



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



Pirólise de *Spirulina maxima*: valores de energia de ativação e catálise *in-situ* aumentando a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos

Bárbara Lopes Simão

Uberlândia - MG

2017



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



Pirólise de *Spirulina maxima*: valores de energia de ativação e catálise *in-situ* aumentando a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos

Bárbara Lopes Simão

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde

Co-orientadora: Prof. Dra. Cássia Regina Cardoso

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia - MG
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S593p Simão, Bárbara Lopes, 1991-

2017 Pirólise de *Spirulina maxima*: valores de energia de ativação e catálise in-situ aumentando a seletividade para hidrocarbonetos aromáticos / Bárbara Lopes Simão. - 2017.

100 f. : il.

Orientador: Carlos Henrique Ataíde. Coorientadora: Cássia Regina Cardoso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.89>

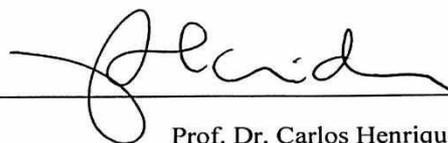
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. *Spirulina* - Teses. 3. Microalga - Teses. 4. Cianobactéria - Teses. I. Ataíde, Carlos Henrique. II. Cardoso, Cássia Regina. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU:66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 24 DE AGOSTO DE 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos Henrique Ataíde
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFU
Orientador



Prof. Dra. Cássia Regina Cardoso
Departamento de Engenharia de Alimentos da UFTM
Co-orientadora



Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFU



Prof. Dr. Ubirajara Coutinho Filho
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFU



Prof. Dr. Wender Santana Carvalho
Departamento de Engenharia Química da UFSCar

Dedico aos meus pais, Enoch e Célia, e aos meus irmãos Thiago e Rebeca, pois sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

A realização dessa dissertação de mestrado contou com importantes apoios e incentivos sem os quais não se teria tornado realidade e aos quais estarei eternamente grata.

Agradeço primeiramente a Deus que me deu força, determinação e acalento durante os dois anos de mestrado e por sempre estar presente na minha vida e conquistas.

Agradeço à minha família, principalmente aos meus pais por estarem sempre presentes me dando o incentivo e apoio necessário para chegar até aqui. Aos meus irmãos que compreenderam a importância dessa etapa em minha vida e sempre me apoiaram.

Ao meu namorado, Guilherme Alem, que sempre me incentivou, me deu forças e todo o apoio que eu precisei em momentos difíceis para finalizar o mestrado.

Ao Prof. Carlos Henrique Ataíde, meu orientador, por ter me aceitado e me dado apoio sempre que precisei me ensinando cada passo para eu me tornar mestre em Engenharia Química.

À Profa. Cássia Regina Cardoso, minha co-orientadora, que foi fundamental no desenvolvimento do meu trabalho, me dando suporte sempre que necessário.

Ao aluno de doutorado José Alair Santana Júnior que me ajudou muito na parte experimental e sempre dando sua opinião nos momentos em que precisei.

Agradeço a todos os alunos do laboratório por tornar o dia-a-dia mais leve e animado com palavras de incentivo e conselhos importantíssimos.

E finalmente aos meus amigos da faculdade, do handball e da vida que me apoiaram e entenderam quando tive que me ausentar, além de que me ensinaram que amigo de verdade está presente em todos os momentos.

SUMÁRIO

Lista de tabelas	v
Lista de figuras	vii
Nomeclatura.....	ix
Resumo	xi
Abstract.....	xiii
1. Introdução.....	15
2. Objetivo.....	18
2.1. Objetivo geral.....	18
2.2. Objetivos específicos.....	18
3. Revisão Bibliográfica.....	20
3.1. Biomassa	20
3.2. Microalgas e cianobactérias	21
3.3. Cultivos de microalgas	23
3.4. <i>Spirulina</i>	25
3.5. Hidrocarbonetos aromáticos.....	25
3.6. Métodos de conversão de biomassa	26
3.6.1. Conversão química	27
3.6.2. Conversão bioquímica.....	28
3.6.3. Conversão termoquímica.....	28
3.7. Pirólise.....	31
3.7.1. Pirólise lenta	32
3.7.2. Pirólise rápida.....	32
3.7.3. Pirólise <i>flash</i>	37
3.7.4. Pirólise rápida catalítica	37
3.8. Bio-óleo.....	44
3.9. Termogravimetria.....	47

3.10.	Pirólise analítica	50
4.	Materiais e Métodos	52
4.1.	Materiais utilizados.....	52
4.1.1.	<i>Spirulina maxima</i>	52
4.1.2.	Catalisadores.....	52
4.2.	Caracterização da <i>Spirulina maxima</i>	53
4.2.1.	Densidade.....	53
4.2.2.	Análise de distribuição de tamanho por difração de raio <i>laser</i>	53
4.2.3.	Análise imediata	54
4.2.4.	Análise elementar	55
4.2.5.	Análise bioquímica	55
4.3.	Adição dos catalisadores à biomassa.....	59
4.4.	Pirólise analítica.....	59
4.4.1.	Micro pirólise acoplada a GC/MS	59
4.4.2.	Micro pirólise catalítica acoplada a GC/MS.....	62
4.4.3.	Tratamento de dados	62
4.5.	Análise termogravimétrica.....	63
4.5.1.	Tratamento de dados	63
5.	Resultados e Discussão.....	68
5.1.	Caracterização da <i>Spirulina maxima</i>	68
5.1.1.	Análises imediata, bioquímica e elementar	68
5.1.2.	Densidade e análise de distribuição de tamanho	70
5.2.	Micro pirólise acoplada a GC/MS	71
5.3.	Micro pirólise catalítica da <i>Spirulina maxima</i> acoplada a GC/MS	75
5.4.	Análises termogravimétricas	79
6.	Conclusão e Sugestões.....	88
6.1.	Caracterização da <i>Spirulina maxima</i>	88
6.2.	Micro pirólise Analítica.....	88

6.3.	Análises termogravimétricas	89
6.4.	Sugestões para trabalhos futuros	90
7.	Referências bibliográficas	91
8.	Apêndice A - Análises Termogravimétricas	96
8.1.	Análises termogravimétricas para a <i>Spirulina Maxima</i>	96
8.1.1.	Modelos de reação global.....	97
8.1.2.	Modelo de energia de ativação distribuída.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Produção de energia e eficiência fotossintética de diferentes fontes de biomassa.	23
Tabela 3.2 - Composição química de microalgas (% em base seca).....	24
Tabela 3.3 - Rendimentos (base seca) obtidos por diferentes tipos de processos termoquímicos.	31
Tabela 3.4 - Características e propriedades típicas do bio-óleo obtida a partir de pirólise rápida de madeira.....	45
Tabela 4.1 – Intervalo de tempo requerido após atingir a temperatura desejada.	57
Tabela 4.2 - Propriedades físicas dos catalisadores.....	59
Tabela 5.1 – Análise imediata, bioquímica e elementar para a <i>Spirulina maxima</i>	68
Tabela 5.2 - Densidade real para <i>Spirulina maxima</i>	70
Tabela 5.3 - Análise de distribuição de tamanho com e sem banho ultrassônico com distribuições acumulativas de 10, 50 e 90%.....	70
Tabela 5.4 - Principais compostos dos hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos não aromáticos, fenóis, oxigenados e nitrogenados.	71
Tabela 5.5 - Temperatura máxima de degradação e taxa máxima de perda de peso para diferentes taxa de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25 K/min).....	81
Tabela 5.6 - Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de Friedman e FWO para <i>Spirulina maxima</i>	83
Tabela 5.7- Coeficientes angulares das retas formadas pelos métodos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa para cada conversão.....	83
Tabela 5.8 - Valores de energia de ativação obtidos pelo método de Miura-Maki para <i>Spirulina maxima</i>	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Tipos de conversão química, termoquímica e bioquímica ((Milano et al., 2016).	27
Figura 3.2 -(a) Reator de leito fluidizado borbulhante, (b) Reator de leito fluidizado circulante, (c) Reator ablativo, (d) Reator de cone rotativo, (e) Reator a vácuo, (f) Reator ciclônico de pirólise, adaptado de Bridgwater (2003) e Cardoso (2012).	35
Figura 3.3 - Unidade de processo com catálise <i>in-situ</i> , adaptado de Yildiz et al. (2016).	39
Figura 3.4- Unidade de processo com catálise <i>ex-situ</i> adaptado de Yildiz et al. (2016).	40
Figura 3.5 Reação de Diels-Alder (Bulushev e Ross, 2011).	42
Figura 3.6 - Aplicações potenciais dos produtos da pirólise rápida de biomassa (Borges, 2014).	46
Figura 4.1 - <i>Spirulina maxima</i> seca e moída.	52
Figura 4.2 - Sistema de micro pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas.	61
Figura 4.3 – Exemplo de cromatograma gerado na micro pirólise da <i>Spirulina maxima</i> .	62
Figura 5.1 - Efeito da temperatura na micro pirólise analítica da <i>Spirulina maxima</i> na ausência de catalisadores, com taxa de aquecimento de 20°C/ms e tempo de reação de 10s.	72
Figura 5.2 - Efeito da taxa de aquecimento na micro pirólise analítica da <i>Spirulina maxima</i> na ausência de catalisadores, com temperatura de reação 450°C e tempo de reação de 10s.	73
Figura 5.3 - Efeito do tempo de reação na micro pirólise analítica da <i>Spirulina maxima</i> na ausência de catalisadores, com temperatura de reação de 450°C e taxa de aquecimento de 20°C/ms.	74
Figura 5.4 - Micro pirólise da <i>Spirulina maxima</i> , sem catalisador e com a adição de ZSM-5.	75
Figura 5.5 - Micro pirólise da <i>Spirulina maxima</i> , sem catalisador e com adição de HY-340.	77
Figura 5.6 - Micro pirólise catalítica da <i>Spirulina maxima</i> : comparação dos rendimentos obtidos para os grupos de compostos.	79
Figura 5.7 - Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa para a <i>Spirulina maxima</i> .	80
Figura 5.8 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da <i>Spirulina maxima</i> pelo método de Friedman.	82
Figura 5.9 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da <i>Spirulina maxima</i> pelo método de Flynn-Wall-Ozawa.	82

Figura 5.10 - Regressões lineares para estimativa dos parâmetros cinéticos da <i>Spirulina maxima</i> pelo método de Miura-Maki.....	84
Figura 5.11 - Comportamento da E_a em relação à conversão pelo método de Miura-Maki....	86
Figura 5.12 - Curva da energia de ativação distribuída construída pelo método de Miura-Maki.	87
Figura 8.1 - Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa para a <i>Spirulina maxima</i> (réplica).....	96
Figura 8.2 - Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa para a <i>Spirulina maxima</i> (tréplica).....	97
Figura 8.3 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da <i>Spirulina maxima</i> pelo método de Friedman (réplica).....	98
Figura 8.4 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da <i>Spirulina maxima</i> pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (réplica).....	98
Figura 8.5 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da <i>Spirulina maxima</i> pelo método de Friedman (tréplica).....	99
Figura 8.6 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da <i>Spirulina maxima</i> pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (tréplica).....	99
Figura 8.7 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da <i>Spirulina maxima</i> pelo método de Miura-Maki (réplica).....	100
Figura 8.8 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da <i>Spirulina maxima</i> pelo método de Miura-Maki (tréplica).....	101

NOMECLATURA

A	Massa do balão ou copo <i>reboiler</i> mais resíduo	g
A ₀	Fator pré-exponencial	[s ⁻¹]
B	Massa do balão ou copo <i>reboiler</i> vazio	g
b	Valor do branco	
C	Massa do cadinho mais resíduo	g
D	Massa do cadinho mais cinzas	g
E	Quantidade de extrato etéreo	g/kg
E _a	Energia de ativação	kJ/mol
F	Quantidade de fibra bruta	g/kg
f	Fator de transformação do nitrogênio (16% de nitrogênio = 6,25)	g/mol
M ₁	Molaridade real da solução de ácido sulfúrico	mol/L
M ₂	Molaridade real da solução de hidróxido de sódio	mol/L
M _{1b}	Molaridade real da solução de ácido sulfúrico usado no branco	mol/L
M _{2b}	Molaridade real da solução de hidróxido de sódio usado no branco	mol/L
m	Massa da amostra inicial	g
m ₀	Massa inicial	kg
m _t	Massa no tempo t	kg
m _r	Massa residual ao final da análise térmica	kg
p(x)	Função proposta por Doyle (1961)	[-]
P	Quantidade de proteína bruta	g/kg
R	Constante universal dos gases	kJ/molK
T	Temperatura absoluta	K
t	Tempo	s
V ₁	Volume da solução de ácido sulfúrico utilizado	mL
V ₂	Volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação	mL
V _{1b}	Volume da solução de ácido sulfúrico utilizado no branco	mL
V _{2b}	Volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação do branco	mL

x Constante da Equação (4.10), com $20 \leq x \leq 60$ [-]

SÍMBOLOS

α Conversão [-]

β Taxa de aquecimento K/min

RESUMO

O uso de microalgas e cianobactérias como fonte de produção de bicomcombustíveis e outros produtos químicos de interesse comercial tem sido largamente reportada como uma tecnologia sustentável promissora. Em decorrência desse fato, as fontes de energia renováveis, como a biomassa, têm papel fundamental no contexto energético, ambiental e sócioeconômico. Uma vez que as microalgas estão entre os microorganismos fotossintéticos de crescimento mais rápido, além de terem a capacidade de se adaptar facilmente a várias condições climáticas e alta eficiência na fixação de CO₂. A *Spirulina maxima* é considerada uma potencial matéria-prima para pirólise rápida, pois é uma cianobactéria que possui baixo teor de lipídios e alta quantidade de proteínas. Os hidrocarbonetos aromáticos, largamente empregados na indústria são os principais derivados da pirólise de proteínas. Neste estudo, análises termogravimétricas foram realizadas e os parâmetros cinéticos referentes à degradação térmica da biomassa foram identificados segundo três metodologias; dentre elas dois modelos globais isoconversionais (Friedman e Flynn-Wall-Ozawa) e um de energia de ativação distribuída (Miura-Maki). Observou-se concordância entre os resultados de energia de ativação obtidos pelas três metodologias, ou seja, 132,62, 143,77 e 130,04 kJ/mol, respectivamente para os modelos de Flynn-Wall-Ozawa, Friedman e Miura-Maki. Foram realizadas análises de micropirólise para biomassa pura em três diferentes temperaturas de reação (450, 550 e 650°C); assim, a composição dos vapores formados foi avaliada. As análises realizadas a 650°C apresentaram o maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos além de uma redução de compostos oxigenados. Variou-se também a taxa de aquecimento em 1, 5, 10, 15, e 20°C/ms; ao analisar a composição dos vapores pôde-se observar que não houve mudanças significativas ao variar a taxa de aquecimento. Outro parâmetro analisado foi o tempo de reação, sendo realizadas análises em três diferentes tempos de reação (10, 20 e 30 s); assim analisou-se a composição dos vapores gerados. Com o aumento de tempo de reação houve uma diminuição dos compostos oxigenados, entretanto não houve mudanças significativas nos compostos aromáticos. Foi realizada também a micropirólise catalítica da *Spirulina maxima* com adição de dois tipos de catalisadores ácidos: zeólita (ZSM-5) e nióbio (HY-340). Nas condições estudadas, a *Spirulina maxima* adicionada de zeólita apresentou resultados expressivos para a seletividade de hidrocarbonetos aromáticos, para a razão biomassa/catalisador de 1:10, a produção foi aumentada em mais de cinco vezes em relação à biomassa pura. O catalisador à base de nióbio (HY-340) não apresentou efeito catalítico significativo em relação à produção de aromáticos. O nióbio é pouco explorado como catalisador para pirólise de biomassas, mas é promissor para estudos, pois apresenta alta acidez e um custo significativamente menor que as zeólitas comerciais. É importante ressaltar que os dados coletados no trabalho em questão podem ser úteis para projetos de reatores.

Palavras-chave: Microalga; cianobactéria; pirólise catalítica *in-situ*; modelos de energia de ativação; análise termogravimétrica (TGA); melhoramento do bio-óleo.

ABSTRACT

The use of microalgae and cyanobacteria as an important source for biofuels and value-added chemicals has been widely reported as a promising sustainable technology. As a result of this fact, renewable energy sources, such as biomass, have a fundamental importance in the energy, environment and socioeconomic context. Due to they are among the fastest growing photosynthetic microorganisms, they also have the ability to easily adapt to various climatic conditions and have high efficiency in fixing CO₂. A *Spirulina maxima* is considered a potential raw material for fast pyrolysis due to its low lipid and high protein contents. Aromatic hydrocarbons, which are widely used in industry, are the main derivatives of protein pyrolysis. In this study, thermogravimetric analyses were performed and the activation energy values for biomass thermal degradation were identified using three methodologies: the Friedman and the Flynn-Wall-Ozawa isoconversional methods, and the Miura-Maki distributed activation energy model. The three methodologies resulted in similar mean values of activation energy, namely, 132.2, 143.77 and 130.04 kJ/mol, respectively, for the Flynn-Wall-Ozawa, Friedman and Miura-Maki models. The micropyrolysis of the pure biomass was analyzed at three different reaction temperatures (450, 550 and 650°C) and the composition of the vapor products was evaluated. The micropyrolysis performed at 650°C presented the highest yield of aromatic hydrocarbons and a decrease in oxygenated compounds. In addition, the heating rate was also varied in 1, 5, 10, 15, and 20 ° C / ms, and the composition of the vapors products was evaluated, it can be observed that there were no significant changes when the heating rate varied. Another parameter analyzed was the reaction time, analyzes were performed at three different reaction times (10, 20 and 30). So the composition of the vapors products generated was analyzed, with the increase of reaction time there was a decrease of the oxygenated compounds, however, there were no significant changes in the aromatic compounds. A *Spirulina maxima* was also subjected to catalytic micropyrolysis by the addition of two types of acid catalysts: zeolite ZSM-5 and niobic acid (HY-340). Under the conditions of this study, the addition of zeolite to microalgae yielded significant results in the production of aromatic hydrocarbons, i.e., the production volume was more than five-fold greater with the biomass-to-catalyst ratio of 1:10 than with the pure biomass. The catalytic effect of the niobium-based catalyst (HY-340) on the production of aromatic compounds was negligible. The niobium is little explored as a catalyst for biomass's pyrolysis, but it is promising for studies, due to the niobium present high acidity and a significantly lower cost than the commercial zeolites. It is important to emphasize that the data collected in this work can be useful for reactor projects.

Keywords: microalgae; cyanobacteria; *in-situ* catalytic pyrolysis; activation energy models; thermal gravimetric analysis (TGA); upgrading of bio-oil;

1. INTRODUÇÃO

O aumento da preocupação da população com o aquecimento global e a redução progressiva de combustíveis fósseis em decorrência da exploração de reservas naturais, gerou um incremento dos estudos relacionados às fontes de energias renováveis. Dessa forma as fontes de energias renováveis, como a biomassa, têm papel fundamental no contexto energético, ambiental e socioeconômico.

Sendo a terceira maior fonte de energia mundial, a biomassa possui um custo relativo baixo, pois inclui resíduos industriais e agrícolas (Vamvuka et al., 2003). Carbono, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio são os principais elementos da biomassa, além de enxofre e algumas espécies inorgânicas em pequenas porções (Guedes et al., 2010).

Atualmente, cianobactérias e microalgas têm sido estudadas como fonte de produção de biocombustível, já que elas estão dentre os microrganismos fotossintéticos com crescimento mais rápido. Como possuem uma alta capacidade em se reproduzir em água doce e salgada a uma alta taxa de crescimento, elas evitam competição por terras aráveis.

Acredita-se que a produção de algas em águas salobras pode ser economicamente viável para a indústria em zonas áridas do mundo onde a escassez de água adequada para a agricultura convencional prejudica a produção de alimentos e produtos naturais. As cianobactérias, do gênero *Spirulina (platensis ou maxima)*, são particularmente promissoras no cultivo em águas salinas, pois são encontradas como um único organismo dominante em lagos alcalinos com pH acima de 11 como em regiões áridas ou semiáridas da África e da América Central (Vonshak et al., 1982).

As microalgas e cianobactérias são as formas mais antigas de vida no planeta. Esses seres são responsáveis pela produtividade primária da terra, trabalham convertendo luz solar e dióxido de carbono em biomoléculas através da realização da fotossíntese, sendo os únicos organismos conhecidos capazes de realizar tanto a fotossíntese oxigênica como a produção de hidrogênio.

Há controvérsias na literatura a respeito da classificação das cianobactérias e microalgas, uma vez que as algas verdes azuladas são classificadas taxonomicamente dentro do grupo das bactérias (Reino *Procarvotae*) com a denominação de cianobactérias que tem sido tradicionalmente considerada microalga (Chagas et al., 2016). Neste trabalho o termo “microalgas” fará alusão a microalgas e cianobactérias.

Recentemente as microalgas e cianobactérias vêm sendo muito estudadas como fonte alternativa para produção de biocombustíveis e produtos químicos. Para a conversão da biomassa são necessários processos termoconversionais. Dentre esses processos, a pirólise apresenta alto rendimento ao converter a biomassa em gás, líquido e sólidos derivados, em temperaturas relativamente baixas, entre 300 e 600°C (Murata et al., 2012).

A pirólise é caracterizada pela decomposição térmica direta dos componentes orgânicos presentes na biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio. Esse processo termoquímico é usado para a produção de combustíveis, solventes e produtos químicos (Klass, 1998).

A micropirólise é uma técnica analítica rápida e confiável que fornece informações preliminares úteis para desenvolvimento do complexo processo de produção de bio-óleo.

De acordo com Wang et al. (2013), a pirólise rápida da microalga *C. vulgaris* remanescente (com a maior parte de lipídios retirada), que contém aproximadamente 61% de proteína, usando um reator de leito fluidizado, apresentou rendimento de bio-óleo de 53%, destacando em sua composição a presença de aromáticos, aminas, ácidos carboxílicos e fenóis.

Uma potencial matéria-prima para a produção do bio-óleo é a cianobactéria *Spirulina maxima*, uma vez que possui uma pequena quantidade de lipídios e grande quantidade de proteínas. Como os hidrocarbonetos aromáticos são os principais derivados da fração proteica, a *Spirulina maxima* se torna cada vez mais atrativa para a indústria química, já que os hidrocarbonetos aromáticos são responsáveis pela produção de corantes, explosivos, repelentes, dentre outros.

Em abordagem taxonômica, *Spirulina* é um nome usado para descrever principalmente duas espécies de cianobactérias, *Arthrospira platensis* e *Arthrospira maxima* (Gershwin and Belay, 2007). A *Spirulina* utilizada no trabalho em questão é a *Arthrospira maxima*, por isso é chamada de *Spirulina maxima*.

O cultivo de *Spirulina* exige temperaturas relativamente altas, uma adequada quantidade de nutrientes e luz solar. Essas condições podem ser encontradas nas regiões tropicais ou subtropicais, onde se consegue produzir essa biomassa de alta qualidade.

Bio-óleo com alto teor de oxigênio é muito indesejável para combustíveis, uma vez que provoca instabilidade no óleo devido a reações de oxidação (Chagas et al., 2016). Alguns estudos mostram que bio-óleo produzido a partir de biomassa proteica são mais estáveis e possuem propriedades superiores ao bio-óleo produzido a partir de biomassa lignocelulósica,

pois apresentam teor de oxigênio mais baixo e um poder calorífico mais elevado. Entretanto o bio-óleo oriundo da biomassa proteica possui alto teor de nitrogênio devido à proteína, o que pode causar instabilidade no bio-óleo. Em decorrência desse fato, a pirólise catalítica é uma estratégia para melhorar a qualidade dos vapores condensáveis produzidos, aumentando a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos, além de diminuir a quantidade de nitrogenados e oxigenados (Chagas et al., 2016).

O constante interesse pelos compostos aromáticos pode ser justificado pelo fato de que há milhares de estruturas orgânicas de origem natural que contêm núcleos aromáticos e que apresentam atividades biológicas significativas. Um exemplo é o da aspirina, sintetizada através de uma derivatização simples do ácido salicílico, que é de origem natural (Caramori e Oliveira, 2009).

Nas microalgas os hidrocarbonetos aromáticos são derivados, principalmente, a partir da fração de proteínas (Du et al., 2013). Nesse contexto, a *Spirulina maxima* pode ser uma matéria-prima potencial para a produção de bio-óleo rico e hidrocarbonetos aromáticos, devido ao seu alto teor de proteínas.

A termogravimetria é uma técnica que mede a variação da perda de massa de um material em relação ao tempo, temperatura e taxa de aquecimento. Essa técnica permite conhecer o do comportamento térmico e dos parâmetros cinéticos da biomassa, o que é importante para a modelagem da decomposição de sólidos hidrocarbonados.

Ainda que a termogravimetria trabalhe com taxas de aquecimentos relativamente baixas (em torno de 25°C/min) em relação às taxas da pirólise rápida (em torno de 20°C/ms), é uma técnica útil para se avaliar os processos de pirólise e volatilização. As técnicas experimentais que empregam altas taxas de aquecimento não podem garantir medidas precisas da variação da temperatura com a massa (Várhegyi et al., 2009).

Segundo Yang et al. (2014), a microalga *C. sorokiniana 21* mostrou baixa energia de ativação em relação à *Monoraphidium 3s35*, os parâmetros cinéticos foram calculados utilizando o modelo de energia de ativação distribuída baseado em diferentes taxas de aquecimento.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral desse trabalho foi analisar a influência da temperatura, do tempo de reação, da taxa de aquecimento e da presença de catalisadores na composição dos produtos formados durante a micro pirólise da *Spirulina maxima*. Foi ainda determinar os parâmetros cinéticos e o comportamento da biomassa durante sua decomposição térmica, utilizando dados termogravimétricos. Os modelos de cálculo foram dois modelos globais isoconversionais (Flynn-Wall-Ozawa e Friedman) e um modelo de energia de ativação distribuída (Miura-Maki).

2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Caracterização completa da *Spirulina maxima*:
 - ✓ Análise imediata.
 - ✓ Análise elementar.
 - ✓ Análise bioquímica.
 - ✓ Densidade real.
 - ✓ Análises de distribuição de tamanho.
- Análise da influência de parâmetros operacionais na micro pirólise da *Spirulina maxima*, como:
 - ✓ Tempo de reação.
 - ✓ Temperatura.
 - ✓ Taxa de aquecimento.
- Análise da influência de dois catalisadores no produto final da micro pirólise da *Spirulina maxima*:
 - ✓ Pentóxido de nióbio hidratado (HY-340).
 - ✓ Zeólita (ZSM-5).

- Análise termogravimétrica completa da biomassa, estimando parâmetros cinéticos clássicos e o comportamento da biomassa em sua decomposição térmica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica a respeito da biomassa utilizada, dos processos de conversão de biomassa com destaque para o processo utilizado no trabalho, a pirólise rápida, sobre as técnicas de termogravimetria e pirólise analítica.

3.1. Biomassa

Biomassa é considerada, geralmente, como qualquer material orgânico composto principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Além de enxofre em pequenas proporções. Alguns tipos de biomassa possuem proporções significativas de materiais inorgânicos (Guedes et al., 2010).

A fonte de energia renovável de maior potencial para as necessidades energéticas da sociedade moderna é a biomassa. A energia proveniente da biomassa baseada em vegetação de curta rotação e outras culturas energéticas pode contribuir significativamente para os objetivos do Acordo de Quioto na redução das emissões de gases de efeito de estufa e para os problemas relacionados com as alterações climáticas (Bridgwater, 2003).

Uma grande quantidade de materiais naturais e derivados são recursos de biomassa, tais como espécies lenhosas e herbáceas, resíduos de madeira, bagaço de cana, resíduos agrícolas e industriais, resíduos de papel, resíduos sólidos urbanos, serragem, biosólidos, grama, resíduos de indústrias de alimentos, resíduos animais, plantas aquáticas e outras (Yaman, 2004).

A fonte de biomassa pode ser considerada como o material orgânico em que a energia solar é estocada nas ligações químicas. Quando as ligações químicas entre as moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio se rompem através da digestão, combustão ou decomposição, a substância libera a energia química estocada nas ligações (McKendry, 2002).

Grande quantidade de energia chega à superfície terrestre na forma de raios solares e essa energia pode ser utilizada para o crescimento da biomassa. Essa energia é capturada via fotossíntese, transformando dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) em componentes orgânicos, assim começa a etapa inicial de crescimento da biomassa, que pode ser utilizada como alimento, fibras e material para construção (Klass, 1998).

Nos últimos anos, a biomassa mais utilizada foi a fossilizada como carvão e petróleo. No entanto, uma vez que leva milhões de anos para converter material orgânico em combustíveis fósseis, estes não são renováveis dentro de uma escala de tempo em que a humanidade possa utilizá-lo. Além de que, a queima de combustíveis fósseis contribui para o “efeito estufa” (McKendry, 2002).

No planeta a quantidade de carbono existente está em fluxo contínuo e várias reações reversíveis e irreversíveis acontecem para que as fontes se renovem, até mesmo os combustíveis fósseis. Entretanto, algumas fontes de carbono são mais renováveis que outras, como no caso da biomassa.

Segundo Mohan et al. (2006), os principais componentes da biomassa são: celulose, hemicelulose, lignina, extratos orgânicos e minerais orgânicos. Os diferentes tipos de biomassa podem conter diferentes quantidades desses materiais.

3.2. Microalgas e cianobactérias

Microalgas são seres fotossintetizantes presentes em sistemas aquáticos, que possuem uma grande diversidade de formas e funções ecológicas, e que podem ser aproveitadas em atividades econômicas. Comumente, apresentam elevadas taxas de crescimento, o que proporciona alta produção de material em intervalos de tempo curtos. A produtividade de sistemas algáceos é superior a de quaisquer culturas agrícolas conhecidas (Borges-Campos et al., 2010).

As microalgas e cianobactérias são as formas de vida mais antiga no planeta. São responsáveis pela produtividade primária da terra, trabalham convertendo luz solar e dióxido de carbono em biomoléculas através da realização da fotossíntese. (Chagas et al., 2016).

As microalgas podem se desenvolver em uma ampla gama de ambientes aquáticos. As microalgas utilizam eficientemente o gás carbônico e são responsáveis por mais de 40% da fixação mundial de carbono, sendo a maior parte dessa produtividade proveniente de microalgas marinhas (Hannon et al., 2010).

Atualmente, muitos estudos estão sendo feitos utilizando microalgas para a produção de biocombustíveis associada à captura de CO₂ e ao tratamento de águas residuais, os quais são mais eficientes na conversão de energia solar em biomassa do que outras plantas (Borges-Campos et al., 2010).

O cultivo de microalgas não exige solos aráveis, dessa forma, não compete com a produção de alimentos que atualmente vem sendo um grande desafio para a produção de biocombustíveis de primeira e segunda geração. Portanto, a concorrência por solos aráveis com outras culturas, em especial para o consumo humano, é grandemente reduzida (Chagas et al., 2016).

As microalgas requerem nutrientes, luz, água e uma fonte de carbono, na maioria das vezes CO₂, para um crescimento eficiente. Os principais nutrientes necessários para a maioria das algas incluem fósforo, nitrogênio, ferro e enxofre. Muitas vezes, a necessidade de nutrientes necessária para o crescimento de algas é ignorada, uma vez que as algas são muito eficientes ao sequestrar esses nutrientes quando presentes no seu ambiente (Hannon et al., 2010).

As microalgas pertencem ao reino Protista, portanto são eucariontes, podendo ser unicelulares ou pluricelulares. Enquanto as cianobactérias, conhecidas também como algas verde-azuladas, pertencem ao reino Monera, são procariontes, unicelulares ou multicelulares fazendo parte do grupo das eubactérias que estão inseridas na divisão *Chloroxybacteria*, sendo as únicas bactérias capazes de produzir oxigênio como produto colateral da fotossíntese (Chagas et al., 2016).

Em decorrência desse fato, há controvérsias na literatura a respeito da classificação de cianobactérias e microalgas, dessa forma, neste trabalho o termo “microalgas” fará alusão a microalga e cianobactérias, indistintamente.

Devido às vantagens que as microalgas oferecem frente a muitas outras espécies, pesquisadores e empresários de todo o mundo tem demonstrado grande interesse no desenvolvimento de processos de produção de biocombustíveis e bio-produtos a partir de diferentes espécies (Chagas et al., 2016).

Dentre os combustíveis renováveis mais promissores destaca-se o biodiesel, uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, produzido pela reação de um óleo ou gordura com um álcool, na presença de um catalisador.

As microalgas apresentam maior eficiência fotossintética e maior produtividade em relação aos vegetais superiores, como pode ser observado na Tabela 3.1, onde também se pode observar as médias de produtividade de biomassa em barris equivalentes de petróleo (bep) por hectare (ha) por ano. Calculou-se a eficiência fotossintética com base em uma estimativa de 10 mil bep de energia solar média por hectare por ano (Franco et al., 2013).

Tabela 3.1 - Produção de energia e eficiência fotossintética de diferentes fontes de biomassa.

Biomassa	Combustível produzido	Produtividade (bep/ ha ano)	Eficiência fotossintética (%)
Milho	Etanol	20	0,2
Cana-de açúcar	Etanol	210-250	2-3
Soja	Biodiesel	13-22	0,1-0,2
Girassol	Biodiesel	8,7-16	0,1-0,2
Microalgas	Biodiesel	390-700	4-7

Fonte: (Franco et al., 2013)

Microalgas e cianobactérias oferecem potenciais possibilidades na produção de biocombustíveis, assim como a produção de produtos de alto valor, tais como produtos farmacêuticos e compostos bioativos (Chagas et al., 2016).

3.3. Cultivos de microalgas

O cultivo comercial de microalgas em grande escala foi iniciado no Japão usando a espécie *Chlorella* no início da década de 1960 e seguido pelo cultivo e colheita de espécies de *Athrospira* no Lago Texcoco pela Sosa Texcoco. Existem inúmeros estudos de investigação sobre as microalgas, mas nem sempre resultam em aplicações comerciais (Milano et al., 2016).

O cultivo de microalgas com fins energéticos começou há anos, quando as microalgas, capazes de acumular uma grande quantidade de lipídios apareceram como um substituto promissor na produção de biodiesel (Caporgno et al., 2015). Cultivos fotoautotróficos é a forma mais comum de cultivo de microalgas.

Esse cultivo exige uma fonte de radiação solar e uma fonte de carbono para a fotossíntese. Além disso, a luminosidade também é necessária para a fixação do carbono e para o aumento da taxa de crescimento das microalgas elevando a produção de biomassa (Milano et al., 2016).

De acordo com Milano et al. (2016), a fonte de carbono é fundamental para o crescimento e quanto mais elevada a concentração maior será a produtividade de biomassa. Entretanto essa maior concentração de carbono pode reduzir o pH no meio de cultivo, o que pode inibir o crescimento de microalgas.

Os sistemas de cultivo de microalgas são geralmente classificados em sistemas abertos ou fechados, dependendo de suas condições de projeto. Em sistemas abertos, as

microalgas são cultivadas em ambientes abertos como lagoas, canais profundos, unidades circulantes rasas, dentre outro. Enquanto em sistemas fechados o cultivo de microalgas ocorre em locais fechados e transparentes para que as microalgas possam ser expostas à luz solar ou à radiação para facilitar a fotossíntese (Milano et al., 2016).

Em decorrência desses fatos e da diferença natural de cada espécie de microalga, existem uma extensa gama de microalgas com diferentes constituições como se pode observar na Tabela 3.2 a seguir, em que foram explicitados os principais constituintes de cada espécie:

Tabela 3.2 - Composição química de microalgas (% em base seca).

Microalga	Lipídio	Proteína	Carboidrato
<i>Anabaena cylindrica</i>	4–7	43–56	25–30
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	3	62	23
<i>Arthrospira máxima</i>	6–7	60–71	13–16
<i>Botryococcus braunii</i>	86	4	20
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	21	48	17
<i>Chlorella ellipsoidea</i>	84	5	16
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	2	57	26
<i>Chlorella sorokiniana</i>	20-36	21-53	5-25
<i>Chlorella vulgaris</i>	14-22	51-58	12-17
<i>Dunaliella salina</i>	6	57	32
<i>Dunaliella bioculata</i>	8	49	4
<i>Euglena gracilis</i>	14-20	39-61	14-18
<i>Prymnesium parvum</i>	22-38	30-45	25-33
<i>Porphyridium cruentum</i>	9-14	28-39	40-57
<i>Scenedesmus obliquus</i>	12-14	50-56	10-17
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	1,9	47	-
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	16-40	8-18	21-52
<i>Spirulina maxima</i>	6-7	60-71	13-16
<i>Spirogyra sp.</i>	11-21	6-20	33-64
<i>Spirulina platensis</i>	4-9	46-63	8-14
<i>Synechococcus sp.</i>	11	63	15
<i>Tetraselmis maculata</i>	3	52	15

Fonte: (Milano et al., 2016)

3.4. *Spirulina*

A *Spirulina* foi redescoberta no meio dos anos 60 pelo botânico Jean Léonard em uma expedição pela África. Algumas tribos utilizavam a *Spirulina* na composição de um bolo, chamado *dihé* no dialeto local. Dessa forma, em meados do ano 60 a filamentososa verde azulada alga ou cianobactéria atraiu interesse de pesquisadores, em decorrência do fato de ser muito usada na dieta de algumas tribos na região do Kanem (Vonshak et al., 1982).

A *Spirulina* contém clorofila como as plantas superiores e pertence ao grupo das *Cyanophyta* da classe *Cyanophyceae*, que representam as algas verdes azuladas, mas de acordo com bacteriólogos é uma bactéria devido à sua estrutura procariótica. São seres fotoautótrofos que crescem naturalmente em água salobra e salinas, em ambientes tropicais e subtropicais (Chagas et al., 2016). É uma cianobactéria helicoidal, com filamentos multicelulares de aproximadamente 50-300 μm de comprimento e 10 μm de diâmetro (Vonshak et al., 1982).

Ao longo dos anos, a *Spirulina* tem atraído a atenção de pesquisadores, pois possuem um alto teor de proteínas e um baixo teor de lipídios. Os últimos estudos têm mostrado o grande interesse pela *Spirulina* na produção de biocombustíveis e de produtos com valor agregado. Para isso são necessários processos de conversão eficientes.

3.5. Hidrocarbonetos aromáticos

Em 1960, durante a Conferência de Jerusalém, chegou-se a um consenso de que os compostos aromáticos deveriam ser planares, cíclicos e possuir um sistema de elétrons π deslocalizados, manifestando algumas características moleculares típicas, como aumento da estabilidade termodinâmica. No entanto, ainda hoje é cada vez mais comum o surgimento de novas propostas para a avaliação da aromaticidade nos sistemas moleculares orgânicos e organometálicos (Caramori e Oliveira, 2009).

As estruturas orgânicas de origem natural que contêm núcleos aromáticos e que apresentam atividades biológicas significativas justificam o tamanho interesse por esses compostos. No entanto, é evidente que o interesse pelos compostos aromáticos vai além das suas ocorrências naturais, dada a grande aplicabilidade de compostos como flavonoides, alcaloides, porfirinas, ftalocianinas e outros derivados aromáticos, largamente utilizados na indústria farmacêutica. (Caramori e Oliveira, 2009).

Devido ao seu caráter apolar, os hidrocarbonetos aromáticos são muito utilizados como solventes, além de ser usado como matéria-prima para inúmeros compostos importantes (medicamentos, inseticidas, explosivos, etc.).

Os hidrocarbonetos aromáticos são principalmente derivados da fração proteica na microalga e seu rendimento aumenta com o aumento da temperatura. O que sugere que a descarboxilação, desaminação e a ruptura das ligações de carbono (formação de radical) ocorrem durante a decomposição primária da fenilalanina e tirosina (Du et al., 2013).

3.6. Métodos de conversão de biomassa

Os combustíveis e resíduos de biomassa podem ser convertidos em energia através de processos térmicos, biológicos e físicos. Cada área de processo é descrita com a maior ênfase nas tecnologias que estão atraindo mais atenção nas áreas de pesquisa, demonstração e comercial.

A conversão de biomassa em energia pode ocorrer de várias maneiras, que podem ser classificadas em três subclasses: química, bioquímica e termoquímica, como mostra a Figura 3.1 a seguir. O método de conversão é essencial para a determinação da biomassa utilizada, da forma de energia final desejada e da viabilidade econômica (Milano et al., 2016).

A partir da Figura 3.1, podem-se observar os principais processos de conversão das três subclasses. Para os processos químicos, são transesterificação e esterificação. A digestão anaeróbia, fermentação alcoólica e interesterificação são os principais processos de conversão bioquímica. No processo termoquímico, têm-se como principais a gaseificação, liquefação, pirólise e combustão direta. Como o processo de pirólise é o mais efetivo para a conversão de microalgas, que é a biomassa utilizada no trabalho em questão. Esse processo terá maior destaque posteriormente.

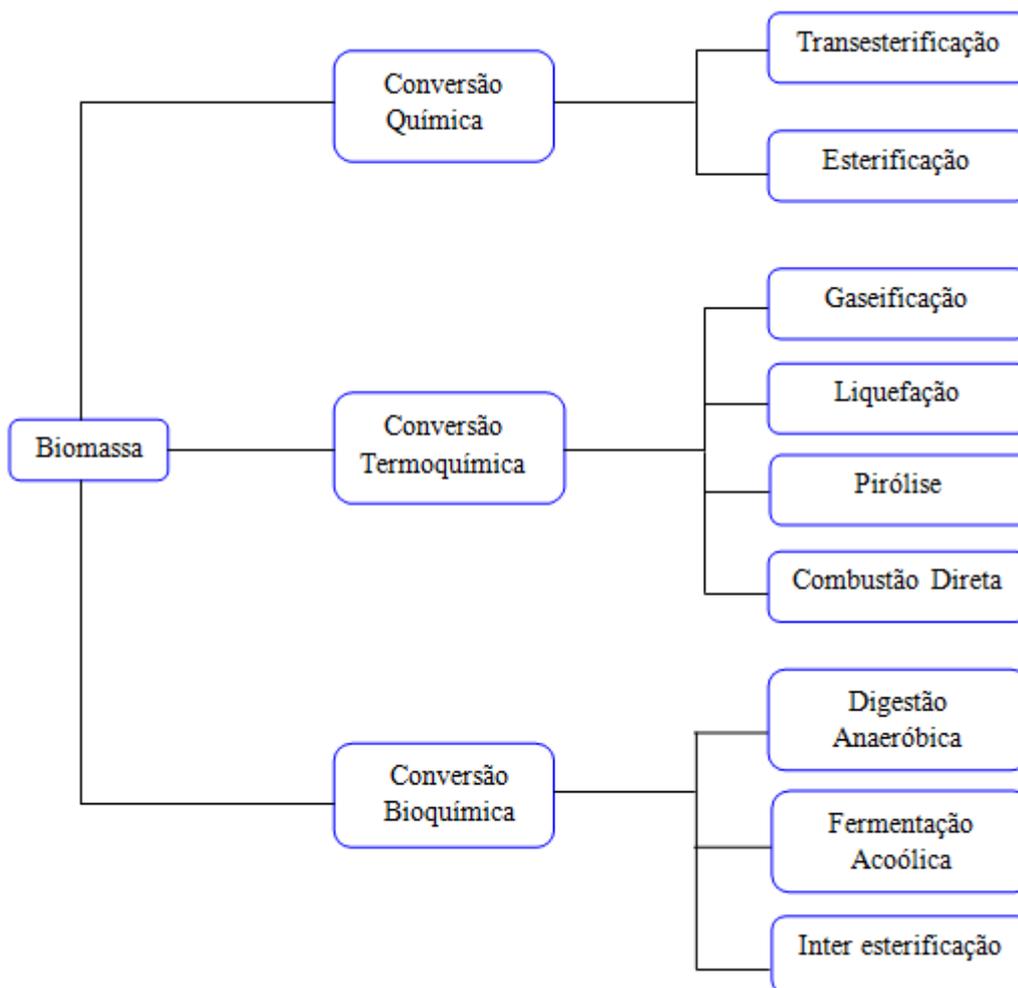


Figura 3.1 - Tipos de conversão química, termoquímica e bioquímica (Milano et al., 2016).

3.6.1. Conversão química

A conversão química é o processo de utilização de reações químicas para a conversão de biomassa em energia.

A transesterificação é um processo de conversão química utilizada na produção de biodiesel. O processo ocorre com a reação do triglicerídeo reagindo com o mono álcool na presença de ácidos, alcalinos ou catalisador baseado em enzimas, produzindo uma mistura de éster metílico e glicerol (Milano et al., 2016).

Outro método de conversão química é a esterificação, que é um processo de reação reversível. A reação converte ácidos livres em alquil éster através da catálise ácida. O objetivo é reduzir a formação de éster metílico e aumentar a conversão em biodiesel (Milano et al., 2016).

3.6.2. Conversão bioquímica

A conversão bioquímica é um processo de conversão de biomassa em outros combustíveis através da digestão anaeróbica, fermentação alcoólica e inter esterificação.

A digestão anaeróbica é o processo de conversão de resíduos orgânicos em biogás, na ausência de ar. O processo consiste na decomposição do material pela ação de bactérias (microrganismos, acidogênicos e metanogênicos). Envolve principalmente a produção de metano e dióxido de carbono (Milano et al., 2016).

A fermentação alcoólica é um processo de conversão de açúcar, amido ou celulose presente na biomassa em bioetanol. Resumidamente, o processo ocorre moendo a biomassa e hidrolisando o amido em açúcar por enzimas, depois a mistura é fermentada por leveduras para produzir o bioetanol (Milano et al., 2016).

A reação de inter esterificação é um processo de utilização de enzima como catalisador para produzir ácidos ésteres. Isto pode ser conseguido utilizando enzima de atividade elevada tal como *Candida Antarctica*, que produz triacetina e éster de metílico ou ácido acético de cadeia longa (Milano et al., 2016).

3.6.3. Conversão termoquímica

A conversão termoquímica é um processo de decomposição térmica de biomassa em produtos combustíveis. Vários processos térmicos estão disponíveis para se converter termicamente biomassa em uma forma mais útil de energia como: Combustão direta, liquefação, gaseificação e pirólise. Cada um desses processos conduz a um conjunto de produtos e utilizam diferentes configurações de equipamentos, operando de modo independente.

A conversão termoquímica tem várias vantagens, tais como menor emissão de gases compostos de carbono, curto tempo de processamento, ausência de emissão de gás de escape. Além de que pode utilizar biomassa úmida ou seca, e variadas misturas. Outro fator importante é que patógenos e compostos ativos farmacêuticos são eliminados devido à alta temperatura.

3.6.3.1. Combustão direta

A queima de biomassa para obter calor é o processo de conversão térmica mais antiga e conhecida, a combustão. Além de energia, a reação de queima gera água e dióxido de carbono. Sabe-se que o processo de combustão é a tecnologia dominante para se produzir calor ou combustível. Aproximadamente 95% da energia proveniente da biomassa, utilizada atualmente é originada da combustão direta (Klass, 1998).

A combustão da biomassa consiste na oxidação rápida de carbono e hidrogênio, sendo um processo que envolve uma sequência de reações químicas exotérmicas. A energia armazenada nas ligações químicas de um combustível é convertida em energia térmica, podendo ser utilizada nas indústrias e usinas para gerar vapor para as turbinas e produzir eletricidade e calor. Nesse processo, geralmente se usa ar em excesso para garantir a combustão completa.

Outro fator importante é a temperatura de reação, uma vez que quando comparadas com biomassas lignocelulósicas, microalgas e cianobactérias exigem temperaturas de decomposições menores durante o processo de degradação térmica devido à constituição de estas espécies ser baseada principalmente em proteínas, lipídios e carboidratos, tendo resistência térmica mais baixa que as biomassas lignocelulósicas constituídas por celulose, hemicelulose e lignina (López-González et al., 2014).

É importante ressaltar que a temperatura de combustão depende do tempo de reação, da intensidade da combustão, da velocidade de queima e da energia transferida para as vizinhanças. No processo de combustão, primeiramente, ocorre a vaporização da água presente na biomassa, com temperatura entre 150 e 200°C. Posteriormente, são iniciadas na superfície da biomassa a decomposição e a volatilização dos compostos orgânicos. Os outros componentes carbonados são queimados pela difusão do oxigênio na superfície do sólido, com temperaturas entre 400 e 800°C. O uso de ar pré-aquecido permite que o processo atinja temperatura de 1500°C na combustão de biomassa seca (Klass, 1998).

A combustão de biomassa é amplamente praticada comercialmente para fornecer calor e energia. A eficiência global da combustão tende a ser baixa, em geral 15% para as pequenas plantas e até 30% para plantas maiores e mais novas (Bridgwater, 2003).

3.6.3.2. Liquefação

Recentemente, a liquefação hidrotérmica vem sendo sugerida como um possível método de produção de bio-óleo oriundo de microalgas e cianobactérias. Neste processo, o bio-óleo é produzido pela decomposição das biomoléculas em água quente comprimida em condições críticas sob ação de altas temperaturas e pressões e ataque hidrolítico (Faeth and Savage, 2016).

O processo envolve temperaturas entre 200 e 350° C e alta pressão, entre 5 e 20 MPa, sendo elevada o suficiente para manter a água em sua forma líquida. Utiliza-se catalisador para produzir bio-óleo e hidrogênio (Milano et al., 2016). O bio-óleo produzido apresenta um teor de oxigenados mais baixo do que bio-óleos produzidos a partir de biomassa lignocelulósica, sendo mais compatível com o óleo de petróleo (Marcilla et al., 2013).

A vantagem deste processo é a sua capacidade de converter a biomassa úmida em energia, mas o custo inicial é elevado devido à complexidade do sistema de alimentação e dos reatores (Milano et al., 2016).

3.6.3.3. Gaseificação

Gaseificação de biomassa é a mais recente tecnologia dos processos de conversão de biomassa em energia, e está sendo usada para melhorar a eficiência e reduzir os custos de geração de energia elétrica de biomassa por meio do uso de tecnologia de turbina a gás (Demirbas, 2004).

Segundo Bridgwater (2013), a gaseificação ocorre em um número sequencial de passos. Primeiramente realiza-se secagem para evaporar a umidade, posteriormente é feita a pirólise para gerar gases, alcatrões vaporizados ou óleos e um resíduo de carvão sólido. Por último, é feita a gaseificação ou oxidação parcial do carvão sólido, dos alcatrões e gases da pirólise.

Devido às temperaturas elevadas envolvidas na gaseificação, os alcatrões vaporizados tendem a ser refratários e são difíceis de remover por processos térmicos, catalíticos ou físicos. A qualidade do gás gerado é bastante importante para a geração de energia por turbinas, dessa forma o maior desafio da gaseificação é retirar esse alcatrão contaminado dos gases (Bridgwater, 2003).

3.7. Pirólise

Pirólise é a decomposição térmica direta dos componentes orgânicos presentes na biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio, para obtenção de líquidos, sólidos derivados e gases (Klass, 1998). A decomposição também é a primeira etapa dos processos de gaseificação e combustão, o que diferencia os três é que na pirólise não há oxidação.

A fase líquida é uma mistura complexa chamada bio-óleo, que dependendo da matéria-prima e das condições de processo pode ser semelhante ao óleo diesel. A fase gasosa é principalmente composta de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos leve. Já a fase sólida é denominada carvão ou char. É importante ressaltar que vários fatores como design de reator, parâmetros de reação (temperatura, taxa de aquecimento, tempo de reação, catalisador e pressão), características da biomassa (tipo, tamanho da partícula, forma e estrutura) influenciam diretamente no rendimento e qualidade do bio-óleo produzido pela pirólise (Chagas, 2016).

Dependendo da taxa de aquecimento e do tempo de residência do sólido, a pirólise de biomassa pode ser dividida em três principais tipos: pirólise lenta (convencional), pirólise rápida e pirólise *flash*. Como esses parâmetros influenciam no produto final na pirólise, obtêm-se composições diferentes de líquido, carvão e gás para cada um dos tipos de pirólise como apresentado na Tabela 3.3. Alguns outros processos de pirólise também podem ser conduzidos entre estes típicos tipos de pirólise (Kan et al., 2016).

Tabela 3.3 - Rendimentos (base seca) obtidos por diferentes tipos de processos termoquímicos.

	Temperatura	Tempo de residência	Líquido (%)	Carvão (%)	Gás (%)
Pirólise lenta	Baixa	Muito longo	30	35	35
Pirólise rápida	Moderada	Curto	75	12	13
Gaseificação	Alta	Longo	5	10	85

Fonte: (Bridgewater, 2004)

Os processos mais utilizados são específicos ao produto de interesse. A pirólise lenta é voltada para a produção de carvão, já a pirólise rápida é voltada para produção em maior escala de bio-óleo, pois o rendimento de líquido pode chegar a até 75% (Chagas, 2016).

Como o objetivo desse trabalho é o bio-óleo da *Spirulina máxima*, a pirólise rápida será abordada com mais detalhes.

3.7.1. Pirólise lenta

Segundo Klass et al. (1998), a pirólise lenta consiste em um processo lento, irreversível e de degradação térmica dos componentes orgânicos da biomassa, na ausência total ou parcial de oxigênio. A pirólise lenta, tradicionalmente denominada carbonização, vem sendo convencionalmente aplicada para a produção de carvão. Em decorrência do longo tempo de residência (horas ou dias), temperatura relativamente baixa (300-700°C), consegue trabalhar com uma ampla gama de tamanho de partículas (5-50 mm) (Kan et al., 2016).

A decomposição térmica da biomassa (principalmente lignocelulosicas) ocorre sob uma taxa de aquecimento muito baixa, assim permitindo um tempo suficiente para reações de repolimerização, o que aumenta o rendimento de sólidos (Kan et al., 2016). Na carbonização, as quantidades de produtos no fim do processo são uma maior quantidade de carvão, uma quantidade menor de líquidos formados por compostos orgânicos e uma quantidade pequena de produtos gasosos. As misturas produzidas na pirólise lenta da biomassa são complexas e a seletividade para produtos específicos é baixa. Dessa forma, pode-se aumentar a seletividade com adição de catalisadores ou modificando as condições de operação (Cardoso, 2012).

3.7.2. Pirólise rápida

A pirólise rápida ocorre em pequenos tempos, de poucos segundos ou menos. Portanto, não só a cinética da reação química, mas também os processos de transferência de calor e massa, bem como os fenômenos de transição de fase, desempenham papéis importantes. A questão crítica é trazer a partícula de biomassa reagente para a temperatura ideal do processo e minimizar sua exposição às temperaturas intermediárias (mais baixas) que favorecem a formação de carvão vegetal. Uma maneira que este objetivo pode ser conseguido é usando partículas pequenas e outra possibilidade é transferir o calor muito rapidamente apenas para a superfície da partícula que entra em contato com a fonte de calor (Bridgewater, 2004).

Na pirólise rápida, a biomassa decompõe-se para gerar principalmente vapores, aerossóis e um pouco de carvão. Após arrefecimento e condensação, é formado um líquido

castanho escuro que tem um valor energético cerca de metade do valor do óleo combustível convencional. Embora esteja relacionada com os processos tradicionais de pirólise para a produção de carvão vegetal, a pirólise rápida é um processo avançado, com parâmetros cuidadosamente controlados para dar altos rendimentos de líquido (Bridgwater, 2003). O gás é constituído principalmente por monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves. O sólido que é o bio-carvão, contém matérias-primas minerais e possui várias aplicações como correção de solo e agente sequestrador de carbono. Já o líquido possui alta viscosidade, é marrom escuro e possui uma grande quantidade de componentes orgânicos e água (Wang et al., 2013).

Existem quatro características essenciais de um processo de pirólise rápida. Primeiramente, taxas de aquecimento (entre 1000°C/s e 10000°C/s) e de transferência de calor elevadas são usadas, o que geralmente requer uma alimentação de biomassa finamente moída. Outra característica são tempos de residência curtos (normalmente < 2 s). Temperatura de reação cuidadosamente controlada é usada, geralmente entre 425 e 650°C. Por último, os vapores produzidos na pirólise são rapidamente resfriados para formar o bio-óleo (Carvalho, 2016). Esse processo pode fornecer entre 60-75% de líquidos, 15-25% de carvão e 10-20% de gases não condensáveis. Assim, o principal produto da pirólise rápida é o bio-óleo (Cardoso, 2012).

A pirólise rápida não é um processo de equilíbrio. Mudanças podem ocorrer nos volumes de reagentes e produtos. O que faz com o que os materiais voláteis deixem a zona de pirólise em velocidades consideráveis, resultando no arraste de sólidos e aerossóis. Assim, o aquecimento mais rápido da biomassa e a condensação eficiente, tendem a fazer com que a composição química dos produtos seja mais próxima da composição da biomassa original (Cardoso, 2012).

O processo rápido de pirólise inclui a secagem da biomassa antes da alimentação, para tipicamente menos de 10% de água de modo a minimizar a água no bio-óleo (embora até 15% pode ser aceitável), e moagem da biomassa (a cerca de 2 mm no caso do reator de leito fluidizado) para que as partículas sejam suficientemente pequenas para assegurar uma reação rápida (Bridgwater, 2003). Com temperaturas mais elevadas de pirólise rápida, o produto principal é o gás. Muitos pesquisadores têm tentado explorar os complexos mecanismos de degradação através da realização da pirólise em diferentes condições de reação (Carvalho, 2016).

Compostos específicos podem ser extraídos do líquido pirolítico para o mercado. O óleo formado pode ser usado como combustível para geração de energia e vapor. Os gases formados são constituídos de uma mistura de baixa energia, entretanto podem ser usados como combustíveis e em alguns casos como fonte de algum produto. O carvão deve ser separado dos produtos finais e pode ser comercializado ou utilizado como fonte de energia. Dessa forma, plantas de pirólise de biomassa devem possuir um eficiente sistema de separação (Cardoso, 2012).

3.7.2.1. Reatores de pirólise rápida

Um dos principais itens de um processo de pirólise rápida é o reator. Apesar de provavelmente representar apenas cerca de 10% a 15% do custo total de capital de um sistema integrado, a maior parte da pesquisa tem se concentrado no desenvolvimento e teste de diferentes configurações de reatores em uma variedade de matérias-primas, embora a atenção crescente esteja atualmente no controle e melhoria da qualidade dos líquidos e melhoraria dos sistemas de coleta de líquidos (Bridgwater, 2012).

Atualmente, apenas reatores de leito fluidizado borbulhante (LFB) e reatores de leito fluidizado circulante (LFC) vêm sendo aplicados para a produção em escala comercial de biocombustíveis. Alguns reatores são mais adequados para a aplicação comercial do que outros, e isso tem se refletido nos esforços de comercialização (Carvalho, 2016). Os reatores mais usados são: reatores de leito fluidizado borbulhante, leitos circulantes, reatores de cone rotativo, ablativo, reator a vácuo, tipo soda e ciclone (Cardoso, 2012). Os esquemas desses reatores são mostrados na Figura 3.2.

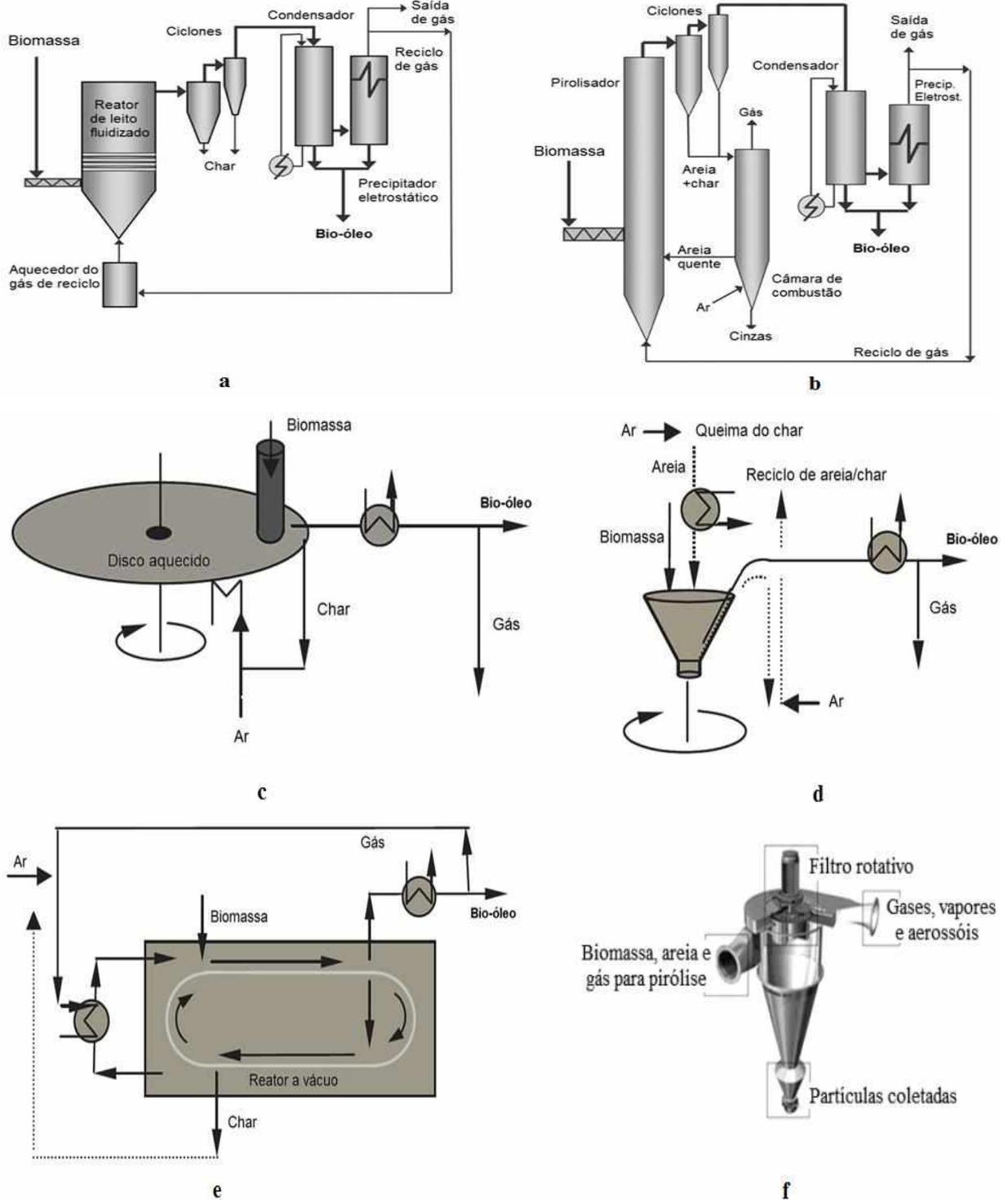


Figura 3.2 -(a) Reator de leito fluidizado borbulhante, (b) Reator de leito fluidizado circulante, (c) Reator ablativo, (d) Reator de cone rotativo, (e) Reator a vácuo, (f) Reator ciclônico de pirólise, adaptado de Bridgwater (2003) e Cardoso (2012).

Algumas características dos principais reatores serão apresentadas a seguir.

Os reatores de leitos fluidizados borbulhante têm a vantagem de possuir uma tecnologia bem compreendida que é simples na construção e operação, possui um bom

controle de temperatura e transferência de calor muito eficiente para partículas de biomassa provenientes da alta densidade de sólidos, além de bom rendimento de líquido, em torno de 70 e 75% (Bridgwater, 2012). Algumas características particulares desse reator são o fornecimento externo de calor, tempos de residência de sólidos e vapores controlados pelo gás de fluidização, ação efetiva do carvão no craqueamento dos vapores e dessa forma uma necessidade de separação (Cardoso, 2012).

Os reatores de leitos fluidizados circulantes possuem muitas das características dos reatores de leitos fluidizados borbulhante descritos acima, exceto que o tempo de permanência do carvão é quase o mesmo que para vapores e gás, e o carvão é mais impregnado devido à maior velocidade do gás. Isso pode levar a um maior teor de carvão no bio-óleo (Bridgwater, 2003). O processo funciona da seguinte maneira: a areia é aquecida e recirculada para o reator enquanto o carvão é coletado. Em alguns casos, um segundo reator é necessário para aquecer a areia ou o carvão pode ser queimado na parte inferior do reator (Cardoso, 2012).

A tecnologia da pirólise em reator de cone rotativo parte do princípio de que a mistura intensa de biomassa e partículas inertes quentes é a maneira mais eficaz de se transferir calor para a biomassa, mas a mistura em um reator de leito fluidizado requer muito gás inerte de arraste (Carvalho, 2016). Dessa forma, o reator de cone rotativo funciona efetivamente como um reator de leito transportado, com um transporte efetuado por forças centrífugas em um cone rotativo em vez de gás (Bridgwater, 2012). A areia e biomassa entram em contato através do movimento rotativo do reator cônico. Apresenta um formato compacto e requer partículas bastante finas (Cardoso, 2012).

A pirólise ablativa é substancialmente diferente em conceito em comparação com outros métodos de pirólise rápida. Em todos os outros métodos, a taxa de reação é limitada pela taxa de transferência de calor através das partículas de biomassa, razão pela qual são necessárias pequenas partículas. Entretanto, no reator ablativo a transferência de calor ocorre da parede para a biomassa, dessa forma necessita-se de alta pressão das partículas na parede do reator, que é pré-aquecida. As principais características do reator ablativo são: alta pressão das partículas na parede do reator, fornecida por força centrífuga ou mecânica, grande movimentação entre partículas e a parede do reator, temperatura na parede do reator próximo a 600°C, menor tamanho por não ser necessário o uso de gás inerte, intensidade do sistema de reação, limitação do processo pela taxa de calor fornecida ao reator, complexidade dos sistemas, já que o reator é movido mecanicamente (Bridgwater, 2012).

A pirólise a vácuo, tal como foi desenvolvida no Canadá pela Universidade de Laval e Pyrovac, se diferencia um pouco da pirólise rápida, uma vez que a taxa de transferência de calor para e através da biomassa sólida é muito mais lenta do que nos reatores descritos anteriormente (Bridgwater, 2012). A biomassa é movida pela gravidade e por rotação, em direção ao forno pirolisador com temperatura aumentando de 300 a 400°C (Cardoso, 2012). O rendimento de líquidos é em torno de 30-50% sobre a alimentação seca e a pressão necessária é de 100 kPa. O processo de pirólise a vácuo é complexo e dispendioso, porque o alto vácuo requer o uso de vasos e tubulações muito grandes.

As vantagens desse processo são que ele pode processar partículas maiores do que a maioria dos reatores de pirólise rápida há menos carvão no produto líquido por causa da velocidade dos gases serem mais baixas, e nenhum gás de arraste é necessário. O processo não tem funcionado durante alguns anos e não são conhecidas quaisquer atividades com pirólise a vácuo (Bridgwater, 2012)

No reator tipo sonda, a biomassa e a areia são misturadas por uma sonda. É adequado para escalas pequenas e necessita do aquecimento da areia e de um sistema circulante (Cardoso, 2012). Já o reator ciclônico possui a forma de um ciclone, para assim possibilitar a separação das partículas de carvão. É constituído de um filtro rotativo na parte superior, que limpa os vapores de óleos formados. Esse processo apresenta um rendimento de óleo de em torno de 45 e 75% e opera a 500°C à pressão atmosférica (Cardoso, 2012).

3.7.3. Pirólise *flash*

O processo de pirólise *flash* é bem diferente dos outros processos de pirólise, pois é caracterizada por maiores taxas de aquecimento de 103-104°C/s e tempos de residência mais curtos (0,5 s), resultando em rendimento de bio-óleo elevado que pode atingir até 75-80% em peso, rendimento de carvão em torno de 13% em base seca e rendimento de gás em torno de 12% em base seca. Necessita-se para o processo partículas menores que 200 µm (BRIDGWATER, 2003).

3.7.4. Pirólise rápida catalítica

A pirólise catalítica representa o melhoramento de qualidade do produto líquido utilizando catalisadores heterogêneos (Yildiz et al., 2016). É considerada uma técnica

promissora para converter biomassa em combustíveis para fins de transporte ou produtos químicos de alto valor agregado.

Bio-óleos produzidos a partir de biomassa lignocelulósica por pirólise convencional, mesmo variando em função das condições de processo e matéria-prima, geralmente são impróprios para o uso como combustível, uma vez que possuem um alto teor de oxigênio, tornando esses bio-óleos ácidos, instáveis e viscosos. Alguns estudos mostram que o bio-óleo de biomassa proteica é mais estável que outros bio-óleos, entretanto há um inconveniente com relação ao alto teor de nitrogênio presente no bio-óleo em decorrência da alta quantidade de proteína. Em decorrência desse fato, processos eficientes de desnitração e desoxigenação dos bio-óleos oriundos da pirólise são importantes para produzir um bio-óleo de melhor qualidade (Chagas, 2016).

O objetivo do catalisador é melhorar o desempenho físico e químico do líquido da pirólise ao remover oxigênio e compostos ácidos, além de diminuir temperatura de reação e melhorar a seletividade para os produtos desejados. A presença de oxigênio é comumente considerada como a origem dos problemas nos bio-oleos de pirólise. Entretanto, não é o oxigênio em si um problema, mas a forma como o oxigênio está presente no bio-óleo, uma vez que são os compostos químicos oxigenados que são indesejados por causar instabilidade como: ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas. Dependendo do uso final do produto, devem-se encontrar formas de controlar o efeito catalítico em busca de um impacto ótimo da catálise (Yildiz et al., 2016).

É importante ressaltar que um líquido de alta qualidade na pirólise catalítica pode ser obtido pelo: controle da distribuição de tamanho de partículas da biomassa, remoção (parcial) de oxigênio do produto líquido de preferência por CO₂ em vez de H₂O e CO, minimização da formação de coque no catalisador, maximização do rendimento energético e produção de (iso) alcanos e aromáticos (Yildiz et al., 2016).

Eventualmente, cinco fatores principais podem influenciar a eficácia de um processo de pirólise rápida catalítica: o tipo e as propriedades da matéria-prima de biomassa, o tipo de catalisador utilizado, os parâmetros do processo (temperatura, taxa de aquecimento, relação catalisador/biomassa e tempo de residência do vapor), disposição catalisador/biomassa e a escolha da tecnologia do reator.

As configurações do processo de pirólise catalítica variam e podem ser aplicadas em dois tipos disposições catalisador/biomassa na pirólise rápida: *in situ* e *ex situ*. No modo *in situ* a pirólise ocorre em um único reator onde a biomassa e o catalisador são fisicamente

misturados para permitir um bom contato entre os dois e pode ocorrer de duas maneiras: catalisador adicionado diretamente à biomassa antes da alimentação por impregnação com água ou catalisador misturado com a biomassa sob a forma de mistura com um material sólido inerte (normalmente areia) (Yildiz et al., 2016).

Na pirólise catalítica *in-situ*, o catalisador misturado com a biomassa atua na pirólise e no processo de craqueamento dos vapores produzidos previamente, sendo capaz de levar uma maior decomposição da biomassa e reduzir a formação de carvão secundária. Como o tempo de residência é curto (1-2 s), uma grande quantidade de catalisador é necessária para garantir a desoxigenação e um maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos. Além disso, há a formação de coque sobre o catalisador o que ocasiona sua desativação (Chagas, 2016). Outro fator importante é que a temperatura do catalisador é ou deve ser a mesma temperatura da biomassa (Yildiz et al., 2016). Na Figura 3.3 pode-se observar uma opção de unidade de processo com catálise *in-situ*.

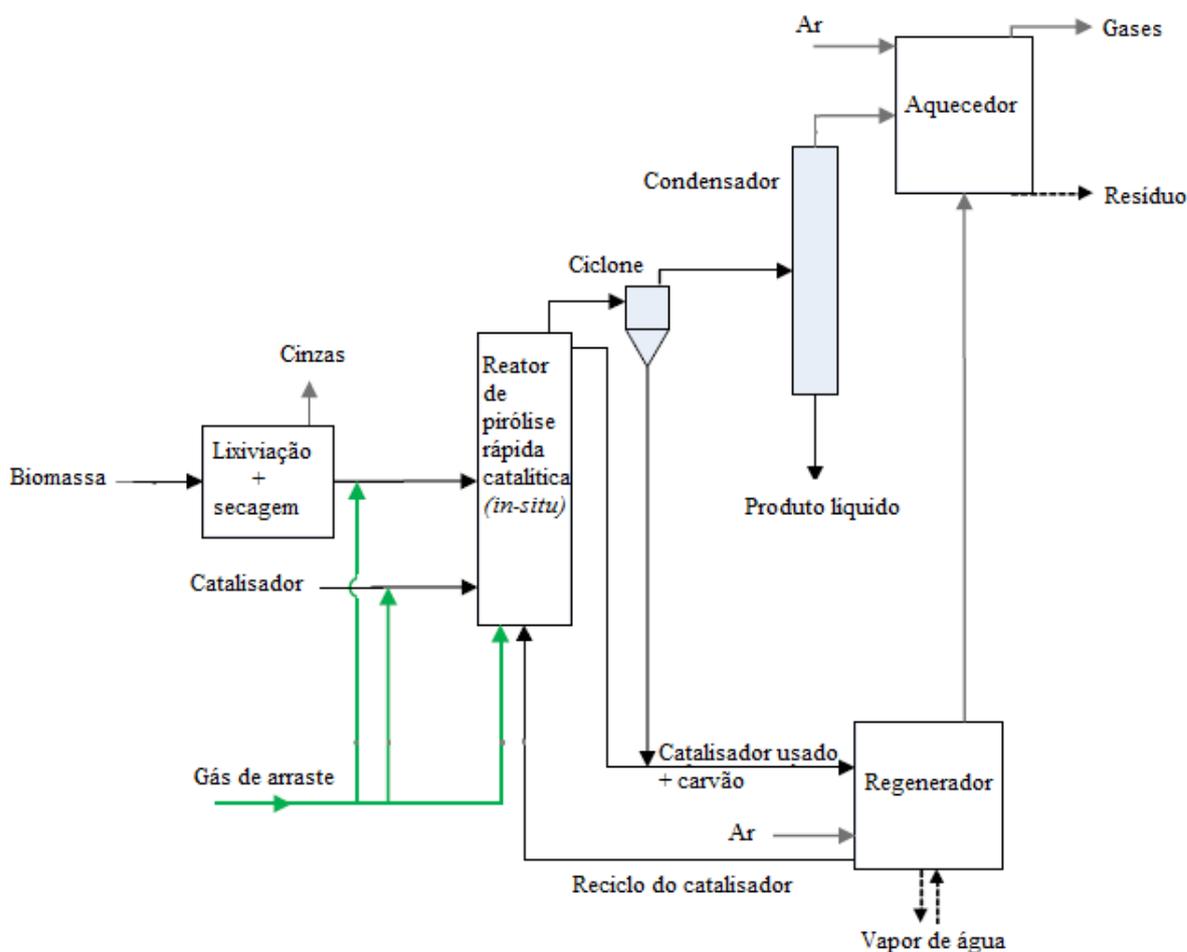


Figura 3.3 - Unidade de processo com catálise *in-situ*, adaptado de Yildiz et al. (2016).

Na catálise *ex-situ* os vapores de pirólise primários produzidos no interior do primeiro reator (reator de pirólise não catalítica) são levados para de um reator secundário (reator *ex situ*) onde são colocados em contato com o catalisador (Yildiz et al., 2016). Como o catalisador é colocado separado da biomassa, a operação ocorre de forma mais flexível, permitindo desempenho mais otimizado de temperatura e tempo de residência (Chagas, 2016), uma vez que a temperatura do catalisador pode ser ajustada para temperaturas inferiores ou superiores à do reator de pirólise rápida, assim a temperatura do reator catalisador pode ser definido com base no desempenho ótimo do catalisador aplicado em relação ao produto rendimento e qualidade (Yildiz et al., 2016). Além disso, possibilita uma integração de múltiplos leitos de catalisador em série, caso necessário. Na Figura 3.4 pode-se observar uma opção de unidade de processo com catálise *ex-situ*.

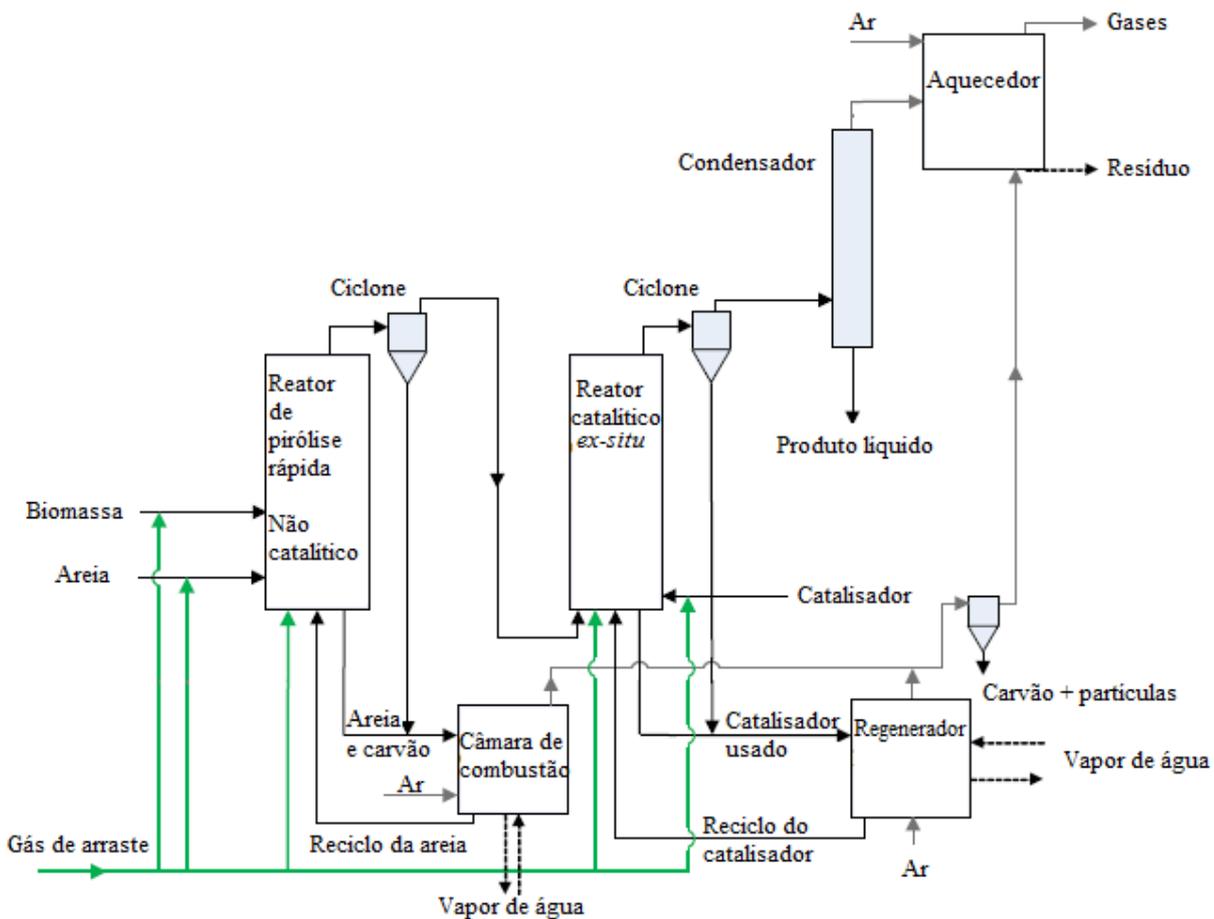


Figura 3.4- Unidade de processo com catálise *ex-situ* adaptado de Yildiz et al. (2016).

Deve-se notar que essas opções poderiam ser aplicadas separadamente ou em várias combinações (Yildiz et al., 2016).

Um dos desafios mais importantes para a pirólise rápida catalítica da biomassa é projetar catalisadores eficientes e econômicos. O catalisador ideal deve ser barato, resistente, estável, resistente à formação de coque, regenerável e eficaz em termos de atividade e seletividade. Estima-se que o custo de um processo com catalisador pode ser cerca do dobro do custo do processo sem catalisador (Yildiz et al., 2016).

3.7.4.1. Catalisadores: zeólita e nióbio

A presença de catalisadores nos processos de pirólise pode melhorar a composição do bio-óleo e tornar melhores as condições de processos como: diminuir a temperatura de decomposição da biomassa, afetar a rede de reações promovendo a desoxigenação, reduzir percussores de polimerização, promover reações de descaboxilação, desidratação e descarbonização, podendo liberar CO, CO₂ e H₂O e adicionalmente formar coques devido às reações de desidratação (Chagas, 2016).

Os catalisadores amplamente utilizados nas refinarias de óleo são os catalisadores ácidos e micro-porosos, uma vez que catalisam a cisão da ligação carbono-carbono das frações petrolíferas mais pesadas. Na conversão de biomassa por pirólise é requerida um mecanismo semelhante para a desoxigenação do bio-óleo (Chagas, 2016).

As zeólitas têm diferentes formas, acidez e tamanhos de poros que podem facilitar a produção de hidrocarbonetos e a desoxigenação do bio-óleo. Elas são comumente usadas na pirólise de biomassas lignocelulósicas e recentemente têm sido utilizadas também na pirólise de microalgas (Du et al., 2013). A química dos poros e a estrutura da superfície da zeólita são as propriedades mais importantes que influenciam no processo de conversão. Esse tipo de catalisador desempenha um papel importante nos processos de pirólise rápida catalítica, sendo responsáveis pela composição e rendimento dos produtos finais da pirólise (Chagas, 2016). As zeólitas têm sido frequentemente utilizadas para a pirólise catalítica da biomassa e para o melhoramento do bio-óleo.

As zeólitas ZSM-5 são catalisadores conhecidos pelo craqueamento catalítico e têm sido utilizadas com mais frequência do que outras zeólitas para o craqueamento de biomassa e bio-óleo. Uma vez que essa zeólita possui uma combinação adequada entre a atividade e a seletividade para forma hidrocarbonetos, além de que possui desativação limitada por coque e alta estabilidade térmica (Bulushev and Ross, 2011).

O aumento na acidez da zeólita (diminuição da relação $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) ocasiona uma diminuição no rendimento da fração orgânica do óleo de pirólise e simultaneamente um aumento nos rendimentos de água e de hidrocarbonetos poliaromáticos. Um passo importante nas reações de hidrocarbonetos sobre zeólitos é a aromatização, uma vez que é responsável pela formação de compostos aromáticos. Esta aromatização pode se processar através da reação de Diels-Alder (Figura 3.5) na qual as olefinas obtidas por craqueamento se combinam, formando compostos cíclicos e aromáticos (Bulushev and Ross, 2011). Pode-se ressaltar que os sítios ácidos de Brønsted estão presentes predominantemente nos micro poros das zeólitas. Isto mostra que a atividade catalítica das zeólitas é influenciada pela acidez, pela área superficial específica e pela estrutura do catalisador (Anand et al., 2016).



Figura 3.5 Reação de Diels-Alder (Bulushev e Ross, 2011).

O pentóxido de nióbio hidratado (HY-340) é usado principalmente na fabricação de ligas de aço para a produção de tubos condutores de fluidos e estruturas de avião e carro. Materiais contendo nióbio ganharam destaque nas últimas décadas devido às suas especiais aplicações nas indústrias de alta tecnologia, especialmente nos setores aeroespaciais, com as superligas metálicas, e de eletroeletrônicos, em que são amplamente utilizados como micro capacitores (Lopes et al., 2015).

A utilização praticamente insubstituível desses materiais em setores estratégicos faz do nióbio um elemento crucial para o desenvolvimento industrial nas próximas décadas, sendo definido oficialmente como matéria-prima crítica para as indústrias da União Europeia e dos EUA. O Brasil destaca-se neste contexto como detentor de mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio, maior produtor e exportador. Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DPNM), o Brasil possui as maiores reservas de nióbio, que equivalem a aproximadamente 98% de todo o nióbio do mundo. Só em 2012, o Brasil produziu mais de 82 mil toneladas de minerais contendo nióbio, o que representou 93,52% da produção mundial destes. Com base nesses números, pode-se afirmar que o Brasil possui praticamente o monopólio mundial da oferta de nióbio (Lopes et al., 2015).

O nióbio pertence à família 5A da tabela periódica, seu número atômico é 41, e sua massa atômica é 92,9064 u. É um metal prateado brilhante com estrutura cúbica de corpo centrado. Quando puro é macio e dúctil, entretanto, impurezas alteram essas propriedades. Os óxidos de nióbio existem em diferentes estequiometrias, como, por exemplo, pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO). Também existem como ânions em óxidos ternários como KNbO_3 , NaNbO_3 e LiNbO_3 (Lopes et al., 2015).

O pentóxido de nióbio é um sólido branco, estável ao ar e insolúvel em água. É consideravelmente mais estável à redução do que óxido de vanádio, que pertence à mesma família (5A). Possui sítios ácidos de Bronsted e Lewis, com alta acidez e características anfotéricas, podendo ser dissolvido tanto em ácidos fortes como em bases fortes. Os óxidos de nióbio aumentam acentuadamente a atividade catalítica e também prolongam a vida do catalisador quando adicionado em pequenas quantidades. O pentóxido de nióbio tem sido largamente estudado como catalisador em vários tipos de reações tais como a esterificação, hidrólise, condensação, alquilação e desidrogenação (Lopes et al., 2015).

A partir da década de 90, os materiais contendo nióbio ganharam espaço também nas pesquisas em catálise heterogênea, após a publicação de trabalhos que demonstraram um aumento considerável da atividade catalítica, seletividade e estabilidade química de catalisadores tradicionais quando pequenas quantidades de nióbio eram adicionadas a eles e, desde então, houve um crescente interesse na aplicação desses materiais, em especial os óxidos de nióbio, como fase ativa ou suporte (Lopes et al., 2015).

A ampla variação da ligação Nb-O, de estruturas e a combinação com outros óxidos resultam em propriedades únicas, descritas amplamente na literatura como catalisadores de diversas reações químicas. Pode-se destacar, dentre elas, as reações que ocorrem devido à foto excitação de alguns compostos semicondutores de nióbio que, dispersos em soluções ou em misturas de gases, promovem reações simultâneas de oxidação e redução das espécies no meio. Tais reações podem levar à oxidação seletiva em processos como a foto-oxidação de compostos orgânicos e da água (*water splitting*) para a geração de hidrogênio molecular, ou à completa degradação de substratos orgânicos (poluentes) presentes no meio (Lopes et al., 2015).

Vários estudos têm sido relatados na literatura sobre a obtenção de compostos de nióbio com diferentes estruturas e fases cristalinas. Tais variações podem conferir a esses materiais atividades catalíticas surpreendentes. Adicionalmente, o nióbio ainda é pouco

explorado como catalisador para pirólise de biomassas e também apresenta um custo significativamente menor que as zeólitas comerciais.

3.8. Bio-óleo

O bio-óleo é o produto líquido do processo de pirólise, possuindo uma coloração tipicamente escuro-castanha, quase preta, dependendo da sua composição química e da presença de micro carbono (Bridgwater, 2012). Pode ser considerado uma micro emulsão, em que a fase contínua é formada por uma solução aquosa de produtos. Além de que cerca de 25% (em peso) de água estão presentes no bio-óleo e não são fáceis de separar (Cardoso, 2012). É composto também por centenas de compostos orgânicos como: ácidos, álcoois, cetonas, aldeídos, fenóis, éteres, ésteres, furanos, açúcares, alcenos, compostos de azoto e compostos oxigenados diversos. Possui elevado teor de oxigênio, baixo valor de ph (2 - 3,7), alta viscosidade, é potencialmente corrosivo para estruturas comuns e altamente instáveis durante armazenamento (Kan et al., 2016).

A densidade do bio-óleo é de cerca de 1200 kg/m³, o que é significativamente mais elevada do que a do óleo combustível. Tem uma acidez característica, cheiro de defumados e pode irritar os olhos. A viscosidade do bio-óleo varia de 25 a 1000 cP, dependendo do teor de água e da quantidade de componentes leves em sua composição (Bridgwater, 2012).

Para fins de comparação com combustíveis derivados do petróleo, algumas das principais propriedades do bio-óleo, obtidos a partir da pirólise rápida da madeira, são apresentadas na Tabela 3.4. Além de aplicação direta como combustível líquido, há grande potencial para o desenvolvimento do pós-processamento do bio-óleo para obter produtos de interesse (Borges, 2014).

Tabela 3.4 - Características e propriedades típicas do bio-óleo obtida a partir de pirólise rápida de madeira.

Propriedade física	Bio-óleo	Combustível
Teor de Umidade (% de massa)	15-30	0,05 v%
pH	2-4	5
Massa Específica (kg/ L)	1,2	0,8-1,0
Análise Elementar (% em base seca)		
C	56,4	
H	6,2	
O (por diferença)	37,3	
N	0,1	
Cinza	0,1	
Poder calorífico superior (MJ/kg)	16-20	41-43
Densidade energética (% de massa)	50-60	100
Viscosidade (a 40°C e 25% de umidade)	40-100	
Teor de sólido (carvão, %)	0,5	
Destilação	Máxima 50%	

Fonte: (Borges, 2014)

É importante notar que as propriedades do bio-óleo dependem das condições de matérias-primas e das condições operacionais da pirólise, embora estas propriedades também possam mudar durante o armazenamento, num processo conhecido como "envelhecimento", que é geralmente percebido por um aumento da viscosidade com o tempo e uma possível separação de fases do bio-óleo, numa fase aquosa e uma fase orgânica viscosa (Carvalho, 2016).

Pode-se ressaltar que a caracterização do bio-óleo é difícil, assim apenas uma parte dos componentes pode ser identificada usando-se cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Dessa forma, vários equipamentos são necessários para caracterização completa (Cardoso, 2012).

O bio-óleo tem alta aplicabilidade, uma vez que pode substituir óleo combustível ou diesel em muitas aplicações para geração de eletricidade em caldeiras, fornos, motores e

turbinas. Além disso, o bio-óleo pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de: fenóis, resina, aditivos na fertilização, indústria farmacêutica, indústria de alimentos, agentes aromatizantes e outros produtos químicos especiais (Kan et al., 2016).

Na Figura 3.6 as possíveis aplicações do bio-óleo e das frações de gases e carvão produzidas na pirólise rápida são explicitadas. O carvão e os gases podem ser empregados na geração de calor para o processo como combustível. Além de que as cinzas originadas na queima de carvão são ricas em minerais, podendo ser utilizadas como fertilizantes (Borges, 2014).

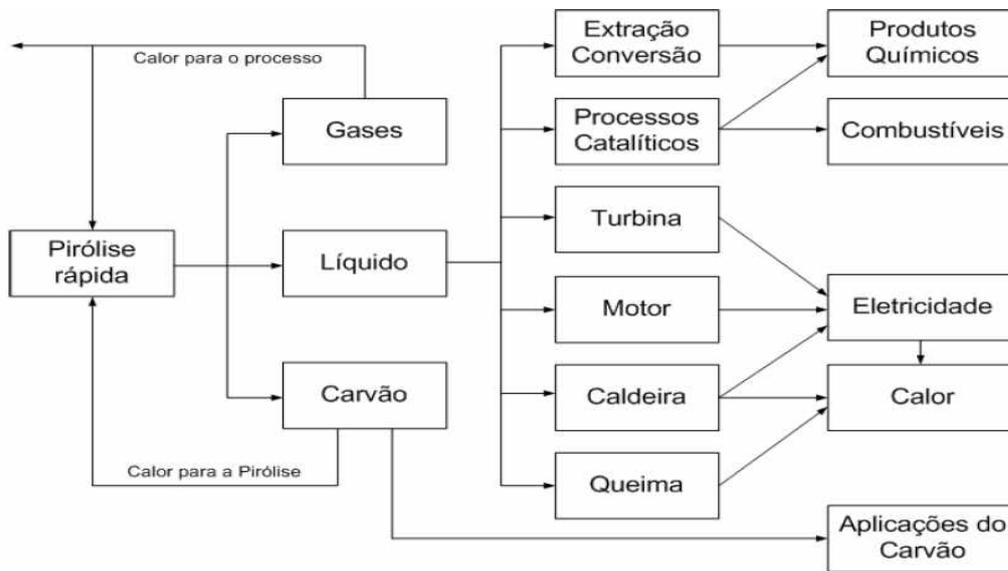


Figura 3.6 - Aplicações potenciais dos produtos da pirólise rápida de biomassa (Borges, 2014).

Além disso, o bio-óleo também pode ser utilizado como fonte de insumos químicos, incluindo aromatizantes alimentares, resinas, produtos agroquímicos, fertilizantes e agentes de controle de emissões. Uma ampla gama de produtos químicos pode ser produzida a partir de compostos intermediários como o levoglucosano, tais como resinas e fertilizantes. Aromatizantes alimentares são comercialmente produzidos a partir da pirólise da madeira em muitos países. Muitos dos produtos químicos obtidos são possibilidades atraentes devido ao valor agregado muito mais elevado em comparação com os combustíveis produzidos (Bridgwater, 2003).

Pesquisas envolvendo separação e transformação de componentes de bio-óleo em ésteres, seja para caracterizar as reações e os produtos da pirólise, avaliando a estabilidade do produto durante a estocagem ou ainda, testar a mistura deste biocombustível em mistura com o diesel de petróleo ou a gasolina vêm sendo realizadas, seja com o objetivo de verificar a

estabilidade do produto durante a estocagem ou avaliar o seu desempenho e possibilidade de uso em mistura com o combustível fóssil. De acordo com a literatura no tema, os compostos oxigenados do bio-óleo, originários da pirólise de biomassa, têm potencial para compor misturas como os combustíveis fósseis utilizados em veículos de transporte. A semelhança de características físicas e químicas das frações do bio-óleo com o álcool combustível comercializado no Brasil indica a possibilidade de uso destes em mistura com a gasolina, compondo uma mistura ou substituindo o álcool etílico anidro combustível (Guedes et al., 2010).

3.9. Termogravimetria

A determinação cinética de perda de massa de sólidos hidrocarbonados é importante para a modelagem da decomposição dos mesmos. A termogravimetria é uma técnica que mede as variações de massa de um material em função da temperatura e do tempo, em uma atmosfera controlada (Cardoso, 2012). Ou seja, permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou tempo enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (Júnior, 2013). É amplamente utilizada para determinar os parâmetros cinéticos da pirólise e da combustão, tais como a energia aparente de ativação, constantes de reação e o fator pré-exponencial (Carvalho, 2016).

O processamento termoquímico de microalgas envolve complicados processos físico-químicos. Para proporcionar uma visão sobre o mecanismo destas reações heterogêneas, é necessário obter conhecimento sobre a cinética de decomposição de estado sólido de substâncias, que é geralmente investigada por meio de análise termogravimétrica (Gai et al., 2013). Dentre os métodos utilizados para se estudar a cinética da pirólise, a análise termogravimétrica é o mais simples e mais popular. O conhecimento da cinética de decomposição térmica da biomassa é de grande importância para o planejamento eficiente dos processos, como por exemplo, para um projeto adequado de um reator de pirólise (Carvalho, 2016).

Na pirólise de biomassa podem ocorrer reações paralelas e algumas vezes competitivas, o que torna esse fenômeno complexo com uma variedade de processos químicos e físicos. A identificação de parâmetros cinéticos depende das condições de pirólise, tais

como temperatura, taxa de aquecimento, pressão, tamanho de partícula, gás utilizado e da presença de cinzas ou depósito de minerais nos substratos (Cardoso, 2012).

A pirólise de materiais como a biomassa é complexa, devido sua característica multicomponente e às diferentes reatividades de seus constituintes. Geralmente ocorrem diferentes reações resultantes da decomposição térmica de cada constituinte causando alterações nas propriedades do material. Além disso, as interações entre os componentes e traços de material mineral podem catalisar várias reações pirolíticas, o que aumenta a complexidade da decomposição, dificultando a compreensão geral sobre a pirólise da biomassa (Cardoso, 2012).

As análises termogravimétricas são úteis para avaliar os processos de pirólise e volatilização. Entretanto, por trabalhar com taxas de aquecimento relativamente baixas em relação ao processo de pirólise rápida, não podem garantir eficiência na medida da temperatura da amostra, em decorrência da dificuldade de medições precisas (Cardoso, 2012).

O TGA (Analisador termogravimétrico) é constituído por um forno onde a amostra é aquecida a uma taxa controlada sob atmosfera previamente estabelecida. Possui um sistema que geralmente é constituído por: termopares, balança, sensor calorimétrico, medidor de deslocamento e detector de gás que permite a monitoração das mudanças das propriedades da amostra. O transdutor presente no analisador gera um sinal elétrico, que é amplificado e transferido para uma unidade controladora, mantendo a comunicação permanente com a célula de medida. Esta unidade controladora, além de receber os dados das células de medida, transfere as informações necessárias para colocar o equipamento em operação, de acordo com os parâmetros (faixa de temperatura, taxa de aquecimento e tipo de atmosfera), previamente estabelecidos. Essa unidade é acoplada a um computador que monitora a operação, a aquisição e análise dos dados, além do registro das curvas termogravimétrica/termogravimétrica derivada (TG/DTG) (Carvalho, 2016).

A temperatura do forno e/ou amostra é determinada por meio de um par termoeletrico. Os fornos são constituídos para operar a altas temperaturas, em torno de 1500°C, sendo também disponíveis fornos que operam a temperaturas maiores. As balanças utilizadas são balanças elétricas exatas, reprodutíveis e de custo relativamente baixo. Dessa forma, as medidas termogravimétricas possuem alta precisão, uma vez que a temperatura e as outras condições experimentais são bem conhecidas e controladas. O suporte onde se coloca a amostra é determinado de acordo com a amostra e a temperatura máxima em que vai ser

aquecida. Os materiais em que os suportes costumam ser feitos são: platina, tungstênio, níquel, alumínio, quartzo, alumina, grafite, dentre outros (Júnior, 2013).

Alguns fatores podem influenciar a precisão, a natureza e exatidão das curvas termogravimétricas como: razão de aquecimento, atmosfera do forno, geometria do forno e do suporte de amostras, além da composição desse suporte, tamanho de partículas, quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados na própria amostra, calor de reação, compactação da amostra, natureza da amostra e condutividade térmica da amostra (Júnior, 2013).

O uso de partículas finas, menores que 250 μm e pequenas quantidades de biomassa (3-7 mg) permitem desprezar as limitações de transferência de massa, além de que o emprego de massa relativamente pequeno evitam o auto resfriamento que pode ser provocado pela fase endotérmica da pirólise (Cardoso, 2012).

A análise termogravimétrica possui dois principais processos: isotérmicos e não isotérmicos. Na análise isotérmica, o material é aquecido até uma determinada temperatura, na qual permanece por um tempo determinado (2-3 h), para obtenção de medidas de tempo e perda de massa. Nas análises não isotérmicas o material é submetido a um programa controlado de temperatura a uma taxa constante, para obtenção de dados de perda de massa, tempo e temperatura.

Nas últimas décadas, o método não isotérmico é mais utilizado devido à sua alta sensibilidade ao ruído experimental em comparação com o método isotérmico. Os parâmetros cinéticos, como a energia de ativação aparente, podem ser calculados usando os parâmetros característicos deduzidos das curvas termogravimétricas (TG) e termogravimétricas diferenciais (DTG) obtidas a partir do processo de análise no TGA (Gai et al., 2013).

A característica comum destes métodos, ao lidar com os parâmetros de características deduzidos das curvas TG-DTG, é que uma determinada ordem de reação bem como o mecanismo de reação deve ser assumida preliminarmente. Entretanto, calculam-se os parâmetros de Arrhenius incluindo a energia de ativação aparente (E_a) e o fator pré-exponencial (A_0). Essas abordagens são consideradas como métodos de ajuste de modelos, e espera-se que eles prevejam satisfatoriamente a cinética de reação em processos de estado sólido. No entanto, uma suposição falsa de ordem e modelo de reação ainda pode adequadamente ajustar os dados de TG-DTG devido ao efeito de compensação cinética entre os parâmetros de Arrhenius.

Portanto, não é fácil detectar a discrepância entre o modelo de reação ideal e o processo de reação heterogêneo real quando se utilizam os métodos de ajuste do modelo (Gai et al., 2013).

A termogravimetria derivada (DTG) fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura. Segundo Ionashiro et al. (2005), a termogravimetria derivada apresenta algumas características como: as curvas DTG que indicam, com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima, os picos agudos, que permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser distinguidas nas curvas TG, as áreas dos picos, que correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas.

3.10. Pirólise analítica

A pirólise analítica é uma técnica utilizada para a determinação de compostos gerados na reação pirolítica, além de estudar a influência de parâmetros do processo e uso de aditivos nos produtos gerados (Cardoso, 2012). É extensivamente utilizada a técnica da micropirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (denominada de Py-CG/MS) para se realizar a pirólise analítica (Carvalho, 2016).

A micro pirólise utiliza pequenas quantidades de material e permite o aquecimento da amostra a taxas elevadas. A cromatografia gasosa/espectrometria de massas separa os produtos gerados e os identifica (Cardoso, 2012). Essa técnica permite a identificação dos principais compostos gerados nas reações pirolíticas e também o estudo da influência de variáveis como temperatura, distribuição de tamanho da amostra, taxa de aquecimento e uso de catalisadores no melhoramento da composição e concentração dos produtos gerados nas reações (Lu et al., 2011).

Na pirólise analítica, a biomassa geralmente é fixada em um tubo capilar de quartzo e introduzida em uma bobina de metal (normalmente platina), que será aquecida utilizando altas taxas de aquecimento, para que a transferência de calor para as partículas de biomassa seja alcançada de forma eficiente. Os vapores pirolíticos, em seguida, passam por um filtro aquecido ou por um meio absorvente para então serem injetados no cromatógrafo gasoso através de uma linha de transferência, que é aquecida para impedir a condensação de vapores na mesma. A unidade de pirólise analítica é purgada com um gás inerte, que serve também de

gás de arraste dos vapores gerados para a o GC/MS. A vazão de gás de arraste é tipicamente da ordem de 50 ml/min, permitindo a rápida transferência dos produtos gerados. A utilização de uma linha de transferência curta e na presença de um gás de arraste permite a análise dos produtos primários formados na pirólise. No entanto, algumas reações secundárias são difíceis de evitar, embora boa reprodutibilidade geralmente é alcançada, desde que não haja pontos frios ou vazamentos dentro da unidade (Carvalho, 2016).

A pirólise analítica tem se mostrado muito útil devido à facilidade de interpretação dos dados, flexibilidade operacional e o baixo custo de realização se comparados com a pirólise em uma unidade em escala piloto. Pode ser utilizada para se obter informações sobre a composição da biomassa, bem como os potenciais produtos que podem ser formados no processo termoquímico. Além de que permite compreender os mecanismos e a cinética associada com a decomposição térmica da biomassa. Tanto a biomassa de forma global quanto seus componentes separados vêm sendo analisados por Py-GC/MS para se determinar a origem e a formação dos produtos da pirólise (Carvalho, 2016).

Na pirólise analítica são analisados gases, voláteis e semi-voláteis, que são considerados como produtos primários da pirólise. Estes compostos primários gerados oferecem informações sobre a estrutura da biomassa e de potenciais componentes encontrados no bio-óleo. Entretanto, reações secundárias de pirólise podem ocorrer após a condensação do bio-óleo, assim podem levar a diferenças nos produtos observados. Além disso, os produtos não voláteis e o *char* não são analisáveis pela pirólise analítica (Carvalho, 2016).

Cardoso et al. (2011) estudaram a pirólise rápida e lenta do resíduo do tabaco e do sorgo sacarino. Os compostos predominantes na pirólise lenta e rápida do resíduo de tabaco foram piridina, 3-(1-metil-2-pirrolidinil)-(S). Já na pirólise do bagaço de sorgo sacarino os principais compostos identificados foram 2,3-dihidrobenzofurano e 2-metoxi-4-vinilfenol.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os procedimentos metodológicos utilizados para caracterização físico-química da biomassa, para as análises de pirólise analítica da microalga e análises termogravimétricas.

4.1. Materiais utilizados

A seguir são apresentados os materiais empregados no presente estudo.

4.1.1. *Spirulina maxima*

A biomassa utilizada nas várias análises apresentadas neste trabalho foi a *Spirulina maxima* seca e moída, fornecida pela empresa Empório Flor de Laranjeira, localizada em São Paulo, SP. A Figura 4.1 apresenta a amostra de *Spirulina maxima* utilizada no trabalho.



Figura 4.1 - *Spirulina maxima* seca e moída.

4.1.2. Catalisadores

Algumas técnicas para promover o melhoramento do bio-óleo são geralmente empregadas como a utilização de catalisadores para favorecer a formação de alguns compostos específicos ou menos oxigenados. Com esse intuito para realizar a micro pirólise catalítica foram utilizados dois catalisadores em pó: zeólita (ZSM-5) com razão Si/Al de 23 e nióbio (HY-340).

O pentóxido de nióbio hidratado HY-340 foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, localizada em Araxá, MG. A zeólita ZSM-5 foi adquirida pela Alfa Aesar localizada em Haverhill, Massachusetts, EUA.

4.2. Caracterização da *Spirulina maxima*

Na caracterização da *Spirulina maxima* foi realizada uma série de análises tanto físicas (densidades real e análise de distribuição de tamanho por difração de raio *laser*) quanto químicas (análise imediata, análise elementar e análise bioquímica).

4.2.1. Densidade

A densidade real foi determinada utilizando um picnômetro a gás (sendo hélio o gás utilizado) da marca Micrometrics, modelo Accupyc 1331 da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. A sensibilidade do picnômetro a gás utilizado é de 10^{-4}g/cm^3 .

Para a determinação da densidade real, o material foi previamente mantido em estufa a 60°C até massa constante para que a umidade não influenciasse nos resultados. Após, cada amostra foi colocada no equipamento, onde foram realizados cinco testes, cujo resultado final foi a média desses valores.

A densidade real foi calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume que ela ocupava. Esse volume foi determinado pela mudança de pressão que ocorria no gás hélio que se expandia de uma câmara contendo a amostra para a outra sem a amostra.

4.2.2. Análise de distribuição de tamanho por difração de raio *laser*

O equipamento utilizado para a análise de distribuição de tamanho por difração de raio *laser* foi o Mastersizer 2000 da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

A análise foi realizada a seco e a dispersão do material foi feita com um jato de ar de pressão de 1,4 atm. A unidade de dispersão da amostra fornece um fluxo contínuo de partículas dispersas enquanto que um sistema computacional controla os cálculos da detecção

do campo de luz espalhada para produzir a distribuição granulométrica em função do diâmetro volumétrico.

4.2.3. Análise imediata

A análise imediata corresponde à determinação da umidade, teor de materiais voláteis, o teor de carbono fixo e o teor de cinzas, para isso utilizou-se a norma ABNT: NBR8112. A análise foi, realizada na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

O teor de umidade foi determinado em base seca. Inicialmente, pesou-se 1 g da amostra, com precisão de 1 mg, em um cadinho de porcelana sem tampa. Em seguida, a amostra foi colocada em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 1,5 h. A amostra foi então retirada da estufa e colocada em um dessecador para pesagem após o resfriamento com a mesma precisão adotada no início.

Para determinação do teor de materiais voláteis, foi colocado 1 g de amostra isenta de umidade e com granulometria inferior a 0,21 mm e superior a 0,15 mm em um cadinho de porcelana com tampa, previamente seco e tarado. Logo após, o cadinho contendo a amostra foi colocado no interior da mufla, que foi previamente aquecida a $980 \pm 10^\circ\text{C}$ por 3 min, e deixado por 7 min, para que volatilizassem os materiais voláteis. Em seguida, a amostra foi retirada da mufla, resfriada no dessecador e a massa final foram determinadas. O teor de voláteis foi calculado por diferença entre as massas inicial e final.

Na determinação do teor de cinzas, inicialmente, foi utilizado 1 g de amostra isenta de umidade e de granulometria inferior a 0,21 mm e superior a 0,15 mm em um cadinho com tampa previamente seco e tarado. Em seguida, o cadinho com a amostra foi acondicionado no interior da mufla previamente aquecida a $700 \pm 10^\circ\text{C}$. O cadinho permaneceu na mufla até a completa decomposição da amostra. Em seguida, a amostra foi retirada, resfriada no dessecador e a massa final foi determinada. O teor de cinzas também foi calculado por diferença entre as massas inicial e final.

O teor de carbono fixo foi determinado por diferença entre 100% e a soma dos teores de umidade, materiais voláteis e cinzas.

4.2.4. Análise elementar

A análise elementar foi realizada utilizando o equipamento fabricado pela Perkin Elmer, Elemental Analyser modelo 2400 CHNS de acordo com a norma ASTM D3176, sendo a temperatura de combustão do material de 925°C, em presença de oxigênio puro. Os gases produzidos durante a combustão foram separados pela coluna e identificados por detector de condutividade térmica. Três amostras foram analisadas, cada uma com aproximadamente 2 mg, sendo o resultado final um valor médio entre elas. Por meio da análise elementar, determinou-se o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e, por diferença, o teor de oxigênio da amostra.

4.2.5. Análise bioquímica

A análise bioquímica corresponde à determinação de extrato etéreo, fibra, proteína e carboidrato. Foi realizada utilizando os Métodos Oficiais de Análise da AOAC Internacional, incluindo o método 920.87 responsável pela determinação da proteína bruta ($\% N \times 6.25$).

4.2.5.1. Extrato etéreo

Os lipídios constituem uma classe de compostos que inclui as gorduras, os óleos e as ceras, além de uma variedade de outros compostos como o colesterol, os fosfolipídios e as lipoproteínas. Esses compostos podem ser extraídos de uma amostra por contato de um solvente orgânico. A extração é feita por repetidas lavagens com um solvente que fica sob refluxo em uma vidraria específica. Após a evaporação do solvente, obtém-se o resíduo que corresponde ao teor de lipídios da amostra.

Inicialmente pesou-se 2 g de amostra que foram transferidos para um cartucho extrator ou cartucho preparado com papel filtro. Introduziu-se o cartucho no extrator (Soxhlet) para proceder com a extração por um período de 3 h com o solvente em ebulição (éter de petróleo) e a velocidade de condensação de 2 a 4 gotas por segundo. Posteriormente, recuperou-se o solvente e o balão ou copo reboiler foi seco em uma estufa a 105°C até peso constante por 30 min. Em seguida, foi resfriado em um dessecador até temperatura ambiente e pesou-se. Repetiu-se a operação de secagem até que a diferença entre as duas pesagens sucessivas fosse inferior a 0,1% da massa da amostra.

O cálculo do extrato etéreo foi realizado segundo a Equação (4.1) a seguir:

$$E = \frac{A - B}{m} 1000 \quad (4.1)$$

Em que E é a quantidade de extrato etéreo, A é a massa do balão ou copo reboiler mais resíduo, B é a massa do balão ou copo reboiler vazio e m é a massa da amostra inicial.

4.2.5.2. Fibras

Fibra bruta é a parte dos carboidratos resistente ao tratamento sucessivo com ácido e base diluídos, representando a grande parte da fração fibrosa da biomassa.

Inicialmente pesou-se 3 g da amostra transferindo para o tubo digestor. Adicionou-se 200 mL de ácido sulfúrico (1,25%) e algumas gotas de antiespumante. Em seguida, foi digerido em refluxo por 30 min a partir da ebulição. Filtrou-se quantitativamente a quente sob vácuo, em um funil de Büchner provido de tela de nylon, dessa forma foi realizada lavagens sucessivas do resíduo de água fervente até completa neutralização.

Sucessivamente, foi feita uma nova digestão, retirou-se o resíduo da tela de nylon lavando com 200 mL de hidróxido de sódio (1,25%) e algumas gotas e antiespumante. Assim, o resíduo foi digerido em refluxo por 30 min a partir da ebulição. Transferiu-se quantitativamente a quente sob vácuo diretamente no cadinho de Gooch contendo camada densa de fibras de silicato de alumínio. Posteriormente, lavou-se bem com porções de água fervente e em seguida com 20 mL de álcool etílico e 20 mL de acetona. Subsequente, foi levado para estufa a 105°C até peso constante (4 a 6 h). Retirou-se para esfriar em um dessecador até equilíbrio com temperatura ambiente e pesou-se. Mais tarde foi incinerado em forno mufla à temperatura de 550 - 600°C por 2 h, em seguida retirou-se à temperatura de 250 - 300°C. Posteriormente foi esfriado em um dessecador até equilíbrio com a temperatura ambiente e pesado.

O cálculo da fibra bruta foi feito segundo a Equação (4.2) a seguir:

$$F = \frac{C - D}{m} 1000 \quad (4.2)$$

Em que F é a quantidade de fibra bruta, C a amassa do cadinho mais resíduo, D a massa do cadinho mais cinzas.

4.2.5.3. Proteínas

Foi utilizado o método Kjeldahl para determinar a quantidade de proteína. O ensaio é baseado na digestão de amostras nitrogenadas com ácido sulfúrico concentrado na presença do catalisador. Este método baseia-se em três etapas: digestão, destilação e titulação. O nitrogênio da amostra é transformado em sulfato de amônio por digestão ácida, e em nitrogênio amoniacal por destilação em meio alcalino. O nitrogênio então é quantificado por titulação em solução básica padronizada.

Utilizou-se procedimento com utilização de sistema micro, assim, pesou-se 0,2 a 0,5 g da amostra, transferindo-a para frasco Kjeldahl ou tudo de digestão. Posteriormente, foram adicionados 1,0 a 2,5 g de mistura catalítica (sulfato de sódio, sulfato de cobre penta hidratado e sulfato de sódio anidro) e 5 a 10 mL de ácido sulfúrico concentrado. O ácido foi adicionado cuidadosamente, escorrendo pela parede do frasco. Subsequente, adicionou-se pérolas de vidro para que, assim, pudesse iniciar a digestão com temperatura mínima de 100°C, em intervalos de tempo definidos conforme a Tabela 4.1 abaixo. Prosseguiu-se elevando até o máximo de 420°C e evitando deixar pontos pretos aderidos à parede do frasco.

Tabela 4.1 – Intervalo de tempo requerido após atingir a temperatura desejada.

Temperatura (°C)	Tempo médio após atingir a temperatura (min)
100	30
150	30
200	15
250	15
300	15
350	15
420	Até atingir completa digestão

Para a etapa de destilação, esfriou-se a amostra e adicionou-se 15 mL de água, agitou-se até a dissolução e foi esfriado. Em seguida foi colocado no Erlenmeyer, com o auxílio de bureta, o volume adequado de ácido sulfúrico 0,2 mol/L, de acordo com a

concentração de proteína estimada e adicionaram-se algumas gotas de solução indicadora de vermelho de metila 0,1% (m/v) para receber o destilado. Mergulhou-se o terminal condensador do Erlenmeyer na solução receptora no destilador. Depois foram adicionados cuidadosamente 15 a 20 mL de hidróxido de sódio 50% (m/v) ao frasco Kjeldahl que foi conectado ao destilador para proceder com a destilação.

Na titulação utilizou-se aproximadamente 100 mL do destilado ou quantidade suficiente para o carregamento de todo nitrogênio da amostra. Posteriormente, o Erlenmeyer retirado do destilador foi titulado com solução de hidróxido de sódio 0,2 mol/L até viragem de vermelho para amarelo.

O cálculo da proteína bruta foi feito a partir da Equação (4.3) abaixo:

$$P = \frac{[(2V_1M_1) - (2V_2M_2) - b]4f}{m} \quad (4.3)$$

Em que P é a proteína bruta, V_1 é o volume da solução de ácido sulfúrico utilizado, V_2 é o volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação, M_1 é a molaridade real da solução de ácido sulfúrico, M_2 é a molaridade real da solução de hidróxido de sódio, b é o valor do branco, f é o fator de transformação de nitrogênio em proteína considerando 16% de proteína ($100/16 = 6,25$).

O valor do branco pode ser determinado a partir da Equação (4.4) a seguir:

$$b = (2V_{1b}M_{1b}) - (V_{2b} \times M_{2b}) \quad (4.4)$$

Em que M_{1b} é a molaridade real da solução de ácido sulfúrico usado no branco, M_{2b} a molaridade real da solução de hidróxido de sódio usado no branco, V_{1b} o volume da solução de ácido sulfúrico utilizado no branco, V_{2b} o volume da solução de hidróxido de sódio gasto na titulação do branco.

4.2.5.4. Carboidratos

O Carboidrato foi calculado pela Equação (4.5) abaixo:

$$\text{Carboidrato} = 100 - P - \text{umidade} - E - \text{cinzas} - F \quad (4.5)$$

Em que, recapitulando, P é quantidade de proteína bruta, E é a quantidade de extrato etéreo e F é a quantidade de fibra bruta.

4.3. Adição dos catalisadores à biomassa

De acordo com Carvalho. (2016) algumas propriedades físicas dos dois catalisadores são mostradas na Tabela 4.2 a seguir.

Tabela 4.2 - Propriedades físicas dos catalisadores.

Catalisador	Composição	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)	Densidade (g/cm ³)
ZSM-5	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (23:1)	425	0,25	2,11
HY-340	80 ± 5% Nb ₂ O ₅	180	0,18	4,18

Fonte: (Carvalho, 2016)

As amostras para os testes de micro pirólise catalítica foram preparadas misturando fisicamente a *Spirulina maxima* e o catalisador nas razões biomassa/catalisador (1:1), (1:5) e (1:10).

Na etapa de ativação dos catalisadores, a zeólita ZSM-5 foi calcinada a 650°C durante 6 h e o HY-340 foi calcinado a 650°C durante 2 h. Ambas as amostras foram armazenadas em um dessecador.

4.4. Pirólise analítica

As análises de pirólise analítica foram realizadas na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

4.4.1. Micro pirólise acoplada a GC/MS

A pirólise rápida da *Spirulina maxima*, tanto pura quanto misturada com catalisadores, foi realizada em um micro pirolisador CDS 5200 e um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas GC-MS QP 2010 plus de Shimadzu. O micro pirolisador consiste de uma resistência de platina que pode ser aquecida até 1200°C com taxa máxima de aquecimento de 20°C/ms.

Para minimizar problemas de transferência de calor e massa, reduzindo efeitos de gradiente de temperatura dentro das amostras, na micro pirólise utilizou-se partículas passantes pela peneira com diâmetro de 149 μm . Uma pequena quantidade (μg) de *Spirulina maxima* foi inserida em um capilar de quartzo. Para impedir que a amostra se movimentasse e assim permanecesse no centro do capilar foi utilizada lã de quartzo ultra pura (inerte)

A partir disso, amostra foi posicionada na resistência de platina e colocada no micro pirolisador. O preparo da amostra foi feito utilizando luva látex para evitar contaminação da amostra. O gás inerte empregado no micro pirolisador foi o hélio.

Dessa forma, foram realizadas análises de micro pirólise para a biomassa pura em três diferentes temperaturas de reação (450, 550 e 650°C), usualmente utilizadas na pirólise de biomassa (Lu et al., 2011), com taxa de aquecimento de 20°C/ms e tempo de reação de 10 s, que é o tempo em que a resistência permanece aquecida após atingir a temperatura desejada. Outro parâmetro analisado também foi o tempo de reação, foram realizadas análises em três diferentes tempos de reação (10, 20 e 30 s), com temperatura de reação de 450°C e taxa de aquecimento de 20°C/ms. Variou-se também a taxa de aquecimento em 1, 5, 10, 15, e 20°C/ms, com temperatura de reação de 450°C e tempo de reação de 10 s.

A interface do pirolisador foi programada para permanecer a 75°C na condição de *stand by* e ser aquecida a 300°C no momento da pirólise. Após o aquecimento a temperatura de 300°C foi mantida por 1 min. A linha de transferência pirolisador/CG e a válvula do pirolisador permaneceram a 350°C.

Após cada micro pirólise realizada, o tubo de quartzo vazio era limpo, utilizando-se a função *clean* do pirolisador (1000°C durante 5 s), para eliminar possíveis resíduos orgânicos que estivessem depositados. Após três análises de micro pirólise, era realizada uma análise em branco (sem biomassa no pirolisador) para promover a limpeza da interface do pirolisador, da linha de transferência e da coluna de separação.

Os vapores gerados pela micro pirólise de cada amostra foram analisados com o auxílio de um cromatógrafo gasoso/espectrômetro de massas (GC/MS QP2010 Plus, Shimadzu). A coluna Rtx-Wax com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 μm de espessura do filme foi utilizada para a separação dos componentes presentes nos vapores. A fonte de ionização foi programada para operar com energia de ionização de 70 eV e temperatura da fonte de íons de 250°C. Gás hélio com elevado grau de pureza (99,999) foi utilizado como gás de arraste com fluxo na coluna de 1 mL/min.

Durante as análises, a temperatura do injetor foi mantida a 250°C, a temperatura da interface a 270°C e da fonte de ionização permaneceu em 275°C. A razão de *split* empregada foi de 1:90. A programação de temperatura utilizada no forno do cromatógrafo foi a seguinte: temperatura inicial de 45°C foi mantida por 4 min e em seguida aquecida até 280°C a uma taxa de 3°C/min. É importante ressaltar que todos os experimentos foram feitos em triplicata, para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

O sistema de micro pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas utilizado no trabalho em questão está apresentado na Figura 4.2 abaixo:



Figura 4.2 - Sistema de micro pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

O processamento de dados foi realizado com a biblioteca de compostos NIST versão 05 e apenas os compostos com índice de similaridade (IS) maior que 80% foram registrados. Para realizar a quantificação de compostos utilizando-se CG/MS, a calibração com padrões é necessária. No entanto, a área do pico cromatográfico de um composto é considerada linear com a sua quantidade e a porcentagem da área do pico linear com o seu conteúdo (Lu et al., 2011).

Para a comparação entre áreas de pico é necessário que as amostras sejam pesadas antes da análise para que a área seja normalizada em relação à massa. Já para a comparação de conteúdos, a massa utilizada não influencia os resultados (Cardoso, 2012). Portanto, para cada produto de interesse, as porcentagens médias de áreas obtidas, sob condições diferentes de reação, foram comparadas para avaliar as mudanças relativas de conteúdo.

4.4.2. Micro pirólise catalítica acoplada a GC/MS

O processo de micro pirólise catalítica foi o mesmo da micro pirólise sem catalisador acrescido o catalisador, ou seja, primeiramente foram preparadas as amostras com três razões biomassa/catalisador (1:1, 1:5, 1:10) para os dois catalisadores. Para realizar os experimentos, foi utilizada uma taxa de aquecimento de 20°C/ms, um tempo de reação de 10 s e temperatura de reação de 650°C. É importante ressaltar que todos os experimentos foram feitos em triplicata.

4.4.3. Tratamento de dados

A variação dos conteúdos de alguns compostos com a temperatura e com a adição de catalisadores foi analisada através dos resultados de percentagem de área de pico cromatográfico dos respectivos compostos, em que os valores são proporcionais ao conteúdo (Lu et al., 2011).

Considerando os cromatogramas gerados e seus picos, como se pode observar na Figura 4.3 (um exemplo de um cromatograma gerado), identificou-se os principais picos de cada amostra, ou seja, os componentes em maior quantidade. Assim, os principais compostos foram agrupados em hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos não aromáticos, fenóis, oxigenados e nitrogenados. Posteriormente, foram calculados os valores médios e os respectivos desvios padrão.

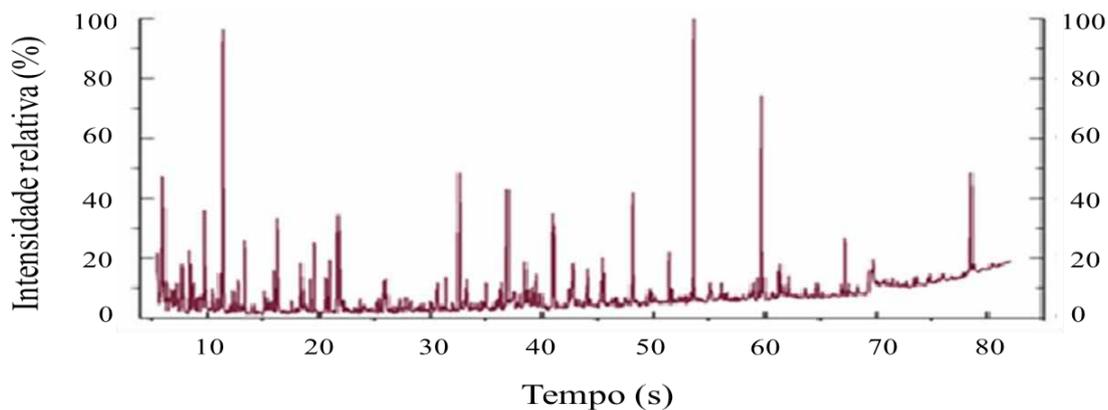


Figura 4.3 – Exemplo de cromatograma gerado na micro pirólise da *Spirulina maxima*.

4.5. Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas para a microalga *Spirulina maxima* foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo TGA/DTG-60H, marca Shimadzu, sob fluxo contínuo de atmosfera inerte de nitrogênio gasoso (N₂) de alta pureza à taxa de 30 mL/min. O analisador termogravimétrico empregado possui balança analítica com sensibilidade de medida de 10⁻⁶g e apresenta sensibilidade de temperatura de 0,1 K.

Visando minimizar problemas de transferência de calor e massa, as partículas utilizadas foram as passantes pela peneira de diâmetro de 149 µm. Para as análises utilizaram-se *Spirulina maxima* em pó com amostras de aproximadamente 13 mg.

Com o objetivo de eliminar a umidade, primeiramente o material foi aquecido até 100°C com taxa de aquecimento de 50°C/min (taxa máxima de operação do equipamento) e mantido a essa temperatura por 30 min. Posteriormente, a amostra foi aquecida até 900°C para a avaliação da degradação térmica. Na tentativa de minimizar efeitos de transferência de calor e massa nos cálculos de parâmetros cinéticos, utilizou-se 5 diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 15, 20 e 25°C/min. Como os 30 primeiros min foram para eliminar umidade, os dados nesse intervalo foram desconsiderados no tratamento de dados, assim as variações de massa devido à perda de água não foram consideradas nos cálculos. Além disso, todos os testes foram feitos em triplicata (observou-se boa repetibilidade dos resultados).

Utilizando o *software* do TGA, registraram-se dados de peso, tempo e temperatura. Dessa forma foi possível determinar a energia de ativação e o fator pré-exponencial por três métodos: dois deles utilizando modelo de reação global (Friedman e Flynn-Wall-Ozawa) e um utilizando o modelo de energia de ativação distribuída (Miura Maki).

4.5.1. Tratamento de dados

4.5.1.1. Modelos de reação global

Com os resultados obtidos pela análise térmica é possível traçar o comportamento dos materiais em condições diferentes de temperaturas utilizando modelos matemáticos. Assim, são obtidas informações sobre os parâmetros cinéticos da biomassa, como energia de ativação e fator pré-exponencial (Júnior, 2013).

Métodos para determinar os parâmetros de Arrhenius com base em um único parâmetro começaram a surgir na década de 1960. Esses métodos se baseiam em uma base isoconversional, no qual o grau de conversão é constante para uma reação e a velocidade de reação depende somente da temperatura de reação. Assim, os métodos isoconversionais não exigem conhecimento prévio do mecanismo de reação para degradação térmica da biomassa (White et al., 2011).

Os modelos isoconversionais consideram que a pirólise de biomassa é frequentemente descrita por uma única reação e de ordem 1 e podem seguir uma abordagem integral ou diferencial. Os modelos que utilizam métodos integrais são propícios a erros de aproximação sucessiva e muitas iterações para a integral da temperatura são necessárias. Já nos modelos que utilizam métodos diferenciais, os parâmetros cinéticos podem ser diretamente calculados. Entretanto, a técnica de diferenciação é suscetível à ação de ruídos, o que pode ocasionar dispersão nas curvas resultantes (Hu et al., 2007).

O modelo de Friedman (Friedman, 1964), que é uma técnica isoconversional do tipo diferencial, pode ser representado pela Equação (4.6):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT} \right) f(\alpha) \quad (4.6)$$

sendo $d\alpha/dt$ a velocidade de reação, β taxa de aquecimento, T a temperatura absoluta, A_0 o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação e R a constante universal dos gases e $f(\alpha)$ função dependente da conversão.

A conversão (α) é definida pela Equação (4.7) (Riegel et al., 2008):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_r} \quad (4.7)$$

Em que m_0 é a massa inicial, m_t é a massa no tempo t e m_r é a massa residual ao final da análise térmica. A taxa de aquecimento β é definida segundo a Equação (4.8):

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4.8)$$

Aplicando logaritmo natural em ambos os lados da Equação (4.6), obtém-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[A_0f(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (4.9)$$

De acordo com White et al. (2011), a função $f(\alpha)$ se mantém constante e, em decorrência desse fato, a degradação da biomassa é independente da temperatura e depende apenas da velocidade da perda de massa ($d\alpha/dt$). Assim, para determinar os parâmetros cinéticos construiu-se um gráfico de $\ln(d\alpha/dt)$ em função de $1/T$, para seis conversões (5,10, 20, 30, 45 e 60%), que produz uma linha reta, para cada taxa de aquecimento (5, 10, 15,20 e 25 °C/min). A inclinação da linha reta permite estimar $-E_a / R$.

O modelo de Flynn-Wall-Ozawa é uma técnica isoconversional do tipo integral, que considera a energia de ativação aparente constante ao longo da reação.

$$g(\alpha) = \frac{A_0E_a}{\beta R} \int_{\alpha}^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} = \frac{A_0E_a}{\beta R} p(x) \quad (4.10)$$

Sendo $g(\alpha)$ uma função da conversão. A função $p(x)$ de acordo com a proposta de Doyle. (1961) pode ser representada por:

$$p(x) \cong -2,315 - 0,4567x, \quad \text{para } 20 \leq x \leq 60 \quad (4.11)$$

Usando a aproximação de Doyle e inserindo o logaritmo em ambos os lados da Equação (4.10), obtém-se a Equação (4.12).

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{A_0E_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (4.12)$$

Dessa forma, um gráfico de $\log(\beta)$ em função de $1/T$ para diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25 °C/min) gera linhas paralelas, para uma dada conversão (5, 10, 20, 30, 45 e 60%). A inclinação dessas linhas reta é proporcional à energia de ativação aparente.

Nas biomassas estão presentes diversos componentes. As biomassas lignocelulósicas são majoritariamente constituídas de celulose, hemicelulose e lignina. Já as algas apresentam constituição que inclui proteínas e lipídeos. Os diversos componentes apresentam energias de ativação e ordens de reação diferentes. Os modelos isoconversionais fornecem uma estimativa inicial simples e de fácil comparação com outras biomassas, porém, são limitados para a representação de uma reação pirolítica de biomassas, pois consideram a reação de ordem unitária para um único componente.

Segundo Miura e Maki (1998), as linhas ou retas resultantes de modelos isoconversionais devem ser paralelas para diferentes conversões, uma vez que os modelos consideram a ocorrência de uma única reação química. Se as relações lineares para diferentes conversões não se mostrarem perfeitamente paralelas, considera-se que a degradação estudada não é constituída por uma única reação.

4.5.1.2. Modelo de energia de ativação distribuída

Considerando o exposto, na presente dissertação utilizou-se também o modelo de energia de ativação distribuída (DAEM), originalmente desenvolvido por (Vand, 1943). Tal modelo tem sido amplamente usado para descrever reações complexas como a pirólise de biomassa. O modelo supõe que um infinito número de reações ocorre simultaneamente durante o processo, as reações são consideradas irreversíveis, paralelas e de primeira ordem. Esse modelo considera que existe um valor de energia de ativação para cada temperatura de reação a uma taxa de aquecimento constante, ou seja, há uma distribuição de valores de energia de ativação $f(E_a)$, que modificam com a temperatura. Maiores detalhes sobre o mencionado modelo estão disponíveis em literatura prévia (Miura e Maki, 1998).

O método DAEM utilizado considera que existe uma energia de ativação e um fator pré-exponencial (A_0) para determinadas temperatura e taxa de aquecimento específica. Dessa forma, chega-se à Equação (4.13) a seguir:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A_0 R}{E_a}\right) + 0,6075 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4.13)$$

Assim, considerando um gráfico de $\ln(\beta/T^2)$ em função de $1/T$ para diferentes valores de conversão, é possível encontrar os valores de E_a e A_0 .

Para o modelo utilizado é possível estimar $f(E_a)$ a partir de dados experimentais, sem assumir a distribuição gaussiana, como realizada por (Vand, 1943).

Para se determinar a curva da energia de ativação distribuída a partir de informações experimentais, utiliza-se a Equação (4.14) a seguir, em que considera que uma única equação ocorre a uma energia de ativação e a certa temperatura.

$$1 - \alpha = \int_{E_a}^{\infty} f(E_a) dE_a \quad (4.14)$$

A partir da Equação (4.14) chega-se na Equação (4.15) a seguir:

$$\alpha = 1 - \int_{E_a}^{\infty} f(E_a) dE_a = \int_0^{E_a} f(E_a) dE_a \quad (4.15)$$

Portanto, $f(E_a)$ é dada pela diferenciação da Equação (4.15)

$$f(E_a) = \frac{d(\alpha)}{d(E_a)} \quad (4.16)$$

Para o método de estimativa de parâmetros mencionado acima, as informações experimentais foram tratados considerando cinco taxas de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25°C/min) e seis conversões (5, 10, 20, 30, 45 e 60%).

É importante ressaltar que para todos os modelos utilizados na termogravimetria foi considerado conversões de até 60%, uma vez que acima dessa conversão o modelo não descreve corretamente a decomposição da biomassa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no presente trabalho, referentes à caracterização, à pirólise analítica e às análises termogravimétricas da *Spirulina maxima*.

5.1. Caracterização da *Spirulina maxima*

A *Spirulina maxima* diferentemente da biomassa lignocelulósica é constituída principalmente por proteínas, carboidratos e cinzas. Foi demonstrado no processo de pirólise que os hidrocarbonetos aromáticos são formados principalmente a partir de proteínas (Du et al., 2013). Isso faz com que a *Spirulina maxima* seja atrativa para produção do bio-óleo através dos processos de conversão térmica.

5.1.1. Análises imediata, bioquímica e elementar

A análise imediata foi realizada utilizando a norma ABNT NBR 8112 e as análises elementar e bioquímica, foram conduzidas empregando as metodologias preconizadas no Compendio Brasileiro de Alimentação Animal de 2009. A Tabela 5.1 apresenta os resultados dessas análises.

Tabela 5.1 – Análise imediata, bioquímica e elementar para a *Spirulina maxima*.

Análise Imediata		(%)	Análise Bioquímica		(%)
Umidade ^a		6,59	Proteína		66,74
Materiais voláteis		80,41	Fibra		0,97
Cinzas		7,89	Extrato de Etéreo		2,96
Carbono fixo		5,38	Carboidrato		14,85 ^b
Análise Elementar (%)					
C	H	N	S	O	
46,23	7,24	10,53	1,72	34,28	

^aBase seca e ^bCarboidrato = 100 – proteína – umidade – extrato etéreo – cinzas – fibra.

Pode-se observar na Tabela 5.1, que a *Spirulina maxima* possui uma grande quantidade de materiais voláteis 80,41%. Wang et al. (2012) reportaram que a microalga *Chlorella vulgaris* possui 66,56% de materiais voláteis, sendo menor do que foi encontrado na *Spirulina maxima*.

Outro fator importante analisado Tabela 5.1 é que a *Spirulina maxima* possui grande quantidade de proteínas (66,74%), maior do que a encontrada na *Spirulina platensis* (43-63%) por Anand et al. (2016) e não possui lipídios como a *Spirulina platensis* (4 - 9%). É importante ressaltar que a porcentagem de proteínas encontrada na *Spirulina maxima* é coerente com a análise elementar da mesma, uma vez que utilizando o fator de conversão de nitrogênio em proteína (considerando 16% de nitrogênio) igual a 6,25, multiplicando esse fator pela porcentagem de nitrogênio encontrado na análise elementar (10,53%) encontra-se aproximadamente 66% de proteína.

Como foi observado a *Spirulina maxima* utilizada neste trabalho é uma biomassa altamente proteica, o que favorece a utilização da mesma para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Outra característica que confirma esse potencial é a quantidade de carbono em sua composição elementar (46,23%) considerado ligeiramente maior quando comparado a outras biomassas lignocelulósicas como bagaço de cana-de-açúcar (45%) e espiga de milho (43,8%) (Chagas, 2016).

De acordo com Anand et al. (2016), ao analisar a *Spirulina platensis* encontrou-se 7,6% de umidade, semelhante à *Spirulina maxima*, 71,5% de materiais voláteis, quantidade menor do que da microalga do trabalho em questão, 15,93% de carbono fixo, bem maior do que da *Spirulina maxima* (5,38%) e 4,97% de cinzas, uma quantidade bem menor do que da *Spirulina maxima* (7,89%).

O teor de nitrogênio da *Spirulina maxima* (10,53%) foi elevado em comparação com outros materiais proteicos como *pennycress presscake* ou óleo de semente de camelina (6,3-6,95%) e bastante elevado em comparação com biomassa lignocelulósica tais como bagaço de cana-de açúcar (0,5%) e sabugo de milho (0,3%) (Chagas, 2016). Como a *Spirulina maxima* em sua composição possui um elevado teor de nitrogênio é esperado que o bio-óleo produzido terá alto teor de nitrogênio.

Observa-se também na Tabela 5.1 que o teor de cinzas (7,89%) foi semelhante ao teor de cinzas reportado por Du et al. (2013) na microalga *Chlorella vulgaris* que possui 7,6% de cinzas. É importante ressaltar que o teor de cinzas da biomassa é um fator importante que influencia na eficiência e no rendimento do produto da pirólise e nos compostos gerados, uma

vez que alguns elementos inorgânicos podem catalisar algumas reações do processo (Chagas, 2016).

5.1.2. Densidade e análise de distribuição de tamanho

Os resultados da densidade real para a *Spirulina maxima* são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Densidade real para *Spirulina maxima*.

Densidade média (g/cm ³)	Desvio Padrão
1,3604	0,0043

Nos resultados apresentados na Tabela 5.2, pode-se observar que houve um desvio padrão quase insignificante entre os experimentos realizados. Outro fator é o valor de densidade média (1,3604 g/cm³) que é superior a outros tipos de biomassa como a madeira de Jurema-Preta (*Mimosa tenuiflora*) que possui densidade média de 0,77 g/cm³ (Leite e Paes). Pode-se observar também que a *Spirulina maxima* possui um valor de densidade real próximo de algumas microalgas como a *Dunaliella salina* (1,231 g/cm³) (Santos, 2014).

A Tabela 5.3 apresenta os resultados de granulometria por difração de raio *laser* realizada no equipamento Mastersizer 2000 (análise via seca, com dispersão da amostra com ar comprimido a uma pressão de 1,4 atm). Foi feita a análise de distribuição de tamanho sem banho ultrassônico e com banho ultrassônico.

Tabela 5.3 - Análise de distribuição de tamanho com e sem banho ultrassônico com distribuições acumulativas de 10, 50 e 90%.

Análise de distribuição de tamanho	d(0,1) (µm)	d(0,5) (µm)	d(0,9) (µm)
Sem banho ultrassônico	51,12	113,38	212,56
Com banho ultrassônico	11,22	82,67	186,01

A partir da Tabela 5.3 pode-se observar que a distribuição granulométrica sem banho ultrassônico foi da seguinte maneira: 10% das amostras possuem diâmetros menores que 51,12 µm, 50% das amostras possuem diâmetros menores que 113,38 µm e 90% das amostras

possuem diâmetros menores que 212,56 μm , ou seja, a maioria das partículas possuem diâmetros maiores que 100 μm e menores que 212,56 μm .

As amostras que utilizaram o banho ultrassônico possuíram resultados diferentes como se pode observar na Tabela 5.3, em que a distribuição granulométrica foi descrita da seguinte maneira: 10% das amostras possuem diâmetros menores que 11,22 μm , 50% das amostras possuem diâmetros menores que 82,67 μm e 90% das amostras possuem diâmetros menores que 186,01 μm . Como se pôde analisar, a distribuição granulométrica com banho ultrassônico possui diâmetros menores do que a sem o banho ultrassônico. Isso pode ser justificado pelo fato de que o banho ultrassônico dispersa as partículas tornando evidente o real tamanho do diâmetro das partículas.

5.2. Micro pirólise acoplada a GC/MS

Considerando os componentes de maior quantidade no cromatograma, montou-se a Tabela 5.4 em que os principais compostos de cada grupo determinado são apresentados.

Tabela 5.4 - Principais compostos dos hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos não aromáticos, fenóis, oxigenados e nitrogenados.

Hidrocarbonetos Aromáticos	Tolueno
	Etilbenzeno
	Ortoxileno
Hidrocarbonetos não Aromáticos	Heptadecano
	Tetradecano
Fenóis	Fenol
	3-metil-fenol
Oxigenados	3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol
	2,2,3-trimetil-oxetano
	Ácido acético
	2-furan-metanol
	Acetonitrilo
Nitrogenados	Hexadecanamida
	Indole
	Pentilamina, N-isobutil-N-nitroso

A partir disso os resultados referentes à micro pirólise da amostra *Spirulina maxima* a 450, 550 e 650 °C, mantendo taxa de aquecimento de 20°C/ms e tempo de reação de 10s, são apresentados na Figura 5.1 a seguir.

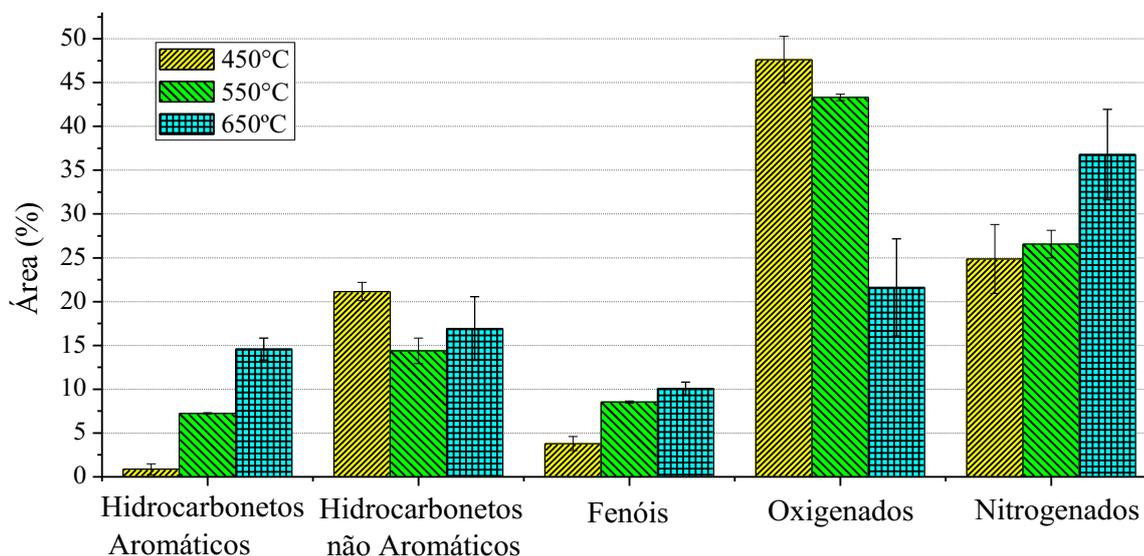


Figura 5.1 - Efeito da temperatura na micro pirólise analítica da *Spirulina maxima* na ausência de catalisadores, com taxa de aquecimento de 20°C/ms e tempo de reação de 10s.

Como pode ser visto nesta figura, quanto maior a temperatura, maior o teor de hidrocarbonetos aromáticos e menor o teor de compostos oxigenados. Como esperado, o aumento do teor de hidrocarbonetos aromáticos depende da diminuição do conteúdo de compostos oxigenados. Os resultados reportados por (Du et al., 2013) referente a pirólise da microalga *C. vulgaris* mostraram que os hidrocarbonetos aromáticos foram derivados principalmente a partir da fração de proteína. Esses autores propuseram um mecanismo de reação que mostra que o tolueno e o estireno são produzidos a partir do aminoácido fenilalanina.

Diante dos objetivos propostos nesse trabalho, o aumento dos hidrocarbonetos aromáticos é desejado, pois os mesmos são responsáveis pela produção de químicos de alto valor agregado. Além disso, uma diminuição no teor de oxigenados reduz a instabilidade do bio-óleo.

Ainda em relação à Figura 5.1, o conteúdo de nitrogênio e compostos fenólicos aumentou em resposta ao aumento da temperatura de reação. Aminas, nitrilos, piridina, indole

e compostos fenólicos foram detectados na pirólise de *C. vulgar* e albumina, indicando que esses compostos são produzidos a partir de proteínas (Du et al., 2013).

Houve um leve aumento nos compostos fenólicos com aumento das temperaturas, o que prejudica a estabilidade dos bio-óleos. Quando o bio-óleo é usado como combustível, esses compostos geralmente são separados do bio-óleo por destilação ou extração (Chagas, 2016). Os compostos oxigenados dão ao bio-óleo uma natureza polar, dificultando a mistura de bio-óleo com petróleo e seus derivados.

Outro parâmetro analisado foi a influência da taxa de aquecimento na composição do produto final da micro pirólise, dessa forma utilizando os grupo determinados anteriormente os resultados referentes à micro pirólise da *Spirulina maxima* variando a taxa de aquecimento, mantendo a temperatura de reação de 450°C e tempo de reação de 10s, são apresentada na Figura 5.2 a seguir:

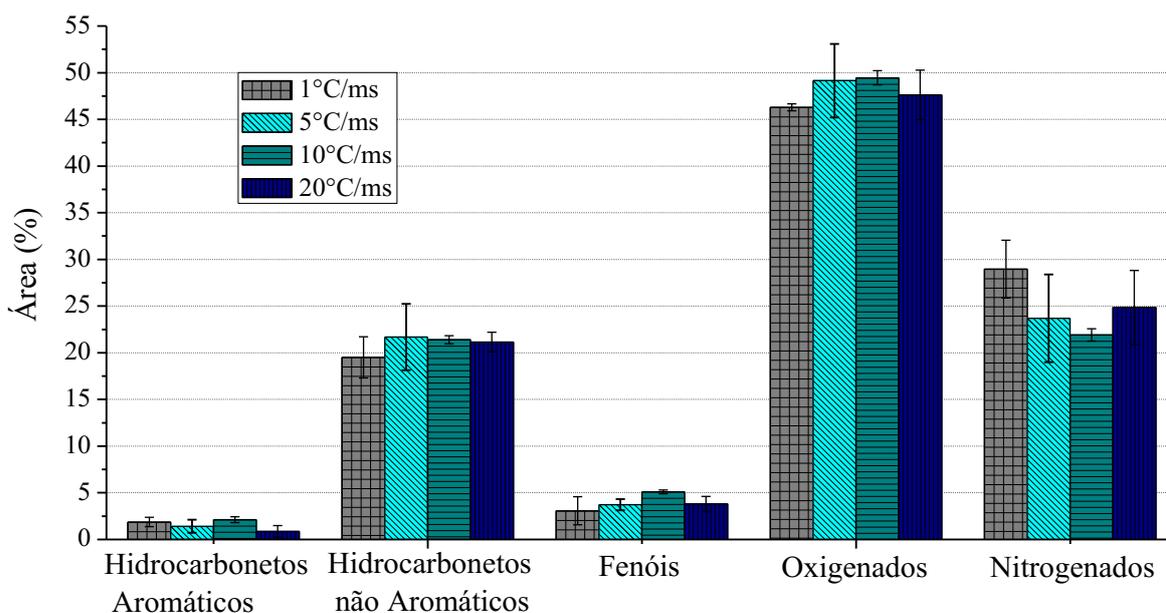


Figura 5.2 - Efeito da taxa de aquecimento na micro pirólise analítica da *Spirulina maxima* na ausência de catalisadores, com temperatura de reação 450°C e tempo de reação de 10s.

A taxa de aquecimento é um parâmetro que pode influenciar os processos de pirólise rápida. Entretanto, ao analisar a Figura 5.2 pôde-se observar que ao variar a taxa de aquecimento não houve mudanças significativas nos compostos analisados, uma vez que houve uma variação pequena entre os compostos quando se variou a taxa de aquecimento.

De acordo com Chagas. (2016), uma quantidade muito pequena de amostra torna difícil avaliar a influência de taxas de aquecimento muito rápidas, como é no trabalho em

questão. Dessa forma, a maior taxa de aquecimento (20°C/ms) foi escolhida para realizar os outros testes, pois foi utilizada em estudos prévios envolvendo pirólise analítica de microalgas proteicas (Anand et al., 2016) para que assim comparações pudessem ser feitas.

O tempo de reação do processo de pirólise é importante, uma vez que é o tempo em que a biomassa fica exposta à temperatura de reação. Dessa forma foi feita a análise da influência desse tempo no produto final da micro pirólise da *Spirulina maxima*, mantendo a temperatura de reação de 450°C e a taxa de aquecimento de 20°C/ms. Os resultados referentes a essa análise são apresentados na Figura 5.3 a seguir.

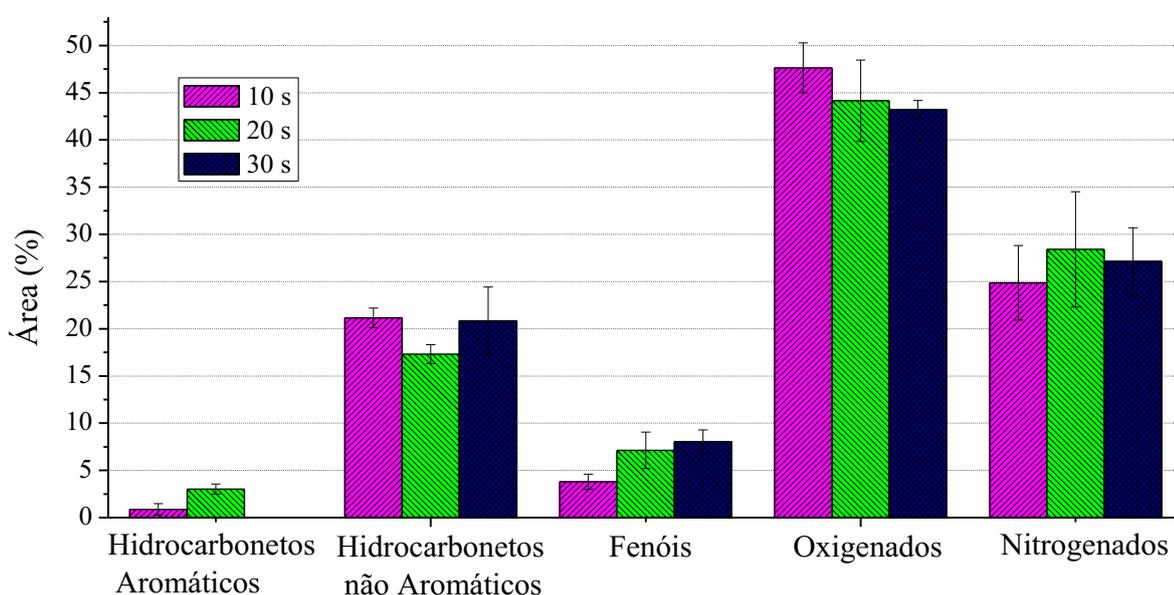


Figura 5.3 - Efeito do tempo de reação na micro pirólise analítica da *Spirulina maxima* na ausência de catalisadores, com temperatura de reação de 450°C e taxa de aquecimento de 20°C/ms.

Em relação à Figura 5.3, foi possível observar que os hidrocarbonetos aromáticos são influenciados pelo tempo de reação, uma vez que com o incremento do tempo de reação de 10 para 20 s houve um leve decréscimo na quantidade de hidrocarbonetos aromáticos. Isso se deve ao fato de que quanto mais tempo a biomassa fica sobre a ação da temperatura podem ocorrer reações secundárias que desfavorecem a produção de aromáticos como o fracionamento dos compostos de produtos primários. Outro fato importante analisado na Figura 5.3 é o efeito do tempo de reação sobre os compostos oxigenados, em que houve um decréscimo com o aumento do tempo de reação, o que também pode ser justificado pelas reações que podem ser favorecidas pelo maior contato da biomassa com a temperatura. Isso

pode justificar também o aumento dos compostos fenólicos com o incremento do tempo de reação.

5.3. Micro pirólise catalítica da *Spirulina maxima* acoplada a GC/MS

A micro pirólise catalítica é uma estratégia para melhorar a qualidade dos vapores condensáveis através da redução da quantidade de oxigênio e nitrogênio. Alternativamente, as condições catalíticas podem melhorar o rendimento ou a seletividade de outras classes de produtos, como os hidrocarbonetos aromáticos. Dessa forma, o objetivo da micro pirólise catalítica neste trabalho foi avaliar o rendimento e a composição do vapor condensável da pirólise catalítica de *Spirulina maxima* com dois tipos de catalisadores: zeolita ZSM-5 e pentóxido de nióbio (HY-340).

Os resultados referentes à micro pirólise da *Spirulina maxima* sem catalisador e misturada com zeolita ZSM-5, nas proporções biomassa/catalisador de 1:1, 1:5 e 1:10, são apresentados na Figura 5.4

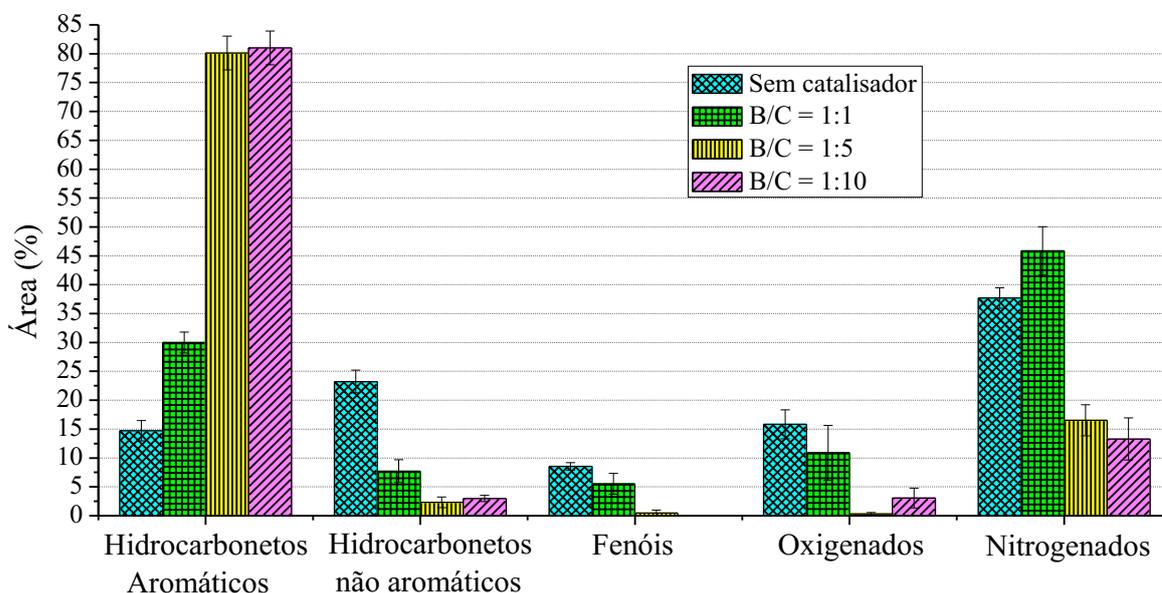


Figura 5.4 - Micro pirólise da *Spirulina maxima*, sem catalisador e com a adição de ZSM-5.

Observa-se na Figura 5.4 que o aumento da quantidade de catalisador na mistura, promove um incremento considerável no conteúdo de hidrocarbonetos aromáticos e uma redução expressiva de oxigenados. Portanto, a zeólita ZSM-5 mostrou-se seletiva para a produção de hidrocarbonetos aromáticos.

A Figura 5.4 mostra também que a presença da zeólita ZSM-5 promove um pequeno aumento de nitrogenados quando se comparado ao material sem catalisador, apenas na proporção de 1:1. Com o aumento dessa razão a quantidade de nitrogenados diminui. A diminuição no rendimento de compostos nitrogenados favorece a estabilidade do bio-óleo produzido, portanto os resultados indicam que o bio-óleo gerado com proporções 1:5 e 1:10 de zeólita seria mais estável que o gerado nas outras condições investigadas.

Outro aspecto importante que pode ser extraído da Figura 5.4 é a redução na produção de fenóis. Os fenóis apresentam efeito negativo para a utilização do bio-óleo como combustível devido às consequentes reações de oxidação. Na pirólise de biomassa lignocelulósica, os fenóis são produzidos a partir da lignina, entretanto na pirólise de biomassa proteica esses são produzidos a partir da proteína (Chagas, 2016).

De acordo com Chagas et al. (2016), os experimentos com pirólise catalítica da *Spirulina maxima* utilizando ZSM-5 têm uma tendência geral de um aumento no rendimento de hidrocarbonetos aromáticos, um decréscimo no rendimento de fenóis e um leve decréscimo no rendimento dos compostos nitrogenados. Os resultados do presente trabalho indicam que a pirólise catalítica com ZSM-5 ocasionou um incremento na porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos da ordem de cinco vezes em relação à porcentagem obtida para a biomassa pura.

Utilizando ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ razão 23:1), Chagas et al. (2016) encontraram que a produção de hidrocarbonetos aromáticos foi 79% maior que para a biomassa pura da microalga com catalisador com razão biomassa/catalisador 1:10 quando comparado com a micro pirólise da biomassa sem catalisador. Neste trabalho os hidrocarbonetos aromáticos aumentaram de 15% (sem catalisador) para 81%, também na razão 1:10.

Ainda de acordo com Chagas et al. (2016), o grupo de nitrogenados teve um aumento de 20% na micro pirólise da *Spirulina maxima* com catalisador na razão 1:10, comparado com a microalga sem catalisador. No presente trabalho, essa mesma tendência não foi observada, ou seja, o grupo de nitrogenados diminuiu de 38% (sem catalisador) para 14% (com catalisador na razão 1:10). Isso pode ocorrer pelo fato de que as zeólitas também são capazes de converter compostos nitrogenados derivados de proteínas em hidrocarbonetos aromáticos, liberando nitrogênio como amônia, que pode então ser usado como fertilizante nitrogenado (Wang, 2014).

De acordo Wang. (2014) o catalisador ZSM-5 tem efeito sobre a pirólise de microalgas semelhante à biomassa lignocelulósica, removendo oxigênio e nitrogênio dos compostos orgânicos na biomassa e sua conversão em hidrocarbonetos aromáticos.

Mais recentemente, o pentóxido de nióbio hidratado tem sido estudado como catalisador nas reações de pirólise de biomassas. Os resultados referentes à micro pirólise da *Spirulina maxima* sem catalisador e misturada com HY-340, nas proporções biomassa/catalisador de 1:1, 1:5 e 1:10, são apresentados na Figura 5.5

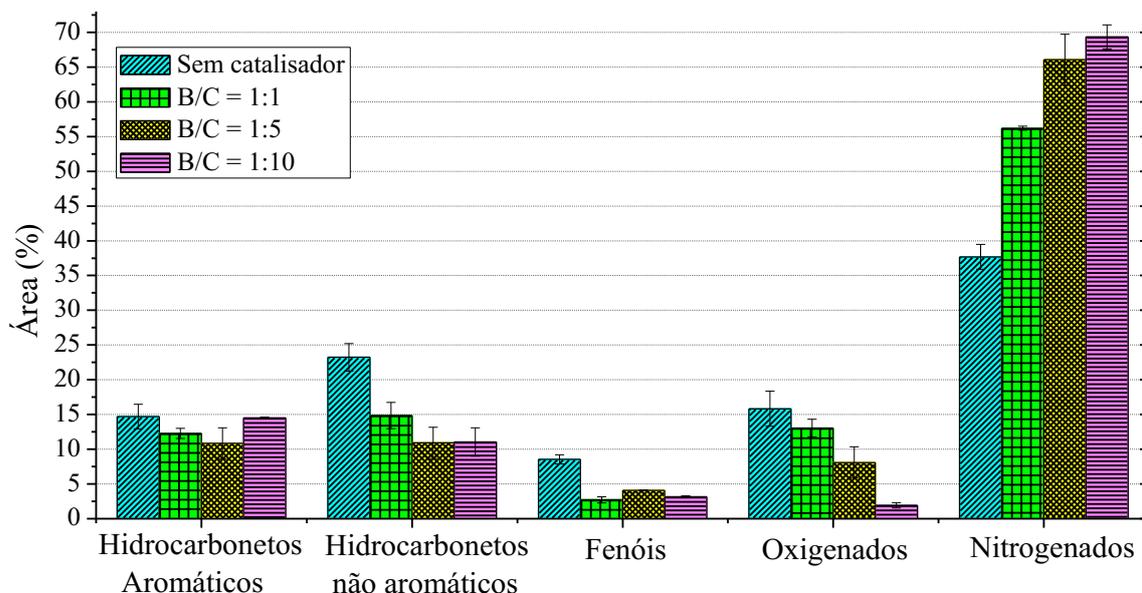


Figura 5.5 - Micro pirólise da *Spirulina maxima*, sem catalisador e com adição de HY-340.

De acordo com a Figura 5.5, observa-se que com a utilização do catalisador à base de nióbio, mesmo com o aumento da quantidade de catalisador na mistura, não houve mudanças significativas no rendimento de hidrocarbonetos aromáticos.

Carlson et al. (2009) investigaram a composição de bio-óleos provenientes de micro pirólise de celulose, glucose e xilitol utilizando catalisadores. O catalisador que apresentou maior efeito para produção de aromáticos foi a zeólita ZSM-5 e verificaram que a presença de sítios tipo ácidos de Brønsted explicavam tal efeito. Os autores relataram que a produção de aromáticos depende não apenas da estrutura porosa do catalisador, mas também do tipo e quantidade de sítios ácidos presentes.

Tais verificações indicam que provavelmente os sítios ativos presentes no óxido de nióbio após ativação não eram, na sua maioria, do tipo ácido de Brønsted, ao contrário do que ocorreu para a zeólita. É razoável sugerir que durante a calcinação o número de grupos hidroxilos na superfície do óxido é reduzido, o que provavelmente diminui sua área superficial e acidez.

É importante ressaltar que com o aumento da quantidade de catalisador na mistura há um incremento no rendimento dos nitrogenados, aspecto que aumenta a instabilidade do bio-óleo. Em contrapartida, pode-se observar uma pequena diminuição do rendimento dos oxigenados com o aumento da razão biomassa/catalisador, o que indica uma redução gradual do processo desoxigenação dos vapores gerados.

Considerando a potencial geração de compostos de valor agregado, os compostos nitrogenados poderiam ser utilizados na fabricação de fertilizantes. Outra possível aplicação seria o reciclo dessa corrente com o propósito de utilizar o nitrogênio como nutriente no cultivo das microalgas (Wang, 2014). Estas duas possíveis aplicações para os compostos nitrogenados poderiam aumentar a economia de uma biorefinaria que processa microalgas.

Como mencionado anteriormente, os testes foram realizados considerando catálise *in situ*. Efeitos de degradação ou desativação do catalisador HY-340, poderiam justificar a maior quantidade de nitrogênio nos vapores provenientes da pirólise catalítica da *Spirulina maxima*, aspecto indesejável na perspectiva de utilização para combustão (Wang, 2014). Contudo, as possíveis justificativas para os resultados obtidos para o óxido de nióbio são a desativação do catalisador e/ou a ausência de quantidade considerável de sítios ativos tipo ácidos de Brønsted.

O óxido de nióbio é um catalisador ainda pouco reportado na literatura nas aplicações em pirólise, para trabalhos futuros, pretende-se estudar outras formas de ativação do óxido de nióbio e também a realização da catálise *ex situ*, quando os vapores gerados entram em contato com leito catalítico.

Para ilustrar o efeito comparativo dos dois catalisadores utilizados, nas proporções escolhidas, na composição dos vapores gerados na micro-pirólise catalítica da *Spirulina maxima*, considerando os grupos de compostos, foi elaborada a Figura 5.6.

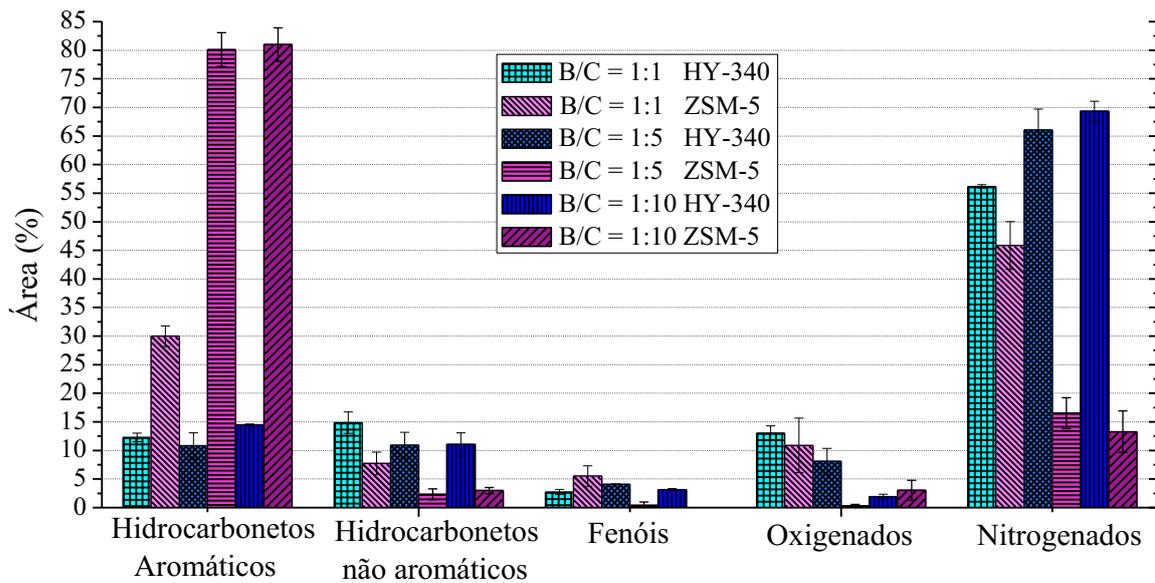


Figura 5.6 - Micro pirólise catalítica da *Spirulina maxima*: comparação dos rendimentos obtidos para os grupos de compostos.

A partir da Figura 5.6, pode-se ver claramente a diferença do efeito causado pelos dois catalisadores utilizados no trabalho nos vapores condensáveis. Dessa forma, pode-se observar que a zeólita mostrou-se mais seletiva para formação de hidrocarbonetos aromáticos do que o nióbio, além de que a zeólita mostrou-se mais eficiente na redução de oxigenados do que o nióbio.

5.4. Análises termogravimétricas

Para os cálculos dos parâmetros cinéticos da pirólise da *Spirulina maxima* foram analisadas as curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) obtidas experimentalmente, para cada taxa de aquecimento empregada. Essas curvas são mostradas na Figura 5.7

A Figura 5.7 mostra a curva de perda de massa (visualizada na escala da esquerda) e a derivada da perda de massa (visualizada na escala da direita) em diferentes taxas de aquecimento para a *Spirulina maxima*. A taxa de aquecimento modifica as posições da curva TG e DTG, além disso, ocorreu um aumento na amplitude do pico DTG, o que indica um aumento da taxa máxima de degradação. Com o aumento da taxa de aquecimento, a decomposição passa a ocorrer em temperaturas mais altas, esse fato é encontrado na literatura para outras biomassas como casca de soja (Júnior, 2013), resíduo de tabaco (Cardoso, 2012) e o bagaço de sorgo sacarino (Carvalho, 2016).

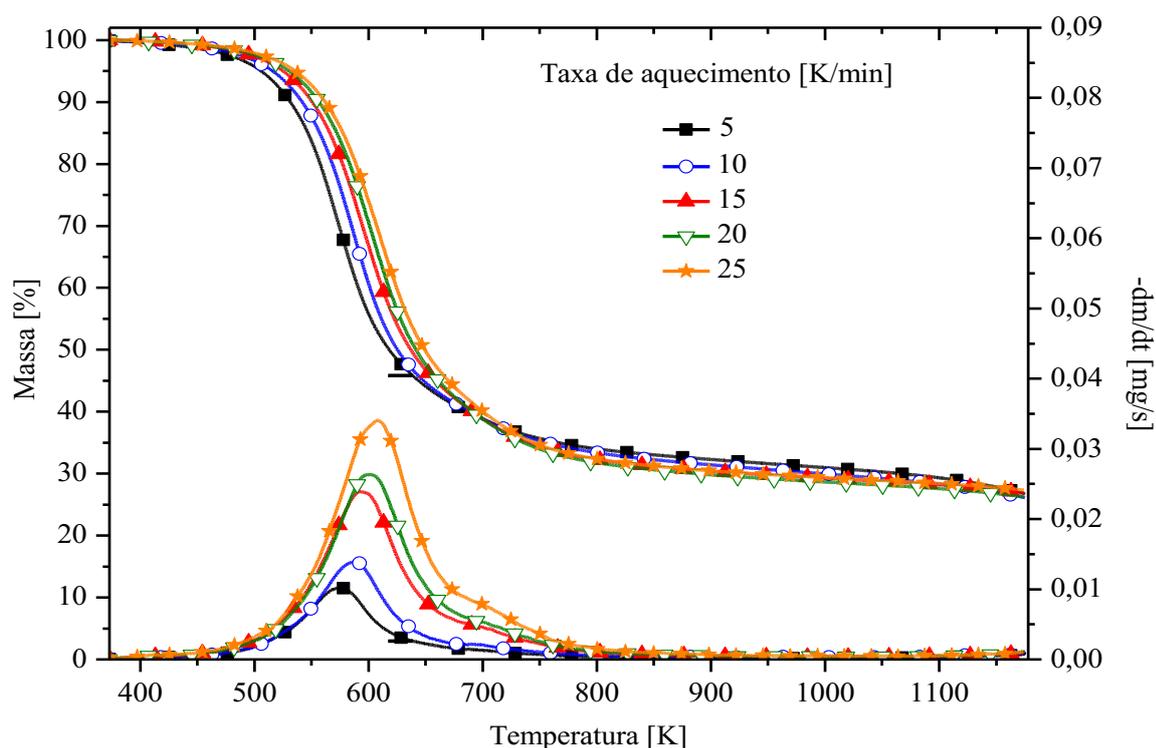


Figura 5.7 - Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa para a *Spirulina maxima*.

Em relação à Figura 5.7, pode-se observar que as curvas da derivada de perda de massa deslocam-se para a direita à medida que a temperatura aumenta. Pode-se concluir também que com o aumento da taxa de aquecimento, houve um incremento da temperatura máxima de degradação e da taxa máxima de perda de peso do processo como pode visto na Tabela 5.5 a seguir.

De acordo com Chaiwong et al. (2013), o processo de pirólise possui três estágios. O primeiro estágio é a desidratação que ocorre no intervalo entre 50 e 200°C. A perda de peso dessa etapa é decorrente da perda de umidade, por isso não está reportada na Figura 5.7. O segundo estágio é a desvolatilização, em que há uma drástica queda no peso, resultando no menor valor na curva DTG. A perda de peso nesse estágio é de aproximadamente 60%, proveniente da liberação de compostos voláteis, como se pode observar no intervalo entre as temperaturas de 400 a 600°C na Figura 5.7, em que ocorre a maior perda de massa da biomassa. O último estágio é a decomposição do sólido que ocorre no intervalo entre as temperaturas de 600 a 900°C, nesse estágio a perda de peso é mais lenta, como se pode observar na Figura 5.7.

Tabela 5.5 - Temperatura máxima de degradação e taxa máxima de perda de peso para diferentes taxa de aquecimento (5, 10, 15, 20 e 25 K/min).

Taxa de aquecimento (K/min)	Temperatura máxima degradação (K)	Desvio Padrão	Taxa máxima de perda de peso (mg/s)	Desvio padrão
5	573,48	1,99	0,010	0,0003
10	587,74	0,87	0,017	0,0029
15	595,34	2,48	0,024	0,0005
20	600,78	4,72	0,027	0,0016
25	607,17	1,02	0,033	0,0011

É possível evidenciar, a partir da Tabela 5.5, que a 25 K/min a taxa máxima de perda de peso foi 3,3 vezes maior que a 5 K/min e a temperatura máxima de degradação aumentou de 573,48 K para 607,17 K. De acordo com Li et al. (2014), isto é causado pelo aumento e disponibilidade de energia fornecida pelo aumento da taxa de aquecimento, a fim de facilitar o processo de transferência de calor.

Além de avaliar o comportamento térmico, a análise termogravimétrica pode ser usada para determinar os parâmetros cinéticos de biomassas, como a energia de ativação. Foram utilizados três métodos para determinar a energia de ativação da biomassa (dois métodos isoconversionais e um método de energia de ativação distribuída).

Os resultados para os modelos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa (FWO) são apresentados nas Figura 5.8 e Figura 5.9, respectivamente, em que mostram as regressões lineares construídas para a estimativa da energia da ativação aparente média para a *Spirulina maxima*.

Como se sabe, cada taxa de aquecimento gera uma reação diferente para o material, e esses modelos analisam as temperaturas distintas em que cada conversão é atingida, variando-se taxa de aquecimento. Foram selecionados seis valores de conversão: 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,45 e 0,60. Os valores médios (ensaios em triplicata) para as energias de ativação obtidas para a referida microalga a partir da inclinação das retas são apresentados na Tabela 5.6. É importante ressaltar que o maior valor de conversão usado para as estimativas foi de 60%, como reportado em trabalhos anteriores, pois se acredita que para altas conversões há maior ocorrência de reações secundárias dos produtos pirolíticos (Cardoso et al., 2011).

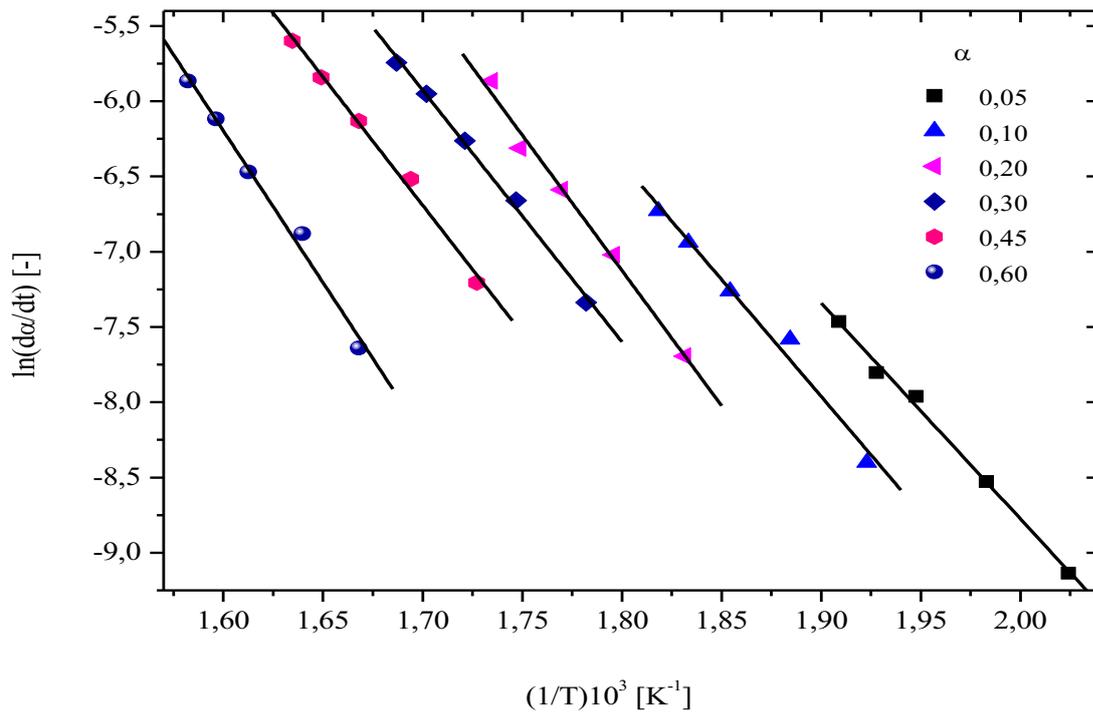


Figura 5.8 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da *Spirulina maxima* pelo método de Friedman.

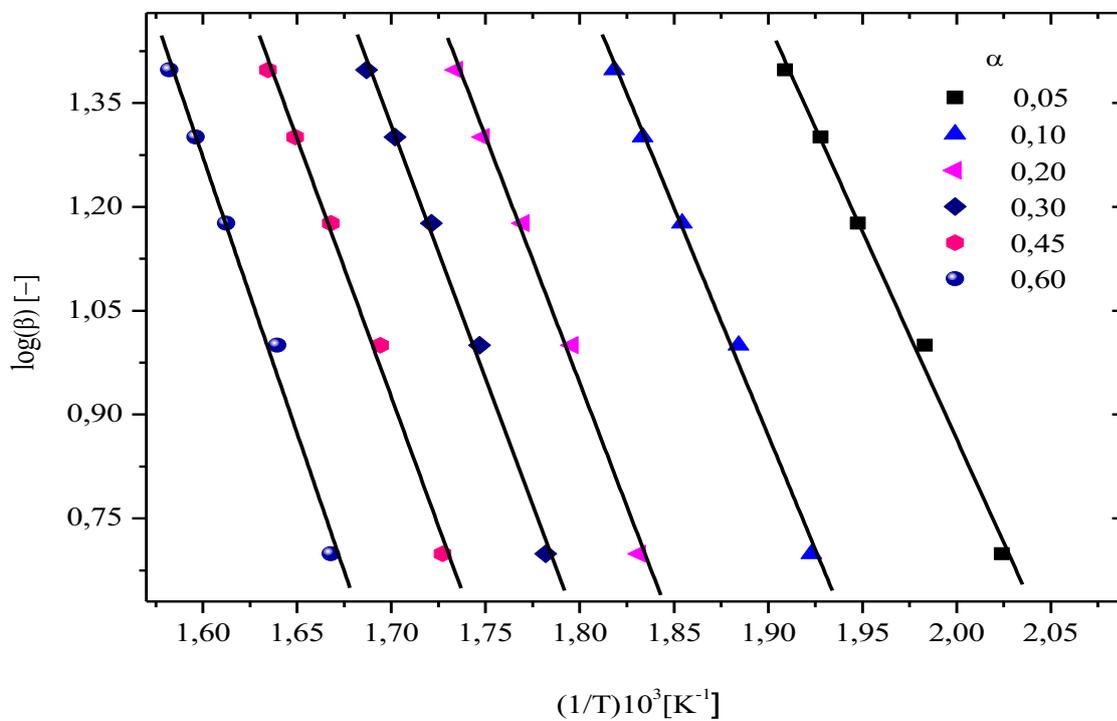


Figura 5.9 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da *Spirulina maxima* pelo método de Flynn-Wall-Ozawa.

Tabela 5.6 - Valores de energia de ativação obtidos pelos métodos de Friedman e FWO para *Spirulina maxima*.

α	\bar{E}_a (Friedman) (kJ/mol)	$\overline{R^2}$	\bar{E}_a (FWO) (kJ/mol)	$\overline{R^2}$
05%	120,90	0,9899	114,30	0,9975
10%	131,29	0,9941	124,04	0,9974
20%	149,37	0,9947	134,20	0,9967
30%	143,42	0,9973	136,41	0,9966
45%	146,93	0,9949	138,35	0,9957
60%	170,69	0,9917	148,41	0,9936
Média	143,77	0,9938	132,62	0,9962

A Tabela 5.6 mostra que os valores de médios de energia de ativação aparente calculados pelos dois métodos isoconversionais, apresentam uma boa conformidade. Ressalta-se que o método de Friedman resulta em valores ligeiramente mais elevados para a energia de ativação do que o método de FWO, para uma mesma conversão.

É importante observar que nos modelos isoconversionais quando as retas oriundas das regressões são paralelas, o modelo mostra-se bem adequado para descrever a decomposição térmica do material. O exato paralelismo das regressões não foi observado para a *Spirulina maxima*, como pode ser visto na Tabela 5.7, onde se encontram os coeficientes angulares das retas formadas para da conversão para os dois métodos e os seus respectivos desvios padrões.

Tabela 5.7- Coeficientes angulares das retas formadas pelos métodos de Friedman e Flynn-Wall-Ozawa para cada conversão.

α	Friedman		Flynn-Wall-Ozawa	
	Coefficiente angular (média)	Desvio Padrão	Coefficiente angular (média)	Desvio Padrão
5%	-14542	574,4	-6279,1	250,3
10%	-15791	788,8	-6808,6	221,6
20%	-17966,7	48,0	-7371,5	235,7
30%	-17251	557,9	-7493,3	191,6
45%	-17672,7	557,3	-7599,8	147,3
60%	-20530,3	319,6	-8152,5	155,9

Quanto maior a temperatura, mais efetiva a presença de produtos gerados em reações primárias durante as análises de TGA e conseqüentemente, maior a ocorrência de reações secundárias. Esse fato pode ser comprovado pela Tabela 5.7, onde há uma tendência de não paralelismo para valores de conversões mais elevadas, pode-se observar uma discrepância maior nos valores dos coeficientes angulares para valores mais altos de conversão. Isso pode ser atribuído à decomposição significativa dos produtos das reações primárias, modificando o mecanismo da reação.

Os modelos isoconversionais apresentam procedimento matemático relativamente simples, geralmente são utilizados como estimativas preliminares para modelos mais complexos. Como a pirólise de biomassa em geral possui reações mais complexas, optou-se por empregar também o modelo de energia de ativação distribuída (DEAM), proposto por (Miura e Maki, 1998), para estimar os parâmetros cinéticos da *Spirulina maxima*.

Dessa forma, foram feitas regressões lineares para cada conversão para a identificação dos parâmetros cinéticos da *Spirulina maxima* pelo método Miura-Maki, como mostra a Figura 5.10.

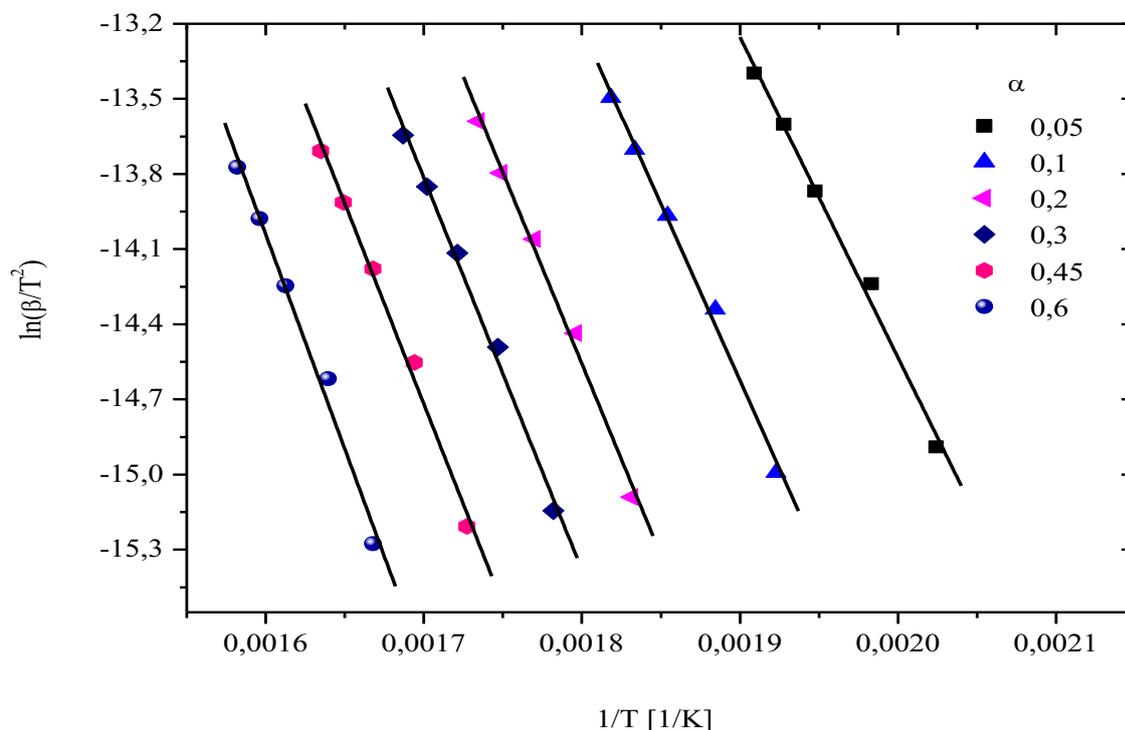


Figura 5.10 - Regressões lineares para estimativa dos parâmetros cinéticos da *Spirulina maxima* pelo método de Miura-Maki.

Como esperado, o método Miura-Maki se mostra mais adequado para o tratamento de dados experimentais de análise térmica desse tipo de microalga, uma vez que a *Spirulina maxima* é um material constituído de diferentes componentes.

É importante destacar que o modelo de Miura-Maki permite a estimativa da curva de energia de ativação distribuída, sem uma suposição inicial de seu formato da função $f(E_a)$. Além disso, é comum a consideração de distribuição do tipo Gaussiana em modelos de energia de ativação distribuída, o que não representaria bem a decomposição dessa biomassa (Miura, 1995). A limitação desse método para estudo de pirólise de biomassas é a consideração de ordem unitária para as diversas reações simultâneas de degradação. Contudo, o modelo DEAM tem sido amplamente usado para a determinação de parâmetros cinéticos de biomassa como a microalga, por representar bem a decomposição da mesma.

Utilizando as regressões lineares, calcularam-se os valores de E_a para cada valor de conversão como mostrado na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Valores de energia de ativação obtidos pelo método de Miura-Maki para *Spirulina maxima*.

α	\bar{E}_a (kJ/mol)	$\overline{R^2}$
5%	111,75	0,9970
10%	121,40	0,9970
20%	131,79	0,9962
30%	133,87	0,9960
45%	135,60	0,9950
60%	145,84	0,9926
Média	130,04	0,9957

Através da Tabela 5.8 podem-se observar os valores de energia de ativação somente até a conversão de 60%, com o objetivo de padronizar as análises termogravimétricas, pois se calculou até a conversão de 90%. Entretanto, acima de 78% foram encontrados valores negativos para energia de ativação. Acredita-se que isso se deva à ocorrência de reações secundárias presentes a altas temperaturas, reações essas que não se adéquam ao modelo DEAM, uma vez que o modelo considera a ocorrência de reação de ordem um. Uma explicação plausível para tal fato é que as ordens de reação para altas conversões podem ser muito discrepantes em relação ao valor unitário.

Meng et al. (2013) utilizaram o método Miura-Maki para encontrar os parâmetros cinéticos de três biomassas: espiga de milho, madeira e bagaço de cana. Assim, a faixa da energia de ativação encontrada das três biomassas foi de 120 a 250 kJ/mol, valores relativamente maiores que os encontrado para *Spirulina maxima*.

De acordo com Yang et al. (2014), os valores de energia de ativação para as microalgas *C. sorokiniana 21* e *Monoraphidium 3s35* foram, para a conversão de 60%, 62,07 e 119,90 kJ/mol, respectivamente. Ou seja, a microalga *Monoraphidium 3s35* apresenta valor de energia de ativação próximo do valor da *Spirulina maxima*.

A representação gráfica da energia de ativação em função da conversão pode ser vista na Figura 5.11. Observa-se que à medida que a conversão aumenta o valor da energia de ativação também aumenta, mas nas maiores conversões ocorrem aumentos mais pronunciados de E_a . Para observar o comportamento da função de energia de ativação distribuída $f(E_a)$ do modelo de Miura-Maki foi construída a Figura 5.12.

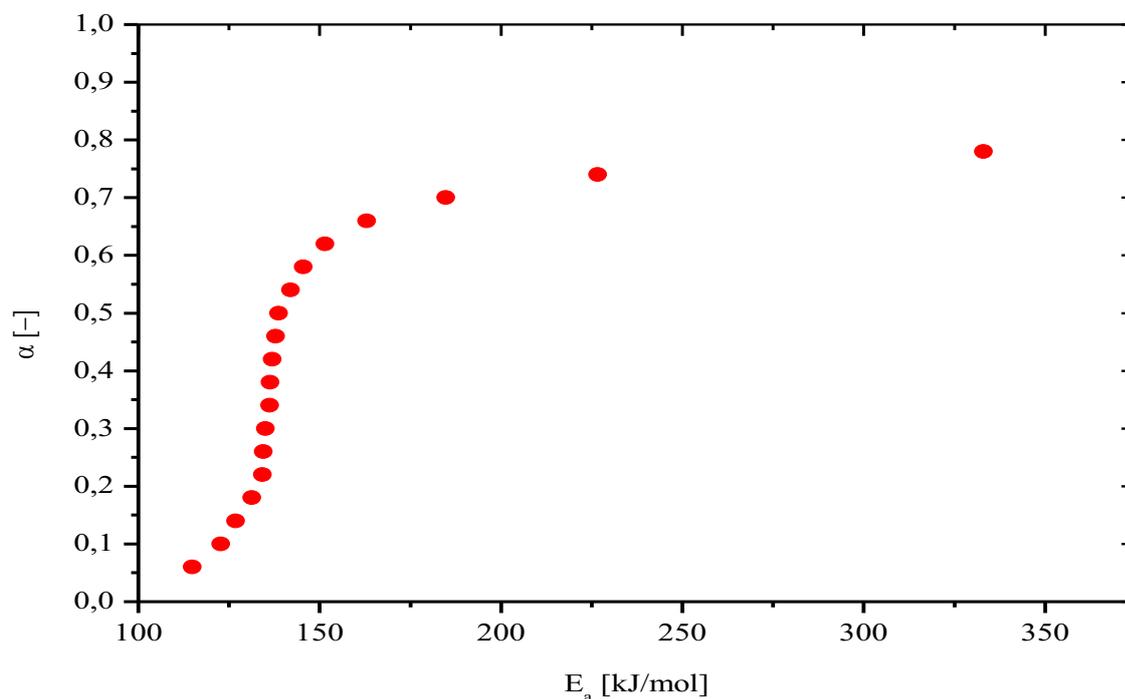


Figura 5.11 - Comportamento da E_a em relação à conversão pelo método de Miura-Maki.

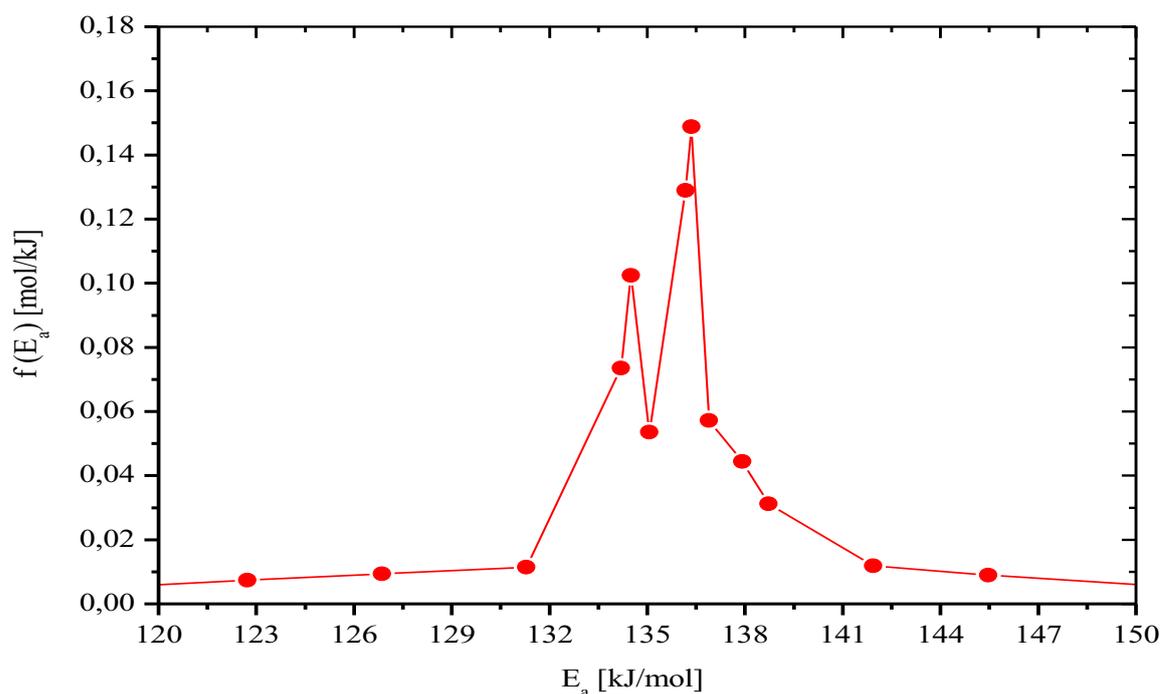


Figura 5.12 - Curva da energia de ativação distribuída construída pelo método de Miura-Maki.

De acordo com a Figura 5.12, pode-se observar que a curva da energia de ativação distribuída apresentou dois picos com diferentes amplitudes, o que indica uma assimetria na função de energia de ativação distribuída. Observa-se também que os valores de energia de ativação estão entre 132 e 142 kJ/mol, resultado relativamente próximo dos valores encontrados pelos métodos isoconversionais.

6. CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Este capítulo descreve as conclusões obtidas sobre a caracterização da *Spirulina maxima*, cinética de reação de degradação e os vapores gerados na pirólise dessa biomassa. Além disso, as sugestões para trabalhos futuros também são apresentadas.

6.1. Caracterização da *Spirulina maxima*

Diante dos procedimentos de caracterização empregados conclui-se que a *Spirulina maxima* possui alta quantidade de materiais voláteis (80,41%) e teor de cinzas (7,89%) comparado com outras microalgas. Também possui grande quantidade de carbono (46,23%) em sua composição elementar ligeiramente maior comparado com outras biomassas lignocelulósicas. O teor de nitrogênio (10,53%) foi elevado comparado com outras biomassas proteicas e bastante elevado comparado com biomassas lignocelulósicas.

Destaca-se na *Spirulina maxima* um alto teor de proteínas (66,74%), maior que de algumas microalgas proteicas. Esse fato justifica o crescente estudo em torno dessa microalga, uma vez que a proteína é responsável pela produção dos hidrocarbonetos aromáticos na pirólise da biomassa, além de que esse composto é responsável pela produção de químicos de valor agregado.

6.2. Micro pirólise Analítica

Neste trabalho avaliou-se a influência da temperatura de reação na micro pirólise da *Spirulina maxima*. Dessa forma, em relação à produção de hidrocarbonetos aromáticos, as microalgas puras produziram maiores rendimentos de hidrocarbonetos aromáticos e menores conteúdos de compostos oxigenados nos testes realizados a 650°C. Nos hidrocarbonetos aromáticos com o aumento da temperatura de 450°C para 650°C ocorreu um aumento de aproximadamente 13%, já no oxigenados com o aumento da temperatura de 450°C para 650°C ocorreu um decréscimo de 26%. Outros parâmetros estudados foram a variação da taxa de aquecimento e do tempo de reação que na micro pirólise não tiveram influência significativa nos vapores condensáveis. A partir disso pode-se concluir que os vapores condensáveis produzidos com temperatura de reação de 650°C possuem maior estabilidade comparados com outras temperaturas.

Considerando o uso de catalisadores ácidos, a zeólita ZSM-5 produziu um forte efeito catalítico. Houve um aumento de aproximadamente 66% de hidrocarbonetos aromáticos em comparação com quantidade obtida com biomassa pura, bem como uma redução na percentagem de compostos oxigenados nos vapores resultantes, de aproximadamente 13%. O catalisador à base de nióbio (HY-340) não teve um efeito catalítico significativo na produção de aromáticos e apenas diminuiu ligeiramente o conteúdo de compostos oxigenados, em torno de 14%.

Este estudo demonstrou a seletividade de ZSM-5 para a produção de hidrocarbonetos aromáticos na pirólise de *Spirulina maxima*. Os relatos de HY-340 como catalisadores da pirólise não são comuns na literatura, e os resultados aqui obtidos podem ser atribuídos à ausência de um número suficiente de sítios ativos de ácido Brønsted.

Os resultados deste trabalho podem ser úteis para obter uma melhor compreensão sobre a pirólise da biomassa rica em proteínas e a seletividade dos catalisadores em estudo.

6.3. Análises termogravimétricas

Neste trabalho foram apresentadas as curvas de perda de massa (TG) e derivada de perda de massa (DTG) para a *Spirulina maxima* e a partir delas pôde-se concluir que as curvas da derivada de perda de massa deslocam-se para a direita à medida que a temperatura aumenta. Além de que com o aumento da taxa de aquecimento, houve um incremento da temperatura máxima de degradação (de aproximadamente 34°C) e da taxa máxima de perda de peso do processo (de aproximadamente 0,023 mg/s).

A energia de ativação da pirólise de *Spirulina maxima* foi determinada com base em três métodos de estimação, dois modelos isoconversoriais e um modelo de energia de ativação distribuída. Os resultados indicaram a coerência entre os resultados desses modelos. Os valores de energia de ativação calculados foram os seguintes: Flynn-Wall-Ozawa 132,62; Friedman 143,77 e Miura-Maki 130,04 kJ / mol. Além de que possuem valores coerentes com algumas microalgas presentes na literatura.

É importante ressaltar que como esperado, o método Miura-Maki mostra-se mais adequado para o tratamento de dados experimentais de análise térmica desse tipo de microalga, uma vez que a *Spirulina maxima* é um material constituído de diferentes componentes.

6.4. Sugestões para trabalhos futuros

A seguir serão apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar testes para avaliar a condição ótima de calcinação para os dois catalisadores.
- Estudar a pirólise *ex-situ*.
- Estimar parâmetros cinéticos utilizando outros modelos de predição, ex: modelo de reações paralelas e independentes.
- Realizar a hidropirólise da *Spirulina maxima* e comparar os resultados com os obtidos no presente trabalho.
- Utilizar outros algoritmos mais complexos para determinar os parâmetros cinéticos da *Spirulina maxima*.
- Avaliar o nióbio não calcinado como catalisador na micro pirólise da *Spirulina maxima*.
- Testes na unidade em leito fluidizado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anand, V., Sunjeev, V., and Vinu, R. (2016). Catalytic fast pyrolysis of *Arthrospira platensis* (spirulina) algae using zeolites. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 118, 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.02.013>
- Borges, F.C. (2014). Estudo do processamento termoquímico de biomassas com microondas : pirólise rápida de biomassas residuais e microalgas.
- Borges-Campos, V., Barbarino, E., and Lourenço, S. de O. (2010). Growth and chemical composition of ten species of marine microalgae in batch cultures. *Ciênc. Rural* 40, 309–317. <https://doi.org/10.1590/S0103-84782010005000009>
- Bridgewater, A.V. (2004). Biomass fast pyrolysis. *Therm. Sci.* 8, 21–50. <https://doi.org/10.2298/TSC10402021B>
- Bridgewater, A.V. (2003). Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chem. Eng. J.* 91, 87–102. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)
- Bridgewater, A.V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy* 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Bulushev, D.A., and Ross, J.R.H. (2011). Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review. *Catal. Today.* <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.005>
- Caporgno, M.P., Taleb, A., Olkiewicz, M., Font, J., Pruvost, J., Legrand, J., and Bengoa, C. (2015). Microalgae cultivation in urban wastewater: Nutrient removal and biomass production for biodiesel and methane. *Algal Res.* 10, 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.05.011>
- Caramori, G.F., and Oliveira, K.T. de (2009). Aromaticity: historical evolution of the concept and quantitative criteria. *Quím. Nova* 32, 1871–1884. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700034>
- Cardoso, C.R. (2012). Efeito da temperatura e da adição de sais inorgânicos na pirólise analítica de resíduo de tabaco.
- Cardoso, C.R., Miranda, M.R., Santos, K.G., and Ataíde, C.H. (2011). Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92, 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.013>
- Carlson, T.R., Tompsett, G.A., Conner, W.C., and Huber, G.W. (2009). Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks. *Top. Catal.* 52, 241. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9160-6>
- Carvalho, W.S. (2016). Pirólise rápida do bagaço de sorgo sacarino: influência da temperatura, de aditivos e de catalisadores.

Chagas, B.M.E. das (2016). Pirólise rápida da cianobactéria *Spirulina* para produção de combustíveis e químicos.

Chagas, B.M.E., Dorado, C., Serapiglia, M.J., Mullen, C.A., Boateng, A.A., Melo, M.A.F., and Ataíde, C.H. (2016). Catalytic pyrolysis-GC/MS of *Spirulina*: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. *Fuel* 179, 124–134. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.076>

Chaiwong, K., Kiatsiriroat, T., Vorayos, N., and Thararax, C. (2013). Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. *Biomass Bioenergy* 56, 600–606. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.05.035>

Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* 30, 219–230. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004>

Doyle, C.D. (1961). Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Appl. Polym. Sci.* 5, 285–292. <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051506>

Du, Z., Hu, B., Ma, X., Cheng, Y., Liu, Y., Lin, X., Wan, Y., Lei, H., Chen, P., and Ruan, R. (2013). Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: carbohydrates, proteins, and lipids. *Bioresour. Technol.* 130, 777–782. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.115>

Faeth, J.L., and Savage, P.E. (2016). Effects of processing conditions on biocrude yields from fast hydrothermal liquefaction of microalgae. *Bioresour. Technol.* 206, 290–293. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.115>

Franco, A.L.C., Lôbo, I.P., Cruz, R.S. da, Teixeira, C.M.L.L., Neto, A., De, J.A., and Menezes, R.S. (2013). Biodiesel from microalgae: progress and challenges. *Quím. Nova* 36, 437–448. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.01.115>

Friedman, H.L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 6, 183–195. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>

Gai, C., Zhang, Y., Chen, W.-T., Zhang, P., and Dong, Y. (2013). Thermogravimetric and kinetic analysis of thermal decomposition characteristics of low-lipid microalgae. *Bioresour. Technol.* 150, 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.137>

Gershwin, M.E., and Belay, A. (2007). *Spirulina in Human Nutrition and Health* (CRC Press). <https://doi.org/10.1201/9781420052572>

Guedes, C.L.B., Adão, D.C., Quessada, T.P., Borsato, D., Galão, O.F., Di Mauro, E., Pérez, J.M.M., and Rocha, J.D. (2010). Evaluation of biofuel derived from lignocellulosic biomass fast pyrolysis bio-oil for use as gasoline additive. *Quím. Nova* 33, 781–786. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400003>

- Hannon, M., Gimpel, J., Tran, M., Rasala, B., and Mayfield, S. (2010). Biofuels from algae: challenges and potential. *Biofuels* 1, 763–784. <https://doi.org/10.4155/bfs.10.44>
- Hu, S., Jess, A., and Xu, M. (2007). Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. *Fuel* 86, 2778–2788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.031>
- Ionashiro, M., Caires, F.J., and Gomes, D.J.C. (2005). *Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial*. São Paulo Giz 1, 80.
- Júnior, S., and Alair, J. (2013). Decomposição térmica da casca de soja pura e misturada com NaCl, MgCl₂ e ZnCl₂.
- Kan, T., Strezov, V., and Evans, T.J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57, 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Klass, D.L. (1998). Chapter 8 - Thermal Conversion: Pyrolysis and Liquefaction. In *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, (San Diego: Academic Press), pp. 225–269. <https://doi.org/10.1016/B978-012410950-6/50010-6>
- Leite, J.A.N., and Paes, J.B. Estimativa da produção de biomassa de um povoamento de jurema-preta (*mimosa tenuiflora* (willd.) Poiret. Com Cinco anos de idade.
- Li, H., Li, L., Zhang, R., Tong, D., and Hu, C. (2014). Fractional pyrolysis of Cyanobacteria from water blooms over HZSM-5 for high quality bio-oil production. *J. Energy Chem.* 23, 732–741. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60206-0](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60206-0)
- Lopes, O.F., Mendonça, V.R. de, Silva, F.B.F., Paris, E.C., and Ribeiro, C. (2015). ÓXIDOS DE NÍOBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. *Quím. Nova* 38, 106–117.
- López-González, D., Fernandez-Lopez, M., Valverde, J.L., and Sanchez-Silva, L. (2014). Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry. *Appl. Energy* 114, 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.09.055>
- Lu, Q., Yang, X., Dong, C., Zhang, Z., Zhang, X., and Zhu, X. (2011). Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 92, 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.08.006>
- Marcilla, A., Catalá, L., García-Quesada, J.C., Valdés, F.J., and Hernández, M.R. (2013). A review of thermochemical conversion of microalgae. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 27, 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.032>

- McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour. Technol.* 83, 37–46.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00118-3)
- Meng, A., Zhou, H., Qin, L., Zhang, Y., and Li, Q. (2013). Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 104, 28–37.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.013>
- Milano, J., Ong, H.C., Masjuki, H.H., Chong, W.T., Lam, M.K., Loh, P.K., and Vellayan, V. (2016). Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58, 180–197.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.150>
- Miura, K. (1995). A New and Simple Method to Estimate $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model from Three Sets of Experimental Data. *Energy Fuels* 9, 302–307.
<https://doi.org/10.1021/ef00050a014>
- Miura, K., and Maki, T. (1998). A Simple Method for Estimating $f(E)$ and $k_0(E)$ in the Distributed Activation Energy Model. *Energy Fuels* 12, 864–869.
<https://doi.org/10.1021/ef970212q>
- Mohan, D., Pittman, C.U., and Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy Fuels* 20, 848–889.
<https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Murata, K., Liu, Y., Inaba, M., and Takahara, I. (2012). Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 94, 75–82.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.008>
- Riegel, I., Moura, A.B.D., Morisso, F.D.P., and Mello, F. de S. (2008). Thermogravimetric analysis of the pyrolysis of *Acacia mearnsii* de Wild. harvested in Rio Grande do Sul, Brazil. *Rev. Árvore* 32, 533–543.
<https://doi.org/10.1590/S0100-67622008000300014>
- Santos, F.S.M. dos (2014). Simulação computacional de processos de redução das emissões de CO₂ de termoelétricas através da biofixação por microalgas. Thesis.
- Vamvuka, D., Kakaras, E., Kastanaki, E., and Grammelis, P. (2003). Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite☆. *Fuel* 82, 1949–1960.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00153-4)
- Vand, V. (1943). A theory of the irreversible electrical resistance changes of metallic films evaporated in vacuum. *Proc. Phys. Soc.* 55, 222.
<https://doi.org/10.1088/0959-5309/55/3/308>
- Várhegyi, G., Czégény, Z., Jakab, E., McAdam, K., and Liu, C. (2009). Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric–mass spectrometric experiments. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 86, 310–322.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.08.008>

- Vonshak, A., Abeliovich, A., Boussiba, S., Arad, S., and Richmond, A. (1982). Production of spirulina biomass: Effects of environmental factors and population density. *Biomass* 2, 175–185.
[https://doi.org/10.1016/0144-4565\(82\)90028-2](https://doi.org/10.1016/0144-4565(82)90028-2)
- Wang, K. (2014). Pyrolysis and catalytic pyrolysis of protein- and lipid-rich feedstock. Grad. Theses Diss.
- Wang, K., Brown, R.C., Homsy, S., Martinez, L., and Sidhu, S.S. (2013). Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and biochar production. *Bioresour. Technol.* 127, 494–499.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.016>
- White, J.E., Catallo, W.J., and Legendre, B.L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 91, 1–33.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004>
- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Convers. Manag.* 45, 651–671.
[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., Geng, S., Cheng, J.J., and Sun, Y. (2014). Pyrolysis kinetic and product analysis of different microalgal biomass by distributed activation energy model and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *Bioresour. Technol.* 163, 335–342.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.040>
- Yildiz, G., Ronsse, F., Duren, R. van, and Prins, W. (2016). Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57, 1596–1610.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.202>

8. APÊNDICE A - ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As análises termogravimétricas para a *Spirulina Maxima* foram realizadas em triplicata. Neste anexo serão apresentados os resultados referentes às réplicas e às tréplicas que não foram mostrados. Todas as análises apresentaram resultados similares às apresentadas anteriormente.

8.1. Análises termogravimétricas para a *Spirulina Maxima*

Abaixo são apresentadas as Figura 8.1 e Figura 8.2 referentes à réplica e tréplica para as curvas de perda de massa e derivada da perda de massa para a *Spirulina Maxima*.

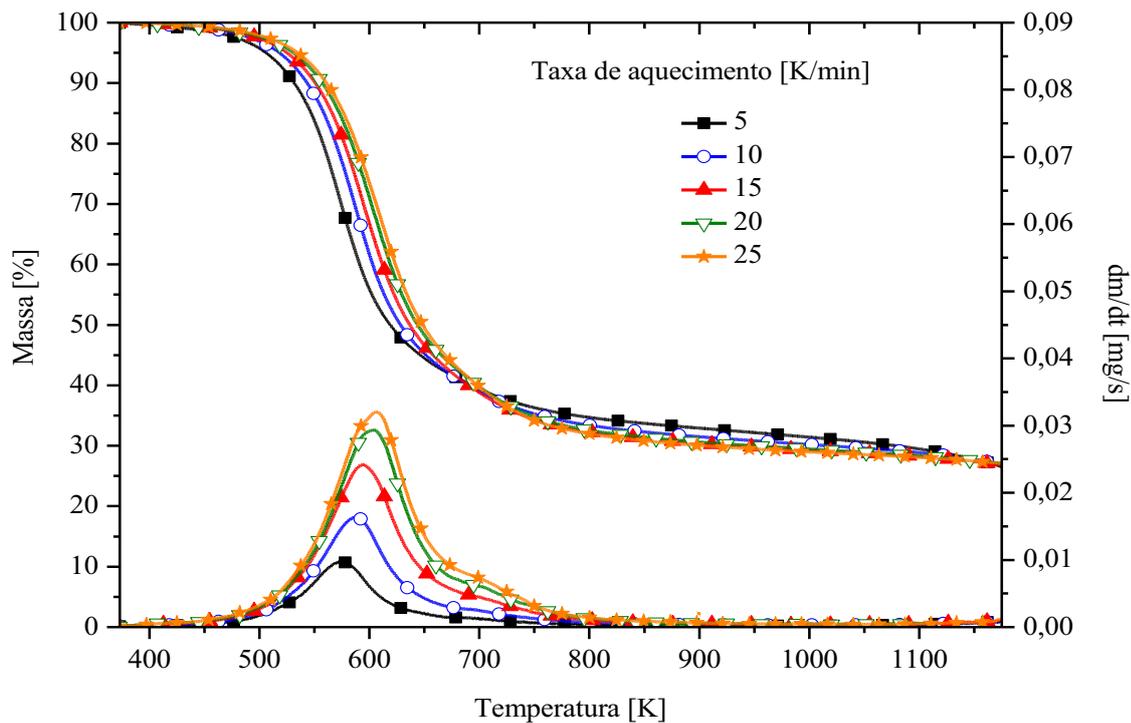


Figura 8.1 - Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa para a *Spirulina maxima* (réplica).

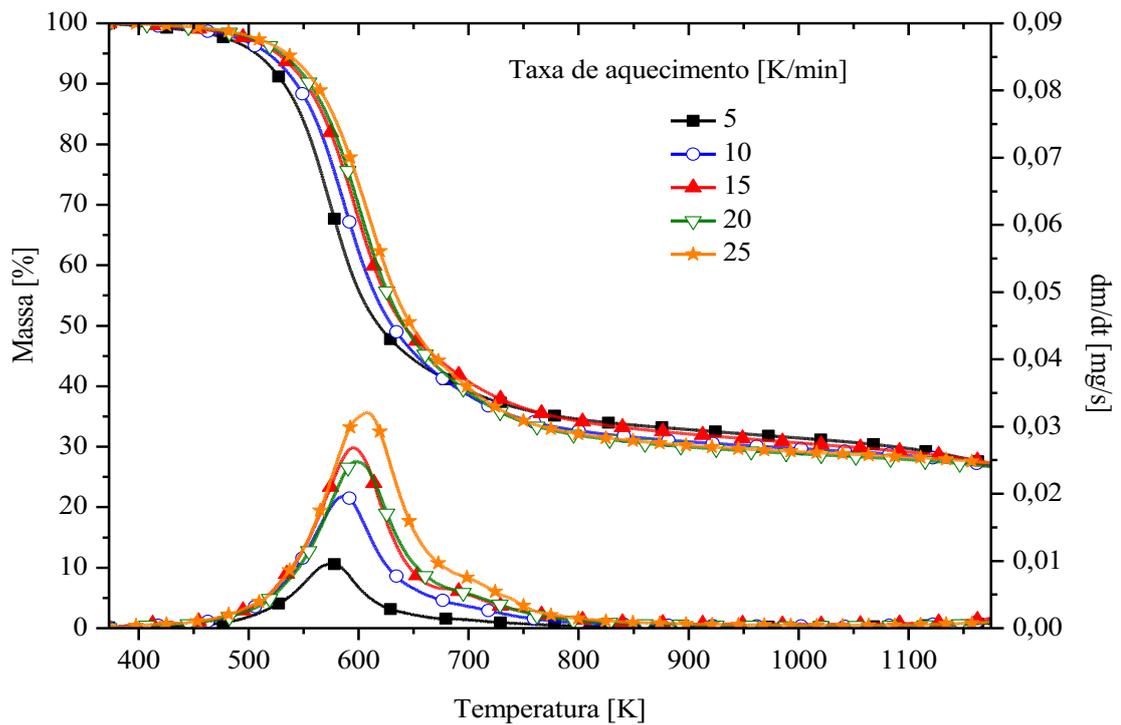


Figura 8.2 - Curvas de perda de massa e derivada de perda de massa para a *Spirulina maxima* (tréplica).

8.1.1. Modelos de reação global

Nesta seção são apresentadas as figuras referentes às réplicas e tréplicas das regressões para a identificação dos parâmetros cinéticos, obtidos a partir dos modelos de FWO e Friedman. Nas figuras para o modelo de Friedman Y representa $\ln(d\alpha/dt)$ e X corresponde a $1/T$. Para modelo de FWO Y representa $\log(\beta)$ e X corresponde a $1/T$.

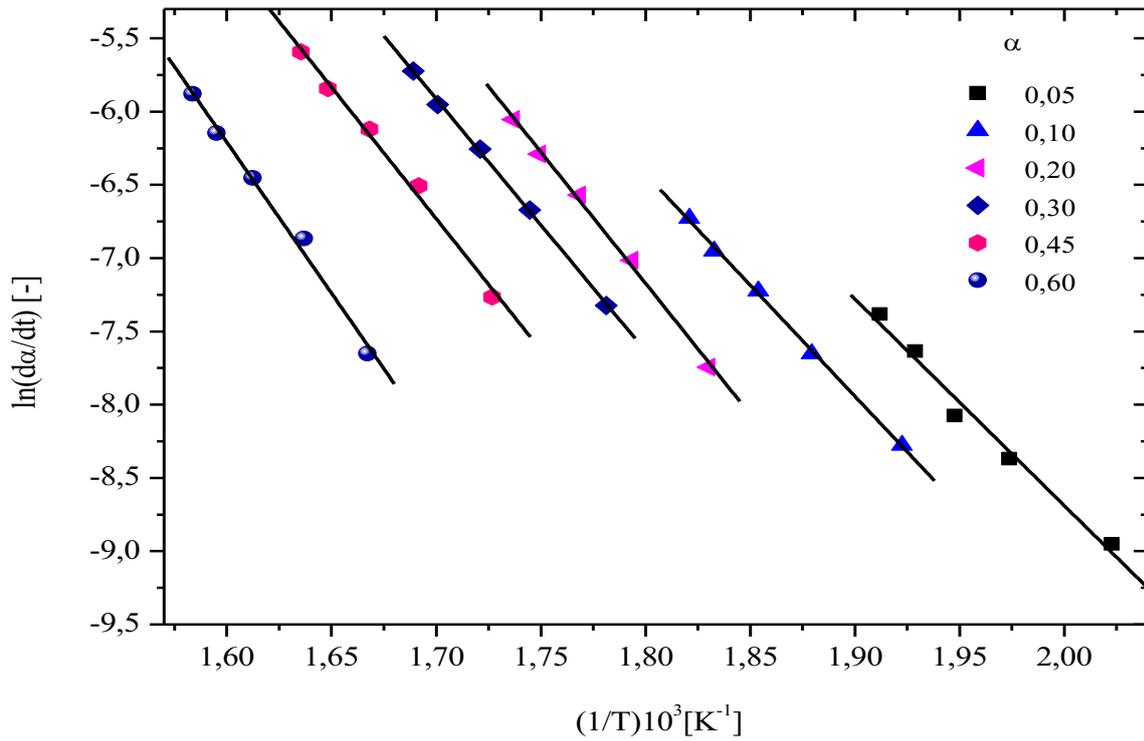


Figura 8.3 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da *Spirulina maxima* pelo método de Friedman (réplica).

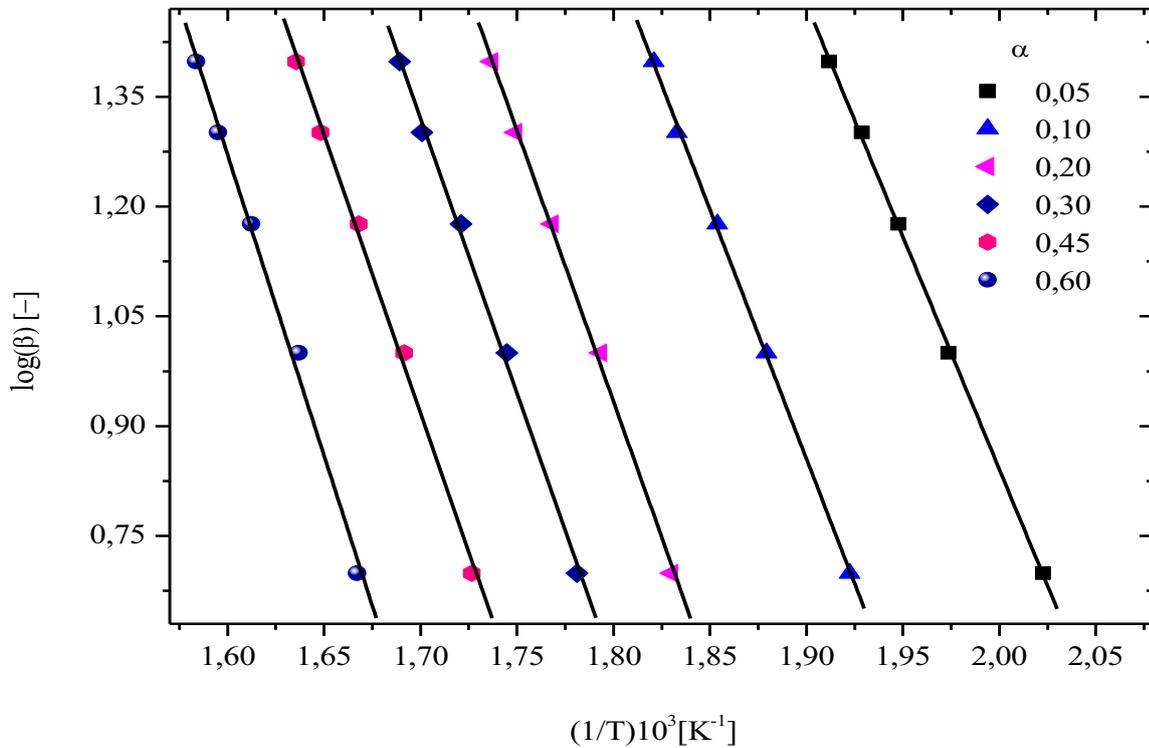


Figura 8.4 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da *Spirulina maxima* pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (réplica).

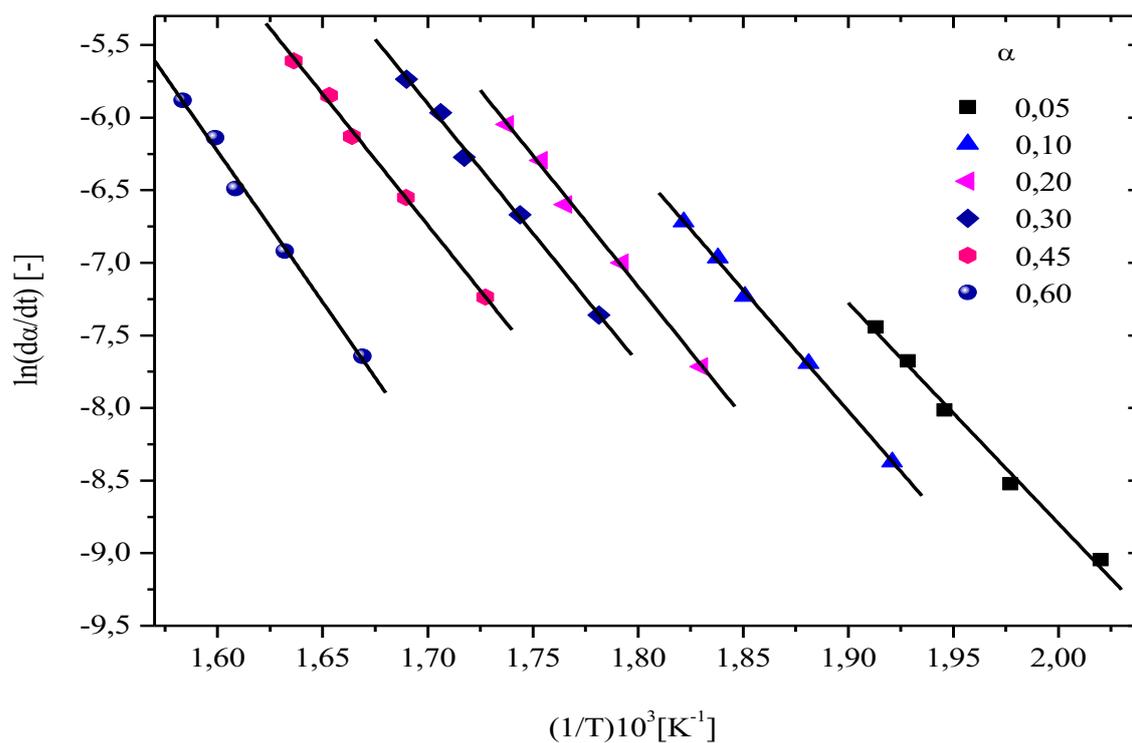


Figura 8.5 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da *Spirulina maxima* pelo método de Friedman (tréplica).

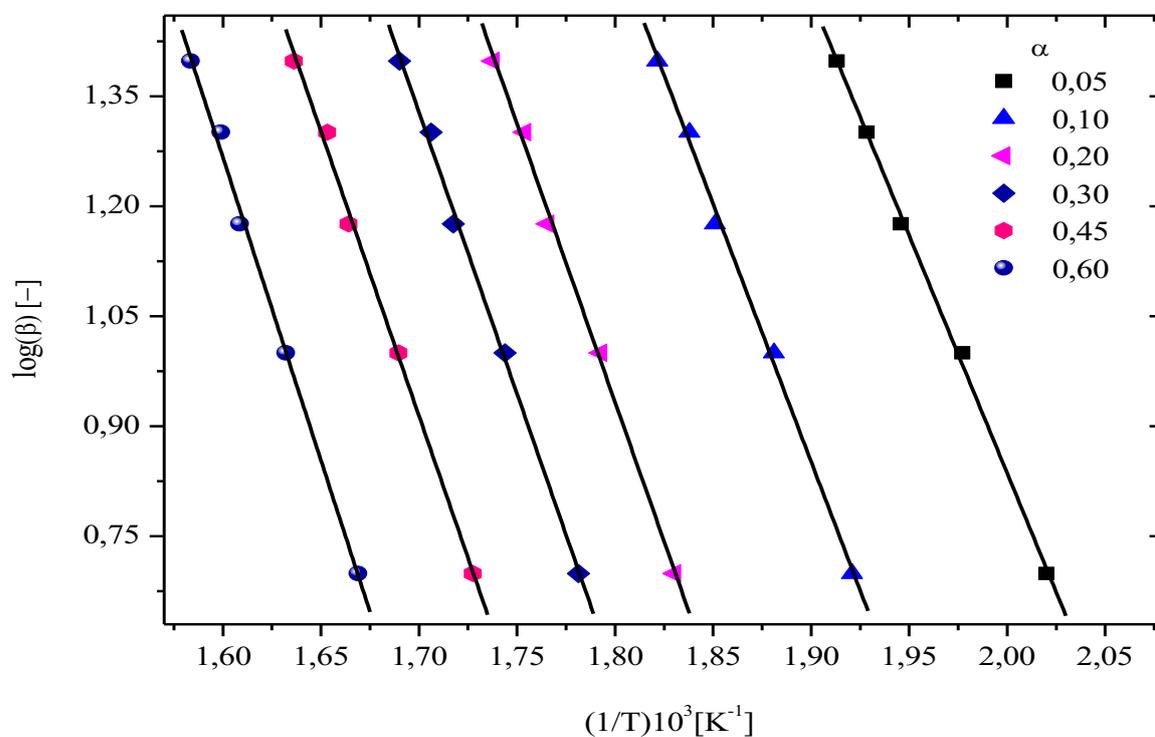


Figura 8.6 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da *Spirulina maxima* pelo método de Flynn-Wall-Ozawa (tréplica).

8.1.2. Modelo de energia de ativação distribuída

Nesta seção são apresentadas as figuras referentes às réplicas e trélicas das regressões para a identificação dos parâmetros cinéticos, obtidos a partir do modelo de Miura-Maki. Nas figuras abaixo para o modelo de Miura-Maki Y representa $\ln(\beta/T^2)$ e X corresponde a $1/T$.

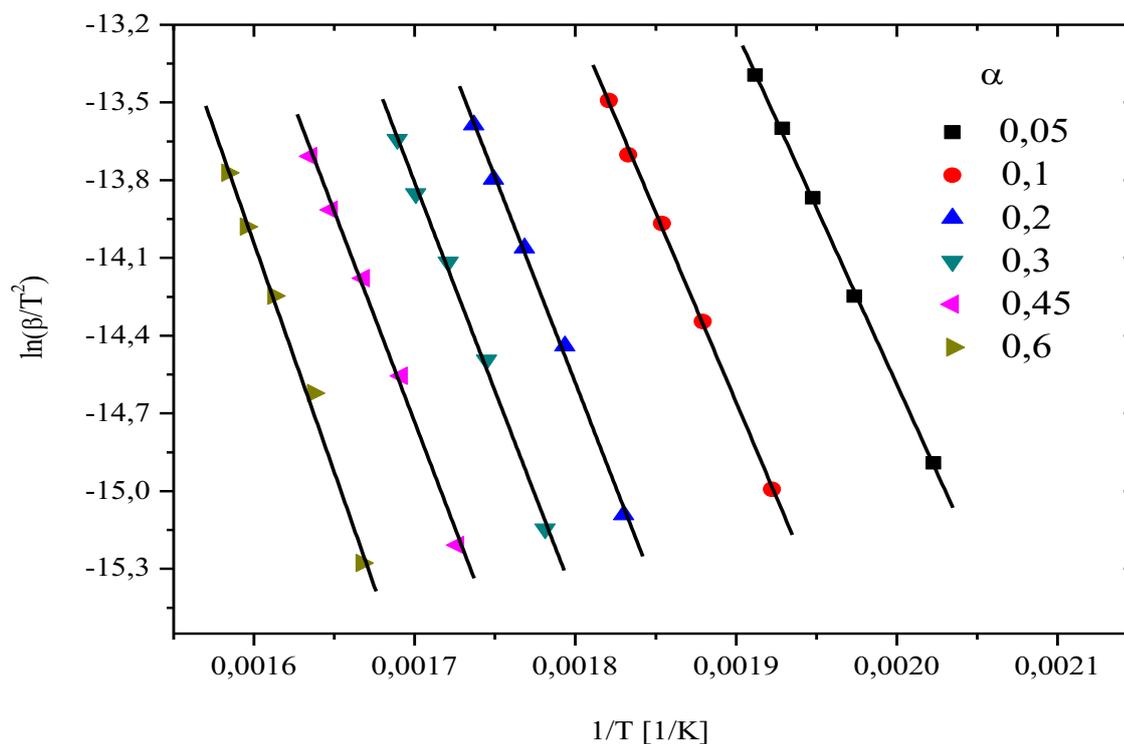


Figura 8.7 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da *Spirulina maxima* pelo método de Miura-Maki (réplica).

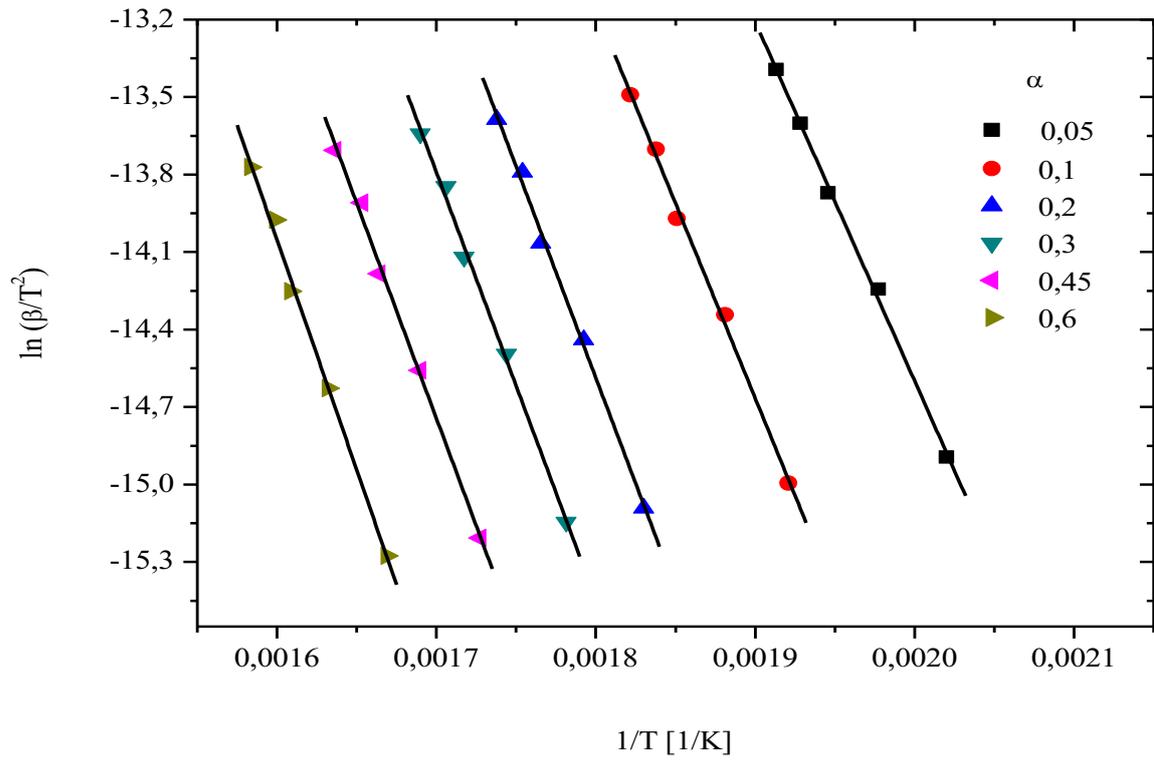


Figura 8.8 - Regressões lineares para a estimativa da energia de ativação da *Spirulina maxima* pelo método de Miura-Maki (tréplica).