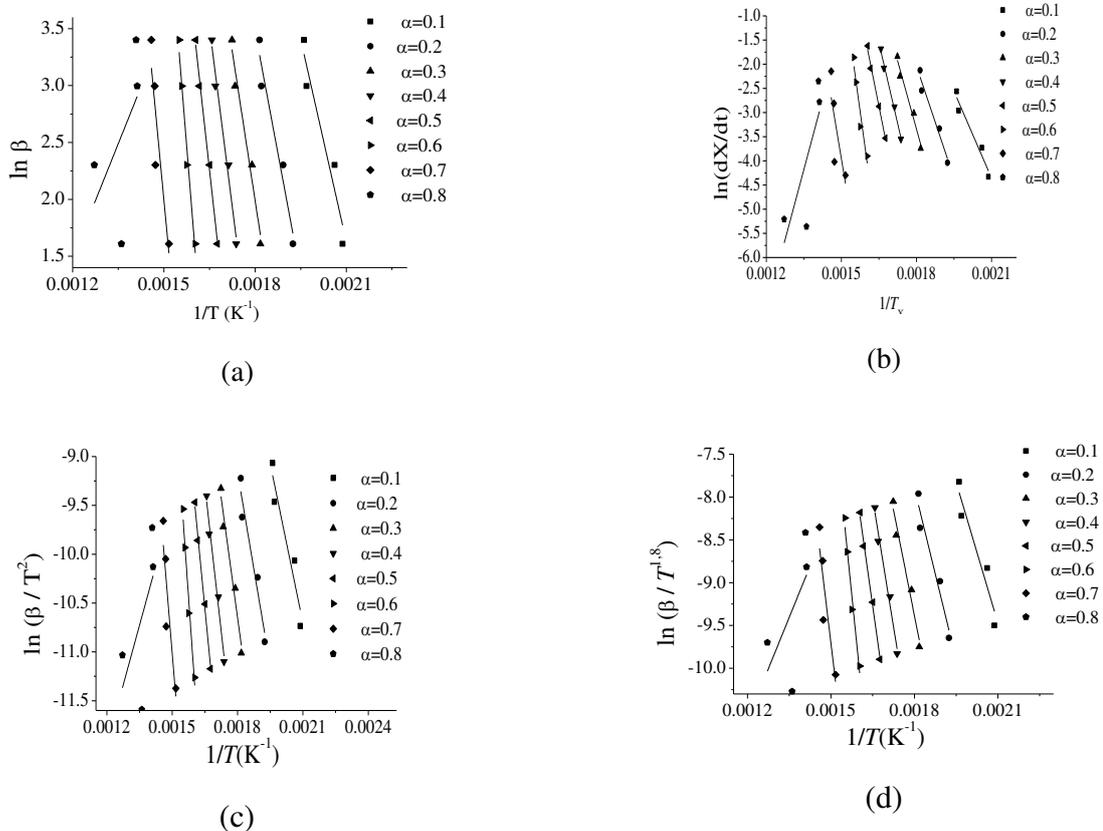


Figura 4.5 – Curvas de regressão obtidas para os modelos isoconversionais de Ozawa (a) Friedman (b) K-A-S (c) e Starink (d).

Adicionalmente, para conversões mais baixas, esse não paralelismo também pôde ser visualizado (10% de conversão) e ocorre devido principalmente a devolatilização da água, cujo mecanismo difere-se substancialmente daqueles verificados para as reações de pirólise.

Na Tabela 4.4 são mostrados os resultados obtidos para energia de ativação ao longo da conversão, bem como seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).

A curva de regressão obtida para a maior conversão (80%) mostrou-se inadequada para ajustar o comportamento da cinética da decomposição de biomassa, em todos os modelos isoconversionais estudados. É sabido que os métodos isoconversionais, apesar de serem modelos simples, fornecerem uma estimativa rápida da energia de ativação e necessitarem de pouco esforço computacional, são modelos simplificados e não consideram interações entre os componentes presentes na biomassa (SANTOS *et al.*, 2012).

Tabela 4.4 – Resultados da regressão linear para diferentes modelos cinéticos.

X	Ozawa		Friedman		Starink		K-A-S	
	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2	E_a (kJ/mol)	R^2
0,10	93,45	93,33	99,31	95,20	90,90	92,20	90,08	92,10
0,20	112,82	95,65	128,9	96,40	110,66	95,04	109,78	94,90
0,30	137,67	99,67	154,99	99,27	136,35	96,96	135,41	96,90
0,40	166,01	98,40	185,11	99,12	165,80	98,20	164,83	98,93
0,50	190,78	99,44	218,17	99,46	191,55	99,30	190,54	99,33
0,60	261,99	97,50	313,47	93,60	266,88	97,30	265,06	97,30
0,70	223,32	89,00	257,82	82,20	224,85	81,70	223,74	81,50
0,80	-52,56	39,00	-160,46	64,30	-66,43	39,00	-67,67	39,90
Média (20- 70%)	182,10		209,12		182,55		181,56	

Os valores obtidos para energia de ativação pelos quatro métodos estudados nessa seção foram semelhantes. Dentre eles, o modelo de Friedman apresentou valor ligeiramente superior aos demais. A máxima diferença percentual do modelo de Friedman em relação aos demais modelos foi cerca de 15%, de modo que as diferenças podem estar dentro das incertezas envolvidas na estimativa dos parâmetros.

4.2.2.2. Modelo das Reações Paralelas e Independentes (RPI)

Diferente dos métodos isoconversionais, que calculam a energia de ativação global ao longo das conversões, o modelo RPI estima os parâmetros cinéticos para cada subcomponente ou grupamento de subcomponentes, oferecendo assim a possibilidade de uma decomposição simultânea. Este modelo é conhecido por descrever os dados de DTG e os estágios finais da decomposição de biomassa de forma adequada.

Na Tabela 4.5 são apresentados os parâmetros cinéticos estimados pelo modelo RPI Tabela 4.5–Parâmetros cinéticos para a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* estimados pelo modelo RPI.

β (°C/min)	Reação	Ordem	C_i	$k_{0,I}$ (s ⁻¹)	$E_{a,i}$ (kJ/mol)	R ²	FIT(% (DTG)
5	R ₁	1,28	0,04	5,04.10 ⁺¹¹	93	0,96	4,9
	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	0,97	4,7
	R ₂	1,27	0,09	1,12.10 ⁺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	0,98	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	0,98	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		

Nessa Tabela R₁ representa a degradação principalmente de pigmentos fotossintetizantes, lipídios e parte das hemiceluloses, R₂ representa a degradação de hemiceluloses, R₃ representa a degradação de celulose, R₄ representa a degradação de proteína e R₅ representa a degradação final dos lipídeos (em especial ácidos graxos), metais voláteis e carbonatos e, por fim, FIT representa os desvios dos dados calculados e experimentais para curva de DTG. No caso das microalgas, devido à presença de fortes interações entre carboidratos e proteínas (reações de

Maillard), entre lipídios e carboidratos e entre carboidratos e proteínas (síntese de biosurfactantes), mais de um subcomponente pode ter parte de sua matriz degradada a temperaturas inferiores do que comumente ocorreria na ausência de tais interações. Portanto, C_i representa a porcentagem em massa a ser degradada por grupamento de subcomponentes. Os dados apresentados na Tabela 4.5 indicam que a taxa de aquecimento não afetou significativamente a estimativa da energia de ativação. O valor de E_a encontrado para degradação de pigmentos, parte da fração lípica e de hemicelulose (R_1) variou na faixa de 93-99 kJ/mol, o que concorda com os valores relatado por Figueira *et al.* (2015), que encontrou valores de 91-98 kJ/mol, para a pirólise das microalgas *Chlorella vulgaris*.

Com relação à reação de degradação da hemicelulose (R_2), o valor estimado para E_a pelo modelo RPI (116-119 kJ/mol) também está de acordo com os relatados na literatura, 90-125 kJ/mol (FIGUEIRA *et al.*, 2015).

Na faixa de temperatura representada pela reação R_3 (vide Figura 4.6) em que ocorre majoritariamente a degradação da celulose, a energia de ativação encontrada neste trabalho foi de cerca de 116 kJ/mol, sendo inferior ao comumente reportado na literatura (181-203 kJ/mol - BUI *et al.*, 2016). Tal diferença possivelmente ocorreu devido às considerações usadas pelo modelo adotado neste trabalho, que aborda uma divisão em 5 grupos de reação (R_1 a R_5), podendo outros subcomponentes que degradam conjuntamente alterar o valor da energia de ativação. Outro fator que pode influenciar os valores obtidos é a própria composição da biomassa, que pode levar a um maior ou menor favorecimento das reações de interação entre os componentes (Maillard e síntese de biosurfactante).

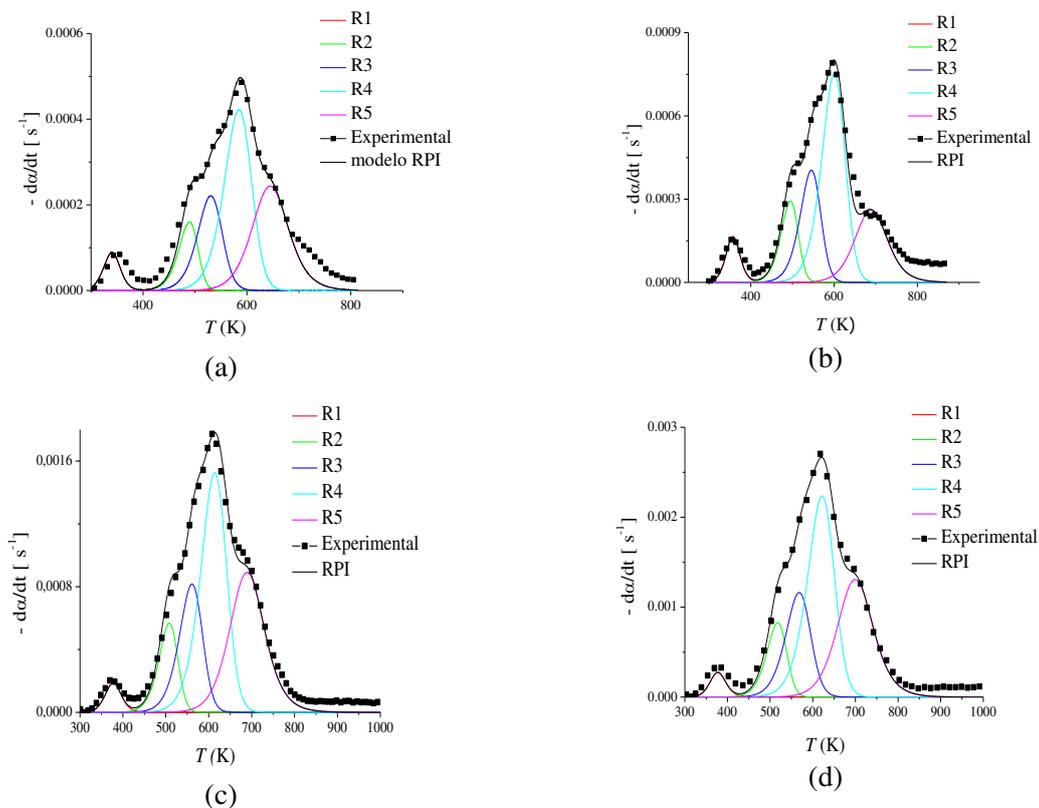
Na reação R_4 , em que majoritariamente as frações protéicas são dregadadas, os valores de energia de ativação estiveram na faixa de 123-125 kJ/mol, sendo próximos aos relatados na literatura (FIGUEIRA *et al.*, 2015; AGRAWAL *et al.*, 2013).

Por fim, a reação R_5 apresentou os valores de energia de ativação mais elevados (130-133 kJ/mol) se comparado às demais reações. Diferentes valores de energias de ativação para lipídios (R_5) foram relatados na literatura de microalgas. Bui *et al.* (2016) reportaram valores de 114 kJ/mol e 134 kJ/mol para as energias de ativação de *Chlamydomonas sp* e *Chlorella sorokiniana*, respectivamente. Figueira *et al.* (2015) estimaram o valor de 80 kJ/mol para *Chlorella vulgaris*, equanto que Phusunti (2013) encontraram 200 kJ/mol, para a reação lipídica

de *Chlorella vulgaris*. Essas diferenças demonstram que esse componente possui um complexo mecanismo de degradação térmica, quando comparado a outros componentes da biomassa.

O conhecimento dos parâmetros cinéticos é um passo importante para melhor entender o processo de degradação da biomassa e para identificar quais componentes são mais termoestáveis e requerem mais energia de ativação para sua decomposição. Tendo isso em vista, o conhecimento de parâmetros cinéticos é essencial para o projeto e otimização dos reatores de pirólise e gaseificadores (ANDRADE *et al.*, 2016). É possível notar que a energia de ativação de *Chlamydomonas reinhardtii* aumentou de 93 para a reação de R₁ para 130 kJ/mol para a reação de R₅ (Tabela 4.5). Este aumento na energia de ativação deve-se ao fato de diferentes reações químicas, como a abertura do anel, despolimerização, recondensação e repolimerização, que podem exigir uma maior energia de ativação para ocorrerem nos estágios de maiores conversões, últimos estágios de pirólise (PERSENAIRE *et al.*, 2001).

Na Figura 4.6 são mostrados os resultados previstos pelo modelo RPI e aqueles obtidos experimentalmente a diferentes taxas de aquecimento.



/Figura 4.6 - Curvas experimentais e calculadas usando o modelo RPI nas taxas de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ (a), $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (b), $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (c) e $30^\circ\text{C}/\text{min}$ (d).

Nota-se que, o modelo RPI fornece uma boa representação da pirólise de *Chlamydomonas reinhardtii*, especialmente para as taxas de aquecimento mais altas.

4.3. Caracterização do catalisador

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a caracterização da hidrotalcita utilizada nesta tese.

4.3.1. Análise termogravimétrica da hidrotalcita

A fim de conhecer a estabilidade térmica da hidrotalcita, uma análise de termogravimétrica foi realizada. Por meio dessa técnica, foi possível caracterizar as regiões e tipos de perdas ocasionadas pelo aumento da temperatura devido ao processo de ruptura e saída de água e do ânion carbonato. Na Figura 4.7 é mostrado o perfil da perda de massa em relação ao tempo para a hidrotalcita utilizada nesta tese.

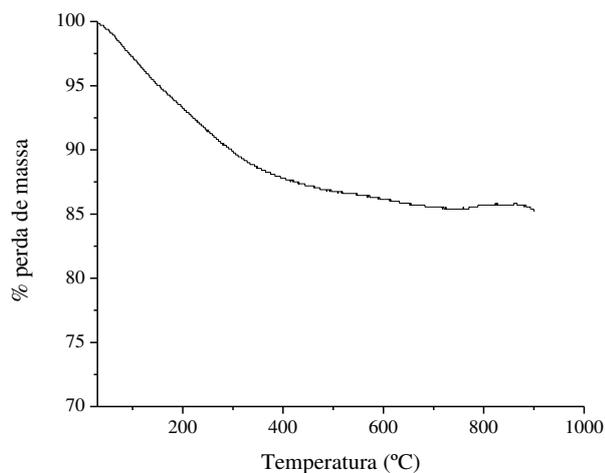


Figura 4.7- TGA da hidrotalcita a 10°C/min

Observou-se pelo termograma uma região principal de perda de massa. Essa região, está compreendida entre 25 e 400°C e nela ocorrem dois processos. O primeiro processo é verificado até cerca de 200°C, referente à remoção de água superficial e interlamelar com perda aproximada de massa de 7%. O segundo processo é verificado entre 200 e 400°C, em que se refere à desidroxilação da camada tipo brucita, juntamente com a decomposição do ânion carbonato (descarbonatação) (TEZUKA *et al.*, 2004) com perda média total de 6%. A partir

dessa temperatura, denominado colapso das lamelas, ocorre o rearranjo da estrutura, com formação dos óxidos de alumínio, magnésio (fase periclásia) e possivelmente a formação dos óxidos mistos relativos às ligações entre magnésio-alumínio. Nesse patamar térmico acontece expressiva diminuição na perda de massa dos catalisadores, mas aumento na estabilidade térmica, tipicamente verificada para os óxidos (FERREIRA, 2016).

4.3.2. Fluorescência de Raio-X (FRX)

A composição química do catalisador, em termos de teores mássicos, obtida após o processo de calcinação é apresentado na Tabela 4.6. Adicionalmente, também na Tabela 4.6, são apresentados os resultados de composição do catalisador, após o mesmo ser submetido as condições do limite superior de tempo do planejamento. Esse teste foi realizado a fim de se verificar a possível perda de metais voláteis (em especial o Magnésio) presentes na estrutura do catalisador devido à condição de alta temperatura aplicada em um amplo intervalo de tempo.

Tabela 4.6 - Composição química do catalisador tipo hidrotalcita obtidos por FRX.

Antes da reação		Condições do limite superior de tempo de reação	
Mg (%)	Al (%)	Mg (%)	Al (%)
56,62	23,42	57,26	23,70

A Tabela 4.6 revela que a atuação do binômio tempo e temperatura, nas condições de processo adotadas nessa tese não teve efeito significativo para perdas dos metais Mg-Al da estrutura do catalisador.

4.3.4. Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas do catalisador sintetizado antes e após o tratamento térmico (calcinação) são apresentados na Figura 4.8.

Observou-se que houve a formação da estrutura lamelar correspondente à hidrotalcita (Figura 4.6 a) com picos em valores de 2θ correspondentes característicos de uma hidrotalcita bem cristalizada sob a forma de carbonato, obedecendo as posições e planos apresentados pela

referência (ICSD – 6296). De acordo com a Figura 4.8 a, nenhuma outra fase foi formada, sugerindo que os cátions de Mg^{2+} foram substituídos isomorficamente pelos cátions de Al^{3+} nas camadas da brucita (RODRIGUES *et al.*, 2003).

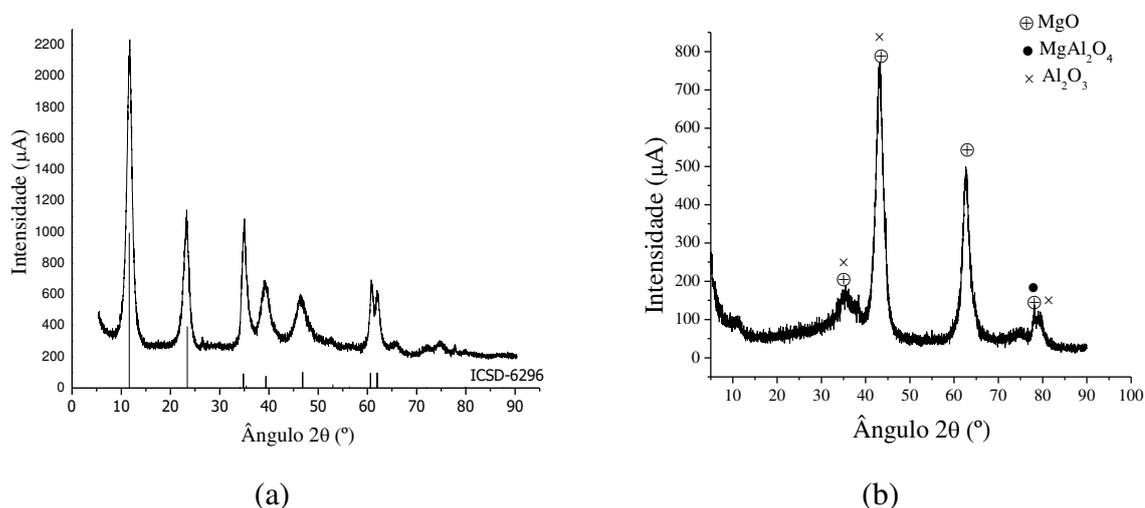


Figura 4.8 – Difratoograma obtido para hidrotalcita sintetizada (a) e para hidrotalcita calcinada(b).

Após a calcinação dos catalisadores tipo hidrotalcita a $550^{\circ}C$ por duas horas (Figura 4.6 b), os difratogramas mostraram que houve a formação de MgO com picos de difração nos ângulos 2θ iguais a $35,3^{\circ}$, $43,10^{\circ}$, $62,66^{\circ}$ e $78,34^{\circ}$, $MgAl_2O_4$ com pico de difração no ângulo 2θ igual a $78,34^{\circ}$ e Al_2O_3 com picos de difração nos ângulos 2θ igual a $35,3^{\circ}$, $43,10^{\circ}$ e $80,03^{\circ}$ estando os picos em 2θ de acordo com o *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) (MgO $2\theta = 36,07^{\circ}$, $42,89^{\circ}$, $62,27^{\circ}$ e $78,58^{\circ}$ - ICSD-9863), ($MgAl_2O_4$ $2\theta = 78,62^{\circ}$ - ICSD-31373) e (Al_2O_3 $2\theta = 35,17^{\circ}$, $43,37^{\circ}$, $80,74^{\circ}$ - ICSD -9770).

4.3.5. Área Específica (BET), Volume de poros (BJH) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 são apresentadas na Figura 4.9. As áreas específicas (BET) e o volume de poros (BJH) do catalisador derivado de hidrotalcita calcinada a $550^{\circ}C$ são apresentados na Tabela 4.7. A partir dos resultados da Figura 4.9 foi possível classificar as isotermas apresentadas pelos catalisadores derivados de hidrotalcita como tipo IV,

de acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), caracterizando-os como materiais mesoporos, com diâmetro de poros na faixa de 2 a 50 nm, com elevadas áreas e volumes de poros (Tabela 4.7). Além disso, observou-se o processo de histerese do tipo H3, uma vez que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção.

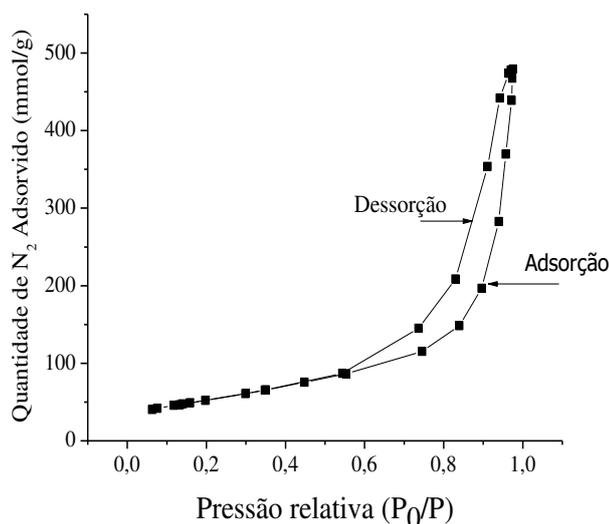


Figura 4.9 – Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio do catalisador do tipo hidrotalcita.

Tabela 4.7 - Valores de área específica (BET), volume e diâmetro de poros (BJH) para hidrotalcita do tipo Mg-Al calcinados a 550°C.

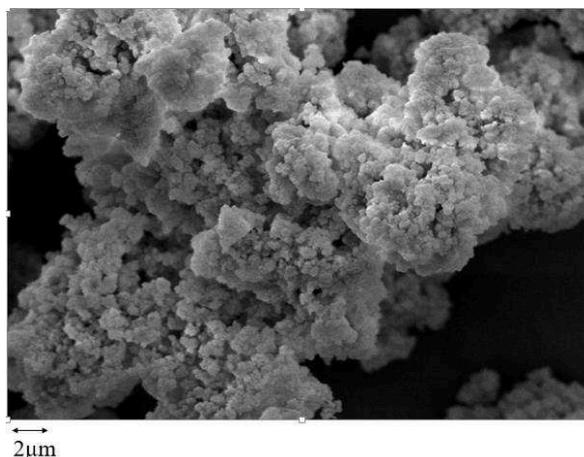
Área BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	189,51
Volume de poros médio ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,58
Diâmetro de poro médio (nm)	9,58

De acordo com Crepaldi & Valim, (2007) o processo de calcinação é responsável pelo aumento de área e volume de poros, bem como o empilhamento irregular de partículas com a criação de poros interpartículas. A formação dos mesoporos pode estar ligada à eliminação dos íons carbonatos, sob a forma de CO_2 , provocando destruição das lamelas e surgimento de poros (RODRIGUES *et al.*, 2003).

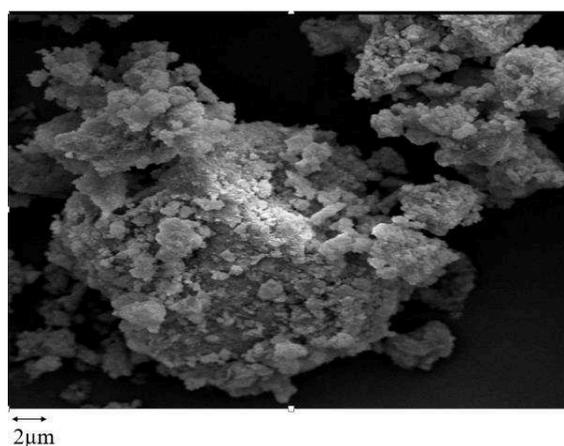
Na Figura 4.10 é apresentada a imagem obtida do catalisador através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após o processo de calcinação.

Pela imagem, nota-se pequenos espaços lamelares característicos da hidrotalcitas (Figura 4.10 (a)). Após o processo de calcinação nota-se a diminuição dessas lamelas, fomando

uma estrutura mais compacta se comparada ao material não calcinado (Figura 4.10 (b)), neste processo ocorre também a formação de pequenos poros.



(a)



(b)

Figura 4.10 – Microscopia eletrônica de varredura da hidrotalcita(a) dos óxidos mistos de hidrotalcita(b).

4.4. Pirólise Analítica

Na Figura 4.11 é mostrada uma comparação dos cromatogramas obtidos na pirólise analítica catalítica e não catalítica de *Chlamydomonas reinhardtii* em diversas temperaturas, com uma taxa de aquecimento de 20°C/ms e proporção 1:2 catalisador:biomassa.

Pelos cromatogramas nota-se que com o aumento da temperatura houve uma tendência de aumento na variedade de compostos formados. Com relação a pirólise com e sem catalisador ainda nota-se que, de forma geral, aparentemente para as menores temperaturas

diferentes compostos foram formados em cada teste, já para as temperaturas mais elevadas compostos semelhantes foram formados.

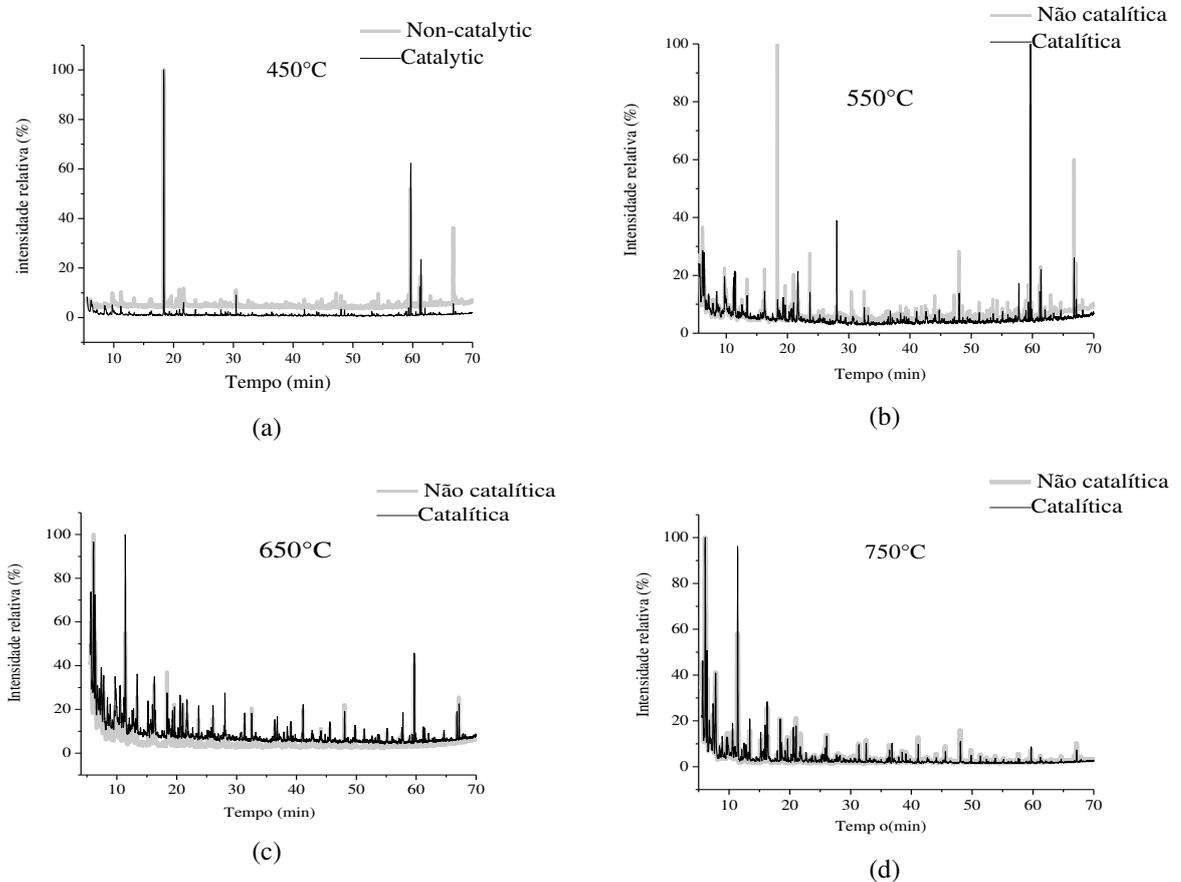


Figura 4.11 - Cromatograma para pirólise não catalítica e catalítica de *Chlamydomonas reinhardtii* a 450°C (a), 550°C (b), 650°C (c) e 750°C (d).

Nas próximas seções serão avaliados de forma mais detalhada o efeito da temperatura bem como o efeito do uso do catalisador nos testes de pirólise analítica usando a microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

4.4.1. Efeito da Temperatura

Para a pirólise não catalítica, o aumento da temperatura (de 450°C a 550 ° C) aumentou a variedade de produtos (de 11 a 40). Isso provavelmente ocorreu devido à alta estabilidade térmica de alguns componentes da biomassa. Assim, o aumento da temperatura pode facilitar a

liberação de alguns compostos que não podem ser produzidos a baixas temperaturas durante o processo de pirólise (YAMAN *et al.*, 2004).

Observou-se pelas análise dos dados de GC/MS que, para a pirólise não catalítica, uma grande variedade de hidrocarbonetos (aromáticos e não aromáticos) foi gerada a diferentes temperaturas, excedendo os compostos nitrogenados e oxigenados (em termos de variedade). Na Tabela 4.8 são apresentadas as principais classes de compostos identificados na pirólise catalítica e não catalítica de *Chlamydomonas reinhardtii*.

Tabela 4.8- Principais compostos formados durante a micropirólise catalítica e não catalítica da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Não aromáticos	Hidrocarbonetos	Nitrogenados	Oxigenados
Penteno	1,3Ciclohexadieno	Isocianato de metila	Propanona
Hexeno	Ciclopentano	Butanenitrila	Metacroleína
Hepteno	Tolueno	Pirrole	Metil vinil cetona
Propano	o-Xileno	4,4-Dimetil-3-oxopentanenitrilo	Butanal
1-Noneno	Limoneno	Pentanenitrila	Ácido acético
Etilbenzeno	Ciclobutano	Acetamida	1-Metoxi-2-propil acetato
1-Deceno		Piridina	2-Butoxiethyl acetate
1Tetradeceno		Ácido carbâmico	2-Tridecen-1-ol
1-Octeno		5H-1-Piridina	1,2 Ácido dibenzóico
		Benzenepropanenitrila	9-Octadecenal

Os testes de pirólise realizados em temperaturas mais elevadas (650°C e 750°C) foram os que geraram uma maior variedade e concentração de hidrocarbonetos (mais de 10 hidrocarbonetos diferentes foram identificados). Yang *et al.* (2014) também observaram uma alta formação de hidrocarbonetos com o aumento da temperatura na pirólise de *Chlorella sorokiniana* e *Monoraphidium*. Provavelmente, isso se deve ao fato de que em temperaturas

mais altas ocorre um favorecimento da formação de gases não condensáveis, como CO e CO₂, que promovem o processo de desoxigenação do bio-óleo. No entanto, as temperaturas mais elevadas geralmente tendem a diminuir os rendimentos de líquidos. Ainda, segundo Yang *et al.* (2014), a descarboxilação e a formação de CO₂ apenas é completa em temperaturas superiores a 500°C, reforçando a hipótese de favorecimento da desoxigenação a elevadas temperaturas. A Figura 4.12 mostra o efeito da temperatura em grupos de compostos encontrados.

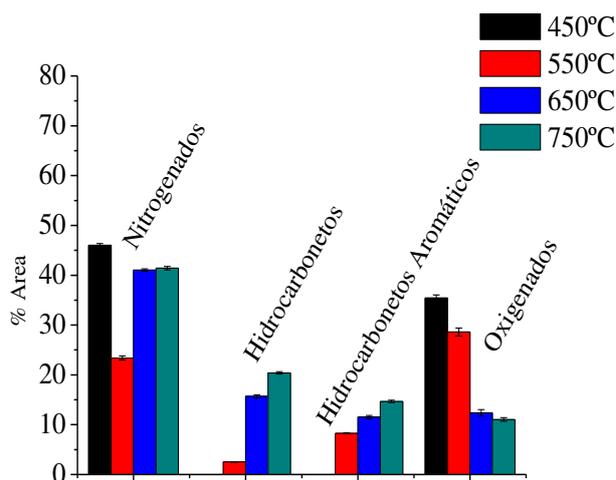


Figura 4.12 - Efeito da temperatura nas principais classes de compostos identificados.

Além dos hidrocarbonetos aromáticos, foram também identificados hidrocarbonetos alifáticos nos vapores de pirólise (limoneno e alguns alcanos), o que é uma característica promissora dessa biomassa para a produção de bio-óleo de alta qualidade. No entanto, em termos quantitativos (percentagem de área), também formaram-se altos níveis de compostos nitrogenados. A alta formação de nitrogênio é comum na pirólise da biomassa de microalgas, particularmente naquelas com alto teor de proteínas (FIGUEIRA *et al.* 2015; GRIERSON *et al.*, 2009). Durante o processo de pirólise, o nitrogênio nas microalgas, principalmente decorrente de proteínas e aminoácidos, é convertido em vários compostos nitrogenados, incluindo pirroles, nitrilos, indóis, piridinas e poli-heteroaromáticos (WANG *et al.*, 2013).

Com relação aos compostos oxigenados, esses apresentaram uma tendência decrescente com o aumento da temperatura. Foram detectados nove diferentes compostos oxigenados a 550°C (Acetona, Metaacroleína, Butanal, Ácido acético, propanona, 2 Metoxi-2-propil acetato, 2 triden-1-ol, octadecenal e Furano-2-metanol), enquanto que apenas quatro (Metracroleína,

Propanona, Ácido acético e Metil vinil cetona) foram identificados na temperatura de 750°C. Dessa forma, devido à presença de compostos oxigenados e nitrogenados, o bio-óleo de *Chlamydomonas reinhardtii* necessita passar por processos de biorefino para sua utilização como combustível e aproveitamento de químicos de interesse.

4.4.2. Efeito do catalisador

O uso dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita melhoram a seletividade para a formação de hidrocarbonetos aromáticos, principalmente a temperaturas mais elevadas (Figura 4.13(a)), bem para como alguns hidrocarbonetos alifático como penteno, hepteno, 1-octeno e o tolueno que tiveram suas porcentagens relativas elevadas quando usou-se o catalisador.

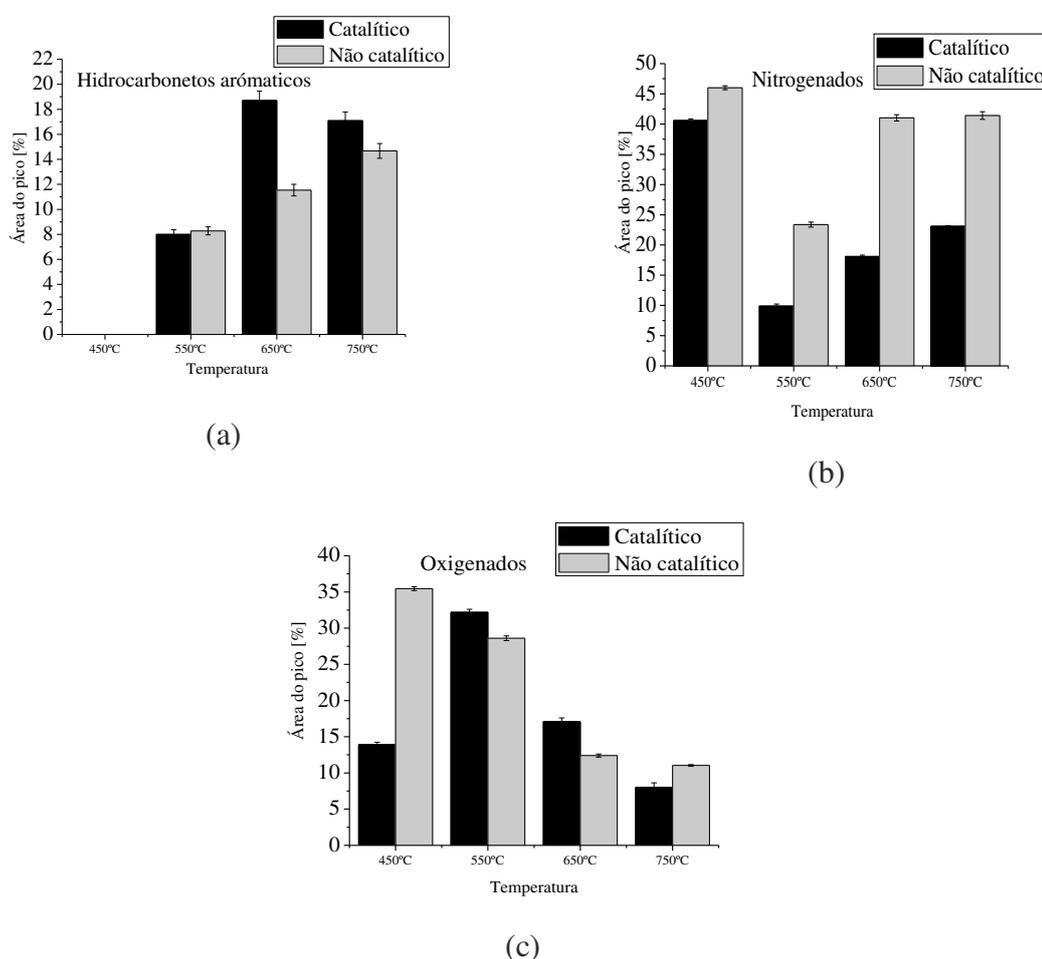


Figura 4.13 - Porcentagens relativas de picos cromatográficos em diferentes condições. Análise semi-quantificada (% de área) de Compostos de hidrocarbonetos (a), Compostos nitrogenados (b) e compostos oxigenados (c), com e sem catalisador, em função da temperatura.

Com relação aos compostos oxigenados (Figura 4.13 (c)), nenhuma tendência clara foi observada. Entretanto, observou-se que com a presença do catalisador houve uma diminuição no conteúdo desses compostos nas temperaturas mais baixas (450°C). Essa diminuição foi inferior nas temperaturas mais elevadas. Para as temperaturas intermediárias, o catalisador demonstrou ter pouca influência na remoção desses compostos.

Num comparativo entre as Figuras 4.13 (b) e 4.13 (c), observa-se que, para as temperaturas mais baixas, a rota química mais favorável foi a remoção de compostos oxigenados. Segundo Prado *et al.* (2017), pode haver uma inibição da remoção de compostos nitrogenados devido à presença de alguns tipos de compostos oxigenados, como por exemplo os ácidos carboxílicos, que tendem a favorecer a rota de remoção de oxigenados em detrimento dos nitrogenados. Nesse contexto, um dos componentes majoritariamente formados na temperatura de 450°C foi o 1,2 ácido dibenzóico - 13,05% em porcentagem relativa de área. Com o aumento da temperatura, houve uma tendência de diminuição de tal componente (baixando de 7,18% a 550°C para 1,34% a 650°C e não sendo identificado a 750°C). Possivelmente, devido à expressiva quantidade deste composto a baixas temperaturas, houve uma inibição na remoção dos compostos nitrogenados, favorecendo a rota química para remoção dos compostos oxigenados.

A Figura 4.13 (b) mostra que os compostos nitrogenados diminuíram com a presença do catalisador, para todas as temperaturas estudadas. O composto nitrogenado mais abundante identificado (Isocianato de metila, C_2H_3NO) diminuiu significativamente com a presença do catalisador, especialmente a 550°C na qual o composto não foi identificado. Além disso, outros compostos nitrogenados, como o butanitrilo, o pentanonitrilo e o benzenopropanonitrilo, dentre outros, diminuíram com a pirólise catalítica. Uma possível rota para a remoção do nitrogênio é pela formação de amônia ou cianeto de hidrogênio (HCN).

Alguns estudos na literatura sugerem que o efeito catalítico sobre os componentes das proteínas, especialmente os compostos nitrogenados heterocíclicos formados a partir deles, poderia ser responsável pela formação de hidrocarbonetos aromáticos (CHAGAS *et al.*, 2016). Este fato pode ser claramente observado neste estudo, a partir da observação das Figuras 4.13 (a) e 4.13 (c). Assim, considerando que o grande desafio da pirólise de microalgas é o desenvolvimento de processos efetivos de desnitração para a produção de biocombustíveis de alta qualidade (CHAGAS *et al.*, 2016), o processo catalítico com os óxidos mistos derivados

da hidrotalcita melhoram a qualidade dos produtos formados durante a pirólise. Também pode ser destacado que o uso dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita contribuíram para aumentar a variedade de produtos, particularmente nas temperaturas mais baixas, nas quais foram identificados novos compostos, como metacroleína, ácido acético e 2-hexadeceno, que não foram identificados na pirólise não catalítica.

4.5. Testes solares da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*

4.5.1. Modelos obtidos para o rendimento dos produtos

As Equações 4.1, 4.2 e 4.3 foram obtidas utilizando técnica de regressão a partir dos dados experimentais do Planejamento Central. Essas equações servem para prever os rendimentos de líquido (RL), gás (RG) e sólido (RS), a partir da pirólise catalítica solar.

$$RL = 30,30 - 4,06X_1 + 3,41X_1^2 + 4,02X_2^2 - 3,26X_3 - 5,52X_3^2 + 8,01X_1X_2 + 2,28X_1X_3 + 1,65X_2X_3 \quad (4.1)$$

$$RG = 36,14 - 5,08X_1^2 + 1,66X_2 - 8,45X_2^2 + 5,95X_3 - 5,86X_1X_2 - 4,96X_1X_3 + 1,78X_2X_3 \quad (4.2)$$

$$RS = 34,94 + 4,49X_1 - 2,49X_2 + 4,43X_2^2 - 2,69X_3 + 5,10X_3^2 + 2,67X_1X_3 - 3,44X_2X_3 \quad (4.3)$$

Os coeficientes de determinação (R^2) dessas equações foram 0,952, 0,964 e 0,863 nesta ordem. Os parâmetros das Equações 4.1, 4.2 e 4.3 foram estatisticamente significativos em um teste de hipóteses com nível de significância de 10%. A análise estatística indicou resíduos aleatórios, pequenos e independentes com distribuição normal (média zero e variância constante). Os dados experimentais obtidos a partir dos testes propostos pela matriz de planejamento (Tabela 3.7) e utilizados na obtenção das Equações 4.1 a 4.3 encontram-se detalhados no Apêndice A.

Nota-se nas equações de regressão que, as variáveis independentes selecionadas neste estudo X_1 , X_2 e X_3 , respectivamente a quantidade de biomassa (M), o tempo de reação (t) e a proporção mássica de biomassa/catalisador (C), bem como suas interações tiveram efeito estatístico significativo na distribuição dos rendimentos dos produtos.

4.5.2. Efeito do sistema multivariável no rendimento de líquido

Para analisar mais claramente o efeito das variáveis estudadas sobre o rendimento líquido, a metodologia da superfície de resposta foi adotada, os resultados são apresentados a seguir.

Como pode ser visto a partir da Superfície de Resposta apresentada na Figura 4.14 (a) (obtida com X_3 no nível central), dois cenários operacionais foram possíveis para aumentar o rendimento de líquido. O primeiro cenário mostra que a formação de líquido foi mais favorável quando foram aplicadas menores massas de microalgas (X_1) e menores tempos de reação (X_2).

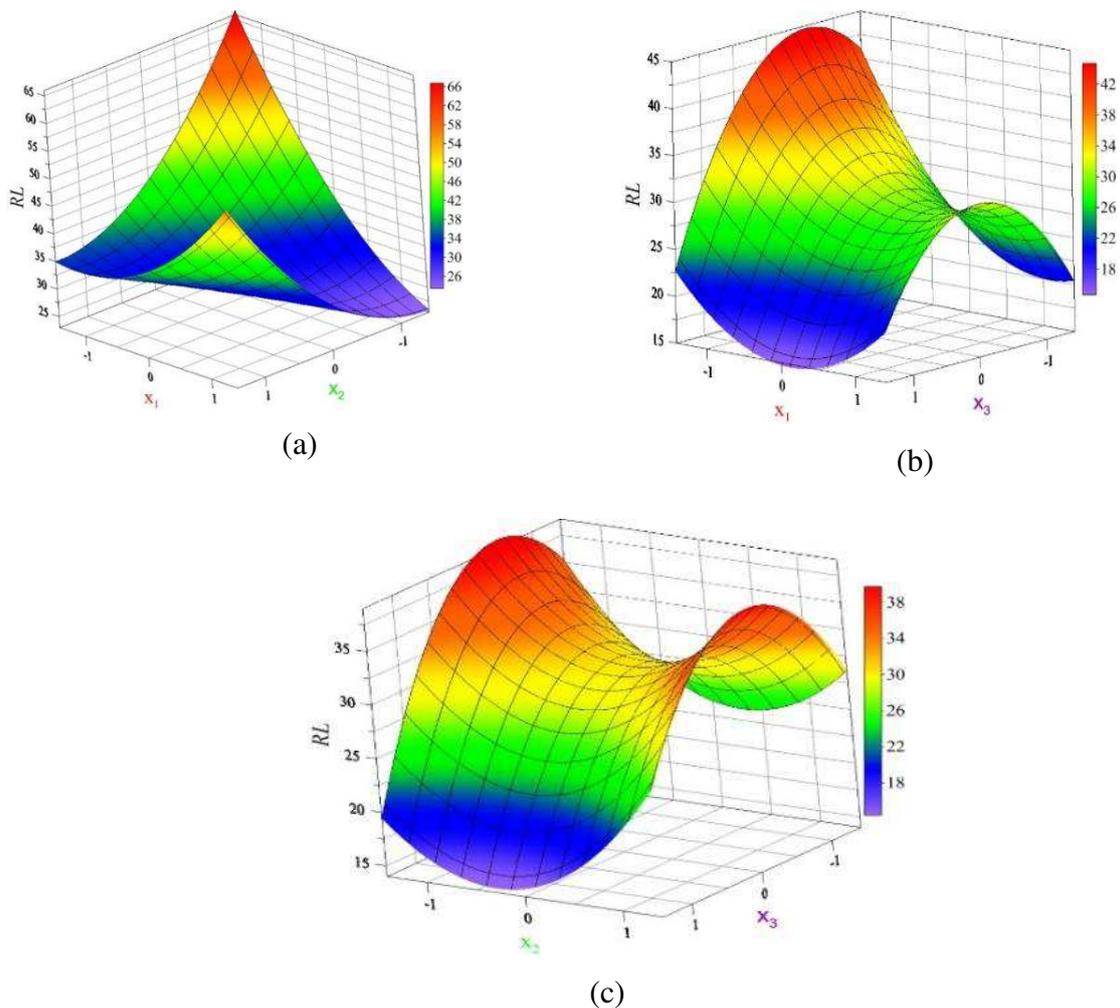


Figura 4.14 - Superfície de Resposta do rendimento de líquido em função da carga mássica de microalgas (X_1), tempo de reação (X_2) e porcentagem de catalisador no ponto central (X_3) com X_3 (a), X_2 (b) e X_1 (c) no ponto central.

No segundo cenário, o aumento no rendimento de líquidos ocorreu quando maiores massas de microalga (X_1) combinada com maior tempo de reação (X_2) foram utilizados. No entanto, o primeiro cenário parece mostrar-se mais adequado para a formação de líquidos. Provavelmente, isso ocorre devido à energia solar ser transferida por condução do fundo para o topo do reator através do leito de biomassa, de modo que o processo solar termoquímico fica muito dependente da intensidade da mancha focal estabelecida. Na operação do reator, a mancha focal, neste caso, não consegue atingir a carga do reator uniformemente, gerando pontos em que a reação química de degradação térmica não acontece na mesma taxa em que biomassa subjacente à mancha focal. Assim, com o aumento do comprimento do leito (carga mássica de microalgas), seria necessária uma mancha focal de maior tamanho. No entanto, a tamanho da mancha focal foi constante em todos os experimentos, haja vista estar intrinsecamente correlacionada com a área espelhada do parabolóide e a radiação solar, também mantidas fixas. Em face disso, para suprir a energia necessária para um maior leito de biomassa no reator, era natural de se esperar que tempos mais longos de reação seriam necessários para prover o rendimento de líquidos.

Outro fator que explicaria o segundo cenário, é que o aumento na carga mássica de microalgas no reator pode se tornar uma barreira sólida para a retirada dos vapores do reator, dificultando sua percolação e aumentando o tempo de residência dos vapores. De acordo com Kan *et al.* (2016), o aumento do tempo de residência favorece a repolimerização e reduz portanto a produção de líquidos. Esse comportamento está de acordo com a Equação 4.3, em que a quantidade de biomassa (X_1) atua como um efeito positivo na formação de sólidos.

A Superfície de Resposta (Figura 4.14 (b)) sugere que o rendimento de líquidos tende a estar em níveis mais elevados quando a porcentagem de catalisador utilizada está no ponto central cerca de 23,55% de catalisador. Isto provavelmente ocorreu devido a uma maior relação catalisador/biomassa ser mais favorável à geração de gases não condensáveis, enquanto que uma pequena relação catalisador/biomassa pode não ser suficiente para promover uma completa degradação da biomassa em 20 min (ponto central do tempo), gerando uma maior formação de produto sólido. Esse fato está de acordo com observado na Equação 4.3, em que a porcentagem de catalisador (X_3) teve uma contribuição negativa para a formação de sólidos.

De acordo com Torri *et al.* (2010), o uso de grandes quantidades de catalisador também pode aumentar o rendimento de líquido pela formação de água durante o processo catalítico.

No entanto, este fato é particularmente associado ao tipo de rota favorecida pelo catalisador. Assim, a rota promovida pelo catalisador do tipo hidrotalcita para remover os componentes indesejáveis (tais como compostos oxigenados e compostos nitrogenados) provavelmente não é pela formação de água. O efeito X_1 confirma a tendência observada anteriormente (Fig. 4.14(a)) em que menores cargas mássicas parecem ser mais favoráveis ao aumento do rendimento de líquido.

A Superfície de Resposta da Fig. 4.14 (c), obtida com a carga mássica de microalgas no reator (X_1) no nível central, mostra que o rendimento de líquido foi favorecido ao se combinar tempos de reação curtos com quantidades de catalisador no ponto central ou quando foi utilizado tempos de reação longos e quantidades de catalisador também no ponto central.

Foi possível notar que o tempo de reação (X_2) teve menor influência no rendimento de líquido se comparado à porcentagem de catalisador (X_3). Geralmente, um catalisador adequado promove reações de decomposição a temperaturas mais baixas e tempos reacionais mais curtos, auxiliando o processo de pirólise (AGUADO *et al.*, 2007). Desta forma, os óxidos mistos derivados da hidrotalcita podem ser considerados um catalisador promissor para o processo de pirólise, pois pôde reduzir o tempo necessário para a degradação de *Chlamydomonas reinhardtii*.

4.5.3. Validação dos modelos e otimização dos rendimentos

O resultado da otimização realizado para maximização do produto líquido e a validação dos modelos são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Resultados obtidos na validação do modelo e otimização das variáveis de processo.

<i>Maximização do líquido</i>					
Escala codificada			Escala original		
X_1	-1,41		Carga mássica de biomassa	1,98 g	
X_2	-1,01		Tempo de reação	9,9 min	
X_3	-0,04		Porcentagem de catalisador	22,88%	
	Calculado			Experimental	
RL (%)	RS (%)	RG (%)	RL (%)	RS (%)	RG (%)
57,98	35,00	7,00	54,84	37,59	7,57

Observa-se que os níveis obtidos via otimização estão em concordância com os perfis demonstrados pelas superfícies de respostas (Figuras 4.14). Avaliando tais Figuras nota-se que os menores valores de carga mássica de biomassa (-1,41) de forma geral propiciaram maior rendimento de líquido. Com relação a porcentagem de catalisador a utilização de porcentagens

no ponto central (0,00) foram mais apropriadas. Por fim, para o tempo de reação, nota-se que ao se utilizar uma menor carga mássica de biomassa, menores tempos de reações são mais favoráveis a maximização do líquido (Figura 4.14 (a)). Quando avaliado o efeito do tempo de reação e porcentagem de catalisador (Figura 4.14 (c)), nota-se que o tempo de reação tem pouca influência no rendimento, podendo ser usadas menores ou maiores quantidades de catalisador para maximizar o líquido desde que a porcentagem de catalisador utilizada seja a do ponto central. Dessa forma, o nível calculado pela otimização para o tempo de reação (-1,00) se mostra aceitável e dentro do limite esperado.

Pode-se notar que os valores experimentais estão em boa concordância com os valores preditos com erro relativo inferior a 10%. Portanto, as Equações de Regressão parecem ser adequadas para descrever esse fenômeno e ser usadas para otimização de processos de pirólise solar.

4.5.4. Efeito do sistema multivariável na qualidade do bio-óleo

Com o objetivo de avaliar o efeito das variáveis estudadas na qualidade do produto líquido, foram realizadas análises semi-quantitativas baseadas em dados GC/MS e análise FTIR. Para a análise do GC/MS, a metodologia da Superfície de Resposta foi aplicada para analisar o efeito das variáveis na geração de três classes de compostos (nitrogenados, oxigenados e hidrocarbonetos).

Para a construção das superfícies de respostas as Equações 4.4, 4.5 e 4.6 foram utilizadas. As mesmas, representam modelos semiquantitativos para a concentração relativa de nitrogenados, hidrocarbonetos e oxigenados respectivamente. Tais Equações foram obtidas para um nível de significância de 0,10 com coeficientes de correlações quadráticos de 0,77 para hidrocarbonetos, 0,81 para nitrogenados e 0,85 para compostos oxigenados.

$$\text{Hidrocarbonetos} = 13,71 - 2,09X_2 - 1,90X_2^2 + 3,38X_3^2 - 3,46X_2X_3 \quad (4.4)$$

$$\text{Nitrogenados} = 27,12 + 5,51X_1^2 + 3,56X_2 + 5,52X_2^2 - 6,47X_3^2 + 7,47X_2X_3 \quad (4.5)$$

$$\text{Oxigenados} = 38,88 - 3,82X_1 - 5,82X_2 - 7,07X_2^2 + 5,86X_3^2 + 5,39X_1X_2 + 6,17X_1X_3 \quad (4.6)$$

Na Tabela 4.10 é apresentada a classe dos principais compostos identificados na pirólise solar da *Chlamydomonas reinhardtii* pelo GC/MS.

Tabela 4.10 - Diferentes classes de compostos formados durante a pirólise solar da *Chlamydomonas reinhardtii*

Hidrocarbonetos	Nitrogenados	Oxigenados
Hexadecano	(Butilamino)acetonitrila	2-butanol
pentadecano	Pentanenitrils	9,12-Octadecadienoíco
1 Hexadeceno	Benzenepropanenitrila	1 Propanol
2 hexadeceno	1 H indol	2-Penten-1-ol,
Hexano	9 octadecinitrilo	2,4 Imidazol
udeceno	pirrole,	2-heptadecanona
1 octeno	benzil nitrila	2 hepten 4ona
1 dodeceno	2-Piridinamina	ácido acético
noneno	2-Etilideneamino-propionitrila	Ácido 2Butenoíco
1 trideceno	pentadecanenitrila	1-Hexanol
ciclobutano	Hexadecanamida	octadecenol
nonadecano	9-Octadecenamida,	ácido butanoíco
ciclohexeno	dodecanamida	Ácido oxálico
estireno	Pentanenitrila	ácido propenoíco
naftaleno	Hexanamida	2,7-Octadieno-1,6-diol, Fitol

4.5.4.1. Efeito da carga mássica de microalgas e tempo de reação

Na Figura 4.15 é mostrada a Superfície de resposta para a concentração relativa de compostos nitrogenados (Fig. 4.15(a)) e hidrocarbonetos (Fig. 4.15(b)), estando a porcentagem de catalisador no ponto central ($X_3 = 0$).

Para os compostos nitrogenados, o objetivo foi sua minimização. Assim, nota-se que a geração mínima destes compostos ocorreu na região próxima ao ponto central tanto para o tempo de reação (X_2) como para a carga mássica de microalgas no reator (X_1).

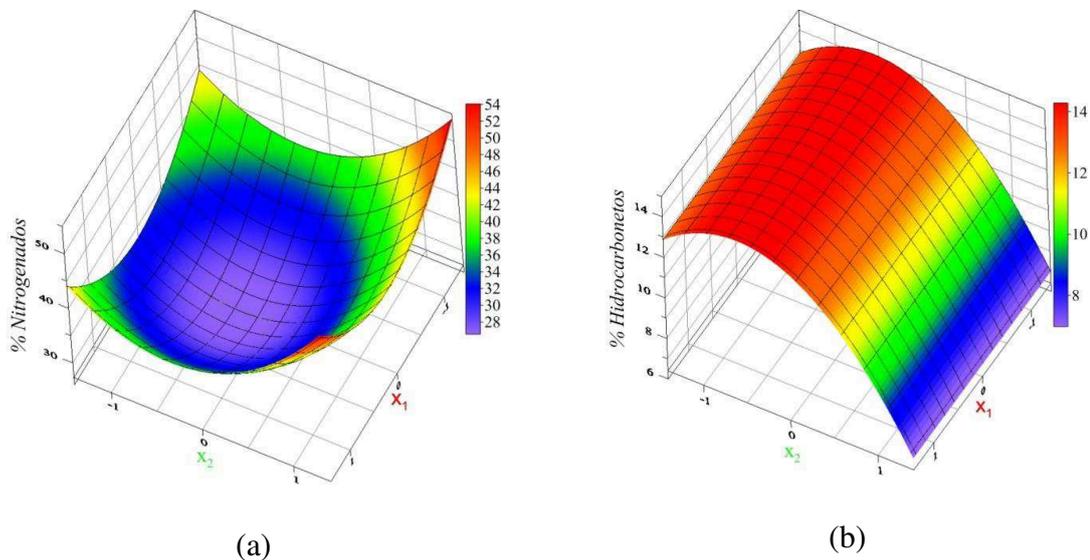


Figura 4.15 - Superfície de Resposta da porcentagem de área de Compostos nitrogenados (a) e hidrocarbonetos (b) em função da carga mássica de microalgas no reator (X_1) e tempo de reação (X_2) com porcentagem de catalisador no ponto central ($X_3 = 0$).

No que diz respeito a X_2 (tempo de reação) há uma ligeira tendência de valores na proximidade do ponto central a menores serem adequada para minimizar os compostos nitrogenados. Além disso, foi possível observar que a variável X_2 tem uma maior influência sobre a formação dos compostos nitrogenados se comparado a variável X_1 (carga mássica).

Em relação aos hidrocarbonetos (Figura 4.15(b)), em que o objetivo foi sua maximização, foi possível observar que a influência de X_1 é pequena e X_2 que como no caso dos compostos nitrogenados, é a variável mais impactante. Além disso, para X_2 , os valores menores foram mais favoráveis para a formação de hidrocarbonetos. Adicionalmente, foi claramente observado que existe uma concordância nas regiões objetivas de hidrocarbonetos e nitrocompostos, sendo que as regiões que minimizam os compostos de nitrogenados são semelhantes as que maximizam os hidrocarbonetos. Isso pode sugerir que, na degradação térmica da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, a depender da condição operacional utilizada, seria possível favorecer um conjunto de espécies químicas em relação a outra. Lei *et al.* (2009) também

observaram em seus estudos que a composição química do bio-óleo está correlacionada ao tempo de reação selecionado. A não completa concordância entre as curvas pode estar associada ao fato de que em alguns teste em especial aqueles com curto tempo de reação a degradação de alguns compostos não foi completa.

4.5.4.2. Efeito da carga mássica de microalgas e porcentagem de catalisador

As Superfícies de Resposta das Figuras 4.16 (a) e 4.16 (b) mostram os efeitos da carga mássica de microalgas (X_1) e porcentagem de catalisador (X_3) na formação de compostos nitrogenados e hidrocarbonetos, respectivamente, estando o tempo de reação no ponto central ($X_2 = 0$).

As regiões de geração mínima de compostos nitrogenados (regiões azuis da superfície de resposta) são alcançadas quando utilizadas altas ou baixas porcentagens de catalisador. Apesar da carga de biomassa afetar significativamente, a porcentagem de catalisador utilizada atua como o efeito mais importante na geração de compostos nitrogenados, como evidenciado na Figura 4.16 (a).

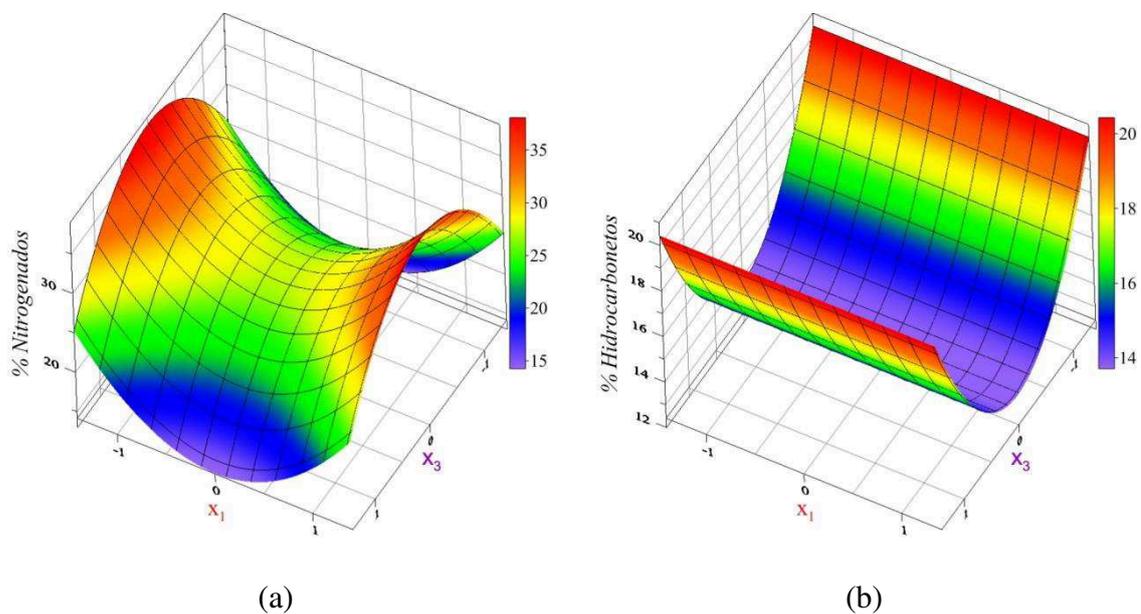


Figura 4.16 - Superfícies de Resposta da porcentagem relativa de área dos Compostos nitrogenados (a) e hidrocarbonetos (b) em função da porcentagem de catalisador (X_3) e carga mássica de microalgas (X_1) com tempo de reação no ponto central ($X_2 = 0$).

Similarmente ao apresentado na seção anterior, a região para minimizar compostos nitrogenados foi similar a região para maximização dos hidrocarbonetos. Isto pode sugerir que, os compostos nitrogenados podem ser convertidos em hidrocarbonetos, dependendo do tempo de reação ou porcentagem de catalisador. Estudos na literatura sugerem que o efeito catalítico sobre os componentes das proteínas, especialmente os compostos nitrogenados heterocíclicos formados a partir delas, poderiam ser responsáveis pela formação de hidrocarbonetos (CHAGAS *et al.*, 2016).

4.5.4.3. Efeito do tempo de reação e porcentagem de catalisador

Os compostos nitrogenados atingiram o valor mínimo quando foram aplicadas grandes quantidades de catalisador (X_3) e menor tempo de reação (X_2) ou quando essas condições foram configuradas em um cenário oposto (quantidades menores de catalisador e tempos de reação mais longos), como pode ser visto na Figura 4.17 (a), obtida com carga mássica no nível central ($X_1 = 0$).

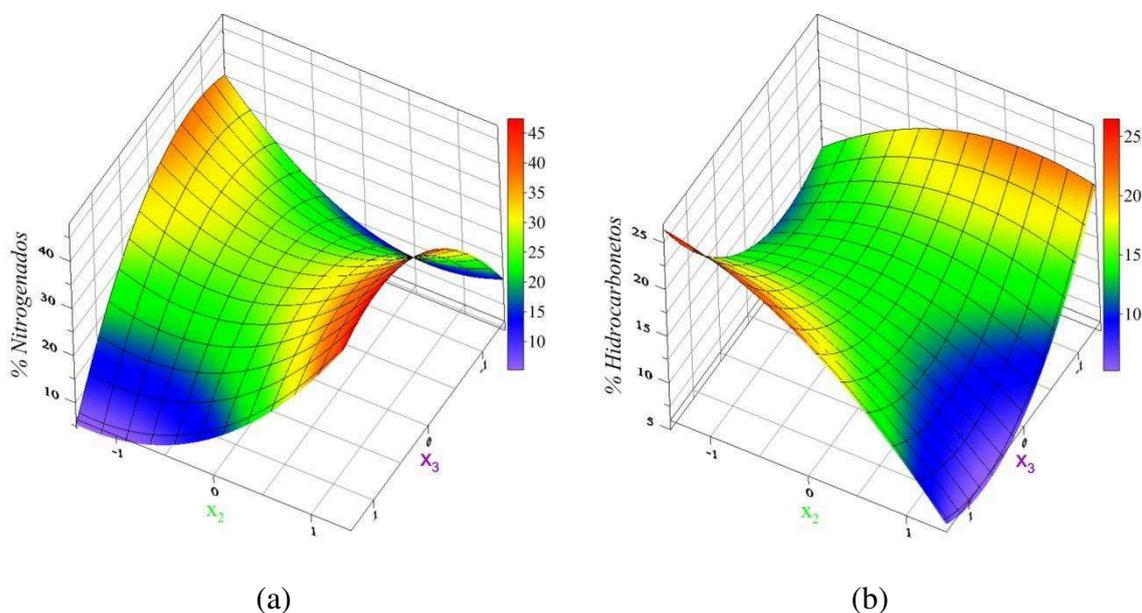


Figura 4.17 - Superfície de Resposta da porcentagem relativa de área dos Compostos nitrogenados (a) e hidrocarbonetos (b) em função da porcentagem de catalisador (X_3) e tempo de reação (X_2) com carga mássica no ponto central ($X_1 = 0$).

Seguindo a mesma tendência das seções anteriores, as condições que maximizaram os hidrocarbonetos foram similares as que minimizaram os compostos nitrogenados. Este fato endossa a constatação de que os compostos nitrogenados podem ser convertidos em hidrocarbonetos a depender das condições de processo selecionadas, ou seja a partir desta metodologia é possível encontrar as condições favoráveis a obtenção de produtos de boa qualidade. Além disso, pela análise de todos os efeitos descritos nas seções 4.5.4.1, 4.5.4.2 e nesta seção, as variáveis X_2 (tempo de reação) e X_3 (porcentagem de catalisador) foram as que apresentaram maior influência na formação de hidrocarbonetos e compostos nitrogenados. Uma possível rota para remoção dos compostos nitrogenados do bio-óleo pela atuação dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita seria o mecanismo Hofmann (PRADO *et al.*, 2017). Neste mecanismo, o nitrogênio é eliminado pela atuação de sítios ácidos e básicos presentes no catalisador (bifuncional). Neste aspecto, o catalisador do tipo hidrotalcita atende a esta bifuncionalidade catalítica.

Analisando todas as superfícies apresentadas para os rendimentos relativos de nitrogenados e de hidrocarbonetos (seções 4.5.4.1 a 4.5.4.3) nota-se que de forma geral a carga mássica de biomassa (X_1), e os valores de porcentagens de catalisador utilizados poderiam ser elevadas ou baixas a depender do tempo de reação utilizado, dessa forma seria-se possível obter um aumento dos hidrocarbonetos e uma diminuição dos compostos do tipo nitrogenados.

Adicionalmente, os resultados deste trabalho indicam que os óxidos mistos, derivados da hidrotalcita, têm um bom potencial para o processo de pirólise das microalgas *Chlamydomonas reinhardtii*, pois sua adição pode diminuir o tempo de reação e melhorar a composição do bio-óleo. Os resultados obtidos na pirólise solar confirmam os resultados obtidos na pirólise analítica catalítica, na qual o catalisador do tipo hidrotalcita apresentou um bom desempenho para remoção de compostos nitrogenados.

4.5.5. Espectroscopia de Infravermelho do bio-óleo

Na Figura 4.18 são mostrados os espectros de infravermelho obtidos nos experimentos deste estudo. Observa-se que em todos os testes realizados os mesmos grupos funcionais apareceram no bio-óleo de *Chlamydomonas reinhardtii*.

A forte banda de absorção em torno de 3200-3600 cm^{-1} indicou a presença de compostos oxigenados (O-H), os quais podem estar associados à presença de compostos fenólicos, álcoois

e água no bio-óleo (ABOULKAS *et al.*, 2017). Existe um outro grupo funcional nesta região que pode ser superposto pelo pico de absorção de O-H. Esse pico está na região em torno de 3400 cm^{-1} , o qual é geralmente atribuído a grupos N-H (COOKE *et al.*, 1986). Os trechos de N-H são de intensidade fraca e estreitos se comparados aos de O-H. Assim, para avaliar a qualidade do bio-óleo (análise descrita a seção 3.18.1), a região entre $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ foi selecionada. Esta região foi principalmente atribuída aos compostos oxigenados, devido à contribuição deste grupo (O-H) ser mais relevante nesta região (maior intensidade que o estiramento de N-H).

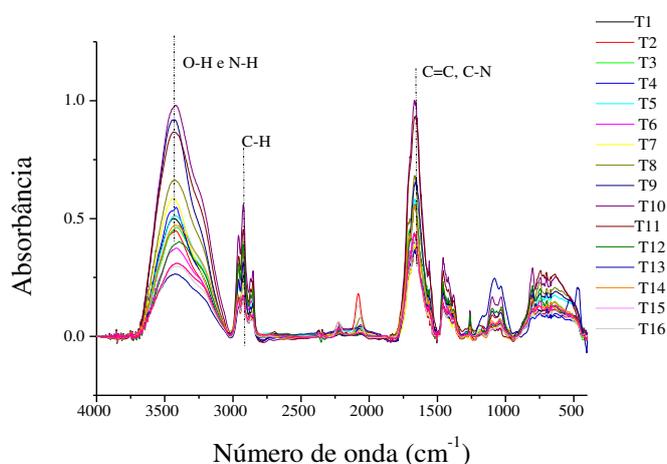


Figura 4.18– Espectros de Infravermelho do bio-óleo de *Chlamydomonas reinhardtii*

Os hidrocarbonetos apresentam picos de absorção no espectro de comprimentos de onda entre $2800\text{ e }3000\text{ cm}^{-1}$. Nesta faixa de espectro, puderam ser identificados três picos nos comprimentos de onda de $2860, 2925\text{ e }2970\text{ cm}^{-1}$, devido a vibrações de estiramento de C-H. A presença dos hidrocarbonetos é também confirmada pelas vibrações de deformação de C-H entre $1350\text{ e }1475\text{ cm}^{-1}$ (picos em $1384, 1426\text{ e }1452\text{ cm}^{-1}$) associado à presença de grupos metil e metileno (alcanos, alcenos) (FRANCAVILLA *et al.*, 2015). O pico intenso em 1660 cm^{-1} representa vibrações do alongamento C = C, que é indicativo da presença de alcenos. Além disso, também foram observados os picos de absorbância em $1600\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, correspondentes à presença de heteroátomos (N e O). De maneira geral, os resultados encontrados na análise de infravermelho foram consistentes com os resultados da análise GC/MS reportados na Tabela 4.10.

4.5.6. Comparação entre os resultados de GC/MS e infravermelho para formação de compostos oxigenados

Para efeito de complementação das análises os resultados de GC/MS para compostos oxigenados foram comparados aos obtidos via infravermelho para região representativa de compostos oxigenados. Para construção da superfície de resposta do infravermelho utilizou-se a Equação 4.7 que foi obtida através dos dados obtidos empiricamente via planejamento composto central. Tal equação foi obtida em um nível de significância de 0,10 e apresentou coeficiente de correlação quadrático de 0,88.

$$A_{OH/CH} = 7,10 - 1,00X_1 - 1,23X_1^2 - 1,81X_3^2 + 1,22X_1X_2 - 1,20X_1X_3 \quad (4.7)$$

Em que $A_{OH/CH}$ representa a relação entre a concentração de ligações O-H sobre as ligações de C-H.

4.5.6.1. Efeito da carga mássica de microalgas e tempo de reação

Na Figura 4.19 é mostrado o comportamento da concentração relativa dos compostos oxigenados (a) e a relação entre a concentração de ligações O-H sobre as ligações de C-H ($A_{OH/CH}$) (b) em função da variação da carga mássica de microalgas (X_1) e tempo de reação (X_2).

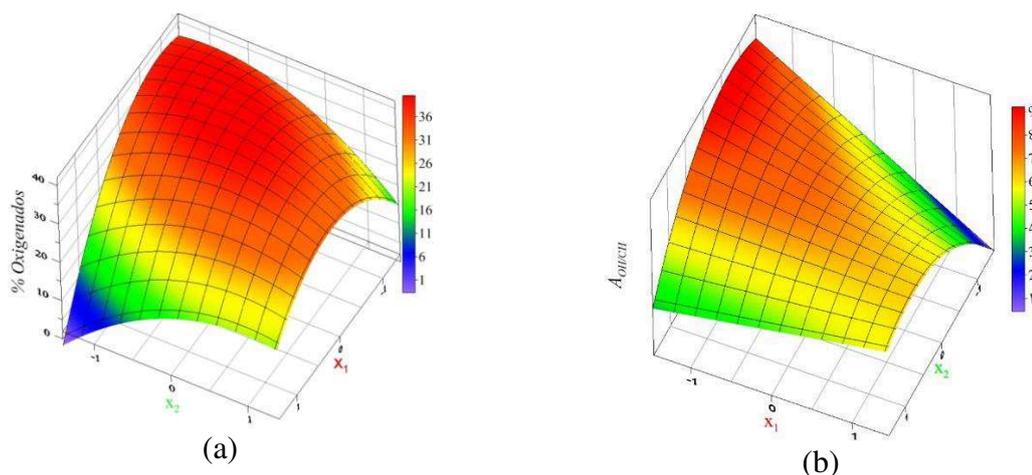


Figura 4.19 – Superfícies de resposta da porcentagem relativa de área de compostos oxigenados (a) e $A_{OH/CH}$ (b) em função da carga mássica de microalgas (X_1) e tempo de reação (X_2).

Com o objetivo de diminuir os compostos oxigenados (regiões azuis das Superfície de Resposta a), duas condições podem ser adotadas. Na primeira condição, devem ser utilizadas quantidades maiores de biomassa no reator combinadas com menores tempos de reação. Para a segunda condição, devem ser aplicadas menores quantidades de biomassa com tempos de reação longos. É possível notar que para diminuir o fator $A_{OH/CH}$ (regiões azuis Superfície de Resposta b), condições semelhantes as escolhidas para mitigar os compostos oxigenados devem ser adotadas.

Possivelmente neste processo, para a primeira condição, quantidades maiores de biomassa quando usadas com tempos de reação curto, não são suficientes para liberar os compostos oxigenados da matriz sólida para que se tornem parte da fração volátil. Enquanto para a segunda condição, quando são utilizados tempos de reação longos e pouca quantidade de biomassa, há tempo suficiente para liberar uma ampla classe de compostos, que se tornam parte da fração volátil, diluindo a porcentagem de compostos oxigenados. Nota-se por fim que as análises de GC/MS e infravermelho estão em concordância, apresentando regiões semelhantes de minimização de compostos oxigenados. E ligações O-H

Por fim, foi possível observar que, a região que minimiza a formação compostos de oxigenados (Fig. 4.19) é semelhante à região que maximiza os compostos nitrogenados (Fig. 4.15 (a)). Isto pode indicar que a depender das condições operacionais utilizadas uma rota é favorecida durante o processo de pirólise, ou a remoção de compostos oxigenados ou a remoção de compostos nitrogenados.

4.5.6.2. Efeito da carga mássica de microalgas e porcentagem de catalisador

Os efeitos das variáveis carga mássica de microalgas (X_1) e porcentagem de catalisador (X_3) em relação à concentração de compostos oxigenados e concentração de ligações O-H sobre ligações de C-H ($A_{OH/CH}$) são apresentados na Figura 4.20 (a) e (b), respectivamente, estando o tempo de reação no nível central ($X_2 = 0$).

Analisando a Figura 4.20 (a), nota-se que a utilização de quantidades de catalisador na região entre o ponto central ao limite inferior combinados com elevadas quantidades de biomassa (primeiro cenário) induziu a uma diminuição nos compostos oxigenados. O mesmo ocorreu quando a combinação oposta foi aplicada (segundo cenário), em que a porcentagem de

catalisador entre o ponto central e o limite superior combinado com menores quantidades de biomassa foram utilizadas.

Para o primeiro cenário (menores porcentagens de catalisador e elevada quantidade de biomassa) foi possível observar que, a menor liberação de compostos oxigenados, possuiu um efeito semelhante aos tempos de reação curtos (Figura 4.19 (a)). No caso da pirólise da *Chlamydomonas reinhardtii*, a dificuldade na liberação de compostos oxigenados pode revelar que boa parte dos compostos oxigenados formados a partir de sua pirólise não advém da matriz de carboidratos (parcela mais facilmente degradada a temperaturas brandas), mas possivelmente da fração lipídica. A fração lipídica, além de ser responsável pela formação de boa parte dos hidrocarbonetos alifáticos, também está associada à formação dos ácidos graxos presentes no bio-óleo (ASOMANING et al., 2014). Tal fato está em concordância com a análise de GC/MS em que pôde ser identificado alta formação de ácidos graxos (ácido oxálico e o ácido butanoico) no bio-óleo da *Chlamydomonas reinhardtii*.

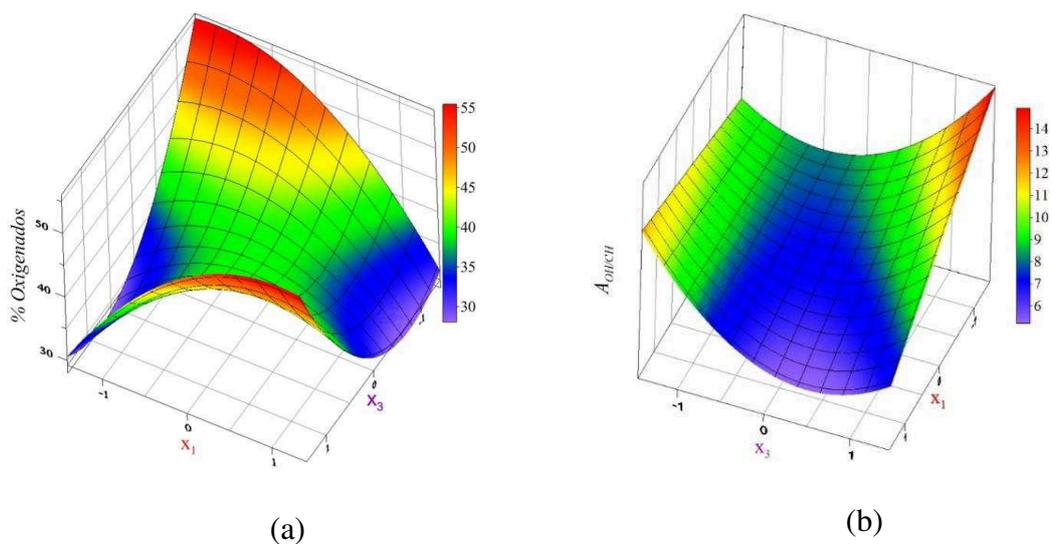


Figura 4.20 – Superfícies de Resposta da porcentagem relativa de área de compostos oxigenados (a) e $A_{OH/CH}$ (b) em função da carga mássica de microalgas (X_1) e porcentagem de catalisador (X_3).

Com relação ao segundo cenário, analogamente com a condição de longos tempos de reação (Figura 4.19a), quando se aplicou uma alta porcentagem de catalisador, possivelmente

formou-se uma grande variedade de diferentes compostos, o que gerou uma diluição na porcentagem dos compostos oxigenados do bio-óleo.

A Superfície da Figura 4.20 (b), demonstrou que a utilização de porcentagens de catalisador (X_3) nas proximidades do ponto central foram favoráveis a diminuição da concentração de vibrações de ligação O- H (pico associado a presença de oxigenados) tanto para utilização de maiores ou menores cargas mássicas de biomassa (X_1), estando neste ponto em concordância os dados analisados via GCMS e Infravermelho. Porém para o caso do infravermelho (Figura 4.20 (b)) nota-se que de maneira geral (na faixa abordada pelo planejamento) o catalisador teve pouca influência sobre a remoção de compostos oxigenados (estando em concordância com os dados de pirólise catalítica analítica apresentados na seção 4.4.2), principalmente quando uma alta quantidade de biomassa era utilizada. Pode-se notar pela Figura 4.20 (b) que quando usado baixas cargas mássicas de biomassa, quantidades nas proximidades do limite inferior da porcentagem de catalisador ($X_3 = -1$) até quantidades no limite superior poderiam ser usadas para mitigar os oxigenados. Apenas quando usada pouca carga mássica de microalgas a porcentagem de catalisador se mostrou um efeito mais influente.

Por fim comparando a Superfície de Resposta obtida no GC/MS com as informações via infravermelho (Figura 4.20 (b)), notou-se que os resultados das duas técnicas não estavam em completa concordância. Uma possível razão para o desvio entre as técnicas é a região selecionada no infravermelho para análise dos dados.

Por se tratar de uma região de sobreposição de compostos oxigenados (ligações O-H) com compostos nitrogenados (ligações N-H), apesar dos picos ligados a vibração N-H serem significativamente menores se comparados aos de vibração de ligação O-H, no caso dessa superfície ($X_2 = 0$) possivelmente ocorreu uma interferência mais significativa, o que pode ter dificultado a análise do perfil da superfície de resposta. Possivelmente, quando um valor pontual de X_2 ($X_2 = 0$) foi escolhido para traçar a superfície, essa conformidade não ocorreu, porque os efeitos associados a X_2 estiveram entre os mais influentes para as superfícies de respostas apresentadas, conforme mostra o gráfico de pareto para porcentagem relativa de área de compostos oxigenados e vibrações de ligação O-H sob C-H (Figura 4.21(a) e 4.21.(b)).

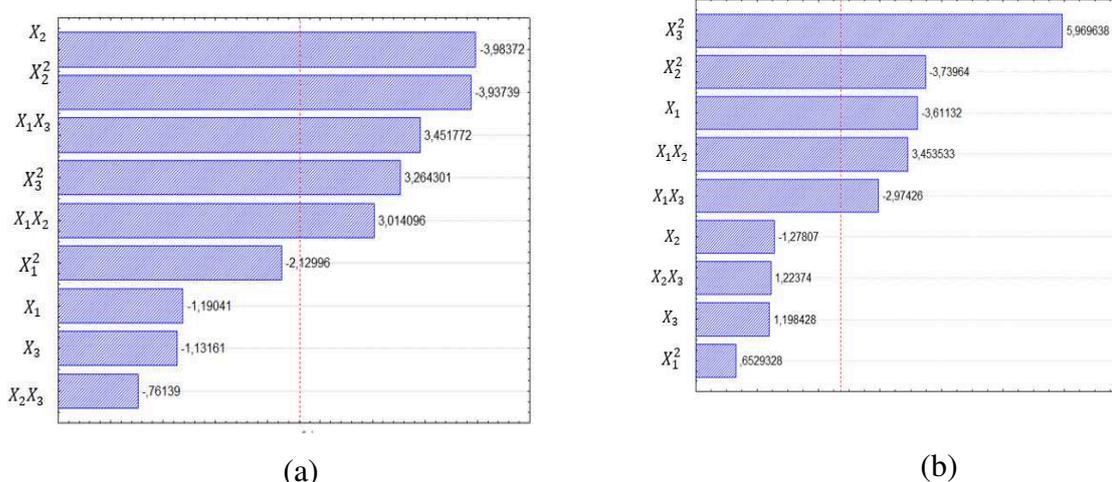


Figura 4.21 – Gráfico de Pareto obtido para o modelo representativo da porcentagem relativa de área de compostos oxigenados(a) e $A_{OH/CH}$ (b).

4.5.6.3. Efeito do tempo de reação e da porcentagem de catalisador

A Superfície de Resposta da Figura 4.22 (a) mostra a concentração relativa de compostos oxigenados em função de X_2 e X_3 , sendo $X_1 = 0$. Observa-se nesta figura que a porcentagem de catalisador (X_3) utilizada teve pouca influência na formação desses compostos, e que porcentagens na proximidade do ponto central foram levemente melhores para minimização de dos compostos oxigenados. Com relação ao tempo, observou-se que para minimização de oxigenados, a utilização de maiores ou menores tempos foi favorável. A Figura 4.22 (b) apresenta o mesmo comportamento, em que tempos de reação longos ou curtos poderiam ser aplicados, a fim de minimizar as vibrações de ligação do tipo O-H em detrimento das ligações C-H ($A_{OH/CH}$).

Os resultados encontrados para remoção de oxigenados estão de acordo com as informações encontradas na pirólise analítica da *Chlamydomonas reinhardtii*, em que o catalisador do tipo hidrotalcita também teve pouco efeito na remoção desses tipos de compostos no bio-óleo formado.

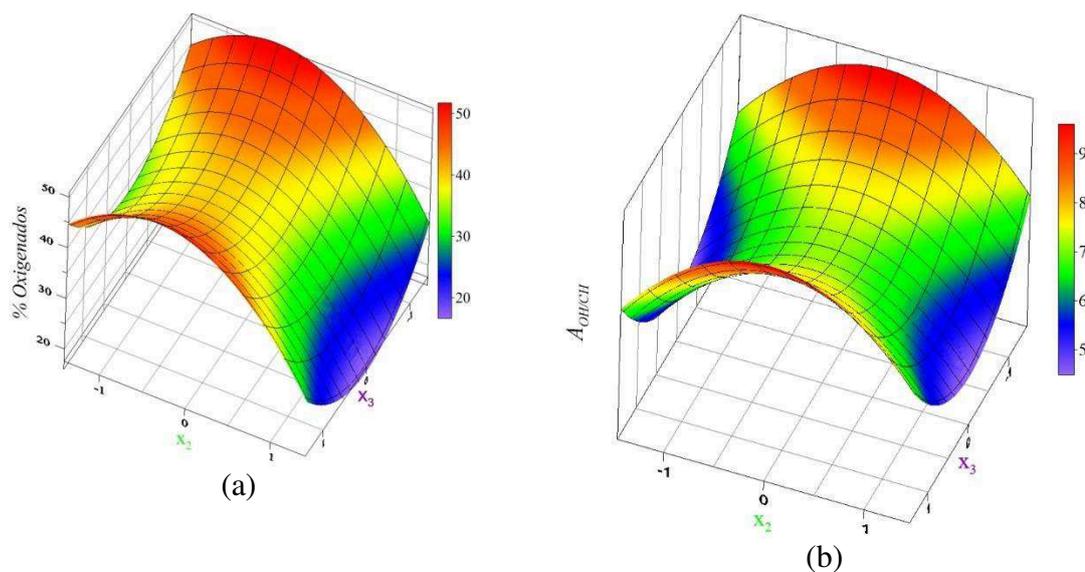


Figura 4.22 – Superfícies de resposta da percentagem relativa de área de compostos oxigenados (a) e concentração de ligações C-H sobre ligações O-H (b) em função do tempo de reação (X_2) e percentagem de catalisador (X_3) com carga mássica de microalgas no ponto central ($X_1 = 0$).

4.6. Pontos ótimos de operação para qualidade do líquido

Os resultados obtidos para otimização da qualidade do produto líquido, em que visou-se a minimização de compostos nitrogenados e oxigenados bem como a maximização dos hidrocarbonetos estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 – Resultados da otimização para qualidade do produto

<i>Maximização dos hidrocarbonetos</i>			
Escala codificada		Escala original	
X_1	-1,14	Carga mássica de biomassa	2,32 g
X_2	-1,41	Tempo de reação	5,90 min
X_3	1,41	Porcentagem de catalisador	46,88%
<i>Minimização dos nitrogenados</i>			
Escala codificada		Escala original	
X_1	0,00	Carga mássica de biomassa	3,75g
X_2	-1,27	Tempo de reação	7,30 min
X_3	1,41	Porcentagem de catalisador	46,88%
<i>Minimização dos oxigenados</i>			
Escala codificada		Escala original	
X_1	-1,23	Carga mássica de biomassa	2,21g
X_2	1,38	Tempo de reação	33,80 min
X_3	0,60	Porcentagem de catalisador	33,54%

Os dados obtidos via otimização mostram que os pontos ótimos encontrados estão em concordância com o apresentado nas superfícies de respostas para as porcentagens relativas de hidrocarbonetos nitrogenados e oxigenados.

Nota-se que o ponto ótimo para maximização dos hidrocarbonetos se assemelha ao ponto para minimização de compostos nitrogenados. O que endossa a hipótese levantada anteriormente de que os compostos nitrogenados poderiam ser convertidos a hidrocarbonetos a depender das condições de processo utilizadas.

Para o caso da otimização de hidrocarbonetos segundo o calculado pelo modelo um rendimento máximo de cerca de 26,47% poderia ser encontrado, para este mesmo ponto o rendimento de nitrogenados e oxigenados seriam 12,52% e 38,46% respectivamente. Com relação aos nitrogenados utilizando-se o ponto de otimização para minimização os rendimentos encontrados foram 26,22%, 5,26% e 46,53%, para hidrocarbonetos nitrogenados e oxigenados respectivamente. O que evidencia novamente o observado nas superfícies de respostas, em que a variável carga mássica de biomassa (X_1) apresentou uma menor influência comparada com as demais variáveis estudadas.

Ainda pela análise da Tabela 4.10 observa-se que as regiões ótimas para hidrocarbonetos e compostos nitrogenados se diferem das condições ótimas para minimização de compostos oxigenados. Tal fato ressalta que a rota para remoção de compostos nitrogenados se difere da rota para remoção dos compostos oxigenados. Vale ressaltar que a análise de pontos ótimos neste caso é semiquantitativa apresentando assim possíveis regiões de operação onde provavelmente se encontrariam as melhores condições para realização do processo de pirólise visando-se neste caso um produto de melhor qualidade. Adicionalmente destaca-se que os pontos ótimos para geração de um produto líquido de melhor qualidade, principalmente rico em hidrocarbonetos, se difere de forma significativa do ponto de ótima geração de produtos líquidos ($X_1=-1,41$, $X_2=-1,00$ e $X_3=-0,04$).

4.7. Testes solares da *Spirulina platensis* e comparativo das particularidades do processo para cada microalga

4.7.1. Modelos obtidos para o rendimento dos produtos

As Equações 4.8, 4.9 e 4.10 mostram as equações de regressão, respectivamente obtidas para descrever o rendimento de líquido (RL), gás (RG) e sólido (RS) da pirólise solar catalítica

da *Spirulina platensis*, em função das variáveis independentes carga mássica de microalgas (X_1) tempo de reação (X_2) e porcentagem de catalisador (X_3).

$$RL=27,17-4,69X_1+1,62X_1^2-1,71X_2^2-2,80X_1X_3-3,24X_2X_3 \quad (4.8)$$

$$RG=28,27-3,85X_1^2+5,12X_2-2,97X_2^2-3,02X_3+1,90X_1X_3 \quad (4.9)$$

$$RS = 44,56 + 5,41X_1 + 2,22X_1^2 - 5,21X_2 + 4,67X_2^2 + 1,91X_3 + 2,31X_2X_3 \quad (4.10)$$

Os coeficientes de correlação quadráticos (R^2) dessas equações foram 0,84, 0,94 e 0,86 nesta ordem. Os parâmetros das Equações 4.4, 4.5 e 4.6 foram estatisticamente significativos em um teste de hipóteses com nível de significância de 10%. A análise estatística indicou resíduos pequenos, aleatórios e independentes com distribuição normal (média zero e variância constante).

Os dados experimentais obtidos a partir dos testes propostos pela matriz de planejamento (Tabela 3.8) e utilizados na obtenção das Equações 4.8 a 4.10 encontram-se detalhados no Apêndice A.

Analisando termo a termo das Equações de Regressão obtidas para *Spirulina platensis* (4.8, 4.9 e 4.10) e comparando-as com as da *Chlamydomonas reinhardtii* (Equações 4.1, 4.2 e 4.3), observou-se que majoritariamente os efeitos e suas interações possuíram os mesmos sinais, salvo aqueles envolvendo a variável independente porcentagem de catalisador (X_3) e suas interações, conforme mostrado na Tabela 4.12.

Com relação aos efeitos associados à X_3 , isso pode evidenciar que o catalisador possivelmente atua em rotas diferentes a depender da biomassa utilizada. Vale lembrar que as composições químicas (proporção de proteínas, carboidratos e lipídios) foram distintas entre as microalgas *Chlamydomonas reinhardtii* e *Spirulina platensis*.

Adicionalmente, nota-se pelas Equações de Regressão 4.3 e 4.9, as quais representam os rendimentos de sólidos das microalgas *Chlamydomonas reinhardtii* e *Spirulina platensis* respectivamente, que existe uma tendência da *Spirulina platensis*, nas condições de processo utilizadas, em ser mais favorável à geração de sólidos em detrimento de gases e líquidos.

Tabela 4.12 – Coeficientes associados aos rendimentos de ambas as microalgas estudadas

<i>RL</i>	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	<i>Spirulina Platensis</i>
Variável	Coeficiente	
X_1	-4,06	-4,69
X_1^2	+3,41	+1,62
X_2^2	+4,02	-1,71
X_3	-3,26	-
X_3^2	-5,52	-
$X_1 X_2$	+8,02	-
$X_1 X_3$	+2,28	-2,80
$X_2 X_3$	+1,65	-3,24
<i>RG</i>	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	<i>Spirulina Platensis</i>
Variável	Coeficiente	
X_1^2	-5,08	-3,85
X_2	+1,66	+5,12
X_2^2	-8,45	-2,97
X_3	+5,95	-3,02
$X_1 X_2$	-5,86	-
$X_1 X_3$	-4,96	+1,90
$X_2 X_3$	+1,78	-
<i>RS</i>	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	<i>Spirulina Platensis</i>
Variável	Coeficiente	
X_1	4,49	+5,41
X_1^2	-	+2,22
X_2	-2,49	-5,21
X_2^2	+4,43	+4,67
X_3	-2,69	+1,91
X_3^2	5,10	-
$X_1 X_3$	+2,67	-
$X_2 X_3$	-3,44	+2,31

A maior geração de produto sólido na pirólise da *Spirulina platensis* quando comparado a *Chlamydomonas reinhardtii* pode estar associada às diferenças de reatividade dos carvões de ambas as microalgas (dado visto na análise de FRX descrita na secção 4.1.3). O carvão de *Spirulina platensis*, por apresentar uma reatividade crescente com a conversão, pode ser mais adequado às condições de processo de gaseificação (elevadas temperaturas).

Como no caso desta tese as condições utilizadas são típicas de um processo de pirólise (temperaturas em torno de 500°C), apenas a primeira e a segunda etapa do processo de gaseificação são prioritariamente atingidas (evaporação e pirólise). Assim, no caso da *Spirulina platensis*, resta uma maior quantidade de sólido para a terceira etapa (gaseificação). Caso a gaseificação ocorresse em temperaturas reacionais mais altas, provavelmente haveria rendimentos superiores de gás em comparação a *Chlamydomonas reinhardtii*.

4.7.2. Efeito do sistema multivariável no rendimento de líquido

A fim de avaliar mais profundamente o efeito das variáveis estudadas sobre o rendimento líquido, a metodologia de Superfície de Resposta foi adotada, e os resultados são apresentados nas secções a seguir.

Pela análise da Superfície de Resposta apresentada na Figura 4.23 (a), observa-se que a carga mássica de microalgas (X_1) utilizada teve grande influência no rendimento do líquido, sendo mais relevante que o tempo de reação (X_2).

Para ambas as espécies de microalga estudadas, nota-se que os menores valores de carga mássica de microalgas (X_1) foram os mais favoráveis para a formação do produto líquido. Esse cenário era esperado, pois tal fator está intimamente relacionado as especificidades do sistema de concentração solar utilizado e não ao tipo de biomassa, como mencionado anteriormente.

Com relação ao tempo de reação (X_2), o mesmo apresentou menor influência no rendimento de líquido se comparado à carga de biomassa (X_1). Os valores no ponto central para o tempo mostraram-se aparentemente melhores para o aumento do rendimento do líquido nas condições de pouca carga de biomassa. A influência do tempo de reação no caso da *Spirulina Platensis* diferiu-se do tempo da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, para a qual o tempo apresentou significativa relevância (Vide secção 4.3.2.). Isso possivelmente ocorre devido a diferença de composição das microalgas. A microalga *Spirulina platensis*, possui um conteúdo superior de carboidratos (29,23%) se comparada a *Chlamydomonas reinhardtii* (4,99%).

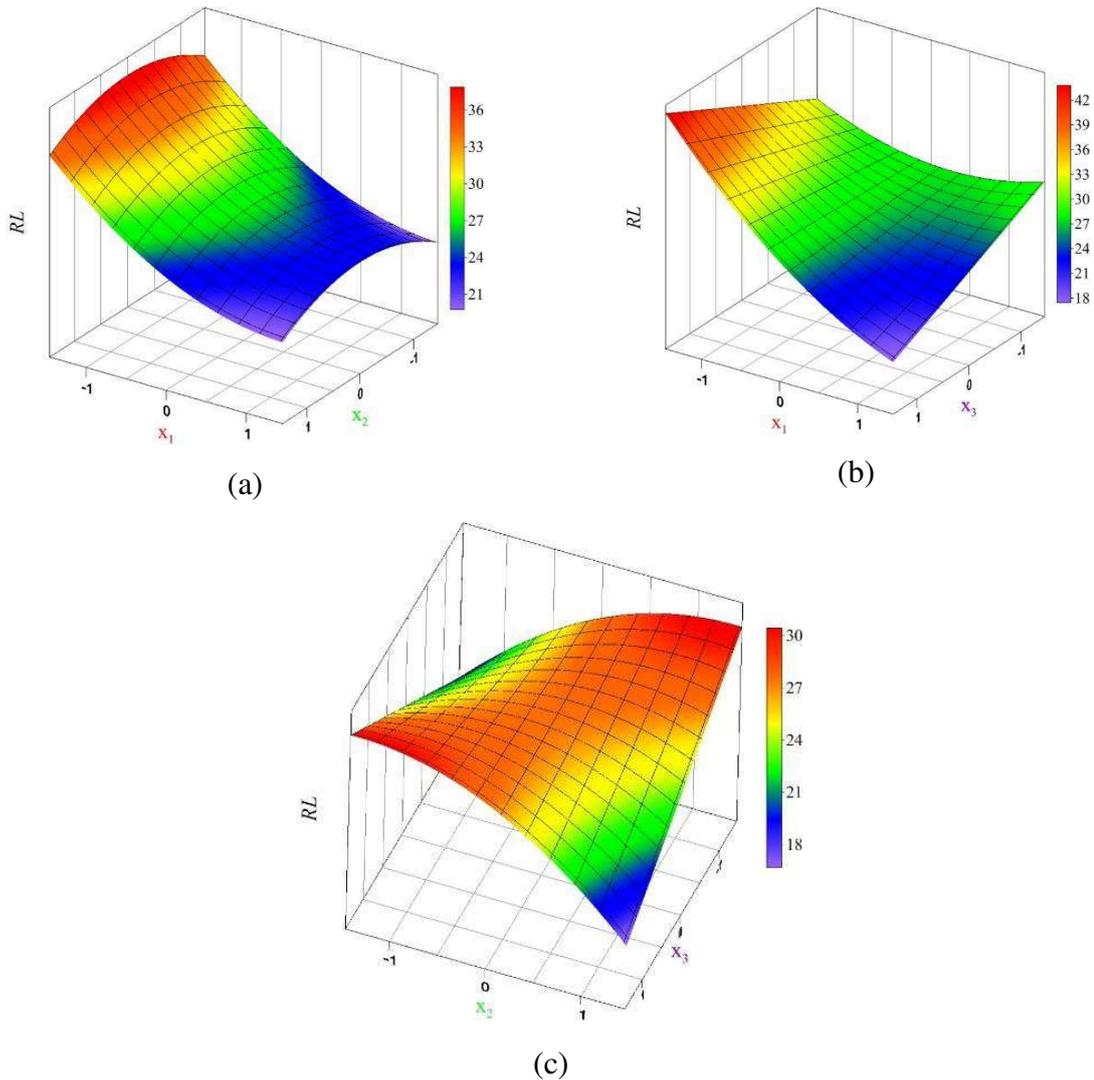


Figura 4.23 - Superfície de Resposta do rendimento de líquido da *Spirulina Platensis* em função da carga mássica de microalgas (X_1), tempo de reação (X_2) porcentagem de catalisador no ponto central (X_3) com com X_3 (a), X_2 (b) e X_1 (c) no ponto central.

De forma geral, os carboidratos tendem a ser menos termoestáveis, degradando-se em temperaturas menores em comparação aos demais componentes (FIGUEIRA *et al.*, 2016). Dessa forma, possivelmente em tempos de reação menores pode-se alcançar a degradação completa desse componente. Um outro fator que explicaria a diferença do efeito do tempo de reação em ambas as microalgas é a maior probabilidade de ocorrência das reações de Maillard no caso da *Spirulina platensis*. Tendo em vista que a reação de Maillard promove uma interação entre proteínas e carboidratos degradando-os, e a proporção de tais componentes são superiores no caso da *Spirulina platensis* (proteínas (52,90%) e carboidratos (29,23%)) comparado a *C.*

reinhardtii (70,65 de proteínas e 4,99% de carboidratos). Possivelmente a ocorrência de tais interações é maior para a *Spirulina*.

Adicionalmente, nota-se pela superfície da Figura 4.23 (a), que em maiores tempos de reação houve uma queda do rendimento de líquido. A queda do rendimento de líquido possivelmente indica que a alta reatividade do carvão poderia ser favorecida em tempos mais elevados de reação e aumentar a produção de gases. De acordo com Equação 4.6, o tempo de reação atua de forma positiva na formação de gases não condensáveis. O aumento na formação da parcela não condensável com o aumento do tempo de reação também foi constatado por Miandad *et al.* (2016) na pirólise de poliestireno em leito fixo.

Na Figura 4.23 (b) é mostrado o comportamento do rendimento de líquido com a variação da carga mássica de microalgas (X_1) e porcentagem de catalisador (X_3). Semelhante ao comportamento da Figura 4.23 a, a carga mássica de microalgas (X_1) teve relevância superior se comparado com a porcentagem de catalisador (X_3). Novamente e conforme o esperado, a utilização de menores massas de biomassa (X_1) foram proporcionalmente mais favoráveis à geração do produto líquido.

Com relação a porcentagem de catalisador, a utilização de maiores valores, quando combinadas com menores massas de biomassa, favoreceu o processo de formação do produto líquido. Além disso, foi possível observar que, quando presentes as menores porcentagens de catalisador (X_3), a carga mássica de microalgas (X_1) utilizada teve menor efeito no rendimento de líquido. Porém, à medida em que a proporção de catalisador cresceu, o efeito da carga mássica (X_1) tornou-se cada vez mais relevante ao processo. Por sua vez, à medida que a carga mássica de microalgas (X_1) aumenta, a utilização de grandes quantidades de catalisador (X_3) passa a ser desfavorável ao processo de formação de líquidos. Este resultado mostra o efeito de interação entre estas duas variáveis. No caso da *Spirulina platensis*, a maior utilização de massa no reator associado à alta quantidade de catalisador contribuiria para uma elevada geração de coque, incrementando, assim, o rendimento de produto sólido (carvão+ coque). A formação do coque catalítico, o qual ocorre nos canais internos do catalisador, é resultado especialmente da transformação heterogênea de compostos oxigenados sobre os sítios ácidos do catalisador através de reações de oligomerização, ciclização, aromatização e condensação (REZAEI *et al.*, 2015). Dessa forma, devido à grande porcentagem de carboidratos na composição da microalga *Spirulina platensis* utilizada neste trabalho, possivelmente houve uma maior formação de

compostos oxigenados. Assim, provavelmente para a *Spirulina platensis* há um maior favorecimento para a formação do coque catalítico quando comparado à *Chlamydomonas reinhardtii*.

A Figura 4.23 (c) mostra o efeito de X_2 e X_3 no rendimento líquido na pirólise solar da *Spirulina Platensis*. Observa-se que a resposta foi favorecida ao se combinar tempos de reação curtos com altas porcentagens de catalisador ou quando foi utilizado tempos de reação longos e porcentagens menores de catalisador. A diminuição do tempo de reação necessária para um maior rendimento de líquidos relacionada à atuação do catalisador também foi observada no processo de pirólise solar da *Chlamydomonas reinhardtii*. Isso reforça a possibilidade dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita serem utilizados como facilitador para se atingir conversões mais elevadas de líquido em um curto tempo na pirólise, melhorando assim o processo.

4.7.3. Otimização do rendimento de líquido da *Spirulina platensis*

Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados de otimização do produto líquido calculado via algoritmo da evolução diferencial.

Tabela 4.13 – Comparação dos resultados da maximização do produto líquido para as microalgas estudadas

<i>Maximização do líquido</i>			
	<i>Spirulina platensis</i>		<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>
X_1	-1,41	X_1	-1,41
X_2	-1,00	X_2	-1,00
X_3	+1,41	X_3	+0,00

Observa-se que os níveis obtidos via otimização para a *Spirulina platensis* estão em concordância com os perfis demonstrados pelas superfícies de respostas (Figuras 4.25). Avaliando tais Figuras nota-se que os menores valores de carga mássica de biomassa (-1,41) de forma geral propiciaram maior rendimento de líquido. Com relação a porcentagem de catalisador a utilização de maiores quantidades (1,41) foram mais apropriadas. Por fim, para o tempo de reação, nota-se que o mesmo teve pouca influência se comparado as demais variáveis (carga mássica de microalgas e tempo de reação). A *Spirulina Platensis* exibiu um comportamento semelhante ao da *Chlamydomonas reinhardtii* em relação a carga mássica de microalgas e tempo de reação (vide seção 4.5.3). Adicionalmente pela Tabela 4.13 nota-se que

os pontos obtidos para otimização do líquido da *Spirulina platensis* relacionados à carga mássica de microalgas (X_1) e tempo de reação (X_2) foram iguais aos encontrados para a *Chlamydomonas reinhardtii*. Apenas a porcentagem de catalisador se diferenciou. Pontos de otimização semelhantes para carga mássica de microalgas eram esperados, pois como discutido anteriormente esse fator está intimamente relacionado ao sistema de concentração utilizado. As diferenças associadas a porcentagem de catalisador possivelmente estão associadas às composições químicas específicas de cada uma das microalgas, que podem levar o catalisador a favorecer distintas rotas durante o processo catalítico.

4.7.4. Análise de GC/MS

A Tabela 4.14 apresenta os compostos majoritariamente formados durante os testes de pirólise solar da *Spirulina Platensis*.

Tabela 4.14 - Diferentes classes de compostos formados durante a pirólise da *Spirulina*

Hidrocarbonetos	Nitrogenados	Oxigenados
1-Pentadeceno	Pirrol	2 metil 3,2-Butanol
Tridecano	2-Etililenamino-propionitrila	2 metil 1-Propanol
1-Hexadeceno	4 metil pentanenitrila	1,1, dietoxi etan
Heptadecano	Benzenopropanenitrila	Ácido acético
2-Hexadeceno	Indol	3 metil 1-Butanol
3-metil-1 buteno	3 metil 1H-Indol	2 metil 1-Butanol
1-Octadecino	Hexadecanenitrila	Ácido oxálico
Hexadecano	Hexanamida	1-Butanol, 3-metil-, acetato
Etilbenzeno	Hexadecanamida	
Estireno	5H-1-Pirindina	3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol
Azuleno	Decanamida	2-Heptadecanona
Benzeno	Benzenopropanenitrila	2-Nonadecanona
Tolueno	(Butilamino)acetoneitrila	
Naftaleno	Tetradecanamida	

Observa-se uma diferença com aqueles formados com a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* (Tabela 4.10). Também foram observadas diferenças na distribuição de tais componentes ao longo dos testes executados (porcentagem relativa de área de oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos), conforme mostram as Figuras 4.29, 4.30 e 4.31. Tais diferenças podem estar associadas, além da composição química das algas, a fatores de ordem física. Com relação a estrutura física das biomassas, notou-se que a *Spirulina* é composta por grupamentos majoritariamente heterogêneos se comparados a *Chlamydomonas reinhardtii*. Sabe-se que a *Chlamydomonas reinhardtii* é uma microalga altamente homogênea tanto em termos químicos como fisiológicos (DENT *et al.*, 2011).

Devido à alta proporção de carboidratos e proteínas (componentes majoritários da *Spirulina platensis*), pode ter ocorrido interações mais recorrentes destes componentes quando comparado à *Chlamydomonas reinhardtii*. A reação de Maillard pode desencadear a formação de diversos componentes (não esperados, caso a mesma não ocorresse), e em especial pode ocorrer um aumento dos compostos nitrogenados heterocíclicos (WANG *et al.*, 2017). Tal reação ocorre entre compostos amino com aldeídos ou cetonas e está associada à formação de materiais poliméricos escuros. Ela abrange uma ampla gama de reagentes de ambos grupos de compostos de amino e carbonila (MOLDOVEANU, 1998). A reação de Maillard é formada por três estágios: o estágio inicial, o estágio avançado e o estágio de formação dos produtos. De forma geral a reação de Maillard ocorre em temperaturas inferiores ao ideal para processo de pirólise (que é 500 °C) (GUO *et al.*, 2017). Nota-se pela análise da Tabela 4.14 que uma ampla gama de compostos puderam ser identificados, destacando-se a grande variabilidade de compostos aromáticos que foi superior aos identificados nos testes solares promovidos utilizando-se a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* (Tabela 4.10).

Na Figura 4.24 é mostrada a porcentagem relativa de concentração de compostos oxigenados na *Spirulina platensis* (a) e na *Chlamydomonas reinhardtii* (b).

Observa-se, conforme o esperado, uma quantidade superior de compostos oxigenados formados durante a pirólise solar da microalga *Spirulina platensis*. Como visto anteriormente, de acordo com Wang *et al.* (2017), os compostos oxigenados formados estão em boa parte associados à quantidade de carboidratos presentes na biomassa.

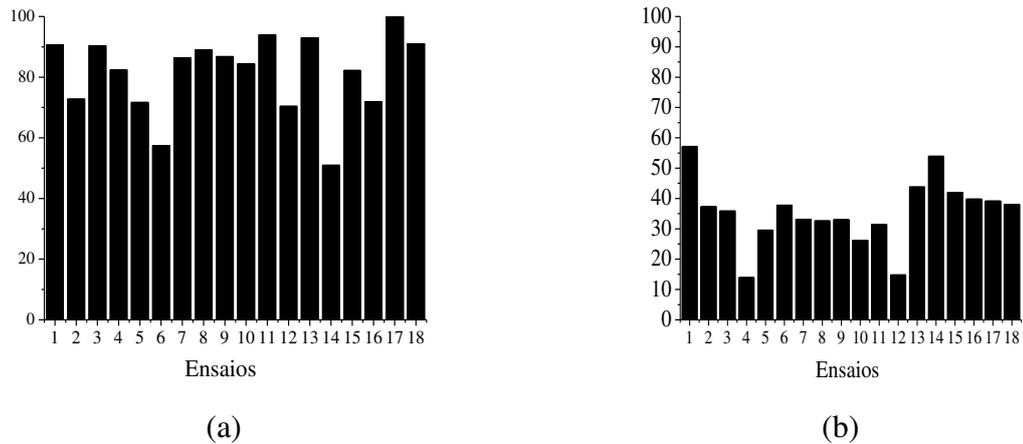


Figura 4.24 – Porcentagem relativa de área dos compostos oxigenados nos obtidas nos testes solares com a *Spirulina platensis* (a) e na *Chlamydomonas reinhardtii* (b).

Já com relação aos compostos nitrogenados, nota-se que a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* (Figura 4.25 (b)) apresentou maiores quantidades desses compostos quando comparada à *Spirulina platensis* (Figura 4.25 (a)). A alta concentração de compostos nitrogenados no bio-óleo da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* é reflexo do maior teor proteico (70%).

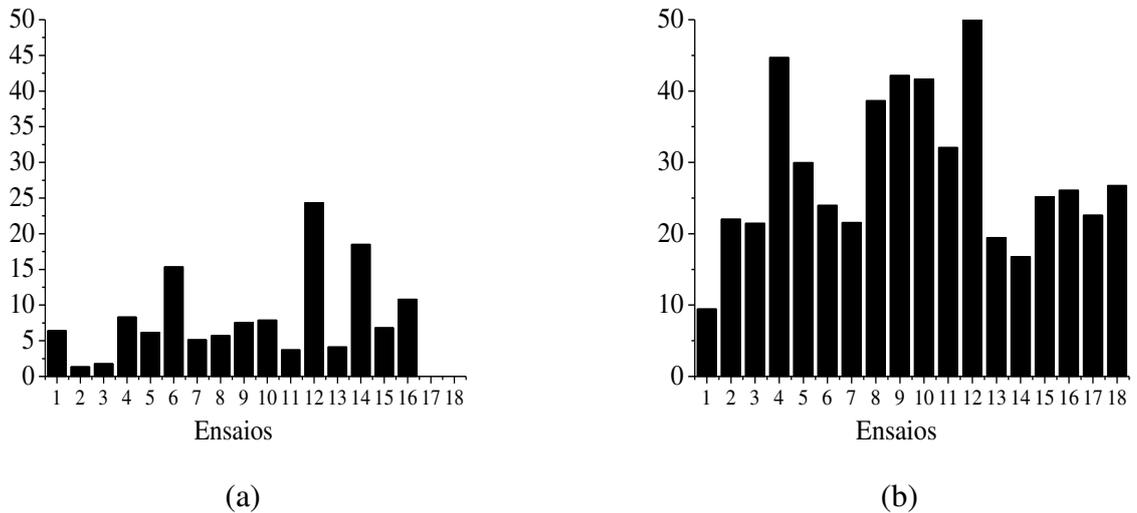


Figura 4.25 – Porcentagem relativa de área dos compostos nitrogenados nos obtidas nos testes solares com a *Spirulina platensis* (a) e na *Chlamydomonas reinhardtii* (b).

Na Figura 4.26, encontram-se os gráficos para a porcentagem relativa de área dos hidrocarbonetos gerados em cada teste solar para a *Spirulina platensis* (a) e *Chlamydomonas reinhardtii* (b). Vislumbra-se pelos gráficos que, de maneira geral, a quantidade máxima de hidrocarbonetos gerados por ambas as microalgas foram bastante semelhantes, sendo o melhor teste para geração destes compostos o teste 6 no caso da *Chlamydomonas reinhardtii* (21,37%) e o teste 14 no caso da *Spirulina platensis* (27,45%).

De forma geral, no caso específico da *Spirulina platensis*, baixas porcentagens de hidrocarbonetos foram formadas. Destacando-se desse cenário apenas os testes 6 e 14 onde expressivas quantidades de hidrocarbonetos foram formadas. Nos testes 6 e 14 expressivas quantidades de catalisador foram utilizadas, sendo que no teste 14 foi usada a máxima massa de catalisador (porcentagem de catalisador $X_3 = 1,41$). Adicionalmente, nota-se (Figura 4.24) que esses testes (teste 14 e 6) foram os que produziram uma menor porcentagem relativa de compostos oxigenados.

Tal fato pode indicar que possivelmente o catalisador tem potencial também para remoção de compostos oxigenados e formação de hidrocarbonetos, porém grandes quantidades do catalisador deveriam ser utilizadas.

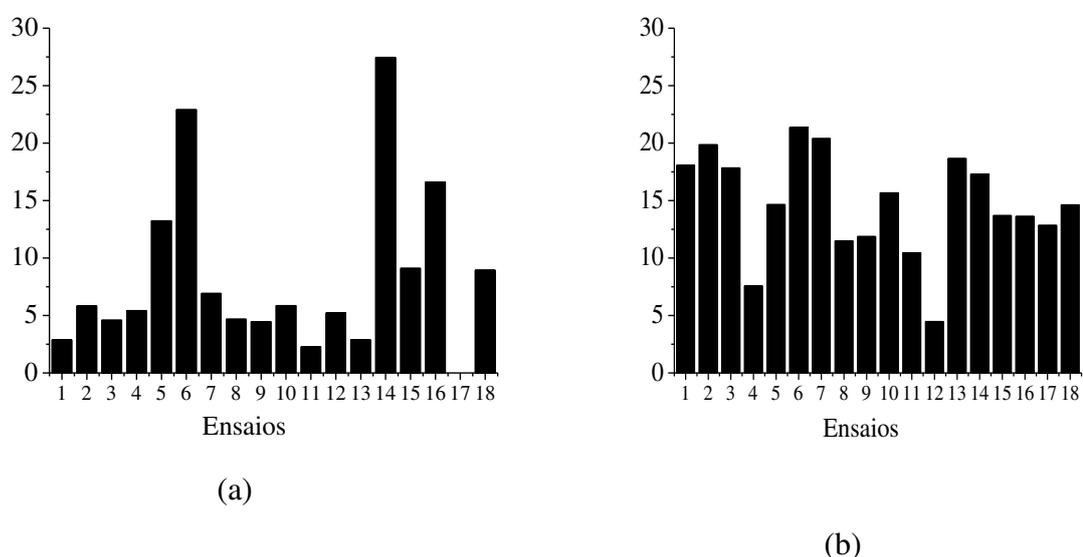


Figura 4.26 – Porcentagem relativa de área de hidrocarbonetos obtidas nos testes solares com a *Spirulina* (a) e na *Chlamydomonas* (b).

4.7.5. Espectroscopia de Infravermelho do bio-óleo

Na Figura 4.27 são representados alguns dos espectros obtidos a partir do bio-óleo formado durante os testes de pirólise solar da *Spirulina Platensis* e um comparativo entre as algas estudadas.

Nota-se nas amostras de bio-óleo obtidas nos testes solares da *Spirulina platensis*, que os mesmos grupos funcionais haviam se formado (presença de picos em um mesmo número de onda). Observou-se ainda que esses grupos funcionais em grande parte foram semelhantes aos encontrados na microalga *Chlamydomonas reinhardtii* (Figura 4.28 b). Como, por exemplo, os picos presentes no número de onda de 3400 cm^{-1} (associados a vibração de ligação O-H) ligados a presença de compostos oxigenados tais como álcoois fenóis e água. Outro pico em comum para o bio-óleo, gerado a partir de ambas espécies, é o pico localizado no número de onda de 2900 cm^{-1} , (associada a vibração de ligação C-H) ligado a presença de grupos metil (CH_3), possivelmente associados a presença de hidrocarbonetos alifáticos no bio-óleo. Dentre as diferenças nos bio-óleos, destacam-se o pico presente em 2070 cm^{-1} associado ao estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$, presente em alcinos (FERREIRA *et al.*, 2014).

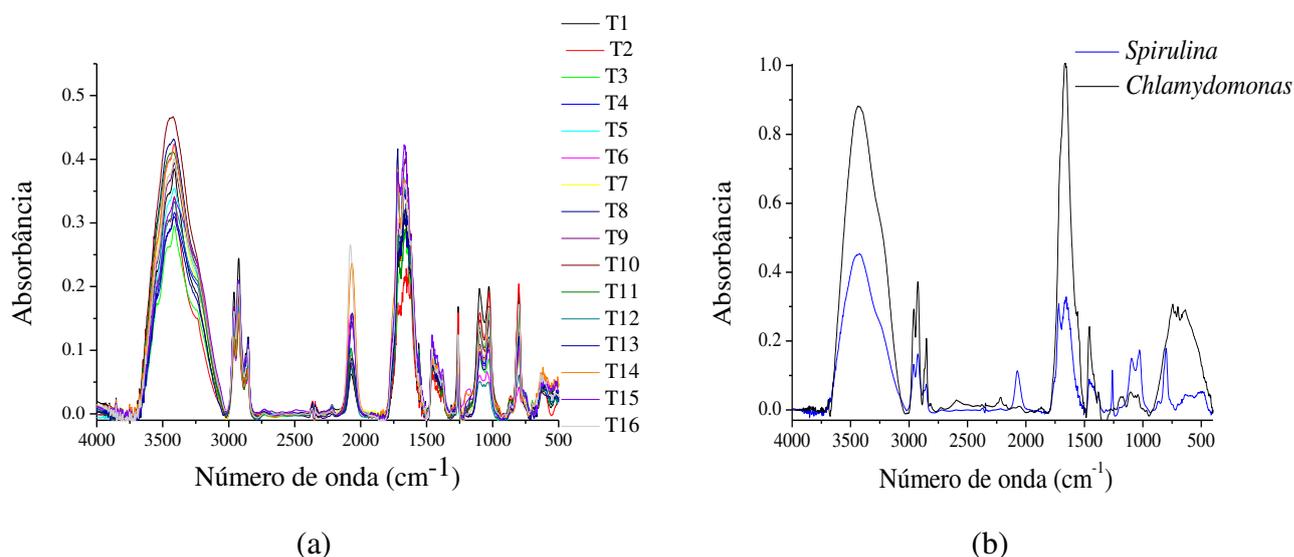


Figura 4.27 – Espectros de infravermelho do bio-óleo de *Spirulina* (a) comparativo entre o bio-óleo da *Chlamydomonas* e *Spirulina*(b).

A presença de tal pico (2070 cm^{-1}) está em concordância com o encontrado na análise de GCMS do bio-óleo, onde diversos alcinos como o 1-octadecino e dimetil-diacetileno puderam

ser identificados nas amostras de bio-óleo da *Spirilunina platensis*. Além disso, picos no comprimento de onda de 1243 cm^{-1} e 800cm^{-1} , característicos da presença de aromáticos (FERREIRA *et al.*, 2014), também foram identificados. Os grupos funcionais identificados na análise de infravermelho estão em concordância com a análise de GCMS.

CAPÍTULO V

A seguir são apresentadas as principais conclusões geradas no desenvolvimento dessa Tese.

Na primeira parte deste estudo caracterizou as microalgas *Chlamydomonas reinhardtii* e *Spirulina Platensis*, a fim de avaliar o potencial dessas biomassa na produção biocombustíveis ou produtos químicos de interesse industrial. Em ambas as microalgas, quantidades consideráveis de carbono (44% - *Chlamydomonas reinhardtii*; 41% - *Spirulina platensis*) e hidrogênio (6,74% - *Chlamydomonas reinhardtii*; e 6,39% - *Spirulina platensis*) foram identificadas. A biomassa *Chlamydomonas reinhardtii* apresentou um poder calorífico superior maior que a *Spirulina* (20,47 MJ/kg). A análise de FRX revelou informações importantes a respeito do comportamento das microalgas. A partir dessa análise (FRX) notou-se que a *Spirulina platensis* mostrou-se mais adequada ao processo de gaseificação.

As imagens de MEV demonstraram que a *Chlamydomonas reinhardtii* é composta por grupamentos altamente homogêneos, já a *Spirulina platensis* consiste em uma biomassa heterogênea.

As análises de TGA proporcionaram uma melhor compreensão sobre a degradação térmica da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. Para os modelos isoconversionais a energia média de ativação encontrada foi de 182 kJ/mol, 209 kJ/mol, 182 kJ/mol e 181 kJ/mol para os modelos de Ozawa, Friedman, Starink e K-A-S respectivamente. Foi possível utilizar os dados cinéticos obtidos via modelo isoconversional (Ozawa), para se obter uma estimativa adequada das dimensões do reator a ser utilizado. O modelo das reações paralelas independentes proporcionou uma boa representação da cinética de pirólise de *Chlamydomonas reinhardtii*, apresentando energia de ativação variando entre 93 kJ/mol para os estágios iniciais de pirólise a 130 kJ/mol correspondente aos estágios finais de pirólise. Isso pode indicar que os lipídios (componente degradado nos estágios finais de pirólise) são os componentes mais termoestáveis presente na biomassa, requerendo assim uma maior energia de ativação para sua degradação.

No estudo preliminar da pirólise da biomassa via pirólise analítica com a *Chlamydomonas reinhardtii* os resultados da pirólise não catalítica mostraram que o aumento da temperatura

contribuiu para aumentar o número de compostos de hidrocarbonetos e diminuir a formação dos compostos oxigenados. A pirólise catalítica com os óxidos mistos derivados da hidrotalcita melhoram a qualidade do bio-óleo, aumentando a formação de hidrocarbonetos e reduzindo significativamente a formação de compostos nitrogenados. Demonstrando que os óxidos mistos derivados da hidrotalcita têm potencial como catalisador a ser utilizado em processos de denitrogenação.

Nos testes solares com a *Chlamydomonas reinhardtii* observou-se que as variáveis estudadas possuem influência significativa, tanto no rendimento, quanto na qualidade do bio-óleo gerado. No que diz respeito ao rendimento de líquido, o limite inferior da carga de biomassa (X_1) se mostrou mais adequado para maximizar o mesmo. Sendo tal fato ligado particularmente as características do concentrador solar utilizado. Adicionalmente, foi possível notar que o tempo de reação (X_2) teve pouca influência no rendimento de líquido se comparado à porcentagem de catalisador (X_3).

Quanto à qualidade do bio-óleo da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, os compostos nitrogenados e oxigenados foram mais influenciados pelas variáveis tempo de reação e porcentagem de catalisador do que pela carga mássica de microalgas no reator. A pirólise catalítica com os óxidos mistos derivados da hidrotalcita melhoram o processo de pirólise solar, reduzindo o tempo necessário para aumentar a formação de hidrocarbonetos e diminuindo a formação de compostos nitrogenados. No entanto, o catalisador mostrou-se pouco eficiente para remoção dos compostos oxigenados. Os resultados para análise do bio-óleo dos testes solares mostraram boa concordância com o encontrado na pirólise analítica com presença do catalisador. Além disso, os dados do FTIR foram compatíveis com os dados do GC/MS.

Por fim, comparando-se o processo de pirólise solar de ambas as microalgas tanto no que tange o rendimento (seção 4.7.2) como na qualidade de seus bio-óleos formados, nota-se que ambas as microalgas possuem potencial para utilização no processo de pirólise solar.

Foi possível observar que as regiões ótimas para geração líquidos são semelhantes em relação as variáveis carga mássica de biomassa e tempo de reação. Em termos quantitativos, observou-se que tanto o tempo de reação como a carga mássica de biomassa foram favoráveis a maior formação de líquidos quando utilizado os limites inferiores de tais variáveis ($X_1=-1,41$, $X_2=-1,00$), para ambas as espécies de microalgas estudadas. Em se tratando de processos contínuos e *scale up* de produção, na unidade solar utilizada, tal fato pode ser interessante pois

permite a utilização de baixa carga mássica no reator associada a baixo tempo de residência desta biomassa, o que pode ser positivo para a implementação de um processo contínuo de pirólise solar na unidade utilizada.

Para maximização do produto líquido, a principal diferença entre as microalgas esteve na percentagem de catalisador a ser utilizada. Tal fato reforça a idéia de que o catalisador atua em rotas distintas para ambas as microalgas.

Com relação a qualidade do produto notou-se que a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* mostrou-se mais adequada para o processo catalítico utilizando-se hidrotalcita isso possivelmente por ser uma biomassa altamente protéica (alto teor de nitrogênio) e o catalisador ter se mostrado potencialmente interessante (tanto na pirólise solar como na pirólise analítica) a remoção preferencialmente de compostos nitrogenados em detrimento dos compostos oxigenados. Vale salientar que, as regiões de máxima geração de líquido e máxima percentagem de hidrocarbonetos foram distintas.

Para a *Chlamydomonas*, especialmente a quantidade de catalisador a ser utilizada se diferenciou, no primeiro caso ($X_3=0,00$) e no segundo caso ($X_3=1,41$). Tal fato reforça as hipóteses levantadas anteriormente, em que durante o processo de quebra catalítica o catalisador atua na rota de remoção dos nitrogenados através da formação de gases. Dessa forma, custo-benefício para este caso em específico de alta rendimento de líquidos e alto rendimento de hidrocarbonetos deve ser avaliado de forma cautelosa.

Com relação a composição do bio-óleo da *Spirulina* observou-se diferença em relação ao obtido com a *Chlamydomonas*. Isso ocorreu possivelmente devido a diferenças de aspectos tanto físicos como químicos de ambas as microalgas. Sendo a *Chlamydomonas* um microrganismo mais homogêneo e com possivelmente uma menor probabilidade de ocorrência de reações de Maillard.

Adicionalmente, pode-se concluir ao trabalhar se com as duas microalgas que, de forma geral, no processo de pirólise de microalgas as principais vantagens encontradas na microalgas *Chlamydomonas* se comparado a *Spirulina* foram:

- Visando a formação de líquidos a biomassa *Chlamydomonas* se mostrou potencialmente mais interessante.

- Por ser um organismo altamente homogêneo química e fisiologicamente, a execução do planejamento e reprodutividade dos dados de pirólise solar, foram facilmente atingíveis.
- O catalisador selecionado para este trabalho apresentou melhor performance no caso da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Como principal desvantagem do uso da *Chlamydomonas* destaca-se: Sua geração em larga escala ainda é pouco difundida em território nacional, já a *Spirulina* é facilmente encontrada, existindo diversas fazendas de produção em território brasileiro.

A fim de dar continuidade a este trabalho, algumas sugestões são propostas para trabalhos futuros:

- Realizar testes de pirólise solar *ex-situ* comparando com as informações *in-situ* e avaliar a possibilidade de regeneração do catalisador;
- Avaliação do carvão no teste de pirólise *ex situ* e otimização de seu poder calorífico;
- Utilização do carvão gerado na pirólise *ex situ* para testes de adsorção;
- Utilizar biomassas lignocelulósicas com o catalisador do tipo hidrotalcita, a fim de avaliar possíveis rotas para remoção de compostos oxigenados quando a concentração de compostos nitrogenados formados for pequena (como no caso de biomassas lignocelulósicas);
- Utilização de outros tipos de catalisadores para o *upgrading* do bio-óleo de *Spirulina platensis*;
- Realização de testes de pirólise rápida e comparação entre os produtos gerados entre os processos solar e convencional;
- Utilização de concentradores solares do tipo calha (que formam uma linha focal) para possibilitar a alimentação contínua da biomassa e retirada dos produtos, possibilitando assim formas de *scale-up* para o processo;
- Utilização de sais fundidos (*molten salts*) para o armazenamento da energia solar e posterior utilização do calor no processo de pirólise, possibilitando assim formas de *scale up* e produção contínua (inclusive em períodos com ausência de sol);

- Utilização de vários espelhos para formação de um concentrador tipo torre heliostática, possibilitando maior flexibilidade para o processo (utilização de diferentes tipos de reatores - leito fluidizado, leito de jorro, ciclone) e também formas de *scale-up* para o processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABOULKAS, A.; HAMMANI, H.; EL ACHABY, M.; BILAL, E.; BARAKAT, A.; HARFI, K.E. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresour. Technol.** v.243, p.400-408, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.098>
- AGRAWAL, A.; CHAKRABORTY, S. A kinetic study of pyrolysis and combustion microalga *Chlorella vulgaris* using thermogravimetric analysis. **Bioresour. Technol.** v. 128, p.72-80, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.043>
- AGUADO, J.; SERRANO, D. P.; SAN MIGUEL, G.; ESCOLA, J. M.; RODRÍGUEZ, J. M. Catalytic activity of zeolitic and mesostructured catalysts in the cracking of pure and waste polyolefins. **J. Anal. Appl. Pyrol.** v.78, p.153-161, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.06.004>
- ÀGUEDA, A.; LIODAKIS, S.; PASTOR, E. Characterization of the thermal degradation and heat of combustion of *Pinus halepensis* needles treated with ammonium-polyphosphate-based retardants. **J. Therm. Anal. Calorim.** v.98, p.235-145, 2009. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0134-0>
- ALHROUB, I.; SHEN, W.; YAN, J.; SULKES, M.; Thermal cracking of triacylglycerols: molecular beam studies. **J. Anal. Appl. Pyrol.** v.115, p.24–36, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.06.010>
- 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.** v. 85 p. 115-118, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.004>
- ASLAN, S.; KAPDAN I.K. Batch kinetics of nitrogen and phosphorus removal from synthetic wastewater by algae. **Ecological Engineering.** v.28, p.64–70, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2006.04.003>
- ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. **J. Anal. Appl. Pyrol.** v.105, p.1–7, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.005>
- AUTHIER, O., LÉDÉ, J. The image furnace for studying thermal reactions involving solids. Application to wood pyrolysis and gasification, and vapours catalytic cracking. **Fuel** v.107, p.555–569, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.041>

- BABICH, M.; HULST, L.; LEFFERTS, J.A.; MOULIJN, P.O.; CONNORB, K.; SESHAN, V.I. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels, **Biom. Bioener.** v.35 p.3199–3207, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.043>
- BABU, A. G; WU, X.; KABRA, A. N.; KIM, D.P. Cultivation of an indigenous *Chlorella sorokiniana* with phytohormones for biomass and lipid production under N-limitation, **Algal Res.** v. 23, p.178–185, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.02.004>
- BEZERRA, M. A. Aplicações Térmicas da Energia Solar. **Editora Universitária**, João pessoa 3ªEd., p.188-189, 1998.
- BOATENG, A.A. Pyrolysis of biomass for fuel & Chemicals . ARS-USDA. **Curso de pirólise (Embrapa-agroenergia)** Brasília –DF 78p.,2014.
- BOUCHER, M.; CHAALA, A.; PAKDEL, H.; ROY, C. Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase. **Biomass and Bioenergy**, v.19, p. 351–361, 2000. doi:10.1016/S0961-9534(00)00044-1.
- BOUTIN, O.; FERRER, M.; LÉDÉ, J. Radiant flash pyrolysis of cellulose evidence for the formation of short life time intermediate liquid species. **J. Anal. Appl. Pyrol.** v.47, p.13–31, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00088-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00088-6)
- BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**. v. 38, p. 68-94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- BUI, H.H.; Tran, O.K.; Chen, W.H. Pyrolysis of microalga residues – A kinetic study. **Bioresour. Technol.** v. 199, p.32–36, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.069>
- CAVANI, F.; TRIFFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. **Catalysis Today**. v.11, n.2, p.173-186, 1991. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- CHAGAS, M.B.E.; DORADO, C.; SERAPIGLIA, M.J.; MULLEN, A.C.; BOATENG, A.A.; MELO, A.F.M.; ATAÍDE, C.H. Catalytic pyrolysis-GC/MS of *Spirulina*: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. **Fuel**. v. 179 p.124-134, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.076>
- CHIARAMONTI, D.; BONINI, A.; FRATINI, E.; TONDI, G.; GARTNER, K.; BRIDGWATER, A.V. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines-Part 1: emulsion production. **Biomass Bioenergy** v.25, p.85– 99, 2013a. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00183-6](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00183-6)
- CHIARAMONTI, D.; BONINI, A.; FRATINI, E.; TONDI, G.; GARTNER, K.; BRIDGWATER, A.V.. Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and

- diesel and their use in engines-Part 2: tests in diesel engines. **Biomass Bioenergy**. v.25 p.101–11, 2013b. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(02\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(02)00184-8)
- CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fastpyrolysis liquids from biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.11,p.1056-1086, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.07.008>
- CHIU S.Y.; KAO, C.Y.; TSAI, M.T; ONG, S.C; CHEN, C.H; LIN, C.S. Lipid accumulation and CO₂ utilization of *Nannochloropsis oculata* in response to CO₂ aeration. **Bioresour. Technol.** v.8, p.833–838, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.061>
- CHOJNACKA, K.; MARQUEZ-ROCHA, F.J. Kinetic. Stoichiometric relationships of the energy and carbon metabolism in the culture of microalgae. **Biotechnology**. v.3, p.21–34, 2004. <https://doi.org/10.3923/biotech.2004.21.34>
- COOKE, N.E.; FULLER, O.M.; GAIKWAD, R.P. FT-i.r. spectroscopic analysis of coal and coal extracts. **Fuel**. v.65, p.1254–1260, 1986. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(86\)90238-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(86)90238-3)
- COURTNEY, F.; CZARENACROFCHECK, M. C.; RODNEY, A. J. S.; SAM, L. SR. Novel Approaches to Catalytic Upgrading of Bio-Oil Paper number 066035, 2006 **ASAE Annual Meeting**, 2006 . <https://doi.org/10.13031/2013.21981>
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**. v.21, n. 3, p. 300-311, 1997. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>
- CZERNIK, S.; BRIDGWATER, A.V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. **Energy Fuels**. v.18, p.590–598, 2004. <https://doi.org/10.1021/ef034067u>
- DEAN, P.; SIGEE, D.C.; ESTRADA, B.; PITTMAN, J.K. Using FTIR spectroscopy for rapid determination of lipid accumulation in response to nitrogen limitation in fresh water microalgae. **Bioresour. Technol.** v.101, p.4499-4507, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.065>
- DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **A. Energy Conversion and Management**, v.50, p.2239–2249, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.010>
- DENT, R.M.; HAN, M.; KRISHNA, K.N. Functional genomics of plant photosynthesis in the fast lane using *Chlamydomonas reinhardtii*, **Trends Plant Sci**. v.23, p.121-130, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(01\)02018-0](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(01)02018-0)
- DIDEM, O.; BENAN, Í. (2015). An Overview of Bioethanol Production From Algae. **Biofuels - Status and Perspective**, Prof. Krzysztof Biernat (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/59305.

Available from: <https://www.intechopen.com/books/biofuels-status-and-perspective/an-overview-of-bioethanol-production-from-algae>.

- DÍEZ, V.K.; APESTEGUIA, C.R.; DI COSIMO, J.I. Effect of the acid-base properties of MgAl mixed oxides on the catalyst deactivation during aldol condensation reactions. **Latin American Applied Research**. v.33, p. 79-86, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.115>
- DU, Z.; HU, B.; MA, X.; CHENG, Y.; LIU, Y.; LIN, X.; Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: carbohydrates, proteins, and lipids, **Bioresour Technol.** v.130, p.777–82, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.115>
- FABBRI, D.; ADAMIANO, A.; FALINI, G.; DE MARCO, R.; MANCINI, I. Analytical pyrolysis of dipeptides containing proline and amino acids with polar side chains. Novel 2,5-diketopiperazine markers in the pyrolysates of proteins. **J Anal Appl Pyrol.** v.295, p.145–55, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.001>
- FERREIRA, A.F.; AP SOARES DIAS, A.P.; SILVA, C.M.; COSTA, M. Bio-oil and bio-char characterization from microalgal biomass. **MEFTE Porto**, Portugal p.99-104, 2014
- FERREIRA, A.R.R. **Produção de hidrogênio usando precursores derivados da hidrotalcita suportado em aluminato de magnésio na reforma do GLP**. Uberlândia, 169p 2016. Tese de doutorado.
- FERREL, J.; SARISKY-REED, V. National Algal Biofuels Technology Roadmap. U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Biomass Program, **Washington, DC**, doi: Public Law No. 106-554. p. 61–7, 2010.
- FIGUEIRA, C.E.; MOREIRA, P.F. Jr.; GIUDICI, R. Thermogravimetric Analysis of the Gasification of Microalgae *Chlorella vulgaris*. **Bioresour. Technol.** v.198, p.717–724, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.059>
- FOSTER, R.; GHASSEMI, M.; COTA, A. Solar Energy: Renewable Energy and the Environment. **Boca Rato: CRC**, 2009.
- FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. Hydrodenitrogenation of petroleum. **Catal. Rev.: Sci. Eng.** v.47, p. 297–489, 2005. <https://doi.org/10.1081/CR-200057492>
- GABRIELE, C.; RUTGER, A.; SANTEN, V. Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production. **John Wiley & Sons**, 2008 ISBN 3527621121, 9783527621125 448 p
- GARCIA-PEREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.65, p.111–136, 2011. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00184-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00184-X)

- GOPAKUMAR, S. T.; ADHIKARI, S.; CHATTANATHAN, S.A.; GUPTA, R. B. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H+ZSM-5 catalyst, **Bioresour. Technol.** v.118, p.150-157, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.080>
- GRIERSON, S.; STREZOV, V.; ELLEM, G.; MCGREGOR, R.; HERBERTSON, J. Thermal characterisation of microalgae under slow pyrolysis conditions. **J. Anal. Appl. Pyrol.** v. 85 p.118-223, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.003>
- GRIMA, M.E.; BELARBI, E.H.; FERNANDEZ, F.G.A.; MEDINA, A.R.; CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances.** v.20, p.491-515, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(02\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(02)00050-2)
- GRØNLI, M.G.; MELAAEN, M.C. Mathematical model for wood pyrolysis comparison of experimental measurements with model predictions. **Energy Fuels.** v.14, p.791–800, 2000. <https://doi.org/10.1021/ef990176q>
- GUO, F.; WANG, X.; YANG, X. Potential pyrolysis pathway assessment for microalgae-based aviation fuel based on energy conversion efficiency and life. **Conversion and Management.** v. 132, p. 272–280, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.020>
- HABIB, M. A. B.; FERNANDEZ, E.H. A review on culture, production and use of Spirulina as food for humans and feeds for domestic animals and fish. **FAO Fisheries and Aquaculture Circular.** v. 1034, p.23-28 2008.
- HOGNON, C.; DUONT, C.; GRATEAU, C.; GRATEAU, M.; DELRUE, F. Comparison of steam gasification reactivity of algal and lignocellulosic biomass: Influence of inorganic elements. **Bioresource Technology.** v.164, p.347–353, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.111>
- HOSSAIN, A.K.; DAVIES, P.A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines - a review. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v.21, p.165– 189, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.031>
- HU, S.; JESS, A.; XU, M. Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. **Fuel,** v.86, p.2778–2788, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.031>
- HUBER, G.W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chem Rev.** v. 106, p.4044–98, 2006. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>
- IEA, **World Energy Outlook**, 2016: IEA

- ILLMAN, A.; SCRAGG, A.; SHALES, S. Increase in chlorella strains calorific values when grown in low nitrogen medium. **Enzyme Microb. Technol.** v.27, p. 631–635, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(00\)00266-0](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(00)00266-0)
- IMRAN A.; BRAMER, E.A.; SESHAN K.; BREAM G. 2016. Catalytic Flash Pyrolysis of Biomass Using Different Types of Zeolite and Online Vapor Fractionation. **Energies** v.9, p.187-204, 2016. <https://doi.org/10.3390/en9030187>
- INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Transferência de Calor e Massa**, 5ª Edição, Editora. LTC, 698 p., 2003
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T.J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters, **RenewSustain Energy Rev.** v.57,p.1126–1140, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- KERSTEN, S.R.A.; VAN SWAAIJ, W.P.; LEFFERTS, L.;SESHAN, K. Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production. Chapter 6.Options for Catalysis in the thermochemical conversion of biomass into fuels. **Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA** v.01 p. 119-145, 2007.
- KODOMA, T. High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v.29, p.567–597, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(03\)00059-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00059-5)
- KOHKIEBITANI, K. M.; KOHSUKE, M.; TOMOOMIZUGAKI, G.; KIYOTOMI, K. Reconstructed Hydrotalcite as a Highly Active Heterogeneous Base Catalyst for Carbon-Carbon Bond Formations in the Presence of Water. **J. Org. Chem**, v. 71, p.15-22, 2006. <https://doi.org/10.1021/jo0603451>
- LECKEL, D. O. Selectivity effect of oxygenates in hydrocracking of Fischer–Tropsch waxes. **Energy Fuels**. v. 21, p.662–667, 2007. <https://doi.org/10.1021/ef060603h>
- LEI, H.; REN, S.; JULSON, J. The Effects of Reaction Temperature and Time and Particle Size of Corn Stover on Microwave Pyrolysis. **Energy & Fuels**.v.23, p.3254–3261, 2009. <https://doi.org/10.1021/ef9000264>
- LI, H.; HUANG, W.; HUANG, F.; HU, P.; CHEN, Z. Optical analysis and optimization of parabolic dish solar concentrator with a cavity receiver. **Sol. Energy**. v.92, p. 288-297, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.03.011>
- LI, Y.; WANG, B.; WU, N.; LAN, C.Q. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid production of *Neochlorisoleoabundans*. **Applied Microbiology and Bio-technology**. v.81, p.629–36, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1681-1>

- LIU, J.; PAN, Y.; YAO, C.; WANG, H.; CAO, X.; XUE, S. Determination of ash content and concomitant acquisition of cell compositions in microalgae via thermogravimetric (TG) analysis. **Algal Res.** v. 12 p.149–155, 2015 <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.08.018>
- LU, Q.; ZHANG, Z.F.; DONG, C.Q.; ZHU, X.F. Catalytic Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Vapors with Nano Metal Oxides: An Analytical **Py-GC/MS Study**. **Energies.** v. 3, p.1805-1820, 2010. <https://doi.org/10.3390/en3111805>
- MACEDO, R.V.T.; ALEGRE, R.M.; Influência do Teor de Nitrogênio no Cultivo de Spirulina Maxima em Dois Níveis de Temperatura – Parte II. **Produção de Lipídios Ciênc Tecnol Aliment.** v.21, p.183–189, 2001. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612001000200011>
- 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.** v. 27, p.11-19, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.032>
- MATA, M.T; MARTINS, A. A.; CAETANO, N.S.; Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v.14, p.217-232, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.020>
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v.83, p.37-46, 20012. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- METTLER, M.S.; PAULSEN, A.D.; VLACHOS, D.G.; DAUENHAUER, P.J. The chain length effect in pyrolysis: bridging the gap between glucose and cellulose. **Green Chem.** v.14, p.1284–8,2012. <https://doi.org/10.1039/c2gc35184f>
- MOLDOVEANU S.C. Analytical pyrolysis of natural organic polymers. Netherlands: Elsevier; 199.
- MONTES D'OCA, M G.; VIÊGAS, C.V; LEMÕES, J. S.; MIYASAKI, E.K; MORÓN-VILLARREYES, J.A.; PRIMEL, E.G; ABREU, P.C. Production of FAMES from several microalgallipidic extracts and direct transesterification of chorellapurenoidosa. **Biomass and Bioenergy.** v.35, p.1533-1538, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.047>
- MORALES, S.; MIRANDA, R., BUSTOS, D.; CAZARES, T.; TRAN, H. Solar biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemical commodities. **J. Anal. Appl. Pyrol.** v.109, p.65–78, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.07.012>
- MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J.D.; JENSEN, P.A; KNUDSEN, K.G.; JENSEN, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **ApplCatal – Gen.** v.407, p.1–19, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
- MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise Térmica de Materiais.** São Paulo. editora., 300p, 2002.

- NA, J.; PARK, Y.; KIM, D.I.; OH, Y.; JEON, S. G.; KOOK, J. W., Rapid pyrolysis behavior of oleaginous microalga, *Chlorella* sp. KR-1 with different triglyceride contents. **Renew Energy**. v. 81, p.779–784, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.03.088>
- NZIHOU, A.; STANMORE, B.; SHARROCK, P. A review of catalysts for the gasification of biomass char, with some reference to coal. **Energy**. v.58, p.305–317, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.057>
- PANIS, G.; CARREON, J. R, Commercial astaxanthin production derived by green alga *Haematococcus pluvialis*: A microalgae process model and a techno-economic assessment all through production line, **Algal Res.** v.18, p.175-190, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.06.007>
- Pedroza, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo**. - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 114p, 2011. Tese Doutorado.
- PENG, W.; WU, Q.; TU, P. Pyrolytic characteristics of heterotrophic *Chlorella protothecoides* for renewable bio-fuel production. **J. Appl. Phycol.** v.13, p.5–12, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1008153831875>
- PERSENAIRE, O.; ALEXANDRE, M.; DEGÉE, P.; DUBOIS, P. Mechanisms and kinetics of thermal degradation of Poly(ϵ -caprolactone). **Biomacromolecules**.v.2, p.288–294, 2001. <https://doi.org/10.1021/bm0056310>
- PHUSUNTI, N. **Pyrolytic and kinetic study of *Chlorella Vulgaris* under isothermal and non-isothermal conditions**. PhD Thesis, Aston University, 130p. 2013
- PIATKOWSKI, N.; WIECKERT, C.; WEIMER, A.; STEINFELD, A. Solar-driven gasification of carbonaceous feedstock—a review. **Energy Environ. Sci.** v.4, p.73–82, 2011. <https://doi.org/10.1039/C0EE00312C>
- POZZOBON, V.; SALVADOR, S.; BÉZIAN, J.J.; EL-HAFI, M.; LE MAOULT, Y.; FLAMANT, G. Radiative pyrolysis of wet wood under intermediate heat flux: experiments and modelling. **Fuel Process. Technol.** v.128, p.319–330, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.007>
- PRADO, G .H .C.; RAO, Y.; KLERK, A.; Nitrogen Removal from Oil: A Review. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02779 **Energy Fuels**. v. X p. XXX-XXX, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>
- PRICE, K.V; STORN, R.M.; LAMPINEN, J.A. Differential Evolution — A Practical Approach To Global Optimization, **Springer-Verlag**, Berlin, Heidelberg, German

- PRINETTO, F.; GHIOTTI, G.; DURAND, R.; TICHIT, D. J. Investigation of Acid–Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides. **Phys. Chem. B.** v.104 p.11-17, 2000a <https://doi.org/10.1021/jp002715u>
- PRINETTO, F.; TICHITA, D.; TEISSIER, R.; COQ, B. Mg- and Ni-containing layered double hydroxides as soda substitutes in the aldol condensation of acetone. **Catalysis Today.** v.55 p.103–116, 2000b. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00230-8)
- RADLEIN, D. The Past and Future Of Fast Pyrolysis For The Production Of Bio-Oil. **Symposium on thermal and catalytic sciences for biofuels and bio based products.** USA, September, v.52, p.21-23, 2010.
- RAJAGOPAL, S.; GRIMM, T.L.; COLLINS, D.J.; MIRAND, R. Denitrogenation of Piperidine on Alumina, Silica, and Silica-Aluminas: The Effect of Surface Acidity. **journal of catalysis.** v.137, p.453-461, 1992.
- REICHLER, W.T., Anionic Clay Minerals. **chemtech.** v.16, 58p , 1986.
- REN21; Renewables- 2016 Global status report **Renewable energy policy network for the 21 century**, 2016. ISBN 978-3-9818107-0-7
- REZAEI, P.S.; SHAFAGHAT, H.; DAUD, W.M.A.W. Suppression of coke formation and enhancement of aromatic hydrocarbon production in catalytic fast pyrolysis of cellulose over different zeolites: effects of pore structure and acidity. **RSC Adv.** v.5, p.65408–65414, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5RA11332F>
- RICHMOND A. Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology. **Blackwell Science Ltd**; 2004.
- RIEGEL, I., MOURA, A. B. D., MORISSO, F. D. P., MELLO, F. S., Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. Harvested in Rio Grande do Sul, Brasil, **R. Árvore**, v.32, p.533–543, 2008.
- RODRIGUES, A. C. C., HENRIQUES C. A., MONTEIRO J. L. Influence of Ni Content on Physico-Chemical Characteristics of Ni, Mg, Al-Hydrotalcite Like Compounds. **Materials Research.** v. 6, n. 4, p. 563-568, 2003. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392003000400024>
- ROLLMANN, L. D. Catalytic Hydrogenation of Model Nitrogen, Sulfur, and Oxygen Compounds. **J. Catal.** v.46, p. 243-252, 1977. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90206-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90206-8)
- ROMERO, M.; STEINFELD, A. Concentrating solar thermal power and thermochemical fuels. **Energy Environ. Sci.** v.5, p.9234–9245, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ee21275g>
- ROTHWELL, N.C. **The Principles of Infrared.** <http://www.drc.co.uk/DRC/TECH-DOCS/infraRed.aspx> 2007 acessado em 21/07/2017

- ROY, P.; GORETTY, D. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.77, p.59-69, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>
- SABER, M.; NAKHSHINIEV, B.; YOSHIKAWA, B. Review of production and upgrading of algal bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.58, p. 918–930, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
- SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDINGA, T. Bio-oil from Sawdust: Effect of Operating Parameters on the Yield and Quality of Pyrolysis Products. **Energy & Fuels**, v.25, p. 4145–4154, 2011. doi:10.1021/ef200688y. <https://doi.org/10.1021/ef200688y>
- SANTOS, K. G. **Aspectos fundamentais da pirólise de biomassa em leito de jorro: fluidodinâmica e cinética do processo**, Uberlândia:UFU,193 p., 2011. Tese de doutorado
- SANTOS, K.G.; LIRA, T. S.; GIANESELLA, M.; LOBATO F. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A.S.: BAGASSE PYROLYSIS: A COMPARATIVE STUDY OF KINETIC MODELS. **Chemical Engineering Communications**, v.199, p.109-121, 2012. <https://doi.org/10.1080/00986445.2011.575906>
- SHARARA, M.A.; HOLEMAN, N.; SADAKA, S.S.; COSTELLO, T.A. Pyrolysis kinetics of algal consortia grown using swine manure wastewater. **Bioresour. Technol.** v.169, p.658-666, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.06.111>
- SHARMA, Y.C.; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. **Renewable&Sustainable Energy Reviews**. v.13, p.1646-1651, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.009>
- SHEEHAN, J.; DUNAHAY, T.; BENEMANN J.; ROESSLER P. A. look back at the U.S. Department of Energy's aquatic species program: biodiesel from algae. NREL/TP-580-24190, National Renewable Energy Laboratory, USA; 1998.
- SHEKH, Y.A.; SHIVASTAVA, P.; KRISHNAMURTHI, K.; MUDLIAR, N.S.; DEVI, S.S.; KANADE,S.G.; CHAKRABARTI, T. Stress enhances poly-unsaturation rich lipid accumulation in *Chlorella* sp. and *Chlamidomonas* sp. **Biomass and Bioenergy**. v. 84 p.59-66, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.013>
- SILVA, D.O. Otimização da separação sólido-líquido em hidrociclones mediante modificações geométricas. 2012. 189f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- UFU, Uberlândia 2012.
- SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, 2012. Tecnologia da gaseificação. Disponível em:<<ftp://ftp.fem.unicamp.br/pub/IM338/tecGascap5.pdf>> Acesso em julho de 2017.

- STINE, B.S.; HARRIGAN, R.W. Solar Energy Fundamentals and Design. New York: **John Wiley & Sons, Inc**, 1985
- TEZUKA, S.; CHITRAKAR, R.; SONODA, A.; OOI, K.; TOMIDA, T. Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms. **Green Chemistry**. v. 6, n. 2, p. 104– 109, 2004. <https://doi.org/10.1039/b314938m>
- THOMAS, W.H.; TORNABENE, T.G; WEISSMAN, J. Screening for lipid yielding microalgae: activities for 1983. **SERI/STR**. v.4, p.231-237. 1984
- TICHIT, D.; COQ, B. Catalysis by hydrotalcites and related materials. **Springer** v.7, p. 206– 217, 2003.
- TICHIT, D.; LHOUTY, M.H.; GUIDA, A.; CHICHE, B.H.; FIGUERAS, F.; AUROUX, A.; BARTALINI, D.; GARRONE, E.. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites, **Journal of Catalysis**. v.151, n.1, p.50-59, 1995. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1007>
- TORRI, C.; REINIKAINEN, M.; LINDFORS, C.; FABBRI, D.; OASMAA, A.; KUOPPALA, E. Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: catalyst screening by Py-GC-MIP-AED. *J.Anal.Appl. Pyrol.* v. 88,p.7–13, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.005>
- TRANE-RESTRUP, R.; JENSEN, A. D. Steam reforming of cyclic model compounds of bio-oil over Ni-based catalysts: Product distribution and carbon formation. **ApplCatal B Environ**. v.165, p.117–27, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.026>
- VARDON, D. R.; SHARMA, B. K.; BLAZINA, G. V.; RAJAGOPALAN, K.; STRATHMANN, T. J. Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. **Bioresour. Technol.** v.109, p.178–187, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.008>
- VERGARA-FERNANDES, A.; VARGAS, G., ALARCON, N.; VELASCO, A. Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system. **Biomass & Bioenergy**. v. 32, p. 338-344, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.10.005>
- VINU, R.; BROADBELT, L.J. A mechanistic model of fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates to predict bio-oil. **Energy Environ Sci**. v.5, p.9808–26, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2ee22784c>
- WANG, X. L.; YUAN, X.Z.; HUANG, H.J; LENG, L.J.; LI, H.; PENG, X. Study on the solubilization capacity of bio-oil in diesel by microemulsion technology with Span80 as surfactant. **Fuel Process Technol.** v.118, p.141–7, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.020>

- WANG, R.; BROWN, R.C. Catalytic pyrolysis of microalgae for production of aromatics and ammonia. **Green Chem.** v.15, p.675-681, 2013. <https://doi.org/10.1039/c3gc00031a>
- WANG, X.; TANG, X.; YANG, X. Pyrolysis mechanism of microalgae *Nannochloropsis* sp. based on model compounds and their interaction. **Conversion and Management.** v.140, p. 203–210, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.058>
- 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.** v.47, p.2404–2409, 1999. <https://doi.org/10.1021/jf980663o>
- WILLIAMS, J.A. Keys to Bioreactor selection. *CEP Magazine.* v.4, p. 34–41, 2002.
- WHITE, J.E.; CATALLO, J.W.; LEGENDRE, B.L.; Biomass Pyrolysis Kinetics: A Comparative Critical Review with Relevant Agricultural Residue Case Studies. *ChemInform.* V.91, p.1-33, 2011.
- XIU, S.N.; SHAHBAZI, A. Bio-oil production and upgrading research: a review. **Renew Sustain Energy Rev.** v.16, p.4406–14, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.028>
- YADAV, D.; BANERJEE, R. A review of solar thermochemical processes. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v.54, p.497–532, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.026>
- YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Convers. Manage.** v.45, p.651–671, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)
- YANG, X.; ZHANG, R.; FU, J.; GEN, S.; CHEN, J.J.Y.; SUN, P. Pyrolysis kinetic and product analysis of different microalgal biomass by distributed activation energy model and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. **Bioresour. Technol.** v.163, p. 335-342, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.040>
- YAO, F.; WU, Q.; LEI, Y.; GUO, W.; XU, Y. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polym. Degrad. Stab.** v.93, p.90-98, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.012>
- ZAINAN, H.N.; SRIKANTH, C.S.; SANKAR, B. Catalytic pyrolysis of microalgae *Tetraselmis suecica* and characterization study using in situ Synchrotron-based Infrared Microscopy. **Fuel** . v.161, p. 345-354, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.030>
- ZEAITER, J.; AHMAD, M.N.; ROONEY, D.; SAMNEH, B.; SHAMMAS, E.; 2015. Design of an automated solar concentrator for the pyrolysis of scrap rubber. **Energy Convers. Manage.** v.101, p.118–125, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.019>
- ZENG, K.; GAUTHIER, D.; LI, R.; FLAMANT, G. Solar pyrolysis of beech wood: effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition. **Energy** v. 93, p.1648–1657, 2015a. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.10.008>

- ZENG, K.; GAUTHIER, D.; LU, J.; FLAMANT, G. Parametric study and process optimization for solar pyrolysis of beech wood. **Energy Convers. Manage.** v.106, p.987–998, 2015b. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.10.039>
- ZENG, K.; GAUTHIER, D.; SORIA, J.; MAZZA, B.; FLAMANT, G. Solar pyrolysis of carbonaceous feedstocks: A review. **Solar Energy** v.xxx p.xxx–xxx, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.033>

APÊNDICE A- Dados experimentais

A.1 – Dados experimentais de rendimentos obtidos através da execução dos testes solares da *Chlamydomonas reinhardtii*

Ensaio	RL	RG	RS
1	50,56	7,87	41,55
2	35,01	25,76	39,22
3	33,09	14,91	51,98
4	23,18	44,92	31,89
5	22,34	25,08	52,56
6	14,96	28,13	56,90
7	35,94	13,68	50,37
8	36,15	18,86	44,98
9	44,41	25,54	30,03
10	32,95	27,34	39,69
11	38,32	14,68	46,98
12	41,49	24,83	33,66
13	23,20	32,03	44,76
14	18,65	42,78	38,56
15	29,27	34,90	35,81
16	29,00	35,86	35,12
17	29,81	36,18	34,00
18	29,84	35,05	35,09

A.2 – Dados experimentais de rendimentos obtidos através da execução dos testes solares da *Spirulina platensis*

Ensaio	RL	RG	RS
1	21,60	25,45	52,94
2	37,59	13,32	49,08
3	31,95	31,98	36,05
4	30,79	23,24	45,95
5	23,60	18,10	58,29
6	24,19	13,25	62,55
7	25,8	24,62	49,57
8	17,58	23,83	58,58
9	40,38	18,57	41,04
10	22,27	21,43	56,29
11	23,99	11,89	64,11
12	25,32	31,63	43,03
13	27,99	28,22	43,78
14	32,25	21,31	46,42
15	25,77	30,03	44,28
16	26,65	28,49	44,84
17	25,60	30,42	43,97
18	24,78	31,17	44,04

APÊNDICE B- COMPONENTES IDENTIFICADOS VIA GC/MS

B.1- Componentes identificados via GCMS para pirólise solar catalítica da *Chamydomonas reinhardtii*

Componente	%relativa de área por ensaio																		
Nitrogenados	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Butanedinitrilo										1,51									
(Butilamino) acetonitrila								1,74			1,08			0,42	0,48				
Butanitrila						0,65							0,78						
4,4 dimetil oxipentanitrila										3,41									
ciacetacida		3,51						2,2	1,93		2,08		2,61		4,99	4,28		4,39	
,4,6 -clicoheptatrieno 1carbonitrilo																			0,6
butanamida			0,95	2,28	0,96			0,98	1,59			1,51			2,15				0,5

Apêndice B

Cicloheptil cianeto	0,95																	
2,5 pirrolidinedione	1,30																	
piperidinona	3,20 0,76																	
Benzenopropenenitrila	0,91	1,88	2,07	3,21	2,69	1,96	2,38	2,66	1,77	1,83	2,09	4,11	1,51	1,49	1,27	1,26	0,87	1,67
1H-Pirrol-2-carbonitrilo	0,43																	
1 H Indol	0,98 0,83 2,11 0,69 0,86 1,01 1,65 0,9 0,68 2,96 0,59 1,00 0,59 1,13 0,76 0,87																	
Indol	5,33 5,54 11,3 4,57 6,46 7,76 5,18 4,09 11,94 4,21 4,68 4,02																	
2,5 pirrolidona	0,52 0,94 1,46																	
Hexadecanitrila	1,53	5,21	3,47	8,37	1,91	5,51	4,58	10,68	6,41	6,32	4,98	10,57	1,86	5,85	7,75		5,34	6,36
5H-1 Piridina	2,12 5,15 2,85 5,26 4,71																	
9 octadecinitrilo	0,87 0,6																	
1H Pirrol	6,5 0,53																	
Pirrol	1,32 4,74 0,75 0,62																	
2,4-imidazolidinediona	0,48 5,01																	
1,3 Benzenodiamina	3,15																	

Apêndice B

2 Etildeamino-propanitrila	0,6												
Tretadecanamida	4,31							6,8	2,91	8,82		3,48	6,81 3,8 8,48
Benzil nitrila		1,13	0,49	1,28	1,58	1,24	0,82	0,92	0,81	1,12	1	1,06	1,69
2- Piridinamina				1,25								1,09	
2 Etil metoxipirazana	0,5											0,46	
2- Etildeaminopropinitrila								0,59					
Pentadecanitrila												2,01	
9 Octadecanitrila	0,46									0,64			1,14
Pirrol				0,61				0,92		1,66		1,89	1,46
2- Amino Piridina				1,77									
Acetanamida				2,41	5,66			1,14		4,24		0,86	
												0,72	
2,4-Dimetil-2-oxazolina-4-metanol													
Propanamida				0,81	1,16					0,94			
2-pirrolidinona				1,08				0,7		0,69	1,84		

Apêndice B

Propanetrila									0,8	1,45		1,33	1,09					
1H pirazol									0,54									
Oleanitrila										1,36								0,47
Hexadecanamida		2,36								2,99								
Octadecanamida											0,42							0,6
Dodecanamida			6,65	6,48	6,82	3,72	3,88						6,14					5,79
3metilaminoacronitrila																		0,93
Pentanenitrila										1,05	7,77		0,74	0,6				
9 octadecinitrila																		
Hexanamida		0,7	0,96	1,48	1,85	0,61	2,47	2,01	2,78		1,24	5,07	0,78	0,81	0,63	1,01		0,62
Total	9,47	22,06	21,48	44,7	29,98	24	21,6	38,65	42,2	41,68	32,08	51,84	21,05	16,79	25,19	26,1	22,6	26,77
Oxigenados	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1butanol	38,65	25,56	18,85	7,42	15,4	23,71	12,77	13,91	11,98	11,54	11,86	3,11	19,53	22,2	28,55	25,04	28,72	25,25
2 butanol																		1,41
9, 12 ác. Octadienoíco																		3,86
1 propanol	11,54	9,24	5,41	2,13	4,65	8,27	4,06	4,67	3,52	3,05	8,03	0,97	12,39	6,11	10,18	8,97	9	

Apêndice B

8,11,14-Eicosatrienoico		2,01
2-Penten-1-ol,		1,79
2 propanol	1,28	
Ác. Hexadecanoico metil ester		0,47
		0,55
4-Etil-4-metil-5-metileno-dioxolan-2-ona [1,3]		
	1,25	
1,3,3,4-tetrametil-2-oxabicyclo hexano [2.2.0]		
1,2 Epoxi-5,9 decadieno		0,44
		1,53
4-Cloro-3-n-hexiltetrahidropirano		
	3,77	
2,4 Imidazol		

Apêndice B

2 heptadecanona	0,66	0,7	1,02	0,61	1,04	0,93	1,06	0,68	0,69			1,56
2,4 heptenona	0,62							0,75				
2(4H)-Benzofuranona						0,91						
Ácido acético		4,63						5,15				1,02
Ác. 2 butenoíco											0,45	
Glicolaldeído	2,3											
1- Hexanol	0,53											0,46
Hepil											0,5	
6,6-Dimethyl-cyclooct-4-enone				0,74								
Ácido butenoíco								0,64	0,72			
Ácido oxálico	1,77	2,53		4,05	4,58	5,1	4,78		1,76	0,74	6,6	1,6
E-6-Octadecen-1-ol										0,74	0,58	
2(4H)-Benzofuranona												0,49
Ácido propenoíco		0,67							3			
2,7-octadieno-1,6-diol												0,47
2 Ácido Propenoíco						1,02						

Apêndice B

9,12 ácido octadenoico																	0,57	
1-Oxaspiro [4.5] dec-3-en-2-one																	1,1	
1,3 benzenodiol																	0,83	
Fitol	0,63	0,69	1,39		1,37	0,61	1,34	0,68	1,83	1	0,9		1,25			0,68		0,64
	1,64	0,67	7,69	3,05	3,5	4,17	9,6	3,96	5,36	4,04		3,71	7,76	6,43				
Tetrametil hexadecenil	2,4																	
Octanal																	0,95	
1 Dodecanol																	1,17	0,56
2-nonadecanona																	1,22	
<hr/>																		
Hidrocarbonetos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Etano	14,42	10,65	6,78		5,79	10,64	4,49	4,87	3,94		5,87		8,86	7,11	11,38	11,43	11,51	9,88
Octadecano		5,26	9,09		7,7	3,63	13,05	2,55					7,24					3,44
Hexadecano																	0,51	

Apêndice B

Pentadecano	3,65	0,66	0,82	0,81	5,66	7,41	7,18	1,33	0,63
1 Hexadeceno	0,91	1,98	0,83	2,2	2,27	1,99	2,07	1,74	
2 Hexadeceno	0,71	0,66	1,47	2,86	1,98	0,63	0,69		
Dodecano								0,45	
Heptadecano		4,84					3,79		
Hexano							0,44		
Udeceno						0,76			
1 - Octeno						1,4			
1- dodeceno			1,1						
Noneno						1,72			
Tridecano	0,51	0,5	0,71						
1 Trideceno	1,16		3,6	1,14					0,69
Ciclobutano					0,73	1,69			
Heptano							0,58		
1 hexano									
Nonedecano						3,97	2,31		

Apêndice B

Ciclohexano	0,71
Estireno	2,29
Naftaleno	0,48

Apêndice B

B.1- Componentes identificados via GCMS para pirólise solar catalítica da *Spirulina platensis*

Componente	%relativa de área por ensaio																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Nitrogenados																			
Hexadecanenitrila	0,83																		
2Etildeaminopropane nitrila	1,01		0,36	1,19	0,65	0,55	0,88	1,77	1,2	1,76	2,25		1,62	0,49					
Tetradecanenitrila		1,37														0,73	0,64		
Hidrazina etil éster	4,59						6,25							2,95					
Amino-1-propanol		16,7 3																	
1propanol, 2 amino		1,97				0,63													
5H-1 Piridina			0,39		1,47	0,69	0,75	0,83		1,22				1,22	1,03	1,43			
Hexadecanenitrila			1,78	2,08	1,83					1,7		0,8	2,39						
Ácido hidroxiaacético, hidrazida			2,78																
Hexadecanitrila			1,06					1,38	1,45										
Pirrol				0,41	0,53	0,59	0,74	0,67	0,55	1,26		0,58		0,94	0,55	1,01			

Apêndice B

4 metil pentanenitrila	0,26	0,51	0,78			
Benzenopropanenitrila	0,39			1,59		
Indol	1,84					
1H Indol 3 metil	0,65	0,51				
Hexadecanamida	1,22			1,5	0,6	
Hexanamida	0,29	0,29				
Ciclopropilmetiletilamina		0,57	0,45	1,00	0,69	0,57
Imidazol, 2-amino-5 - [(2-carboxi) vinil]		6,71				
decanamina		0,32				
1,2-Dimetil-3-isopropildiiaziridina			1,25		0,69	1,6
Butanamino acetonitrila			1,07		1,22	
Acetaldeído, etilideno-hidrazona			0,66			0,51

Apêndice B

Etano Diazol	0,6				
Pentadecanenitrila	0,92		0,65	2,11	1,24 2,34
Ácido carbamico fenil ester	1,2			2,49	1,47 1,5
Imadiazoldienone 5 metil	1,58				
Propano, 2 nitro	0,43				
Tetradecanamida	0,45	1,26	0,67		0,6 1,58
2,4-Imidazolidinediona, 5-metil-		1,00		5,61	0,73
Indol		1,39	5,5		
1H Indol 5 Metil		0,46			
Benzilnitrila			0,69		
1 H indol- 2 Metil			0,43		
Etanamina 1-piperidina			0,34		
Acetamida			0,33		
Butanamida			0,37		

Apêndice B

2-pirrolidinona																			0,58
Glutarimida																			0,68
dodecanamida																			1,44
2-Butanedinitrila																			1,2
1,2-Dimetil-3-isopropildiiaziridina																			1,32
Acetaldeído, etilideno-hidrazona																			1,19
Propanenitrila 3-propilamino																			0,5
Oxigenados	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
2 metil 1 propanol	18,25	22,2	17,8	12,5	10,4	12,6	15,6	14,9	15,7	15,0	16,0	7,57	19,2	9,06	16,4	13,3	18,99		
1,1-dietoxi Etano	19,75	12,8	17,8	13,3	11,8	23,0	16,0	15,8	15,6	32,1	17,1	6,42	18,4	17,85	15,9	28,7	45,28	32,0	
3 metil 1butanol	42,5	22,9	39,0	31,6	29,8	9,30	39,4	39,2	37,5	15,2	42,2	17,2	41,3	8,50	37,6	12,6		13,7	
2 metil 1 butanol	9,94	3,64	10,4	7,85	6,53	2,38	8,64	8,57	8,70	4,90	8,96	3,73	7,25	1,93	6,36	3,29			
3,7,11,15 tetrametil 2 hexadecen-1-ol	0,81		0,35	1,24	0,64		0,54					0,76							

Apêndice B

ciclopropilcarbinol	1,51														
Tetrahydro-4H-pirano-4-ol	2,78														
2 metil, 3 buten-2-ol	6,27	0,38						0,66							
1-butanol	0,57														
Diclobutil oxálico ácido	3,05	2,77	2,97	0,95	3,77	7,22	3,21	10,25	6,17	0,60					
3 metilacetatobutano	0,44	0,49	0,37			0,71	0,59	1,00	0,53						20,05
Ácido acético		4,21	3,00	6,16	1,78	2,49	1,11	3,43	1,91	5,63	2,05	6,92	3,3	3,76	
Butilpropilester oxálico ácido		0,41													
2 heptadecanona		0,37													
Fenóis		7,08	5,3	0,68				1,71		19,59	1,32	0,75	0,85		
1,4: 3,6-Dianidro-a-d-glucopirano			0,41							0,55					
2 nonadecona			0,33												25,23

Apêndice B

Etoximetil oxirano	1,81			
2 butanol	0,56			0,71
Dímero de glicolaldeído		0,76	2,42	35,73
Pentiléster ácido acético	0,54			
Ácido propanoico, éster 2-metil-, 2-propenilico		0,78		
Tetradecil oxirano			1,05	
3 metil- ácido butenoico			0,52	
4 metil ácido pentanoico			0,71	
Etil ester Hidraniza ácido carboxílico			3,28	
Etinil ester ácido propenoico			1,37	
1,3 dihidro propanona				1,63 1,73

Apêndice B

4- Penten 2 ol																			0,49
2 furanmetanol																			0,80
2 propenil ester 2 ácido propenoíco																			1,16
1 propanol																			2,78
2,3 dimetil oxarino																			3,98
Alil pentil esters ácido oxálico																			0,61
Heptanal																			1,19
Hidrocarbonetos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Heptadecano	1,45				4,57							1,5							
Tolueno	0,75		0,60	1,34	1,55		1,46		1,04	1,4	0,75	0,83	0,67		0,54	1,13			
Estireno	0,69			1,17	0,72			0,52				0,45							
Hexadecano		3,18				3,92			2,25	2,78	1,52		1,25	5,74	2,07	3,94			
3,5 11,15 tetrametil 2-Hexadeceno		0,41	0,39	0,29	1,12		0,55								0,67				
1 octadecino		1,42			2,13	1,34	1,76	1,35	1,17	1,69			0,97	2,9	1,11				
3 metil 1 buteno		0,73				17,1								13,78	5,39	6,01		8,49	

Apêndice B

1 doceceno	0,35	0,26		
2,6,10 trimetil Pentadecano	3,26	1,64		
Etil benzeno	0,46	0,44		
Azuleno	0,28	0,48		
1 metil naftaleno		0,31		
1,1 tetradihidro ciclopropadieno		0,38		
1 pentadecano	0,3	3,15		
Tridecano	0,37		0,46	
1 hexadeceno	0,35			
3 trideceno		0,55		1,09
Eicosane			2,81	
2,4 hexadecino				1,8
2 metil 1 hexeno				0,98
3 tretadeceno				0,49
Benzeno				2,77