



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



HIDROPIRÓLISE SOLAR DA MICROALGA *CHLAMYDOMONAS*
REINHARDTII COMBINADA COM O PRECURSOR CATALÍTICO
TIPO HIDROTALCITA

Raíssa Aparecida da Silveira Rossi
Uberlândia
Fevereiro/2020

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

**HIDROPIRÓLISE SOLAR DA MICROALGA *CHLAMYDOMONAS
REINHARDTII* COMBINADA COM O PRECURSOR CATALÍTICO
TIPO HIDROTALCITA**

Raíssa Aparecida da Silveira Rossi

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 na área de concentração em Processos Químicos.

Uberlândia
Fevereiro/2020

**“...you are compelled. The problem has been designed and you’ll stop nothing until you
find an answer, because this is who you are.
A lunatic then? No, a scientist.”
Chernobyl**

Ao meu marido Rodolfo, que embarca comigo em
todas as aventuras dessa vida.

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R831
2020 Rossi, Raissa Aparecida da Silveira, 1989-
HIDROPIRÓLISE SOLAR DA MICROALGA CHLAMYDOMONAS
REINHARDTII COMBINADA COM O PRECURSOR CATALÍTICO TIPO
HIDROTALCITA [recurso eletrônico] : Chlamydomonas reinhardtii /
Raissa Aparecida da Silveira Rossi. - 2020.

Orientador: Luiz Gustavo Martins Vieira.
Coorientador: Marcos Antônio de Souza Barrozo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2008>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. I. Vieira, Luiz Gustavo Martins ,1976-,
(Orient.). II. Barrozo, Marcos Antônio de Souza ,1961-, (Coorient.).
III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 06/2020, PPGEQ				
Data:	11 de fevereiro de 2020	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	10:35
Matrícula do Discente:	11812EQU014				
Nome do Discente:	Raíssa Aparecida da Silveira Rossi				
Título do Trabalho:	Hidropirólise solar da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> combinada com o precursor catalítico tipo hidrotalcita				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Estudo de Concentradores Solares				

Reuniu-se na sala 1K228, Campus Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Laiane Alves de Andrade - PNPDIQ/UFG; Danylo de Oliveira Silva - PPGEA/UFU; Carlos Henrique Ataíde - PPGEQ/UFU; Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, coordenador e Luiz Gustavo Martins Vieira - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo Martins Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/02/2020, às 10:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/02/2020, às 10:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Danylo de Oliveira Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/02/2020, às 10:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Henrique Ataíde, Professor(a) do Magistério Superior**, em 11/02/2020, às 10:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Laiane Alves De Andrade, Usuário Externo**, em 11/02/2020, às 11:14, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1854896** e o código CRC **33446D0B**.

AGRADECIMENTOS

À minha família pela educação e incentivo aos estudos.

Aos professores orientadores Luiz Gustavo Martins Vieira e Marcos Antonio de Souza Barrozo pela oportunidade de trabalhar e desenvolver esse projeto e por todo cuidado, atenção, dedicação e conhecimento oferecidos ao longo dessa trajetória.

Aos professores Carlos Henrique Ataíde, Carla Eponina Hori e Antônio Otávio de Toledo Patrocínio pelo apoio e disponibilidade no auxílio necessário ao desenvolvimento dos trabalhos.

À professora Raquel Ströher pelo incentivo e ajuda ao iniciar a carreira acadêmica.

À todos os companheiros de laboratório com os quais compartilhei parte da minha vida, as vitórias e claro, as frustrações. Em especial a doutoranda Janaína Miranda Barbosa que se tornou grande amiga e parceira. Obrigada amigos, por toda a ajuda, pelos sorrisos e histórias compartilhados, por deixarem o ambiente mais leve, mais feliz, enfim mais amigo.

Às equipes de técnicos, núcleos de pesquisa e assistentes administrativos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia por todo suporte envolvendo equipamentos e documentação.

Ao Instituto de Química, a Faculdade de Engenharia Mecânica e ao Núcleo de Pesquisa em Eletrônica (NUPEP) da Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Uberlândia pelo apoio técnico, a ajuda e disponibilidade de equipamentos durante a realização dos ensaios laboratoriais utilizando o emulador de matriz solar (FAPEMIG 01/2013 Universal-Processo APQ-01219-13; MCTI/CNPq/CT-Energ. N° 49/2013 –Processo 406845/2013-1).

À empresa ALSOL e seus colaboradores Gustavo e Rodrigo pela doação do painel fotovoltaico utilizado nesse trabalho.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelo incentivo à pesquisa e desenvolvimento.

À todos aqui não citados que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
SIMBOLOGIA	vi
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivos	4
CAPÍTULO 2	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Energias Renováveis	6
2.1.1. Uma Visão Global	6
2.1.2. Energia solar	9
2.1.3. Energia Fotovoltaica e Concentradores Solares	12
2.2. Hidrogênio.....	15
2.2.1. Propriedade Físicas	15
2.2.2. Produção e Utilização	16
2.2.3. A Era do Hidrogênio.....	17
2.2.4. Eletrólise Alcalina da Água	20
2.2.4.1. Uma Visão Geral	20
2.2.4.2. Tipos de Eletrolisadores	23
2.2.4.3. Termodinâmica da Eletroquímica	25
2.3. Biomassa	31
2.3.1. Microalgas	32
2.4. Processos Termoquímicos.....	33
2.4.1. Pirólise	34
2.4.1.1. Pirólise e o Uso de Energia Solar.....	35
2.4.2. Hidropirólise	36
2.4.3. Catalisadores.....	37
2.4.3.1. Hidrotalcita.....	38

2.4.4.	Influência dos Parâmetros de Operação e da Biomassa Utilizada.....	40
CAPÍTULO 3		43
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1.	Produção de Hidrogênio.....	43
3.1.1.	Emulador Solar, Painel Fotovoltaico e Eletrolisador.....	43
3.1.2.	Cálculo da Eficiência do Sistema de Produção de Hidrogênio	48
3.1.3.	Caracterização do Hidrogênio Produzido	49
3.2.	Hidropirólise Solar Catalítica.....	50
3.2.1.	Biomassa.....	50
3.2.2.	Catalisador: Síntese e Caracterização	51
3.2.2.1.	Análise Termogravimétrica (TGA) do Catalisador Hidrotalcita.....	51
3.2.2.2.	Análises de Difração de Raios X (DRX) do Catalisador Hidrotalcita	52
3.2.2.3.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) do Catalisador Hidrotalcita	52
3.2.2.4.	Análise de Adsorção de Nitrogênio (Área Específica BET e Propriedades de Textura) do Catalisador Hidrotalcita	52
3.2.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Catalisador Hidrotalcita.....	53
3.2.3.	Testes Solares de Hidropirólise	53
3.2.3.1.	Caracterização dos Produtos	55
3.2.3.1.1.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR)	55
3.2.3.1.2.	Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa (GC-MS) do Bio-óleo	56
3.2.3.1.3.	Análise Elementar, Poder Calorífico Superior (HHV) e Teor de Água do Bio-óleo	56
3.2.3.1.4.	Análises Elementar e Imediata, Poder Calorífico Superior (HHV) e Microscopia Eletrônica de Varredura do <i>Bio-char</i>	57
3.2.3.1.5.	Análises de Difração de Raios X (DRX) do <i>Bio-char</i>	58
3.2.4.	Planejamento Experimental	58
3.2.4.1.	Otimização Simultânea de Múltiplas Respostas do Processo de Hidropirólise	60
CAPÍTULO 4		62
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62

4.1.	Produção de Hidrogênio.....	62
4.1.1.	Pontos de Operação do Sistema Painel-Eletrolisador.....	62
4.1.2.	Efeito das Variáveis Concentração de KOH (x_1) e Irradiação Solar (x_2) na Produção de Hidrogênio	64
4.1.3.	Otimização da Produção de Hidrogênio	68
4.1.4.	Cálculo da Eficiência do Sistema de Produção de Hidrogênio	69
4.1.5.	Caracterização do Hidrogênio Produzido via Cromatografia Gasosa (GC)	71
4.1.6.	Validação do Emulador Solar em Relação ao Módulo Fotovoltaico.....	72
4.2.	Hidropirólise Solar Catalítica.....	73
4.2.1.	Caracterização do Catalisador	73
4.2.1.1.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	73
4.2.1.2.	Análises de Difração de Raios X (DRX) do Catalisador Hidrotalcita	74
4.2.1.3.	Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) do Catalisador Hidrotalcita	75
4.2.1.4.	Análise de Adsorção de Nitrogênio (Área Específica BET e Propriedades de Textura) do Catalisador Hidrotalcita	76
4.2.1.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Catalisador Hidrotalcita.....	77
4.2.2.	Rendimentos da Hidropirólise Solar Catalítica	78
4.2.2.1.	Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) no Rendimento de Sólido.....	81
4.2.2.2.	Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) no Rendimento e na Otimização da Produção de Líquido.....	82
4.2.2.3.	Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) no Rendimento de Gás.....	84
4.2.3.	Caracterização do Produto Líquido	85
4.2.3.1.	Análise de Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa do Bio-óleo... 86	
4.2.3.1.1.	Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) na Quantidade de Compostos Oxigenados.....	89
4.2.3.1.2.	Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) na Quantidade de Compostos Nitrogenados	91
4.2.3.1.3.	Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) na Quantidade de Hidrocarbonetos	92
4.2.4.	Otimização Simultânea de Múltiplas Respostas do Processo de Hidropirólise... 95	

4.2.4.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) do Bio-óleo	97
4.2.4.2. Análise Elementar, Poder Calorífico Superior (HHV) e Teor de Água do Bio-óleo	98
4.2.5. Caracterização do <i>Bio-char</i>	99
4.2.5.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) do <i>Bio-char</i>	99
4.2.5.2. Análises Elementar e Imediata, Poder Calorífico Superior (HHV) e MEV do <i>Bio-char</i>	100
4.2.5.3. Análises de Difração de Raios X (DRX) do <i>Bio-char</i>	102
CAPÍTULO 5	104
5. CONCLUSÕES	104
5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
APÊNDICE A - ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	121
APÊNDICE B - MODELOS DE DIFERENTES TIPOS DE ELETROLISADORES E POTENCIAIS PADRÕES DE ELETRODOS	122
APÊNDICE C – CORREÇÃO DO REFERENCIAL MAGNÉTICO	125
APÊNDICE D - EFEITO DAS VARIÁVEIS CONCENTRAÇÃO DE KOH (X_1) E IRRADIAÇÃO SOLAR (X_2) NA TENSÃO (V) DOS EXPERIMENTOS DE ELETRÓLISE ALCALINA	126
APÊNDICE E – DADOS DAS CORRIDAS EXPERIMENTAIS DA PIRÓLISE SOLAR CATALÍTICA (CSP) DA MICROALGA <i>CHLAMYDOMONAS REINHARDTII</i>	128
APÊNDICE F – PRINCIPAIS COMPOSTOS ENCONTRADOS NO BIO-ÓLEO	129

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Emissões de CO ₂ a partir da queima de combustíveis fósseis (adaptado de DNV-GL, 2019).	1
Figura 2.1 – Matriz energética mundial em 2016	6
Figura 2.2 – Consumo de energia do Brasil por fonte.....	7
Figura 2.3 – Capacidade global de produção de energias renováveis	8
Figura 2.4 – Irradiação solar total para o Brasil, em kWh/m ² /ano	10
Figura 2.5 – Representação da curva característica I-V e potência de um módulo fotovoltaico .	12
Figura 2.6 – Diferentes curvas I-V em relação a temperatura de operação e radiação incidente	14
Figura 2.7 – Poder calorífico superior de diferentes combustíveis	16
Figura 2.8 – Ciclo da economia do hidrogênio	18
Figura 2.9 – Desenho esquemático da produção de hidrogênio via energia solar	19
Figura 2.10 – Importância da eletrólise na produção e armazenamento de energia.....	20
Figura 2.11 – Desenho esquemático de um sistema básico de eletrólise alcalina da água	22
Figura 2.12 – Condutividade elétrica de diferentes soluções de eletrólitos em função da concentração molar a 10°C	22
Figura 2.13 – Variação do coeficiente de atividade de diferentes soluções em relação a concentração volumétrica molar.....	28
Figura 2.14 – Curva tensão-corrente de um eletrolisador.....	30
Figura 2.15 – Imagem microscópica da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	33
Figura 2.16 – Composição lamelar e interlamelar da hidrotalcita	39
Figura 3.1 – Representação esquemática da unidade solar produção de H ₂	45
Figura 3.2 – Aparato experimental para amostragem e transferência do gás hidrogênio.	45
Figura 3.3 – Desenho esquemático do painel fotovoltaico utilizado (Folha de dados do fabricante Sun-Earth).....	46
Figura 3.4 – Dinâmica de aquecimento do reator nos testes da CSH.	54
Figura 3.5 – Representação esquemática da unidade solar	55

Figura 4.1 – Pontos de operação do sistema para três diferentes concentrações de KOH (2,76, 4 e 7 mol/L) e duas irradiações distintas (800 e 900 W/m ²) (a). Pontos de operação do sistema ampliados (b).	63
Figura 4.2 – Superfície de resposta para vazão de H ₂ em função da concentração de KOH (C _{KOH} /x ₁) e irradiação solar (G/x ₂).	66
Figura 4.3 – Curvas de resposta I-V para o painel fotovoltaico utilizado (dados fornecidos pelo fabricante Sun-Earth).	67
Figura 4.4 – Comportamento da corrente e da vazão volumétrica de H ₂ em função da irradiação.	68
Figura 4.5 – Espectro do GC para o hidrogênio produzido.	72
Figura 4.6 – Curvas TGA/DTG da hidrotalcita antes (a) e após calcinação (b). Análises realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob uma atmosfera de hélio.	73
Figura 4.7 – DRX in situ da hidrotalcita (a) e DRX tradicional antes e após calcinação (b).	74
Figura 4.8 – Espectro infravermelho da hidrotalcita.	75
Figura 4.9 – Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de hidrotalcita calcinada.	76
Figura 4.10 – MEV do precursor catalítico tipo hidrotalcita após calcinação.	78
Figura 4.11 – Superfície de resposta para o rendimento de sólido da hidropirólise em função da porcentagem de catalisador (x ₃ /C) e do tempo de reação (x ₄ /t).	81
Figura 4.12 – Superfície de resposta para o rendimento líquido da hidropirólise em função da porcentagem de catalisador (x ₃ /C) e do tempo de reação (x ₄ /t).	83
Figura 4.13 – Superfície de resposta para o rendimento de gás da hidropirólise em função da porcentagem de catalisador (x ₃ /C) e do tempo de reação (x ₄ /t).	85
Figura 4.14 – Composição do bio-óleo: porcentagem de compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos.	87
Figura 4.15 – Superfície de resposta para formação de compostos oxigenados da hidropirólise, em função da porcentagem de catalisador (x ₃ /C) e do tempo de reação (x ₄ /t).	89
Figura 4.16 – Superfície de resposta para formação de compostos nitrogenados da hidropirólise, em função da porcentagem de catalisador (x ₃ /C) e do tempo de reação (x ₄ /t).	91
Figura 4.17 – Superfície de resposta para formação de hidrocarbonetos da hidropirólise, em função da porcentagem de catalisador (x ₃ /C) e do tempo de reação (x ₄ /t).	93

Figura 4.18 – Otimização simultânea das respostas das variáveis %Oxigenados, %Nitrogenados, %Hidrocarbonetos e rendimento de líquido (<i>LY</i>) do processo de hidropirólise, em função da porcentagem de catalisador (C) e do tempo de reação (t).	96
Figura 4.19 – Espectros FTIR do bio-óleo advindo da hidropirólise da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	97
Figura 4.20 – Espectros FTIR do <i>bio-char</i> (a) e comparação entre os dois espectros: bio-óleo e <i>bio-char</i> (b).	100
Figura 4.21 – Imagens de MEV do <i>bio-char</i> obtido da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	102
Figura 4.22 – DRX do <i>bio-char</i> obtido a partir da CSH da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Dados meteorológicos do município de Uberlândia.....	11
Tabela 2.2 – Produção mundial anual de hidrogênio.	23
Tabela 3.1 – Características do Módulo Fotovoltaico para uma irradiação solar de 1000 W/m ² e temperatura de 25°C (dados fornecidos pelo fabricante Sun-Earth).	46
Tabela 3.2 – Caracterização da Microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	50
Tabela 3.3 – Parâmetros Característicos do concentrador solar e do reator.	53
Tabela 3.4 – Matriz de Planejamento (PCC) para a Produção de Hidrogênio ($\alpha = 1,41$).	59
Tabela 3.5 – Matriz de Planejamento (PCC) para a Hidropirólise ($\alpha = 1,41$).	60
Tabela 4.1 – Resultados da produção de H ₂ * para as condições adotadas no PCC.	65
Tabela 4.2 – Dados experimentais e preditos da otimização da produção de H ₂ para 800 e 900 W/m ²	69
Tabela 4.3 – Eficiências do eletrolisador, do módulo fotovoltaico e do sistema para irradiações de 800 e 900 W/m ²	70
Tabela 4.4 – Eficiências utilizando uma combinação de eletrolisadores em série para irradiações de 800 e 900 W/m ²	71
Tabela 4.5 – Resultado dos experimentos de validação do emulador solar em relação ao módulo fotovoltaico.	72
Tabela 4.6 – Área específica BET e Propriedades de textura da HTC-DC obtidas a partir da adsorção de N ₂	77
Tabela 4.7 – Rendimentos dos produtos da CSH <i>ex situ</i> da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> , a uma vazão volumétrica de 63 mL/min de hidrogênio.	79
Tabela 4.8 – Coeficientes de determinação para cada produto da CSH.	80
Tabela 4.9 – Dados previstos e experimentais da otimização do rendimento líquido da hidropirólise, a uma vazão volumétrica de 63 mL/min de hidrogênio.	84
Tabela 4.10 – Condições utilizadas nos testes adicionais da hidropirólise e rendimento dos produtos.	86
Tabela 4.11 – Composição do bio-óleo: porcentagem de compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos.	86

Tabela 4.12 – Coeficientes de determinação para cada tipo de composto do bio-óleo da CSH. .	88
Tabela 4.13 – Comparação do estudo de desejabilidade com a corrida experimental número 12.	96
Tabela 4.14 – Análise elementar e poder calorífico superior do bio-óleo da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	98
Tabela 4.15 – Análise imediata e elementar do <i>bio-char da Chlamydomonas reinhardtii</i>	101

SIMBOLOGIA

AISI – Instituto Americano de Ferro e Aço (*American Iron and Steel Institute*)

ASTM – Sociedade Americana de Ensaio e Materiais

BET – Brunauer, Emmett e Teller (método de análise)

C – porcentagem de catalisador [%]

C_{KOH} – concentração molar de KOH [mol/L]

CNTP – condições normais de temperatura e pressão

CSH – **c**atalytic **s**olar **h**ydrolysis (hidropirólise solar catalítica)

CSP – **c**atalytic **s**olar **p**yrolysis (pirólise solar catalítica)

DERs – recursos de energia distribuída

DRX – Difração de Raios X

E – diferença de potencial entre os eletrodos [V]

E_D – diferença de potencial de decomposição [V]

EED – Diretiva Europeia de Energia

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier

G – irradiação solar [W/m^2]

GCMS – cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa

GHG – gases de efeito estufa

GY – rendimento de gás [%]

HE – *Hydrogen Economy* (economia do hidrogênio)

HHV – poder calorífico superior

HTC – hidrotalcita

HTC - AC – hidrotalcita sintetizada (antes da calcinação)

HTC - DC – hidrotalcita após o processo de calcinação

I_{mp} – corrente no ponto de máxima potência [A]
 I_{sc} – corrente de curto circuito [A]
LY – rendimento de líquido [%]
 O_x – espécies oxidadas
PEM – Membrana de Troca de Prótons
PCC – planejamento composto central
 $P_{máx}$ – potência máxima do painel fotovoltaico
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MPPT – sistema de rastreamento de potência máxima
 n – sobrepotencial
 R_{ed} – espécies reduzidas
SOEC – Eletrolisadores de Óxidos Sólidos
SY – rendimento de sólido [%]
 t – tempo de reação [min]
TGA – análise termogravimétrica
 V_{mp} – tensão no ponto de máxima potência [V]
 V_{oc} – tensão de circuito aberto [V]
 V_{rev} – tensão reversível [V]
 V_{tn} – tensão termo-neutra

RESUMO

A demanda global de energia vem aumentando ao longo dos anos devido ao grande crescimento econômico global. Como consequência, as emissões de carbono relacionadas à geração de energia também se expandem e uma rápida revolução no setor de energia capaz de levar a um futuro de energia renovável ainda se faz necessária. A produção de hidrogênio e a pirólise solar são processos promissores, que podem contribuir para o avanço de uma rota de transição que leva a um desenvolvimento global sustentável. O consórcio de diferentes energias renováveis têm grande importância no desenvolvimento tecnológico para produção e armazenamento de energia. Produções de hidrogênio e bio-óleo através de fontes renováveis como energia fotovoltaica, eólica e por concentradores solares podem contribuir para a mudança da matriz energética mundial, que atualmente é composta em sua maior parte por combustíveis fósseis. A introdução de hidrogênio no processo termoquímico tem se apresentado importante na minoração de compostos oxigenados indesejados no produto líquido obtido no processo de pirólise. O presente trabalho combina diferentes formas de energias renováveis. A produção de H₂ através de eletrólise alcalina, usando como fonte de energia a luz solar, convertida em energia elétrica através de um painel fotovoltaico. A produção de bio-óleo através do processo termoquímico de hidropirólise, que utiliza a energia solar como fonte térmica na degradação da biomassa para produção de bio-óleo, implementado um protótipo completo para aproveitar a energia solar de duas formas diferentes. O presente estudo teve como objetivo verificar o rendimento e a qualidade da fase líquida produzida a partir da hidropirólise solar catalítica (CSH) *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, usando um precursor catalítico tipo hidrotalcita (HTC), $[M_{(1-x)}^{2+} M_x^{3+}(OH)_2] \cdot [A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ e gás H₂ produzido por eletrólise solar alcalina. Os efeitos de diferentes porcentagens de catalisador, tempos de reação e aplicação de uma atmosfera de hidrogênio foram avaliados em relação ao rendimento do produto e às características da composição do bio-óleo. Os rendimentos dos produtos foram quantificados usando a técnica de gravimetria e a composição química líquida foi caracterizada por GCMS. Os resultados revelaram que a CSH combinada a um leito catalítico de hidrotalcita foi capaz de produzir um rendimento líquido de 45,77% em média, atingindo 48,83% na condição experimental ótima encontrada a partir da técnica da Evolução Diferencial. A atmosfera de hidrogênio contribuiu para redução de compostos oxigenados e o catalisador foi capaz de reduzir compostos nitrogenados e elevar o nível de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos na fração líquida. O melhor resultado relacionado à composição do bio-óleo apresentou 37% de hidrocarbonetos, 24% de compostos nitrogenados e 39% de oxigenados, indicando que a hidropirólise solar da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* combinada com o precursor do tipo hidrotalcita é uma promissora alternativa para produção de bio-combustível. O bio-óleo obtido também apresentou diferentes compostos químicos que podem ser utilizados como solventes e precursores na síntese de produtos químicos finos ou medicamentos.

Palavras-chave: hidrogênio, energia solar, catálise, processo termoquímico, bio-óleo.

ABSTRACT

Global energy demand is raising over the years owing to the hefty global economic growth. As consequence, carbon emissions related to energy generation also expands and a prompt revolution in power sector capable to lead towards a renewable energy future is still necessary. Hydrogen production as well as solar pyrolysis are promising process, which could contribute to the advancement of a transition route driving to a sustainable global development. The consortium of different renewable energies is important in the technological development for energy production and storage. Hydrogen and bio-oil production from renewable sources such as photovoltaic, wind and solar concentrators can contribute to the change in the world energy matrix, which is currently composed mostly by fossil fuels. The introduction of hydrogen in the thermochemical process has been shown important in the reduction of unwanted oxygenated compounds in the liquid product obtained in the pyrolysis process. The present work combines different forms of renewable energies. The production of H₂ through alkaline electrolysis, using sunlight as energy source, converted into electrical energy through a photovoltaic panel. The production of bio-oil through the thermochemical process of hydrolypyrolysis, which uses solar energy as a thermal source in the biomass degradation to produce bio-oil, implementing a complete prototype to harvest solar energy in two different ways. The present study aims to ascertain the yield and quality of the liquid portion produced out of *ex situ* catalytic solar hydrolypyrolysis (CSH) of *Chlamydomonas reinhardtii* microalgae using a precursor of hydrotalcite type (HTC), $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2] \cdot [A^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, as catalyst and H₂ gas produced by aqueous alkaline solar electrolysis. The effects of catalyst percentage and reaction time in a hydrogen atmosphere were evaluated in relation to product yields and features. Products yields were quantified using gravimetry technique and the liquid chemical composition were characterized by GCMS. The results revealed that the CSH combined with a catalytic hydrotalcite bed was able to produce an average yield of 45.77%, reaching 48.83% in the optimal experimental condition found using the Differential Evolution technique. The hydrogen atmosphere contributed to the reduction of oxygenated compounds and the catalyst was able to reduce nitrogenous compounds and raise the hydrocarbon level in the liquid fraction. The best result related to the bio-oil composition presented 37% of hydrocarbons, 24% of nitrogenous compounds and 39% of oxygen content, showing that the solar hydrolypyrolysis of *Chlamydomonas reinhardtii* microalgae combined with the hydrotalcite precursor is a promising alternative for biofuel production. The obtained bio-oil also presented different chemical compounds that can be used as solvents and precursors in the synthesis of fine chemicals or medicines.

Keywords: hydrogen, solar energy, catalysis, thermochemical process, bio-oil.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

É nítido que a preocupação ambiental cresce a cada ano e fica claro que uso de fontes de energia renováveis é a chave para a redução de emissões de gases de efeito estufa (GHG), bem como para a mitigação da dependência por combustíveis fósseis. A Figura 1.1 apresenta as emissões de CO₂ geradas, desde 1980, a partir da queima de combustíveis fósseis para consumo de energia e uma previsão para os próximos anos.

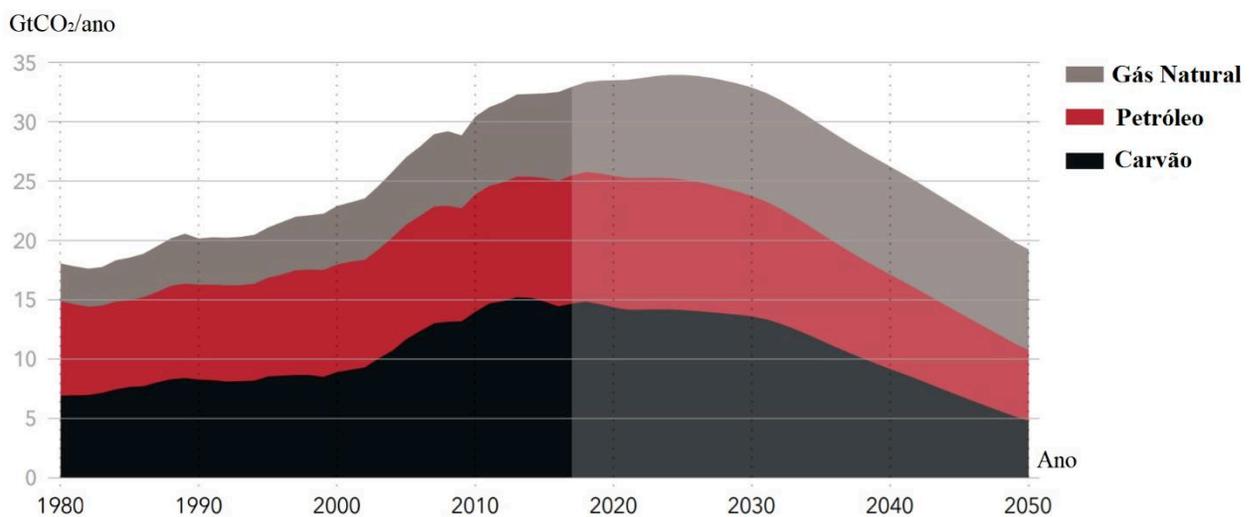


Figura 1.1 – Emissões de CO₂ a partir da queima de combustíveis fósseis (adaptado de DNV-GL, 2019).

A demanda global de energia está aumentando devido ao crescimento econômico mundial. Como consequência, as emissões de carbono relacionadas à geração de energia também se expandem. Por isso é necessária uma rápida revolução no setor de energia capaz de conduzir os esforços em direção a um futuro sustentável. A produção de hidrogênio, bem como a pirólise solar, são processos promissores, que podem contribuir para o avanço de uma rota de transição que leve a um desenvolvimento global sustentável (GSR, 2018).

Países de todo o mundo vêm assumindo compromissos em relação ao meio ambiente com intuito de promover a redução das emissões de GHG. Nesse contexto, aparece o crescimento de iniciativas regulatórias regionais e globais, como a Diretiva Europeia de Energia (EED) e o Acordo de Paris (2016), que trazem para o cenário atual novas perspectivas de redução do consumo de energia e dos impactos ambientais (SCHNEIDER, 2018).

O grande número de países em busca de recursos renováveis, metas de energia mais ambiciosas e políticas de apoio, tem incentivado o crescimento da infraestrutura de geração de energias renováveis como a fotovoltaica e a eólica (GSR, 2018). No Brasil, em 2017, a fonte solar fotovoltaica teve uma geração de 165,9 GWh e potência instalada de 174,5 MW (BEN, 2018).

Atualmente o cenário é bastante favorável para o desenvolvimento e inovação de metodologias de produção de H₂ limpo, dando destaque à utilização de energias renováveis. O hidrogênio é um portador de energia de alta qualidade, tem alta eficiência e zero emissão de gases de efeito estufa. A combinação da energia solar com o processo eletrolítico tem sido centro de atenções, principalmente em locais com alto índice de irradiação, pois a produção de H₂ é uma forma interessante de armazenamento de energia, que pode eliminar a intermitência intrínseca das energias renováveis, além de ser um processo tecnicamente simples (ÚRSUA *et al.*, 2012; FUKUROZAKI, 2011). Sua produção é um processo químico não espontâneo, no qual ocorre a decomposição eletroquímica da água em suas duas partes constituintes (H₂ e O₂), através da passagem de uma corrente elétrica, ou seja, a conversão de energia elétrica em energia química (HAMANN *et al.*, 2007).

A bioenergia também tem tido grande relevância, sendo um dos maiores contribuintes renováveis para demanda final e global de energia, fornecendo quase 13% do total. O tradicional uso de biomassa nos países em desenvolvimento representa 6% na indústria, cerca de 2% da geração de eletricidade e 3% das necessidades de transporte (GSR, 2018). A utilização de biomassa tem sido considerada como uma das melhores soluções para a substituição de combustíveis fósseis e produção de químicos diversos, podendo fornecer energia à baixo custo, além evitar o acúmulo de CO₂ na atmosfera (BRIDGWATER, 2003; GUEDES *et al.*, 2018).

Existe uma extensa variedade de tipos de biomassa que podem ser utilizados nos processo termoquímicos. O uso de microalgas tem se mostrado como uma próspera alternativa, já que tem grandes vantagens em sua produção: seu crescimento é rápido e podem se desenvolver em ambientes hostis. Estudos recentes mostram que a pirólise de microalgas pode ser conveniente na

produção de bio-óleos com melhores características, quando comparados com aqueles originados a partir de material lignocelulósico (HALLENBECK *et al.*, 2016; CHAGAS *et al.*, 2016).

A conversão da biomassa em produtos de maior poder calorífico e conseqüentemente de maior valor agregado se dá através de processos termoquímicos. A pirólise e a gaseificação têm revelado grandes oportunidades no desenvolvimento dessa área de pesquisa (ZENG *et al.*, 2017). Estes processos transformam a biomassa residual em produtos ricos em energia. A escolha do tipo de processo depende produto final que se deseja obter.

Pirólise é a degradação térmica da biomassa na ausência parcial ou total de oxigênio. Acontece em temperaturas entre 350 e 700°C, o que resulta em produtos nas fases sólida, líquida e gasosa, sendo que diferentes condições e matérias-primas levam à formação de distintas proporções e características dos produtos (GOYAL *et al.*, 2008).

Embora os diversos processos de pirólise ainda estejam em fase de desenvolvimento, eles têm recebido atenção especial, pois oferecem um uso eficiente da biomassa, material de suma importância, particularmente para países de economia agrária que possuem subprodutos amplamente disponíveis (GOYAL *et al.*, 2008), contexto no qual o Brasil está inserido.

Processos termoquímicos que utilizam energia solar também são de extrema importância, pois conseguem combinar fontes limpas de energia. Nesses processos, a radiação solar é concentrada através de dispositivos de concentração ópticos (como calhas e pratos parabólicos e refletores de Fresnel), que são capazes de alcançar altas temperaturas necessárias às reações. Dessa forma é possível amenizar a intermitência das energias renováveis e armazená-las em forma de combustível (ZENG *et al.*, 2017).

A pesquisa sobre esses processos termoquímicos para produção de bio-óleo tem sido recentemente explorada. Entretanto, esse bio-óleo produzido ainda possui algumas propriedades indesejadas como baixo poder calorífico e alta instabilidade, devido à presença de compostos oxigenados e nitrogenados, que dificultam sua miscibilidade em combustíveis fósseis (ZAINAN *et al.*, 2018).

A hidropirólise é um processo bastante semelhante à pirólise tradicional, mas acontece em uma atmosfera com hidrogênio, que pode ser o único gás no ambiente reacional ou pode ser diluído num gás inerte tal como nitrogênio (MELLIGAN *et al.*, 2012).

O hidrotratamento vem sendo estudado para formação de produtos de melhor qualidade em comparação com a pirólise. A presença de hidrogênio melhora a abertura da estrutura

macromolecular da biomassa e ajuda na remoção de heteroátomos, o que facilita a formação de hidrocarbonetos, além de promover reações de desoxigenação e hidrogenação, através da saturação de duplas ligações ou anéis aromáticos por hidrogenação (RESENDE, 2016; BALAGURUMURTHY *et al.*, 2014; BRIDGWATER, 2012)

Processos catalíticos também podem ter notável futuro no intuito de melhorar a composição da fase líquida dos produtos obtidos. Estudos recentes sugerem que a pirólise catalítica é um método apropriado para melhorar o bio-óleo produzido a partir de microalgas, alcançando maiores rendimentos e teores mais baixos de compostos oxigenados (CHEN *et al.*, 2015).

Os catalisadores tipo hidrotalcita são hidróxidos duplos dispostos em folhas, derivados de camadas de brucita (MgOH). Eles têm tido destaque na pesquisa devido às suas propriedades como grande área superficial e estabilidade em sua estrutura, suas características ácido-base, além do baixo custo de sintetização. Usado em variadas aplicações como trocadores iônicos, absorventes, na captura de CO₂ e transporte de moléculas bioativas (WIYANTOKO *et al.*, 2015; ANDRADE *et al.*, 2018a; NAVARRO *et al.*, 2018).

Existe uma ampla área de pesquisa que necessita ser explorada, desde a otimização do rendimento dos produtos (sólido, líquido e gasoso) até a melhoria das características da fase líquida. Dessa forma, esse trabalho visa avaliar o potencial da hidropirólise catalítica da microalga de *Chlamydomonas reinhardtii*, usando energia solar (muito abundante em nossa região), como fonte alternativa de energia para a produção de hidrogênio, bem como para o processo de hidropirólise, criando um protótipo totalmente limpo que vislumbra inovar e otimizar tecnologias que contribuam para melhorar a qualidade de vida da população, reduzindo os impactos ambientais e agregando valor aos novos processos de geração de energia e bioprodutos.

1.1. Objetivos

Os objetivos gerais desta dissertação:

- a) gerar hidrogênio (H₂) através da eletrólise alcalina de água, utilizando hidróxido de potássio como eletrólito e um painel fotovoltaico modelo TPB 156X156-60-P 235W como fonte de energia.
- b) quantificar a vazão volumétrica de hidrogênio eletrolítico e identificar as condições ótimas para maximizá-la.

c) avaliar a influência do hidrogênio eletrolítico na pirólise solar catalítica *ex-situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, com precursor catalítico do tipo hidrotalcita $[Mg_{8-x}Al_x(OH)_{16}(CO_3^{2-})_{x/2}].nH_2O$.

Por sua vez, os objetivos específicos deste trabalho:

- determinar as melhores condições para produção de hidrogênio;
- verificar a pureza do hidrogênio produzido;
- incorporar o hidrogênio no processo de pirólise solar;
- avaliar a influência do hidrogênio, bem como sua interação com outras variáveis de processo para diferentes razões catalisador/biomassa;
- analisar a qualidade do bio-óleo produzido nesse processo;
- caracterizar o *bio-char*.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo é apresentada a fundamentação teórica para a elaboração e desenvolvimento da Dissertação de Mestrado.

2.1. Energias Renováveis

2.1.1. Uma Visão Global

A demanda global de energia está aumentando ao longo dos anos devido ao grande crescimento econômico global. Como consequência, as emissões de carbono relacionadas à geração de energia também se expandem. Uma rápida revolução no setor de energia capaz de levar a um futuro renovável ainda é necessária. Ao se pensar na questão energética mundial, muitos estudiosos enxergam que os caminhos utilizados atualmente serão insustentáveis a longo prazo. A Figura 2.1 apresenta um esquema da matriz energética mundial, que mostra a utilização ainda majoritária de combustíveis fósseis.

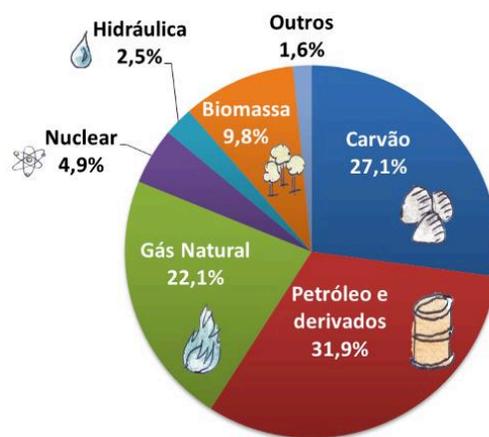


Figura 2.1 – Matriz energética mundial em 2016 (IEA, 2018).

O encorajamento de ações internacionais para solucionar problemas científicos fundamentais de energia, produção, conversão e transporte tem sido gradual e contínuo. A identificação de áreas onde é necessária maior eficiência na utilização de recursos naturais, bem como na geração de energia em larga escala a partir de fontes limpas e renováveis tem sido cada vez mais importante. Fontes renováveis precisam se tornar competitivas, quer pela razão de esgotamento dos recursos naturais e poluição ambiental ou simplesmente pela busca na redução dos custos (PALZ, 2002). A crescente demanda por fontes alternativas de energia tem incentivado o surgimento de pesquisas capazes de melhorar a eficiência do setor de energia e criar novos mecanismos de produção limpa que possam minimizar os impactos ambientais (WELDEKIDAN *et al.*, 2018). A Figura 2.2 (BEN, 2018) traz dados do aumento do consumo de diversos tipos de energia em tonelada equivalente de petróleo ao longo dos anos, até 2014.

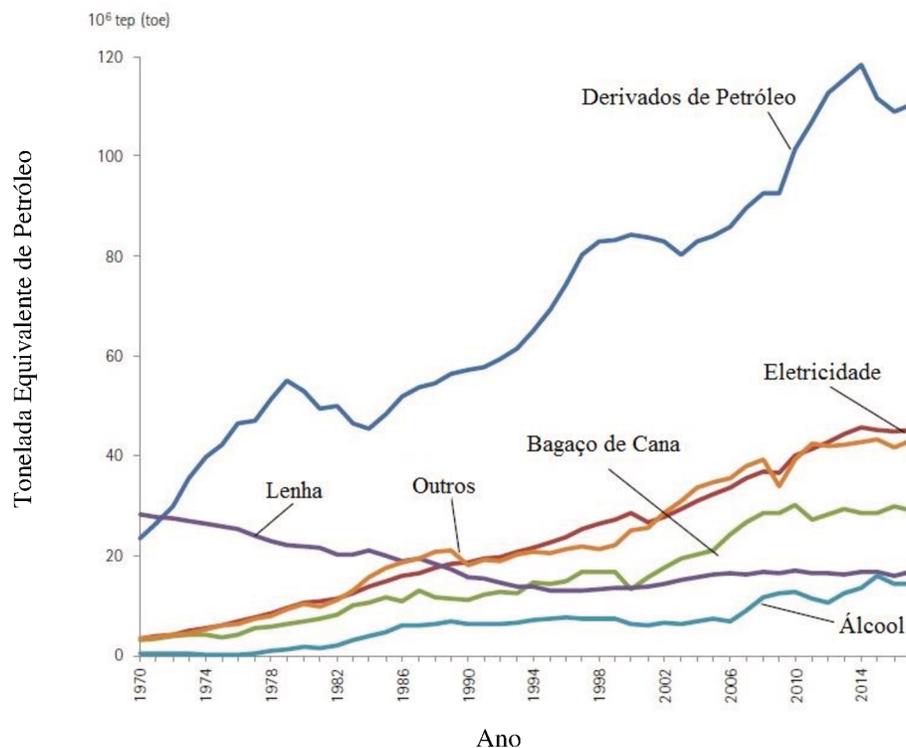


Figura 2.2 – Consumo de energia do Brasil por fonte (BEN, 2018).

Existe o incentivo de ações internacionais para solucionar problemas de energia, emissões de gases de efeito estufa e esgotamento de recursos naturais. A consciência internacional tem aumentando, gerando debates que reconhecem a importância de integrar a eficiência energética e

as energias renováveis, a fim de criar um futuro sustentável (PALZ, 2002). O acordo climático de Paris é um exemplo de que a grande maioria dos países está se organizando para traçar melhores caminhos em direção a um desenvolvimento industrial sustentável.

O *Renewable Global Status Report (GSR, 2018)* relata que o capital mundial investido na geração de energia renovável foi três vezes maior do que o investimento em dólares em combustíveis fósseis, com foco particular na energia solar. O crescimento da capacidade de geração de energia nunca foi tão considerável. O ano de 2017 teve o maior aumento anual da capacidade de geração solar fotovoltaica, que por si só teve investimentos superiores aos de gás natural, carvão e energia nuclear combinados (GSR, 2018).

A conscientização sobre o desenvolvimento de tecnologias renováveis, a fim de minimizar os efeitos ambientais adversos e, além disso, melhorar a qualidade de vida da população, tem crescido junto com o progresso do conhecimento científico. Este é um momento oportuno para expandir e otimizar os processos de produção de energia, pensando em um desenvolvimento econômico baseado em fontes renováveis. A Figura 2.3 (GSR, 2018) vem traduzir esse aumento da consciência ambiental e conseqüentemente dos investimentos em fontes renováveis, mostrando que a capacidade global de produção de energias renováveis vem aumentando significativamente, atingindo em 2017 seu ápice de aproximadamente 2,2 GW.

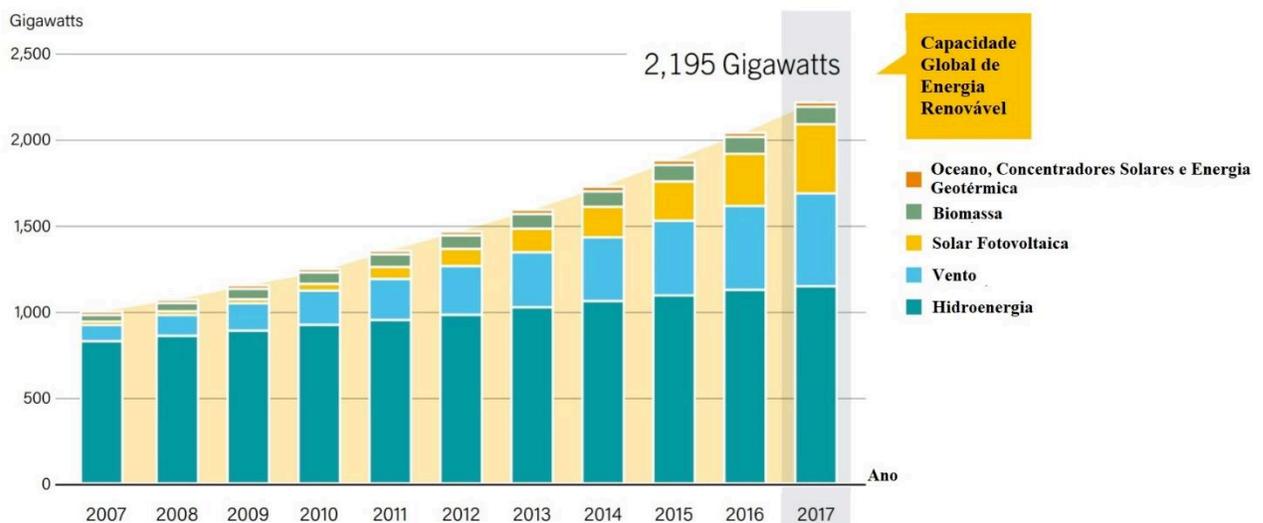


Figura 2.3 – Capacidade global de produção de energias renováveis (adaptado de GSR, 2018).

A economia relacionada à energia está caminhando para a combinação de tecnologias renováveis diversificadas baseadas em células fotovoltaicas, concentradores de energia solar, eólica, hidrelétrica e geotérmica, bem como o uso de biomassas. Sistemas de produção de hidrogênio usando energia solar, assim como a pirólise solar, apresentam-se como tecnologias plausíveis do processo de energia renovável híbrida (BHATTACHARYYA *et al.*, 2017; MOHAMED *et al.*, 2016).

A investigação de novos e renováveis mecanismos de produção limpa também reúne alternativas em matéria-prima, como o uso de biomassa, que é reconhecida como uma das principais fontes de energia renovável, além de não contribuir para o acúmulo de CO₂ na atmosfera. A produção de biocombustíveis para transporte aumentou 2,5% em 2017, tendo o Brasil e os Estados Unidos como os maiores produtores mundiais de biodiesel e etanol. Estudos no desenvolvimento de tecnologias necessárias para produzir melhores biocombustíveis também tem tido progresso, a utilização de métodos de conversão de biomassa mais eficientes, processos termoquímicos como pirólise e gaseificação, têm velozmente avançado (ZENG *et al.*, 2017; GSR, 2018).

2.1.2. Energia solar

A matriz energética do Brasil é bastante diferente da mundial, enquanto no resto mundo o consumo de energia vindo de fontes renováveis é de apenas 14%, aqui se utiliza aproximadamente 43%, dentre essas fontes, está a solar (BEN, 2018).

O Sol é grande fonte de radiação, decorrente de fusões de hidrogênio que ocorrem em seu núcleo. Esta radiação chega à superfície terrestre em forma de raios ultravioleta ou infravermelho, sendo que apenas cerca de 47% são absorvidos na superfície terrestre. A quantidade de radiação solar medida pode variar entre 0 e 1050 W/m², a depender da localização, período do ano e condições atmosféricas (HINRICHS *et al.*, 2010; PEREIRA *et al.*, 2006).

O território brasileiro está localizado na região intertropical, o que significa que possui grande incidência de energia solar e seu aproveitamento pode ocorrer durante todo o ano. A Figura 2.4 traz um mapa solarimétrico do Brasil, mostrando a incidência de irradiação total anual (VIANA *et al.*, 2011).

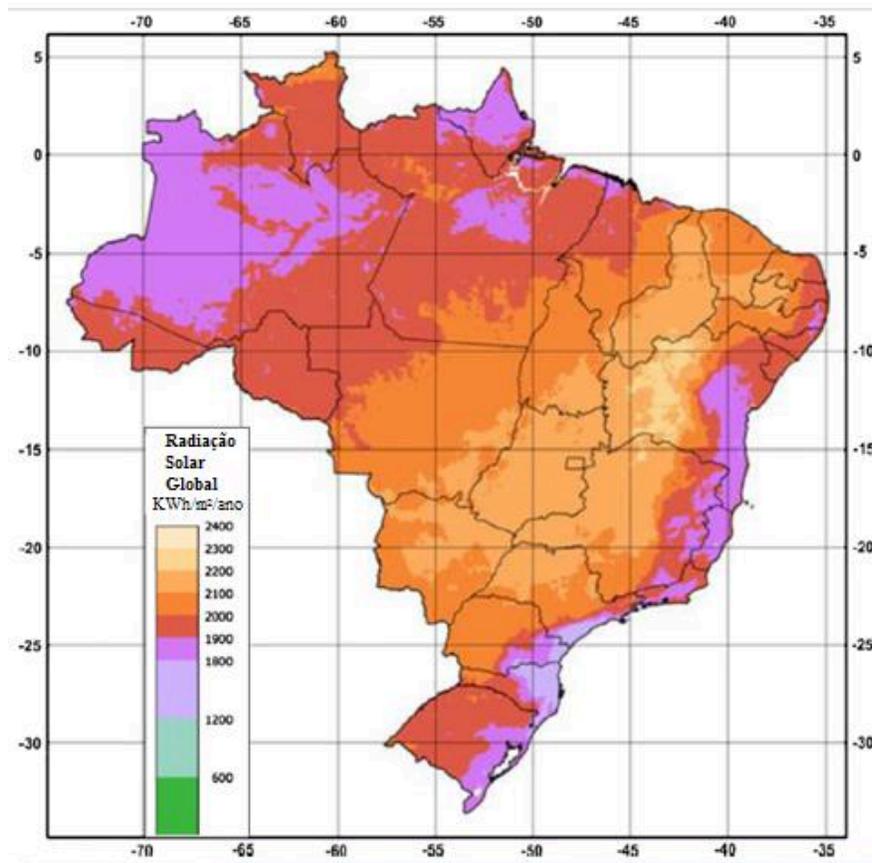


Figura 2.4 – Irradiação solar total para o Brasil, em kWh/m²/ano (adaptado de VIANA *et al.*, 2011).

As maiores incidências ocorrem na faixa central do país e compreende principalmente os estados de Goiás, Minas Gerais, Bahia e Piauí, atingindo 2200 kWh/m²/ano. O município de Uberlândia está contido nessa região, sinalizando a relevância de um melhor aproveitamento desse recurso natural energético renovável. Comparado ao continente europeu (aproximadamente 1000 kWh/m²/ano), o território brasileiro apresenta taxas de irradiação bastante superiores, ressaltando mais uma vez a importância da valorização e exploração da energia solar. A Tabela 2.1 apresenta as taxas de irradiação para o município de Uberlândia mês a mês, bem como outros dados meteorológicos relevantes, ratificando os altos valores anuais de irradiação solar global dessa região (1984,5 kWh/m²/ano).

Tabela 2.1 – Dados meteorológicos do município de Uberlândia.

Mês	Irradiação Solar Global Média INPE/SWERA [kWh/m ² /mês]	Temperatura Média Ambiente INPE [°C]	Velocidade Média do Vento [m/s]
Janeiro	190,1	24,0	3,5
Fevereiro	161,2	24,2	3,2
Março	175,1	23,9	3,0
Abril	169,9	23,7	3,2
Mai	146,6	22,2	3,4
Junho	100,7	21,2	3,5
Julho	116,6	21,9	4,4
Agosto	171,7	24,1	4,1
Setembro	173,2	26,3	4,4
Outubro	208,0	25,7	4,0
Novembro	184,5	24,1	3,8
Dezembro	186,9	23,8	3,5
Média Anual	1984,5*	23,8	3,7

*Valor acumulado.

Fonte: adaptado de MELO, 2014 - Dados do Atlas Solar Brasileiro INPE.

Nesse contexto, a energia solar se apresenta como uma fonte promissora. Ao mesmo tempo é a mais antiga e mais moderna forma de energia utilizada pela humanidade. É uma das oportunidades mais tangíveis inerente à sustentabilidade que pode oferecer grande vantagem em relação às formas convencionais de produção de energia. Dessa forma, é de suma relevância que os aspectos regulatórios e a viabilidade econômica sejam cada vez mais aperfeiçoados para que essa fonte tenha condições de seguir o ritmo, a evolução e necessidade de demanda do mercado de energia (TESTER *et al.*, 2005).

O Brasil vem se desenvolvendo âmbito relacionado a energias renováveis, o relatório brasileiro de 2018 sobre os potenciais recursos energéticos aponta para uma estimativa de instalação de 307 GW em usinas fotovoltaicas, com geração de aproximadamente 506 TWh/ano. Dada a demanda atual de eletricidade e as projeções para 2050, essas quantidades são de extremamente significância. Como dito anteriormente, praticamente todo o território brasileiro é adequado para uso solar, mesmo as áreas com menor radiação possuem maior insolação do que os melhores locais da Alemanha, país líder em capacidade fotovoltaica instalada (35 TWh em 2014). Logo, é plausível a dispersão de projetos fotovoltaicos em todo o território nacional.

A atividade de pesquisa e desenvolvimento (não só do Brasil, mas de todo o mundo) no setor levou a reduções de custos em tecnologia, conseqüentemente aumentando a capacidade mundial de geração de energia solar, que em 2017 atingiu 4,9 GW, tornando-se um concorrente viável para usinas de combustível fóssil (EPE, 2018; GSR, 2018).

2.1.3. Energia Fotovoltaica e Concentradores Solares

A energia fotovoltaica é proveniente de módulos fabricados com células fotovoltaicas, sendo as células policristalinas de silício (p-Si) as mais usadas, devido ao menor custo empregado em sua tecnologia. A eficiência desse tipo de módulo pode variar entre 11 e 15% em temperaturas abaixo de 50°C. Para melhor absorção da radiação e conseqüentemente melhor performance na conversão para energia elétrica, a inclinação e a orientação dos painéis são de extrema importância. No hemisfério sul, estes devem ser posicionados em direção ao norte verdadeiro com a inclinação (em relação ao plano horizontal terrestre) de mesmo valor da latitude do local em que será instalado.

A curva característica de um módulo é dada pelo comportamento I-V como mostra a Figura 2.5 (CRESESB-CEPEL).

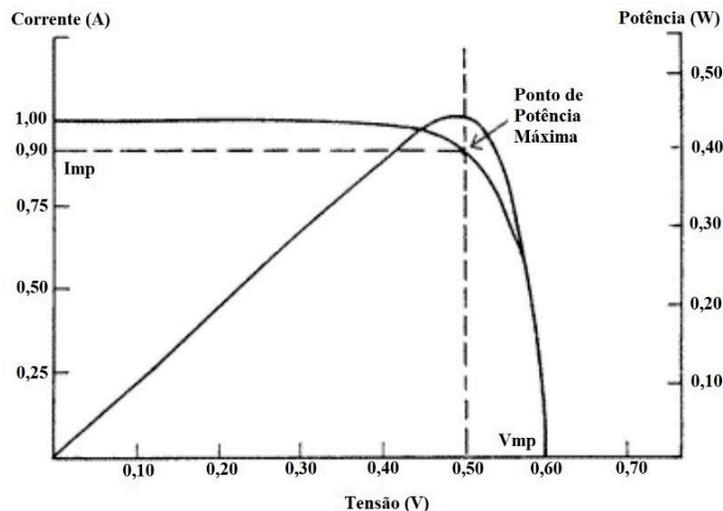


Figura 2.5 – Representação da curva característica I-V e potência de um módulo fotovoltaico (adaptado de CRESESB-CEPEL).

Esse comportamento intrínseco apresenta pontos importantes que variam não somente de acordo com o tipo do painel, mas também com a radiação incidente, são eles: I_{sc} - corrente de curto circuito, V_{oc} - tensão de circuito aberto, P_{mp} - potência máxima, I_{mp} e V_{mp} - corrente e tensão no ponto de máxima potência, respectivamente. A corrente de curto-circuito acontece quando a tensão do módulo é nula, sendo a máxima corrente que pode ser fornecida, já a tensão de circuito aberto (máxima que o painel pode atingir) ocorre quando não há corrente (I) circulando. A potência também é apresentada em função da tensão. A operação do módulo acontece no ponto em que a I-V da carga conectada ao sistema intercepta a curva I-V do painel (ANTONY *et al.*, 2007; PINHO & GALDINO, 2014).

Como explica PINHO & GALDINO (2014), a corrente de um módulo fotovoltaico pode ser encontrada em função da tensão de acordo com a Equação (2.1).

$$I = I_L - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{n_i k T}\right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

Sendo I_L a corrente fotogerada (A), I_0 a corrente de saturação reversa do diodo (A); n_i o fator de idealidade do diodo (adimensional e obtido experimentalmente), q é a carga do elétron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), k a constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura de operação (K).

A Figura 2.6 (SOLAR BRASIL, 2017) apresenta a influência da temperatura (irradiação constante) e da irradiação (temperatura constante) no comportamento I-V de um módulo fotovoltaico.

É importante ressaltar que quanto maior a irradiação incidente, bem como a temperatura ambiente, maior será a temperatura do módulo. Altas temperaturas de operação são capazes de reduzir a eficiência do painel devido a diminuição da tensão gerada, como é mostrado para temperaturas de 25, 50 e 75°C.

Em relação à variação de irradiação incidente, para uma mesma temperatura de operação é possível observar que quanto menor a radiação, menor é a corrente, o que também reduz a eficiência durante a operação do módulo.

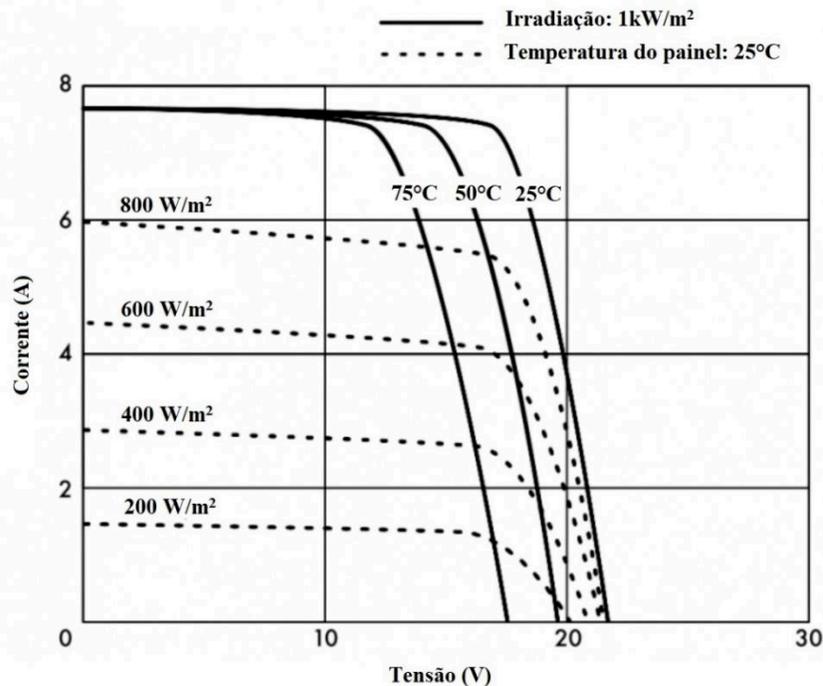


Figura 2.6 – Diferentes curvas I-V em relação a temperatura de operação e radiação incidente (SOLAR BRASIL, 2017).

O uso da radiação proporciona densidades de potência de aquecimento mais elevadas, quando comparadas às de condução e convecção, devido ao nenhum contato da fonte fornecedora de energia com a matéria. A conversão da energia irradiada em calor ocorre por meio da absorção (BERGMAN *et al.*, 2011).

Para a utilização da energia solar, também são utilizados concentradores, que podem ser do tipo refletor ou refrator. No primeiro caso, a radiação ao colidir no concentrador é refletida para o foco. Tem-se como exemplo discos ou calhas parabólicos espelhados, estes possuem alto poder de concentração, mas necessitam de maiores áreas de coleta. No segundo caso, tem-se as lentes de Fresnel que ao receber os raios solares refrata-os. Esse tipo de coletor pode dispor de camadas mais finas em sua estrutura do que as lentes tradicionais, o que reduz seu custo de fabricação.

Os discos parabólicos espelhados são capazes de concentrar um elevado fluxo de energia em uma pequena área, refletindo os raios paralelos ao seu eixo, provenientes de uma fonte de energia luminosa, direcionando-os para o foco (devido a igualdade entre os ângulos de incidência e reflexão), aumentando dessa forma o fluxo energético (GARCIA, 2013). JOARDDER *et al.* (2014) utilizaram um disco parabólico espelhado como fonte de aquecimento de reator no estudo

de pirólise rápida assistida com a utilização de energia solar, uma parte dessa energia transmitida é absorvida pelas paredes do reator enquanto a outra é absorvida pela biomassa, transformando-se em calor e desencadeando o processo termoquímico de pirólise.

Os coletores lineares de Fresnel tornaram-se atraentes à medida que apresentam benefícios devido ao seu *design* simples, robustez e baixo custo operacional, tendo como principal vantagem, sua capacidade de transferir calor a temperaturas muito altas. As lentes de Fresnel são lentes planas de anéis circulares concêntricos sucessivos na sua superfície. Uma desvantagem é a concentração de diferentes comprimentos de onda. O índice de refração é diferente para diferentes comprimentos de onda, logo comprimentos de onda distintos são focados em posições sortidas (GARCIA, 2013).

2.2. Hidrogênio

2.2.1. Propriedade Físicas

O hidrogênio é o elemento químico mais leve e simples da tabela periódica. Na forma gasosa é incolor, inodoro e insípido, cuja densidade é $0,0899 \text{ kg/Nm}^3$. O gás hidrogênio queima com o ar em uma chama azul pálida quase invisível e, à pressão atmosférica, a temperatura de ignição da mistura com o ar é de 500°C . Os limites de inflamabilidade da mistura ar-hidrogênio dependem da pressão, temperatura e da quantidade de vapor d'água. Em pressão atmosférica o *range* é de aproximadamente 4 a 75% do volume de hidrogênio em ar. O hidrogênio mantém-se gás mesmo em altas pressões, somente é liquefeito quando resfriado até seu ponto de ebulição de -253°C . Não é tóxico, mas é capaz de causar anoxia (NFPA 2, 2016).

Algumas observações importantes sobre o elemento hidrogênio são sintetizadas abaixo:

- o hidrogênio é um portador de energia de alta qualidade, que pode ser usado em alta eficiência com zero ou quase zero emissões;
- durante sua combustão com ar ou quando usado em uma célula combustível para gerar eletricidade, água e pequena quantidade de NO_x são produzidos;
- o hidrogênio pode ser usado para transporte, aquecimento e geração de energia a fim de substituir os combustíveis atuais em todos os âmbitos;
- o hidrogênio exibe o maior poder calorífico dentre todos os combustíveis químicos, como mostrado na Figura 2.7, além de suas emissões serem ambientalmente corretas;

- o hidrogênio pode ser armazenado sob forma líquida (adequada para o transporte aéreo e espacial) ou na forma de hidretos de metal (conveniente para armazenamento em pequena escala, SULEMAN *et al.* (2015).

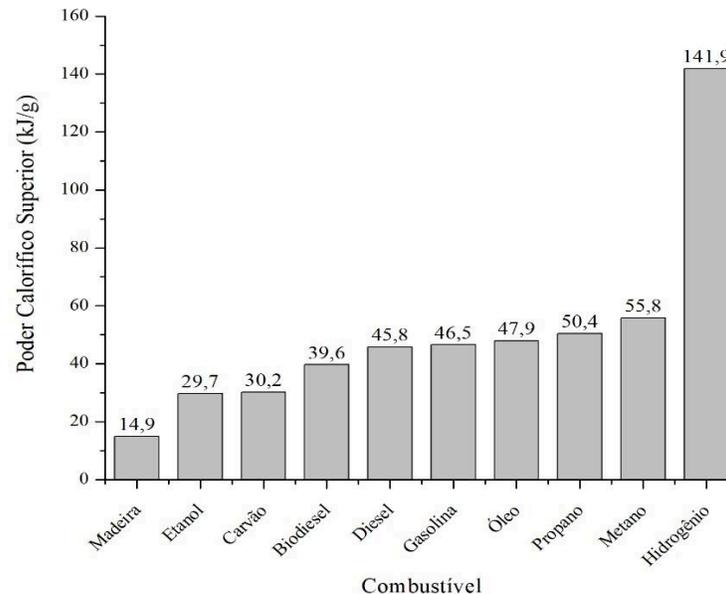


Figura 2.7 – Poder calorífico superior de diferentes combustíveis (adaptado de SULEMAN *et al.*, 2015).

2.2.2. Produção e Utilização

A produção de hidrogênio é predominantemente realizada por reforma de gás natural, gaseificação de carvão e coque de petróleo, bem como gaseificação e reforma de óleo dito pesado. Pode ser também obtido a partir de biomassas, através do processo de gaseificação. As principais rotas convencionais e alternativas, para produção de hidrogênio estão apresentadas no Apêndice A.

A eletrólise da água é uma forma bastante conhecida de produção de hidrogênio, entretanto geralmente é limitada a pequenas escalas.

O hidrogênio é, sobretudo, utilizado no refino de petróleo, produção de amônia e em menor extensão no refino de metais como níquel, cobre e zinco (ZENG & ZHANG, 2010). Também possui papel importante em reações químicas do setor alimentício, como a hidrogenação de óleos

e gorduras. Porém, é pensando no futuro, que se vê um destino promissor para esse gás, sua aplicação como fonte de energia.

O hidrogênio é o combustível com maior quantidade de energia por unidade de massa, tendo um poder calorífico superior de 141,9 kJ/kg. A energia liberada é 2,5 vezes maior que a liberada pelo metano e aproximadamente 3 vezes maior que a liberada pela gasolina (ÚRSUA *et al.*, 2012).

2.2.3. A Era do Hidrogênio

O setor energético enfrenta desafios ao se mover em direção a um futuro sustentável. É uma esfera que lida de forma frequente com o possível esgotamento dos recursos naturais e suas oscilações de preço no mercado internacional, além da constante pressão pela diminuição das emissões de gases de efeito estufa.

Na última década, o hidrogênio tem sido centro de discussão como uma alternativa futura de energia limpa, principalmente quando se avalia a capacidade de uma produção proveniente de fontes renováveis como as energias solar e eólica.

O termo *Hydrogen Economy* (HE) teve sua origem na década de 70 quando ocorreu a primeira crise do petróleo e também a primeira conferência mundial sobre hidrogênio. A evolução histórica mostra que nesse setor, o hidrogênio nunca foi a primeira opção, mas uma resposta forçada pela responsabilidade ambiental gerada das emissões causadas pelos combustíveis fósseis. A Figura 2.8 traz as etapas do ciclo de evolução da economia do hidrogênio.

Nesse momento, discute-se ferramentas que avaliem a viabilidade econômica a médio e longo prazo para o desenvolvimento de infraestrutura e operação adequadas para produção de H₂ associada à mitigação de emissões GHG. Isso deve ser feito com um horizonte planejado que possa satisfazer a crescente demanda por hidrogênio e traz consigo questões pertinentes à localização, tecnologia das instalações, escala de produção, armazenamento e transporte (MOLINER *et al.*, 2016).

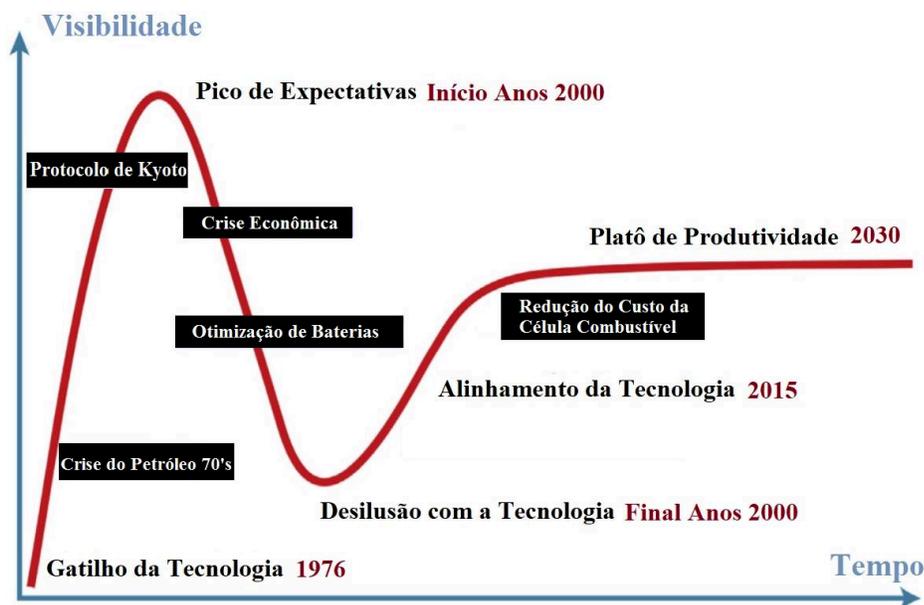


Figura 2.8 – Ciclo da economia do hidrogênio (adaptado de MOLINER *et al.*, 2016).

A evolução da HE, assim como todas as tecnologias emergentes, tem seguido o Ciclo Hype (MOLINER *et al.*, 2016), que descreve a evolução da maturidade de uma tecnologia em função de sua visibilidade. No início, houve um rápido aumento de visibilidade devido às grandes perspectivas geradas pela nova tecnologia, o que levou a um pico de expectativas infladas em meados da década de 2000. Após verificadas dificuldades de produção em relação a custos, houve um declínio na motivação voltada ao desenvolvimento dessa tecnologia. Recentemente, o esforço e o entusiasmo rumo à evolução dessa ciência têm aumentado e espera-se que um platô de produtividade seja alcançado (MOLINER *et al.*, 2016).

Outro fator meritório a ser analisado dentro desse contexto é a estratégia orientada a criar, por meio de iniciativas público privadas, um mercado de hidrogênio auto-suficiente capaz de oferecer um bom custo benefício aos investidores e se tornar verdadeiramente competitivo quando comparado aos combustíveis fósseis (MOLINER *et al.*, 2016; MORENO-BENITO *et al.*, 2017).

Atualmente o cenário é bastante favorável para o desenvolvimento e inovação de metodologias de produção do H₂ dito limpo, dando destaque à utilização de energias renováveis. Vale ressaltar que o hidrogênio pode ser produzido quando uma biomassa é degradada através de processos termoquímicos ou biológicos e também por eletrólise alcalina da água.

A eletrólise alcalina tem como matéria prima um recurso renovável em abundância (água) e baseia-se na dissociação da molécula de água por meio da aplicação de uma corrente elétrica, na presença de um eletrólito constituído por uma base forte. A combinação da energia solar com o processo eletrolítico é considerada uma alternativa interessante na produção de H_2 , principalmente em locais com alto índice de irradiação. A eletrólise é um processo tecnicamente simples, no qual é possível, depois de um procedimento de purificação obter hidrogênio com até 99,999% de pureza (ÚRSUA *et al.*, 2012; FUKUROZAKI, 2011).

A produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água e o uso de energia solar podem ser considerados uma alternativa sustentável. A energia solar pode ser usada para gerar eletricidade necessária no processo, permitindo uma produção limpa de H_2 e redução nos custos de geração de eletricidade (BHATTACHARYYA *et al.*, 2017; MOHAMED *et al.*, 2016). A Figura 2.9 mostra um diagrama esquemático de produção de hidrogênio via eletrólise e energia solar.

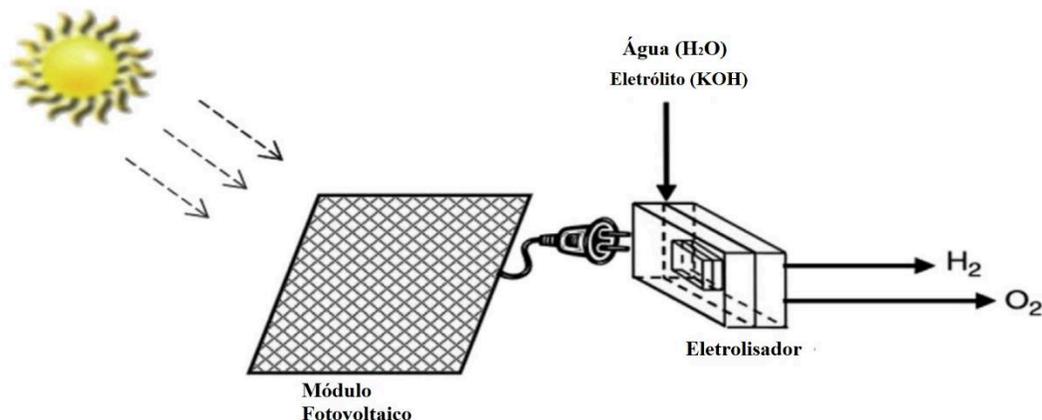


Figura 2.9 – Desenho esquemático da produção de hidrogênio via energia solar (adaptado de SULEMAN *et al.*, 2015).

Considerando que a produção de hidrogênio é uma alternativa promissora, estudos têm sido realizados em todo o mundo: SAADI *et al.* (2016) estudaram a produção de hidrogênio a partir da energia solar disponível na Argélia através de um eletrolisador de membrana de troca de prótons (PEM). CABEZAS *et al.* (2014) desenvolveram e construíram uma planta piloto de hidrogênio que integrou um sistema para aproveitar a energia solar para produzir e armazenar H_2 . O relatório anual da Fraunhofer-ISE (2018/2019) informa que a Alemanha está se esforçando para expandir a

tecnologia de eletrólise da água, desenvolvendo estudos para examinar o potencial técnico, de fabricação e econômico desse processo para ampliá-lo e, no futuro, ser capaz de estabelecer uma indústria de eletrólise competitiva no país.

2.2.4. Eletrólise Alcalina da Água

2.2.4.1. Uma Visão Geral

A eletrólise da água usando energias renováveis tem tido papel importante no armazenamento de energias renováveis sob forma de hidrogênio, a Figura 2.10 traz uma ilustração esquemática dessa importância na produção e armazenamento de energia (ZENG & ZHANG, 2010).

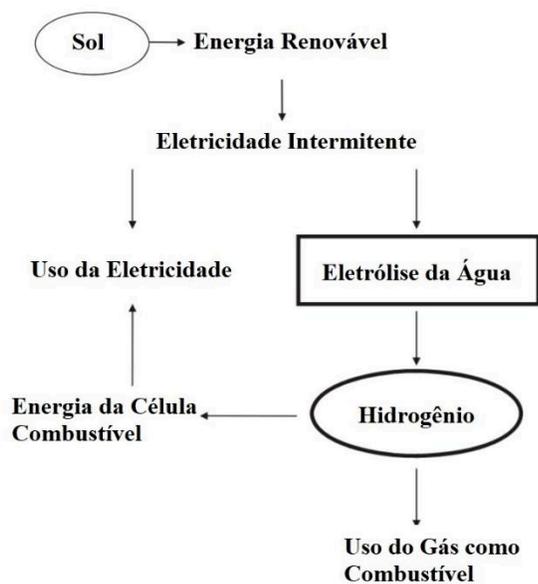


Figura 2.10 – Importância da eletrólise na produção e armazenamento de energia (adaptado de ZENG & ZHANG, 2010).

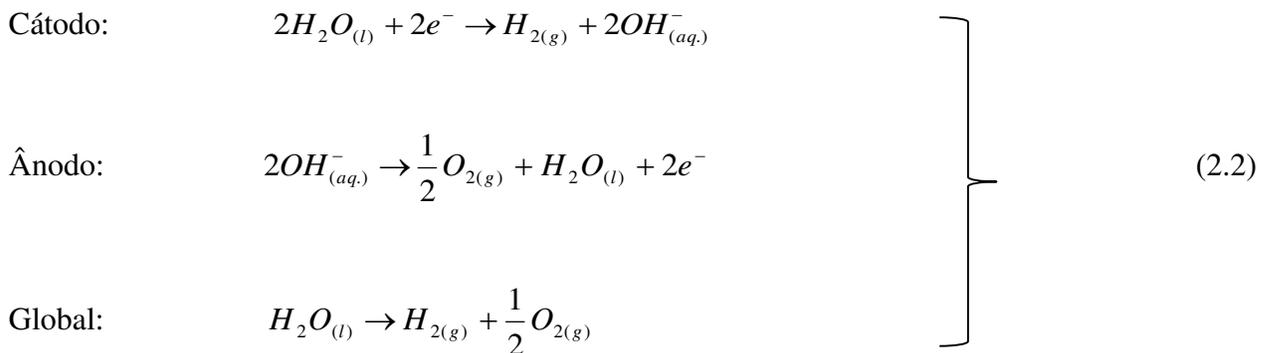
A tecnologia de eletrólise da água é considerada relativamente simples e vem sendo utilizada para produção comercial por cerca de 100 anos (WANG *et al.*, 2014). É um processo químico não espontâneo no qual ocorre a decomposição eletroquímica da água nas suas duas partes constituintes (H_2 e O_2), através da passagem de uma corrente elétrica na presença de uma base forte

(HAMANN *et al.*, 2007). A corrente elétrica flui entre dois eletrodos que estão imersos em um eletrólito, que desempenha a função de aumentar a condutividade iônica do meio. Na composição da célula eletrolítica é importante que haja um diafragma, membrana ou placa separadora, a fim de evitar que ocorra mistura dos gases gerados nos eletrodos. Os eletrodos, o diafragma e o eletrólito são elementos que configuram a célula eletrolítica (URSÚA *et al.*, 2012).

Na eletrólise aquosa alcalina, os eletrodos utilizados precisam ser resistentes à corrosão, apresentar boa condutividade elétrica e integridade estrutural, geralmente são utilizados metais como ouro, platina, níquel e aço inoxidável dentre outros metais e ligas. É fundamental que o eletrólito não sofra alterações durante o processo e nem reaja com os eletrodos. O diafragma acumula também a função de evitar o curto circuito entre os eletrodos, por isso deve possuir alta condutividade elétrica e estabilidades física e química (HAMANN *et al.*, 2007; URSÚA *et al.*, 2012).

Durante o processo de eletrólise os elétrons são “capturados” ou “liberados” pelos íons que estão na superfície dos eletrodos gerando um sistema multifásico (gás-líquido-sólido). A reação de redução ocorre no cátodo. Os elétrons fluem para este eletrodo do circuito externo e se polarizam negativamente. A reação de oxidação ocorre no outro eletrodo, chamado ânodo. Os elétrons deixam o ânodo para o circuito externo, polarizando-o positivamente, desta forma hidrogênio é gerado no cátodo e oxigênio no ânodo (URSÚA *et al.*, 2012). Nesse processo, ocorre a migração do produto da superfície do eletrodo para a solução. A corrente elétrica circula por meio do circuito externo e uma corrente iônica através da solução (TICIANELLI & GONZALEZ, 2005).

As semi-reações e a reação global de eletrólise são dadas pelo conjunto de Equações (2.2) e ilustrado pela Figura 2.11, sendo que o hidrogênio é gerado no cátodo e o oxigênio no ânodo.



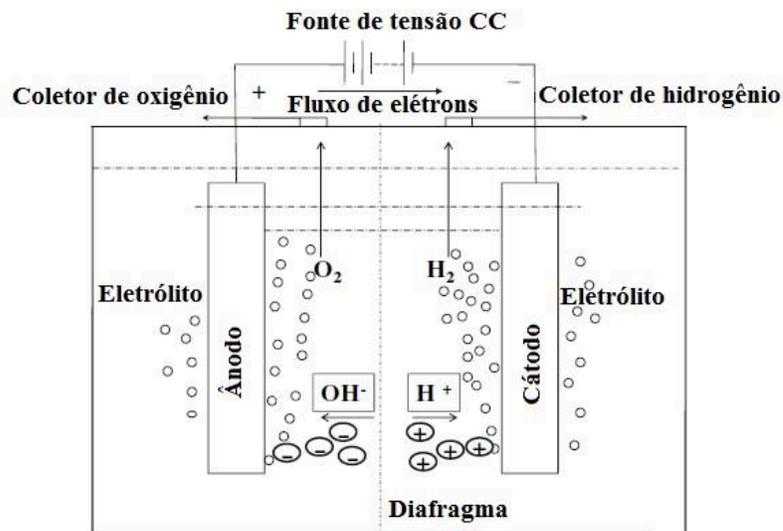


Figura 2.11 – Desenho esquemático de um sistema básico de eletrólise alcalina da água (adaptado de ZENG & ZHANG, 2010).

Existe uma dependência entre a condutividade elétrica e a concentração de uma solução como pode ser visto na Figura 2.12.

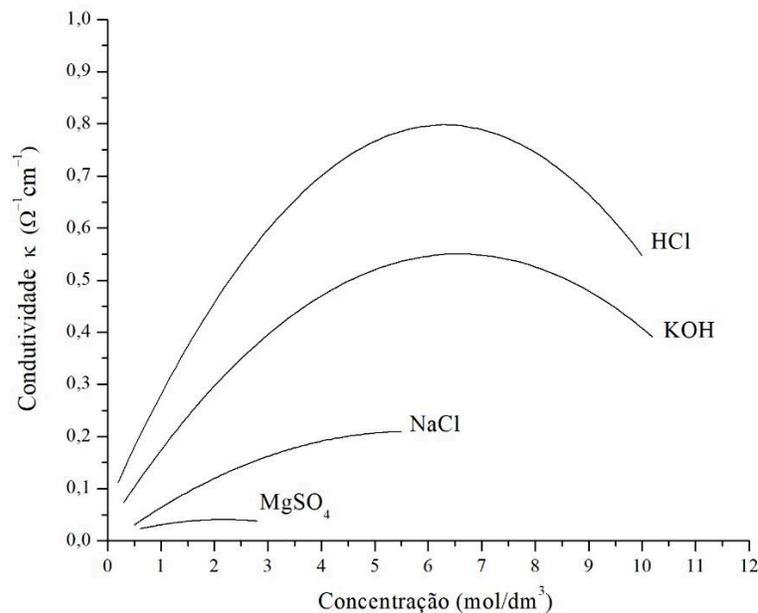


Figura 2.12 – Condutividade elétrica de diferentes soluções de eletrólitos em função da concentração molar a 10°C (adaptado de HAMANN *et al.*, 2007).

A condutividade de uma solução eletrolítica aumenta com o aumento da concentração. Entretanto em soluções muito concentradas a condutividade diminui em função da formação dos pares de íons. Ocorre a diminuição da distância inter-iônica e, dessa forma, as forças atrativas entre cargas opostas são suficientes para causar uma associação entre os íons, resultando em partículas neutras, resultando na diminuição da condutividade geral da solução (HAMANN *et al.*, 2007).

2.2.4.2. Tipos de Eletrolisadores

Eletrolisadores têm sido usados há bastante tempo, entretanto, ainda é necessário aprimorá-los em diversos aspectos, como redução de custos de produção, melhor eficiência do sistema e operação em perfis de fornecimento de eletricidade variáveis. Pesquisadores tem focado esforços na otimização desse processo, que tem custos significativamente mais elevados quando comparado com processos tradicionais de produção de H₂. É possível observar na Tabela 2.2, que a produção mundial de H₂ baseada em eletrólise é de apenas 4% (WANG *et al.*, 2014).

Tabela 2.2 – Produção mundial anual de hidrogênio.

Fonte	BMC*/ano	Porcentagem [%]
Gás Natural	240	48
Petróleo	150	30
Carvão	90	18
Eletrólise	20	4

*Bilhões de Metros Cúbicos.

Fonte: adaptado de WANG *et al.*, 2014.

Pensando na otimização necessária, foram desenvolvidos diferentes tipos de eletrolisadores a fim de obter melhorias no processo. As três principais tecnologias são: eletrólise alcalina, membrana de troca de prótons (PEM) e óxidos sólidos (SOEC).

i) Eletrólise Alcalina

A eletrólise alcalina se dá por meio de eletrólitos alcalinos, sendo bastante comum o uso de KOH. Uma membrana ou diafragma separa o cátodo do ânodo, mas ao mesmo tempo permite o fluxo de íons (KNOB *et al.*, 2013). A pressão utilizada nesse processo é geralmente entre 25 e 30

bar e a temperatura usual de operação está entre 80 e 90°C. Eletrolisadores convencionais normalmente funcionam sob uma densidade de corrente entre 1000 a 3000 A/m². Essa densidade determina a taxa de produção de hidrogênio. Uma corrente mais alta significa uma maior taxa de reações eletroquímicas. Entretanto os sobrepotenciais e as perdas ôhmicas se intensificam com o aumento da densidade de corrente, diminuindo a eficiência da eletrólise em função da transformação da energia elétrica em calor (URSÚA *et al.*, 2012; ZENG & ZHANG, 2010).

Os eletrolisadores alcalinos podem ser divididos em unipolares e bipolares. Na primeira configuração a mesma reação eletroquímica ocorre em ambos os lados de cada eletrodo. Nos eletrolisadores bipolares as duas diferentes reações envolvendo hidrogênio e oxigênio acontecem simultaneamente nos lados opostos dos mesmos eletrodos ou seja, um lado de um eletrodo atua como um cátodo e o outro como um ânodo.

Eletrolisadores unipolares são mais fáceis de serem fabricados, mas necessitam de altas correntes elétricas, que causam grandes perdas ôhmicas. A configuração bipolar reduz as perdas ôhmicas, mas exige uma precisão muito maior no projeto e fabricação a fim de evitar vazamentos tanto do eletrólito, bem como do gás entre as células (ZENG & ZHANG, 2010).

ii) Membrana de Troca de Prótons (PEM)

Eletrolisadores PEM estão comercialmente disponíveis, porém possuem alto custo, o que torna essa tecnologia mais atrativa para aplicações de baixa escala. Nesse tipo de processo o eletrólito é feito de uma fina membrana polimérica com forte caráter ácido em função da presença de grupos de ácido sulfônico (HSO₃⁻). Esses grupos conduzem os íons H⁺ por meio de um mecanismo de troca iônica. A membrana geralmente utilizada é feita de Nafion, um polímero sulfonado muito semelhante ao politetrafluoreto (Teflon) e os eletrodos são usualmente feitos de metais nobres como platina (PALHARES, 2016). O seu funcionamento sob altas pressões traz consigo a vantagem de fornecer hidrogênio a uma pressão elevada, o que demanda menos energia do processo (CARMO *et al.*, 2013).

Quando comparados aos eletrolisadores alcalinos, os eletrolisadores PEM possuem vantagens, como maiores eficiências energéticas e taxas de produção, além de terem um tamanho reduzido. Por outro lado, necessitam de maiores investimentos e possuem uma menor vida útil (URSÚA *et al.*, 2012; ZENG & ZHANG, 2010).

iii) Eletrolisadores de Óxidos Sólidos (SOEC)

Nesse processo, o vapor d'água é introduzido no cátodo e por sua vez é reduzido para produzir hidrogênio. Os íons O^{2-} são transportados para o ânodo através do eletrólito e então são descarregados em forma de oxigênio (O_2), (WENDT & KREYSA, 1999). O processo se dá por meio de cerâmicas condutoras de íons de oxigênio (ZrO_2 estabilizado por Y_2O_3 , MgO ou CaO) e ocorre em altas temperaturas (900-1000°C).

Eletrolisadores SOEC possuem eficiência entre 81 e 86%, mais elevada do que os eletrolisadores alcalinos e PEM, isso ocorre porque até 40% da energia necessária para a produção de hidrogênio pode ser fornecida na forma de calor, reduzindo, desse modo, a necessidade de eletricidade em até 25% e diminuindo o custo de produção. (BHANDARI *et al.*, 2014). Esse tipo de eletrolisador pode ser considerado como uma grande promessa para a produção de hidrogênio em larga escala. Contudo ainda é necessário solucionar questões como longos tempos de operação e durabilidade das cerâmicas empregadas no processo. O desenho esquemático desse tipo de eletrolisador, bem como de outros tipos pode ser encontrado no Apêndice B.

2.2.4.3. Termodinâmica da Eletroquímica

Para obtenção de hidrogênio (e oxigênio) da água pela eletrólise, é preciso superar pelo menos a tensão de equilíbrio da célula, que também é chamada de força eletromotriz. A diferença entre os potenciais do ânodo e do cátodo é definida como potencial de equilíbrio (E°), que é descrito pela Equação (2.3) (ZENG & ZHANG, 2010). Os potenciais padrões de eletrodos, também chamados de potenciais de meia-pilha, de algumas semi-reações são apresentados no Apêndice B.

$$E^\circ = E^\circ_{\text{ânodo}} - E^\circ_{\text{cátodo}} \quad (2.3)$$

A energia de Gibbs quando fornecida como uma função de temperatura e pressão acaba por se tornar uma função geradora de propriedades termodinâmicas e implicitamente representa uma informação completa das propriedades (SMITH *et al.*, 2007). Nesse caso a Energia Livre de Gibbs (ΔG) é fornecida pela relação entre as concentrações das espécies reduzidas [R_{ed}] e das espécies

oxidadas $[O_x]$ e é dada pela Equação (2.4), na qual R é a Constante Universal dos Gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) e T a temperatura (K) (ZENG & ZHANG, 2010).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{R_{ed}}{O_x} \quad (2.4)$$

A Equação (2.5) relaciona a variação na energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica com a tensão de equilíbrio da célula.

$$\Delta G = -nFE \quad (2.5)$$

Em que n é o número de mols de elétrons transferidos na reação, F é a constante de Faraday e E é tensão da célula.

A partir da Equação (2.6), das entalpias de formação e das entropias dos reagentes e produtos (equação global da eletrólise) pode-se obter o valor da energia livre de Gibbs ($\Delta_r G^\circ = 236,6 \text{ kJ mol}^{-1}$).

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (2.6)$$

A Equação (2.7) é usada para calcular a tensão da célula através dos dados termodinâmicos da equação global de reação eletrolítica [Equação (2.2)].

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{nF} \quad (2.7)$$

Logo, substituindo o valor de $\Delta_r G^\circ$ encontrado na Equação (2.6) na Equação (2.7), tem-se $E^\circ (25^\circ\text{C}) = 1,23 \text{ V}$.

A dependência da força eletromotriz padrão com temperatura pode ser obtida através da Equação (2.8).

$$\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S^\circ}{nF} \quad (2.8)$$

Para a reação de eletrólise global da água, a dependência da força eletromotriz padrão com temperatura $(\partial E / \partial T)_p = 0,85 \text{ mV K}^{-1}$ (HAMANN *et al.*, 2007).

Quando um íon se encontra em uma solução de concentração finita, acumulará ao seu redor uma nuvem formada por íons de carga oposta. Antes que o íon central consiga participar de alguma reação, tanto na solução ou na superfície do eletrodo, essa nuvem deve ser desfeita, processo que requer uma absorção de energia. Energia essa que representa uma perda do sistema e leva o íon a ter uma energia livre menor que a esperada e conseqüentemente ser menos reativo do que se estivesse em uma solução ideal. Essa perda de energia tende a ser mais acentuada com o aumento da concentração, visto que maiores concentrações aumentam a densidade das nuvens iônicas.

Em se tratando da água, a situação se torna ainda mais complexa, dado que o potencial intermolecular inclui não somente contribuições repulsivas de curto alcance, mas também interações multipolares de longa distância e ligações de hidrogênio. Para soluções mais concentradas, essas interações se tornam mais difíceis de serem previstas de forma acurada e cálculos estatísticos termodinâmicos devem ser utilizados para soluções com concentrações maiores que 2 molar.

Em soluções ideais não haveria esse tipo de interação inter-iônica. Logo em soluções não ideais seria esperado que o coeficiente de atividade (γ) diminuísse com o aumento da concentração. Entretanto, como mostrado na Figura 2.13, em soluções mais concentradas, o coeficiente de atividade dos eletrólitos aumenta, excedendo o valor unitário. Contribuições das interações ion-solvente são parcialmente responsáveis por esse aumento de γ : em concentrações mais elevadas, o número de moléculas de solvente imobilizadas no invólucro de cada íon passa a se tornar uma fração significativa da quantidade total de solvente na solução. Dessa forma, a concentração efetiva de um eletrólito será um pouco maior do que a concentração analítica e esse efeito faz-se mais acentuado em soluções mais concentradas. Em outras palavras, as forças de repulsão bem como as

de Van der Waals aumentam e conseqüentemente interferem no coeficiente de atividade (que na eletrólise é dependente da força iônica) que passa a configurar repulsão ao invés de atração (HAMANN *et al.*, 2007).

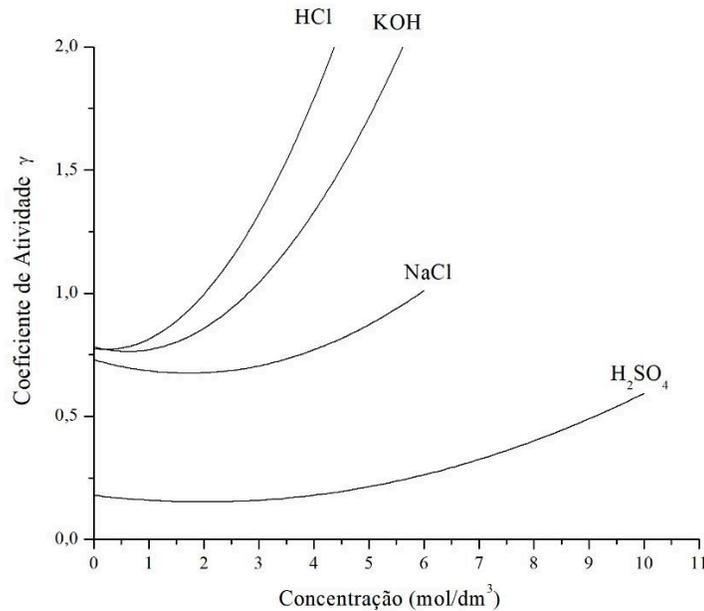


Figura 2.13 – Variação do coeficiente de atividade de diferentes soluções em relação a concentração volumétrica molar (adaptado de HAMANN *et al.*, 2007).

Combinando-se as Equações (2.4) e (2.5) chega-se à Equação (2.9), elucidada na eletroquímica como Equação de Nernst, que descreve a dependência do potencial de equilíbrio com a concentração de íons das espécies envolvidas na solução (HAMANN *et al.*, 2007).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{O_x}{R_{ed}} \quad (2.9)$$

Para que a reação eletroquímica ocorra, um certo número de barreiras deve ser superado através de uma fonte que forneça a energia coerente para tal processo. Essas barreiras são denominadas resistências. A Equação (2.10) representa a soma de todas as resistências envolvidas nesse sistema.

$$R_{total} = R_l + R_{\hat{a}nodo} + R_{bolhas} + R_{\hat{i}ons} + R_{membrana} + R_{c\hat{a}todo} + R'_l \quad (2.10)$$

Em que R_l é resistência elétrica externa do circuito, incluindo a fiação e conexão com o ânodo e cátodo, $R_{\hat{a}nodo}$ é a resistência formada pelo sobrepotencial da reação do oxigênio na superfície do ânodo, R_{bolhas} , é a resistência decorrente das bolhas que cobrem parte dos eletrodos e atrapalham o contato entre eletrodo e eletrólito. As resistências do eletrólito e da membrana são $R_{\hat{i}ons}$ e $R_{membrana}$, respectivamente. Analogamente ao ânodo existem as resistências relacionadas ao cátodo, $R_{c\hat{a}todo}$ e R'_l (ZENG & ZHANG, 2010).

As resistências elétricas R_l e R'_l podem ser calculadas através da Lei de Ohm, Equação (2.11):

$$R_E = \frac{V}{I} \quad (2.11)$$

Na qual R_E significa resistência elétrica, I é a corrente e V a tensão do sistema.

R_{bolhas} , $R_{\hat{i}ons}$ e $R_{membrana}$ são consideradas resistências de transporte, que são ocasionadas no meio físico de três maneiras: migração, que é o movimento dos íons no campo elétrico; difusão, que é o movimento das espécies devido a um gradiente de concentração; e convecção, que é o movimento das espécies induzido por agitação ou gradientes de densidade. Consoante com as leis de fenômenos de transporte e de Joule, tanto a resistência elétrica quanto a de transporte causam aquecimento e ineficiência. Esse decréscimo na eficiência é chamado de perda ôhmica (ZENG & ZHANG, 2010; ZOSKI, 2007).

As resistências de reação são resultantes dos sobrepotenciais requeridos para superar a energia de ativação das reações de formação do H_2 e O_2 nas superfícies dos eletrodos. São barreiras que podem ser determinadas pela cinética das reações eletroquímicas. Nesse caso são representadas

por $R_{\text{ânodo}}$ e $R_{\text{cátodo}}$ que são dependentes das atividades de superfície dos eletrodos empregados no circuito (ZENG & ZHANG, 2010; ZOSKI, 2007).

O sobrepotencial é uma função não só da temperatura, mas também da densidade de corrente. Essa densidade determina a taxa de produção de hidrogênio. Uma corrente mais alta significa uma maior taxa de reações eletroquímicas. Contudo, a formação rápida de bolhas resultado do aumento da taxa de produção de gás irá aumentar o excesso de potencial devido à maior resistência. Conseqüentemente, a densidade de corrente de operação deve ser mantida dentro de um determinado intervalo mantendo uma relação coerente entre a taxa de produção de gás, as taxas e as eficiências energéticas.

Na Figura 2.14 (ZENG & ZHANG, 2010) são apresentados exemplos de composições da tensão da célula em função da densidade de corrente. Os sobrepotenciais das reações de hidrogênio e oxigênio são resistências de reação. Entretanto, existem também as contribuições ôhmicas referentes ao eletrodo e eletrólito, que contempla resistências das bolhas, diafragma e transferência iônica (ZENG & ZHANG, 2010).

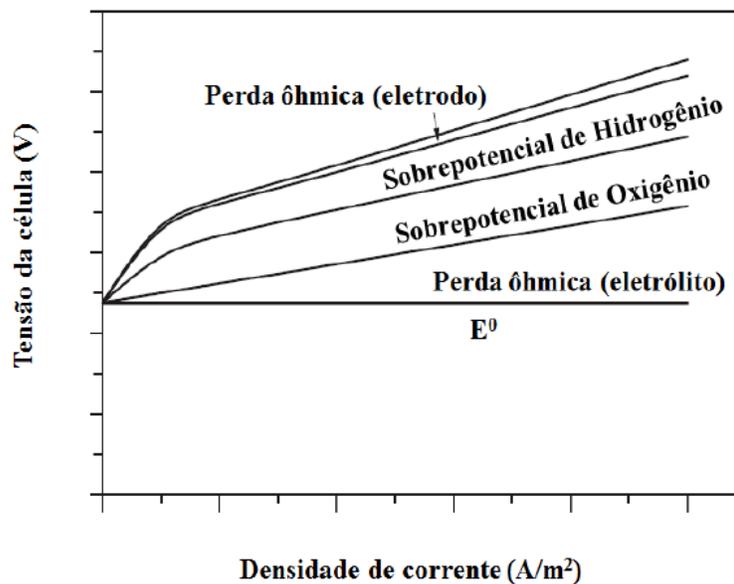


Figura 2.14 – Curva voltagem-corrente de um eletrolisador (adaptado de ZENG & ZHANG, 2010).

A eficiência de uma célula eletrolítica, bem como de todo sistema de eletrólise é altamente dependente do conhecimento das resistências envolvidas no processo e do esforço para minimizá-las. Compreender essas resistências abre oportunidades para aumentar a eficiência da eletrólise da água. É possível, utilizando os conceitos termodinâmicos, aumentar pressão ou a temperatura de operação e dessa maneira diminuir a energia de ativação necessária à reação. Outra opção seria minimizar as resistências dos componentes da célula amenizando dessa forma as perdas de energia (ZENG & ZHANG, 2010).

A perda ôhmica que é referente as resistências elétricas e de transporte consegue ser mitigada quando a resistividade do eletrólito for reduzida através do aumento da temperatura ou do aumento da concentração do mesmo. Com o mesmo intuito pode-se também diminuir a distância entre os eletrodos, abrandando as resistências de transporte (TICIANELLI & GONZALEZ, 2005).

Para atenuar a resistência iônica é possível aumentar a condutividade do eletrólito o que possibilita maior transferência de massa, entretanto o cuidado com a formação de bolhas é necessário, pois estas são capazes intensificar a resistência ôhmica, bloqueando a transferência de elétrons e conseqüentemente tolhendo o processo de eletrólise.

É importante também a redução na tensão da eletrólise que pode ser atingida através da redução da sobretensão dos eletrodos por meio de melhorias na estrutura dos mesmos ou por electrocatálise (HAMANN *et al.*, 2007; ZENG & ZHANG, 2010).

2.3. Biomassa

Biomassa pode ser definida como todo material vindo de plantas e animais, bem como seus resíduos. A biomassa vegetal é capaz de capturar e estocar energia solar através do processo de fotossíntese e sua utilização detém bons atrativos comerciais, como baixo custo e o reaproveitamento de subprodutos industriais, fatores estes, que conseguem influenciar positivamente a sua utilização.

A bioenergia tem sido um dos maiores contribuintes renováveis para demanda global de energia, fornecendo quase 13% do total. O tradicional uso de biomassa nos países em desenvolvimento (contexto em que se encontra o Brasil) representa 6% na indústria, cerca de 2% da geração de eletricidade e 3% das necessidades de transporte (GSR, 2018). Essa fonte também pode ser empregada em processos termoquímicos, tornando possível o armazenamento de sua

energia em forma de biocombustível. Sua utilização tem sido considerada como uma das melhores soluções para a substituição de combustíveis fósseis e produção de químicos diversos, podendo fornecer energia com alta eficiência e baixo custo, além evitar o acúmulo de CO₂ na atmosfera. (BRIDGWATER, 2003; GUEDES *et al.*, 2018).

2.3.1. Microalgas

Um tipo de biomassa que tem ganhado destaque ultimamente nas transformações termoquímicas são as microalgas. São microrganismos (procariontes ou eucariontes) fotossintetizantes de alta eficiência, e a depender da espécie podem se desenvolver em condições hostis, em água doce ou salgada, com ou sem a presença de luz, não apresentando sazonalidade. São ricas em óleo e possuem em sua estrutura basicamente três componentes: proteínas, carboidratos e lipídeos. Diferentes espécies de microalgas possuem também diferentes tipos e proporções de componentes, o que significa que a característica do bio-óleo produzido pelas microalgas pode ser afetada pelas espécies utilizadas (CHEN *et al.*, 2018; ZAINAN *et al.*, 2018).

As microalgas têm se destacado como biomassa promissora e atualmente tem ganhado espaço, devido a vantagens como sua ampla distribuição, altas taxas de crescimento, culturas em ambientes aquáticos gerando menos competição com culturas terrestres. Acarretam também a minimização da necessidade de pesticidas, assim como a redução do impacto ambiental associado ao uso de agrotóxicos. Além disso, são extremamente ricas em óleo, chegando a 60% em peso de biomassa seca em algumas espécies e não possuem lignina (componente de difícil degradação), diferentemente das biomassas tradicionais. (BENEROSO *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2018; ZAINAN *et al.*, 2018).

O uso de microalgas em processos termoquímicos é capaz de produzir uma variedade de produtos como suplementos alimentares (ômega três óleo e clorofila), além da obtenção de biocombustíveis (biodiesel, biometano, bio-etanol e até mesmo combustíveis para aviação ou bioquerosene) e mitigação as emissões de CO₂ (WANG *et al.*, 2017; ZAINAN *et al.*, 2018).

DU *et al.* (2011) e DU *et al.* (2013) concluíram que as microalgas por meio de processos de pirólise são capazes de produzir maiores rendimentos de bio-óleo, bem como obter características mais desejáveis que aqueles produzidos a partir de materiais lignocelulósicos. As frações líquidas encontradas tiveram maior poder calorífico, menor acidez e densidade, além da

produção de maiores quantidades de hidrocarbonetos aromáticos. No entanto, o bio-óleo de microalgas ainda contém compostos oxigenados e nitrogenados que precisam ser minorados.

A microalga usada nesse estudo foi a *Chlamydomonas reinhardtii* (Figura 2.15), tem forma unicelular elíptica (10 µm de comprimento e 3 µm de largura), possuindo flagelos responsáveis por sua locomoção. Sua reprodução pode ser dos tipos sexuada ou assexuada. Suas culturas crescem rapidamente e são facilmente adaptáveis (DENT *et al.*, 2001).

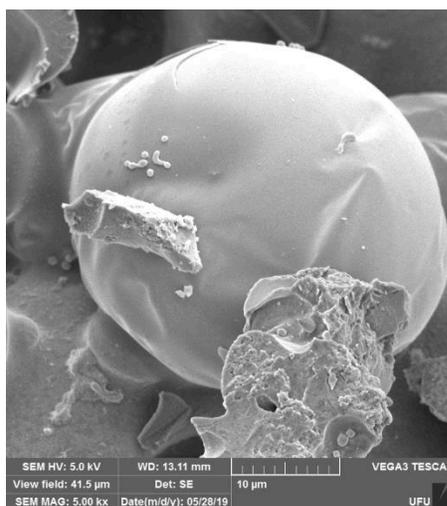


Figura 2.15 – Imagem microscópica da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

A *Chlamydomonas reinhardtii* é uma microalga amplamente investigada para fotoprodução de hidrogênio (TORZILLO *et al.*, 2009). Estudos sobre manipulação genética também têm sido feitos a fim de aumentar essa produção (WU *et al.*, 2011). Recentemente, seu uso em processos termoquímicos para produção de biocombustíveis tem sido avaliado. TORRI *et al.* (2011) realizaram um estudo preliminar sobre a produção de combustíveis e bio-carvão a partir de resíduos de *Chlamydomonas reinhardtii* após produção de bio-hidrogênio.

2.4. Processos Termoquímicos

Rotas termoquímicas são caracterizadas pela decomposição térmica da matéria orgânica para produção de combustíveis. Matérias-primas carbonáceas, ou seja, aquelas constituídas por

carbono e hidrogênio podem ser reagentes apropriados devido ao poder de armazenamento de energia em forma de combustível.

A decomposição termoquímica possui grande potencial devido ao conhecimento adquirido sobre esse tipo de processo que já existente no beneficiamento de petróleo. São gerados produtos sólidos, líquidos e gasosos de maior valor agregado que podem ser usados como combustíveis ou na produção de químicos em geral.

Processos termoquímicos são considerados grandes promessas na conversão eficiente de biomassa, entre eles, destacam-se: combustão, pirólise e gaseificação. Apesar da combustão ser um processo bastante simples e largamente utilizado, não é considerada ambientalmente amigável e tem baixa eficiência. É diante desse cenário que a gaseificação e a pirólise aparecem como métodos alternativos e potenciais de conversão de biomassa, transformando-a em produtos ricos em energia, oferecendo vários benefícios em termos de segurança energética, compatibilidade com a infraestrutura da matriz energética existente e mitigação das mudanças climáticas. A escolha do tipo de processo termoquímico depende do produto final desejado (ZENG *et al.*, 2017; GUEDES *et al.*, 2018). O desenvolvimento de processos termoquímicos tem recebido atenção especial por oferecerem um uso eficiente da biomassa, matéria prima de suma importância, principalmente para países que têm a agricultura como principal fonte econômica e subprodutos amplamente disponíveis, cenário em que o Brasil está inserido (GOYAL *et al.*, 2008).

2.4.1. Pirólise

A pirólise é a decomposição térmica de matéria orgânica que ocorre em ausência parcial ou total de oxigênio que acontece em temperaturas entre 350 a 700°C e resulta em produtos nas fases sólida, líquida e gasosa. Pode ser dividida em três tipos: lenta, rápida e *flash*, sendo que o tipo de pirólise é escolhido de acordo com o produto final desejado, pois diferentes condições e matérias-primas levam à formação de produtos em distintas proporções e características.

A pirólise rápida tem avançado de forma significativa nas pesquisas acadêmicas. É utilizada principalmente para produção de líquido e tem se desenvolvido consideravelmente nos últimos anos. Seus produtos líquidos têm vantagens relacionadas ao custo e espaço utilizado, tanto no armazenamento quanto no transporte. A tecnologia que envolve a pirólise rápida consegue ter investimentos de custo relativamente baixo e alta eficiência quando comparada a outros processos,

especialmente em pequenas escalas e pode ser considerada como um grande potencial econômico (GOYAL *et al.*, 2008; GUEDES *et al.*, 2018).

No entanto, é de comum conhecimento que o bio-óleo produzido através dos processos de pirólise possui características indesejáveis, como alta acidez, grande quantidade de compostos oxigenados (que o torna pouco miscível em combustíveis fósseis), baixo poder calorífico superior e significativa instabilidade. Portanto, além de buscar opções de biomassa que possam fornecer melhores bio-óleos, uma vez que a composição da matéria-prima tem grande influência nas características do bio-óleo, também é necessário explorar formas alternativas, como processos catalíticos e hidrocatalíticos que ajudem no aperfeiçoamento da fase líquida produzida. Para sua utilização como combustível, é importante a formação de hidrocarbonetos, bem como a remoção dos compostos oxigenados e nitrogenados, fator chave no processo de pirólise rápida. A remoção desses componentes durante o processo pode ser efetivamente alcançada usando sistemas catalíticos seletivos (BRIDGWATER 2018a; GUEDES *et al.*, 2018).

2.4.1.1. Pirólise e o Uso de Energia Solar

Pensando em tecnologias futuras, a pirólise solar tem ganhado destaque, pois combina duas fontes limpas de energia. Nesse processo, a radiação solar é concentrada através de dispositivos de concentração ópticos (como calhas ou discos parabólicos e refletores lineares de Fresnel), que são capazes de focar a radiação solar incidente e fornecer calor a fim de se obter altas temperaturas necessárias às reações de pirólise. Logo, a energia solar é convertida e armazenada em “combustíveis solares” (bio-óleo, bio-carvão e gases) para transporte, processos industriais e aquecimento (GUEDES *et al.*, 2018; ZENG *et al.*, 2017).

A pirólise solar quando comparada à pirólise convencional apresenta vantagens como altas temperaturas e taxas de aquecimento, sistemas mais ágeis tanto na inicialização como no desligamento, maximização da quantidade de produtos e redução da poluição, além minimização da intermitência intrínseca de algumas energias renováveis (solar e eólica por exemplo). Estudos apontam que a irradiação solar direta no reator de pirólise provoca um efeito de duas temperaturas: uma zona quente de voláteis (aquecidos pelo raio de sol) e uma zona fria (vapores circulantes), esse efeito provoca um resfriamento mais rápido dos gases que é capaz de minimizar reações secundárias, o que é vantajoso para produção de líquido (ZENG *et al.*, 2017).

2.4.2. Hidropirólise

A hidropirólise é um processo bastante semelhante à pirólise, mas ocorre em uma atmosfera de hidrogênio, que pode ser o único gás ou pode ser diluído em um inerte como nitrogênio ou hélio (MELLIGAN *et al.*, 2012). O hidrotreatamento visa à formação de produtos de melhor qualidade em comparação à pirólise convencional. A presença de hidrogênio melhora a abertura da estrutura macromolecular da biomassa e ajuda a remover heteroátomos, o que facilita a formação de hidrocarbonetos, além de promover reações de desoxigenação e hidrogenação, por meio de ligações duplas ou da saturação de anéis aromáticos (RESENDE, 2016; BALAGURUMURTHY *et al.*, 2014; BRIDGWATER, 2012).

Conforme explicado por BRIDGWATER (2018a), o processo pode ser expresso por uma reação conceitual apresentada na Equação (2.13).



A hidropirólise é um processo exotérmico e foi inicialmente utilizada para o processamento do carvão (STEINBERG, 1987), sendo que de produção de hidrogênio pode estar integrada ou não ao de pirólise. É um processo que se mostra atraente para a produção de biocombustível devido à sua capacidade de geração de hidrocarbonetos em apenas uma única etapa (VENKATAKRISHNAN *et al.*, 2014).

A presença de hidrogênio pode diminuir a formação de *char* e resultar na produção de um número menor de compostos e aliada a uma alta taxa de aquecimento, diminuir a polimerização e a formação de olefinas, responsáveis pela instabilidade do bio-óleo (BALAGURUMURTHY *et al.*, 2013; MARKER *et al.*, 2014). O processo de remoção de oxigênio é rápido e mais eficaz quando realizado sob altas pressões. O oxigênio é eliminado ao mesmo tempo que o hidrogênio é incorporado à estrutura dos hidrocarbonetos, favorecendo as reações de descarbonilação sobre a descarboxilação. Isso minimiza a relação CO/CO₂, logo, diminui a perda de carbono para o gás e maximizando o carbono na fração líquida (MARKER *et al.*, 2014; RESENDE *et al.*, 2016).

MARKER *et al.* (2012) apresentaram uma produção direta de gasolina e diesel a partir de biomassa lignocelulósica (Maple, palha de milho e madeira) por hidropirólise.

VENKATAKRISHNAN *et al.* (2015) relataram rendimentos de 32% de hidrocarbonetos usando catalisador à base de Pt no melhoramento dos vapores de hidropirólise *ex situ*.

Existem algumas dificuldades operacionais relacionadas à injeção de hidrogênio. São necessários melhor controle, assim como equipamentos mais robustos devido a medidas específicas de segurança de processo que devem existir relacionadas à utilização do gás H₂. Outra questão a ser analisada é formação de coque e consequente desativação catalítica, que reduz a seletividade e diminui a vida útil do catalisador (MARKER *et al.*, 2014; MORTENSEN *et al.*, 2011). A hidropirólise vem ganhando espaço nas pesquisas, mas ainda existem poucos estudos realizados neste tema. O desenvolvimento dessa tecnologia ainda precisa transpor desafios como o alcance de maior eficiência e qualidade na produção de biocombustíveis e químicos.

2.4.3. Catalisadores

O uso de catalisadores nos processos de pirólise e hidropirólise tem por objetivo alterar a composição da fase líquida e consequentemente minimizar as características indesejáveis ainda existentes no bio-óleo. BUTLER *et al.* (2011) afirmam que processos catalíticos na pirólise de biomassa resultam em fases líquidas mais viscosas devido ao aumento na formação de hidrocarbonetos aromáticos. Esse tipo de processo pode ter um futuro notável, estudos recentes sugerem que a pirólise catalítica é um método apropriado para melhorar a fração líquida produzida a partir de microalgas, atingindo níveis mais baixos de compostos indesejáveis (CHEN *et al.*, 2015).

Diferentes catalisadores podem agir em diferentes rotas e promover a remoção de compostos oxigenados e nitrogenados a depender das configurações de processo e da biomassa escolhida. O desafio neste momento é identificar catalisadores que através de reações de craqueamento e de reforma afetem positivamente a gama de produtos químicos orgânicos complexos que formam o bio-óleo. O aperfeiçoamento da estrutura dos catalisadores em relação à atividade, seletividade e estabilidade (as propriedades do catalisador são críticas para maximizar o produto desejado), assim como a superação de algumas barreiras como a formação de coque, desativação e custos elevados são fundamentais no desenvolvimento dos processos termoquímicos que utilizam biomassa.

Os catalisadores podem estar no processo em duas configurações: *in situ* e *ex situ*. Na configuração *in situ* o catalisador é misturado à biomassa no mesmo reator, é um arranjo mais fácil de ser executado, entretanto o catalisador pode dificultar as transferências de calor e massa. Esse tipo de projeto não permite que o catalisador opere em suas melhores condições de temperatura, visto que a temperatura de operação será a de pirólise. Na situação *ex situ*, o catalisador atua em um leito separado do reator de pirólise por onde os voláteis percolam em direção ao sistema de condensação, dessa forma o catalisador pode atuar em sua temperatura ótima (muitas vezes diferente da temperatura adequada para a reação de pirólise) e conseqüentemente melhorar seu desempenho. Na catálise *ex situ*, diferente do processo *in situ*, o catalisador pode ser recuperado através de processos de regeneração (WAN & WANG, 2014).

Catalisadores de diferentes naturezas têm sido testados com intuito de melhorar a qualidade do bio-óleo produzido no processo de pirólise de biomassa. Catalisadores ácidos, tais como γ - Al_2O_3 , sílica-alumina ou zeólitas, metais nobres ou sulfuretos suportados, materiais mesoporosos tais como MCM-41, SBA-15 ou MSUJ, ou minerais naturais tais como sepiolita ou bentonita têm sido estudados. ZSM-5 é uma das zeólitas mais utilizadas na pirólise rápida de biomassa devido a sua ótima resistência ácida e topologia. Este catalisador apresenta um tamanho de poro ótimo de 0,55 nm, que ajuda no acesso das grandes moléculas envolvidas na pirólise. No entanto, a alta acidez das zeólitas favorece a formação de coque e conseqüente a desativação do catalisador. Em geral, o uso de zeólitas atinge maior rendimento do que o uso de catalisadores com sítios básicos, entretanto, a literatura tem mostrado que essa última tem alcançado menores níveis de oxigenados (NAVARRO *et al.*, 2018).

2.4.3.1. Hidrotalcita

As hidrotalcitas são hidróxidos duplos dispostos em camadas, são derivados de camadas de brucita (MgOH) e têm como fórmula $[\text{M}_{(1-x)}^{2+} \text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2] \cdot [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, em que M^{2+} e M^{3+} ocupam os sítios intersticiais octaédricos de seis coordenadas para os grupos hidroxila formando compostos do tipo brucita em folhas que se empilham para criar uma estrutura em camadas. A Figura 2.16 mostra a composição lamelar e interlamelar da hidrotalcita. A hidrotalcinata apresenta bom potencial para ser aplicado como catalisador devido à sua grande área superficial e estabilidade em sua estrutura, suas características ácido-base, capacidade de transporte de

moléculas bio-ativas, além do baixo custo de sintetização. Tem sido usada em variadas aplicações como trocadores iônicos, adsorventes e na captura de CO_2 (ANDRADE *et al.*, 2018a; NAVARRO *et al.*, 2018; WIYANTOKO *et al.*, 2015).

O caráter dual dos seus óxidos é constituído após o processo de calcinação (método realizado também para promover a estabilidade térmica e estrutural do catalisador), no qual os óxidos mistos de magnésio e alumínio são propriamente formados, sendo que a razão Mg/Al, assim como a temperatura de calcinação são capazes de controlar suas funções ácido-base. Os íons Al^{+3} e O^{-2} são responsáveis pelas características ácidas e básicas, respectivamente. Esse caráter dual pode favorecer o processo de remoção de nitrogênio do bio-óleo via eliminação de Hofmann (ANDRADE, 2018b; PRADO *et al.*, 2016; PRINETTO *et al.*, 2000a; PRINETTO *et al.*, 2000b). Quanto maior o número de íons de Al^{+3} , maior também é o número de sítios ácidos. O estudo de DÍEZ *et al.* (2003) pôde comprovar tal fato através de análises de dessorção a temperatura programada (TPD) de CO_2 (quantificação sítios básicos) e amônia (mensuração sítios ácidos), as propriedades ácido-base são expressadas em densidade de sítios ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$). Para a relação molar de $r = 0,24$ (sendo $r = \text{Al}/(\text{Al} + \text{Mg})$) foram encontradas densidades de 0,59 e 1,02 para sítios básicos e ácidos, respectivamente.

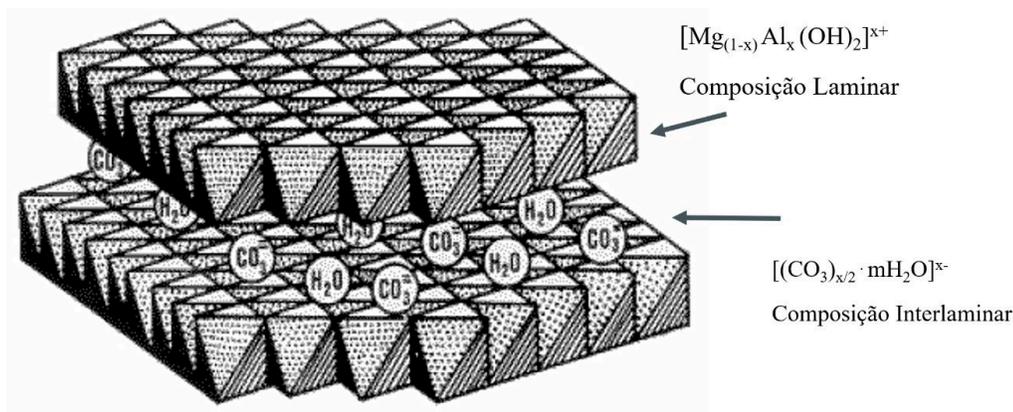


Figura 2.16 – Composição lamelar e interlamelar da hidrotalcita (adaptado de SALINAS *et al.*, 2004).

Devido à sua composição proteica, o bio-óleo vindo de microalgas apresenta uma grande quantidade de compostos nitrogenados que devem ser removidos para uma qualidade e estabilidade dessa fase líquida. Como explicado por ANDRADE (2018b), catalisadores como as zeólitas que

têm apenas caráter ácido podem ser desativados quando compostos nitrogenados altamente básicos associam-se aos seus sítios ácidos.

No caso da hidrotalcita, suas funções ácido e base trabalham em conjunto para remoção de nitrogênio, sem que haja a desativação do catalisador. O mecanismo é chamado de eliminação de Hofmann, no qual o -NH- de uma molécula nitrogenada heterocíclica é protonado pelo sítio ácido formando um amino radial -NH₂-, ao mesmo tempo que o sítio básico atrai o β-H e dessa forma a ligação C-N é quebrada e o nitrogênio removido (ANDRADE, 2018b; PRADO *et al.*, 2016).

2.4.4. Influência dos Parâmetros de Operação e da Biomassa Utilizada

Os parâmetros de operação do processo, bem como as configurações de projeto utilizadas podem afetar fortemente o rendimento e a composição de produtos de pirólise devido às várias reações químicas e a complexidade de seus mecanismos que ainda são, em grande maioria, desconhecidos. Ou seja, condições diferentes podem favorecer reações distintas. Têm-se como principais parâmetros e configurações que afetam o processo o tamanho de partícula pirolisada, a taxa de aquecimento, a temperatura de pirólise, a composição do gás de arraste (inerte ou não), o tempo de retenção dos vapores, o tipo de reator e o uso ou não de catalisador (BRIDGWATER, 2018a; GUEDES *et al.*, 2018).

A temperatura, assim como a taxa de aquecimento têm grande influência no rendimento dos produtos. Muitos estudos relatam que a pirólise lenta (temperatura e taxa de aquecimentos mais baixas e tempo de residência mais longos) favorece a produção de carvão, enquanto a pirólise rápida (temperatura e taxa de aquecimentos mais altas e curtos tempos de retenção) propicia a formação de líquido. A taxa de aquecimento do processo também pode influenciar no teor de oxigênio da fase líquida. Altas taxas de aquecimento podem minimizar a quantidade de oxigenados, sugerindo que exista maior formação de gases como CO ou CO₂ catalisador (BRIDGWATER, 2018a; GUEDES *et al.*, 2018).

Os tempos de reação e de retenção dos vapores de pirólise também influenciam, uma vez que deve existir tempo suficiente para que ocorra as reações desejadas. Por outro lado, tempos muito longos podem acarretar em reações secundárias de craqueamento, repolimerização e recondensação, o que levam a uma diminuição no rendimento de bio-óleo (GUEDES *et al.*, 2018; SABER *et al.*, 2016).

A utilização de catalisadores de diferentes espécies, a introdução de gases de arraste não inertes, o tipo de aquecimento, bem como as interações dessas variáveis interferem nas características dos produtos obtidos, por isso é importante o estudo de diferentes configurações, a fim de desenvolver o conhecimento científico desse campo de estudo (BRIDGWATER *et al.*, 2008; GUEDES *et al.*, 2018).

Outro parâmetro que afeta o processo de pirólise é a composição da biomassa utilizada, lembrando que a mesma biomassa pode apresentar variações de composição devido a diferentes condições de solo, clima ou plantio ou idade. Dessa forma, o estudo de cada espécie se torna relevante, pois a relação entre as características da biomassa e os aspectos da conversão termoquímica é de grande importância para o projeto de gaseificadores e reatores de pirólise. Estudos têm mostrado que a pirólise de microalgas e outras fontes de proteínas podem resultar em bio-óleo com melhores características em comparação com as do material das lignoceluloses (CHAGAS *et al.*, 2016; GUEDES *et al.*, 2018; HALLENBECK *et al.*, 2016).

A biomassa de microalgas é composta majoritariamente de proteínas, lipídeos e carboidratos. As proteínas são compostas de aminoácidos (compostos orgânicos feitos de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio), responsáveis pela formação de compostos nitrogenados. A estrutura de monossacarídeos dos carboidratos resulta em compósitos contendo oxigênio e o processo de decomposição térmica dos triglicerídeos (principais componentes lipídicos) pode liberar fragmentos de ácidos graxos e gerar hidrocarbonetos cíclicos. Além disso, durante o processo de degradação, há interações entre esses componentes que não podem ser deixadas de lado, como a reação de Maillard (proteínas + carboidratos) e a síntese de biosurfactantes (lipídios + proteínas), que afeta não apenas a variedade, mas também a composição dos produtos. A complexidade da biomassa ainda apresenta muitos desafios na produção de bio-óleo com alto valor agregado (ALHROUB *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017).

DUAN *et al.* (2013) avaliaram a produtividade e as propriedades do óleo de hidropirólise não catalítica de *Chlorella pyrenoidosa*. A hidropirólise catalítica de microalgas foi estudada por CHANG *et al.* (2015), usando um reator descontínuo e nove tipos de catalisadores heterogêneos

Os processos catalíticos combinados ao hidrotreatamento podem ter um futuro surpreendente, ajudando a produzir melhores produtos termoquímicos. Estudos recentes sugerem que essas técnicas são capazes de melhorar a fase líquida produzida a partir de microalgas. DU *et al.* (2013) estudaram a pirólise catalítica de microalgas e claras de ovos para avaliar o desempenho

na produção de hidrocarbonetos aromáticos usando zeólitas. ANDRADE *et al.* (2018a) analisaram os rendimentos e qualidade dos produtos da pirólise solar catalítica da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados e as metodologias adotadas para a produção e caracterização do hidrogênio via eletrólise alcalina, assim como para a condução dos experimentos solares de hidropirólise: síntese e caracterização do catalisador hidrotalcita e caracterização dos produtos da hidropirólise.

3.1. Produção de Hidrogênio

3.1.1. Emulador Solar, Painel Fotovoltaico e Eletrolisador

A energia elétrica necessária ao processo de eletrólise, inicialmente foi fornecida por uma fonte de energia da marca Regatron, acoplada ao sistema Solar Array Simulation (conjunto chamado também de emulador solar), capaz de simular as condições reais do painel fotovoltaico (TPB 156X156-60-P235W), que posteriormente seria utilizado durante o processo de hidropirólise. Logo, os testes de caracterização do conjunto painel-célula eletrolítica foram realizados no Laboratório do Núcleo de Pesquisa em Eletrônica (NUPEP) da Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Federal de Uberlândia (FEELT/UFU) que dispunha de tal equipamento (o emulador solar). Foi possível então realizar os experimentos alterando a concentração da solução, sendo a solubilidade do hidróxido de potássio em temperatura ambiente é de 52,8%, e a irradiação fornecida, a fim de se acompanhar a produção de H₂.

Ao final dos experimentos realizados com o emulador solar, foi feita a validação do mesmo em relação ao painel, com o intuito de verificar se o emulador representava de forma coerente as condições reais do módulo fotovoltaico, ou seja, se nas mesmas condições de operação, a produção de hidrogênio seria semelhante. A validação foi feita em duas irradiações (800 e 900 W/m²), semelhantes às pretendidas para os testes de hidropirólise.

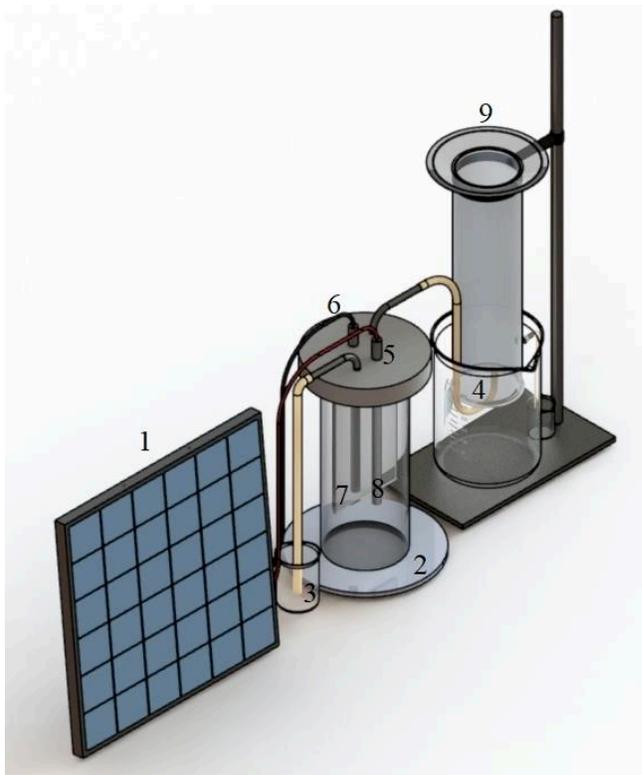
O eletrolisador alcalino foi previamente desenvolvido no laboratório de Energias Renováveis por PALHARES (2016). O aparato era constituído por uma célula eletrolítica cilíndrica

(volume de 675 cm^3), fabricada em acrílico com uma placa de separação, também em acrílico, para evitar a mistura de gases, sendo que um espaço de 4 cm foi deixado entre a base da célula e o início da placa para que houvesse circulação de cargas.

Os dois eletrodos eram hastes cilíndricas (diâmetro de 0,95 cm e comprimento de 15 cm) fabricadas em aço inoxidável 316L. O aço inoxidável foi escolhido por ser uma liga metálica com maior resistência à corrosão devido ao teor máximo de carbono de 0,03% e à presença de cromo, níquel e molibidênio, segundo a norma AISI (*American Iron and Steel Institute*). Os eletrodos eram mantidos imersos em uma solução aquosa de KOH (hidróxido de potássio). CUNHA (2017) estudaram a produção de hidrogênio via eletrólise alcalina de três diferentes soluções básicas (KOH, LiOH e NaOH), obtendo a maior produção quando utilizado o hidróxido de potássio.

A energia fornecida em corrente contínua aos eletrodos pelo emulador solar permitia a dissociação das moléculas de água em H_2 (polo negativo) e O_2 (polo positivo), ambos gasosos. Os dois gases eram produzidos à pressão atmosférica. Os tubos de saída dos gases também foram feitos em aço inoxidável (diâmetro 0,50 cm). O gás oxigênio era liberado para atmosfera enquanto o hidrogênio era coletado em uma proveta de 250 mL invertida em um béquer com água. Inicialmente, todo o sistema de coleta (béquer e proveta) eram preenchidos com água e, à medida que a reação de eletrólise progredia, o gás era armazenado em seu topo. Ao final do teste, o volume de hidrogênio produzido era medido e coletado para posterior análise de cromatografia gasosa. Esse sistema de medição e coleta pode ser utilizado sem grandes preocupações pois o gás hidrogênio tem baixa solubilidade em água nas condições CNTP (1,58 ppm) PERRY (2008). Mostra-se na Figura 3.1 o desenho esquemático do sistema de produção de H_2 .

A coleta do gás foi feita através de um *kit* de amostragem e transferência (Figura 3.2), composto por uma seringa conectada a uma válvula de 3 vias, um sacador de pistão, uma sonda, um tubo de transferência e uma ampola gasométrica. Por meio de um orifício feito na base da proveta, o gás era coletado até a seringa. Por sua vez, com o auxílio da válvula de 3 vias, o hidrogênio era direcionado para o tubo de transferência. Por fim, mediante o uso da sonda e do sacador, o hidrogênio era armazenado em uma ampola gasométrica.



- 1- Fonte de Energia:
Painel Fotovoltaico/Emulador Solar
- 2- Célula Eletrolítica
- 3- Saída de O₂
- 4- Saída de H₂
- 5- Cabo positivo (+)
- 6- Cabo negativo (-)
- 7- Placa de Separação
- 8- Eletrodo
- 9- Sistema de coleta e medição da produção de H₂

Figura 3.1 – Representação esquemática da unidade solar produção de H₂.



Figura 3.2 – Aparato experimental para amostragem e transferência do gás hidrogênio.

As especificações do painel fotovoltaico comercial de policristalino utilizado para fornecer energia ao processo de eletrólise durante os experimentos de hidropirólise são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características do Módulo Fotovoltaico para uma irradiação solar de 1000 W/m^2 e temperatura de 25°C (dados fornecidos pelo fabricante Sun-Earth).

Módulo	Dimensões [mm]	Área Total [m^2]	Corrente Curto Circuito [A]	Tensão Circuito aberto [V]	Potência [W]	Eficiência [%]
TPB 156X156-60-P	1642 x 992	1,64	8,47	36,7	235	14,54

O módulo é constituído por células de silício policristalino que são protegidas por vidro temperado antirreflexo e possui uma vida útil de aproximadamente 25 anos. É resistente à corrosão e às condições climáticas adversas como ventos fortes, neve, granizo e grandes amplitudes térmicas. Na Figura 3.3 mostra-se o desenho esquemático do painel utilizado com suas dimensões detalhadas.

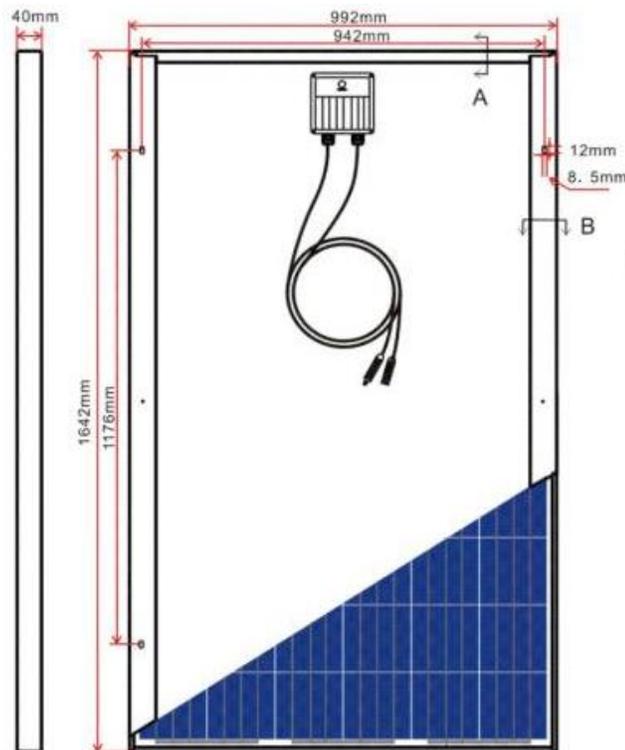


Figura 3.3 – Desenho esquemático do painel fotovoltaico utilizado (Folha de dados do fabricante Sun-Earth).

O sol possui um movimento aparente de acordo com a hora e época do ano, logo um acompanhamento desses movimentos seria necessário para receber maior incidência de luz, entretanto, os módulos fotovoltaicos são geralmente fixos (por uma questão de custo operacional) por isso é fundamental que a instalação seja feita de maneira correta. O painel fotovoltaico foi instalado no centro do teto do bloco 1ZB, a fim de se evitar interferência de árvores ou de outros prédios e como explicado por PINHO & GALDINO. (2014) foi direcionado para o norte verdadeiro (a correção do norte magnético para o verdadeiro se dá através da declinação magnética do local) com uma inclinação igual à latitude do seu local de instalação. Para o município de Uberlândia, a declinação magnética e a latitude são respectivamente $21^{\circ}23'W \pm 0^{\circ}22'W$ e $18^{\circ}55'09''S$. Exemplos de correção do referencial magnético são apresentados no Apêndice C.

A instalação elétrica foi feita em corrente contínua até um ponto de tomada do Laboratório de Separação e Energias Renováveis, onde posteriormente seriam ligados os cabos elétricos para a produção de H_2 durante a hidropirólise.

O ponto de operação do sistema, dado pela intersecção das curvas I-V do eletrolisador e do módulo fotovoltaico foi obtido em duas etapas.

Primeiro, foram encontradas as curvas I-V do painel para as irradiações de 800 e 900 W/m^2 através da resolução do sistema formado pelas Equações (3.1), (3.2), (3.3) e dos valores de corrente de curto circuito (I_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente e tensão no ponto de máxima potência (I_{mp} e V_{mp} , respectivamente). A estimativa dos valores mencionados anteriormente foi realizada com o auxílio do *software* PV-Syst.

$$I_0 = \frac{I_{sc}}{\exp(aV_{oc}) - 1} \quad (3.1)$$

$$I_{pm} = I_{sc} - I_0 [\exp(\alpha V_{pm}) - 1] \quad (3.2)$$

$$I = I_{sc} - I_0 [\exp(\alpha V) - 1] \quad (3.3)$$

Sendo V a tensão ao longo da curva (V), I a corrente encontrada para cada tensão (A), I_0 a corrente de saturação reversa do diodo (A) e α uma constante (C/J).

A segunda etapa foi efetuada com dados empíricos dos experimentos de eletrólise, os resultados de tensão (V) e corrente (A) do eletrolisador foram medidos e compilados em curvas I-V para três concentrações diferentes de solução de KOH.

3.1.2. Cálculo da Eficiência do Sistema de Produção de Hidrogênio

A eficiência do processo de eletrólise pode ser encontrada a partir do poder calorífico do hidrogênio em função da tensão operacional, energia elétrica ou potência elétrica inseridas no sistema. No presente trabalho a eficiência do eletrolisador foi calculada segunda a Equação (3.4).

$$\eta_{Eletrolisador} = \frac{\dot{m} HH_V}{VI} \quad (3.4)$$

Na qual $\eta_{Eletrolisador}$ representa a eficiência do eletrolisador, \dot{m} a vazão mássica de hidrogênio (g/s), HH_V o poder calorífico superior do hidrogênio (141,86 kJ/g à 25°C e 1 atm), V e I a tensão e corrente de operação, respectivamente.

A massa de hidrogênio foi calculada pela Lei dos Gases Ideais, Equação (3.5).

$$m = M \frac{PV}{RT} \quad (3.5)$$

Sendo m a massa de hidrogênio (g), M a massa molar (g/mol), P a pressão do gás durante a produção e armazenamento na proveta, V o

volume produzido, R a Constante Universal dos Gases ($\text{Bar}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{K}$) e T a temperatura de operação (K).

A eficiência do módulo fotovoltaico é dada pela Equação (3.6).

$$\eta_{\text{Módulo}} = \frac{P}{G A} \quad (3.6)$$

Em que, $\eta_{\text{Módulo}}$ é a eficiência do módulo fotovoltaico, P é a potência utilizada (W), G a irradiação solar (W/m^2) e A é a área do módulo fotovoltaico (m^2).

A eficiência do sistema (eletrolisador + módulo fotovoltaico) foi calculada através da Equação (3.7).

$$\eta_{\text{Sistema}} = \frac{\dot{m} HH_V}{G A} \quad (3.7)$$

Em que, η_{Sistema} é a eficiência do sistema completo, \dot{m} a vazão mássica de hidrogênio (g/s), HH_V poder calorífico superior do hidrogênio (kJ/g), G a irradiação solar (W/m^2) e A é a área do módulo fotovoltaico (m^2).

As eficiências citadas nessa seção foram calculadas para as irradiações de 800 e 900 W/m^2 e foram embasadas nas definições de AHMAD & SHENAWY (2006) e KNOB (2013).

3.1.3. Caracterização do Hidrogênio Produzido

A cromatografia gasosa foi utilizada para a identificação dos compostos existentes na corrente de hidrogênio produzida através da eletrólise alcalina da solução de água, usando KOH

como eletrólito. As análises foram realizadas no cromatógrafo gasoso GC 2014 da SHIMADZU, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna capilar Carboxen 1000 de 5 m de comprimento e diâmetro interno de 2,10 mm, localizado no Laboratório de Análises do Núcleo de Processos Biotecnológicos (NUCBIO) da FEQU/UFU. A temperatura do detector foi 200°C e argônio foi usado como gás de arraste em uma vazão de 30 mL/min.

3.2. Hidropirólise Solar Catalítica

3.2.1. Biomassa

A biomassa utilizada como matéria-prima no estudo de hidropirólise foi a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* (6,00% ± 0,03% de umidade), obtida da empresa Clover Nutrition S/A (Xi'an, China). A caracterização detalhada dessa microalga foi descrita em estudo anterior realizado no laboratório de Energias Renováveis por ANDRADE *et al.*, 2018a. Na Tabela 3.2 apresenta-se a caracterização da microalga utilizada nesse trabalho.

Tabela 3.2 – Caracterização da Microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	
Análise Imediata [%]	
Voláteis	80,01 ± 0,61
Cinzas	7,54 ± 0,68
Carbono Fixo*	12,45
Análise Elementar [%]	
C	44,31
H	6,74
N	10,58
S	1,77
O*	29,06
Poder Calorífico Superior	
20,68 ± 0,29 MJ/kg	
Composição Química [%]	
Proteínas	70,65 ± 0,67
Lipídeos	16,83 ± 0,13
Carboidratos	4,99 ± 0,17

*Valores Calculados por diferença.

Fonte: adaptado de ANDRADE *et al.*, 2018b.

3.2.2. Catalisador: Síntese e Caracterização

O catalisador de hidrotalcita [$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] foi sintetizado em razão molar de 3:1 (Mg/Al), esperando, de acordo com DÍEZ *et al.* (2003), que o carácter ácido seja aproximadamente duas vezes maior que o básico.

A metodologia utilizada (CAVANI *et al.*, 1991) foi a de co-precipitação a pH constante ($10,0 \pm 0,2$). Foram preparadas duas soluções base, 100 mL de uma mistura dos nitratos de magnésio [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] e de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] (razão molar de 3:1 de Mg/Al) e 200 mL de carbonato de sódio [Na_2CO_3] (concentração 0,2 mol/L).

Para o preparo do catalisador, a solução contendo os nitratos era gotejada na solução de carbonato com controle de pH a partir da titulação da solução de NaOH (4 mol/L). Após finalizado o caldeamento das soluções, a mistura permaneceu em agitação por 18h (650 rpm). Após esse tempo, a suspensão foi filtrada com água destilada quente (aproximadamente 80°C) até que seu pH chegasse a 7,0. A torta remanescente do processo de filtração foi secada em estufa (105°C) por 16h e então macerada e peneirada (80 *mesh*). O diâmetro médio das partículas do catalisador permaneceu entre 0,119 e 0,177 mm.

Antes do uso, o catalisador foi calcinado a 550°C em fluxo constante de oxigênio por 4h. A taxa de aquecimento utilizada foi 5°C min⁻¹, pois a literatura explica que uma maior exposição ao gás redutor é importante para a redução completa do catalisador (LEBEDEVA *et al.*, 1999).

Algumas propriedades relevantes do catalisador foram determinadas experimentalmente e os resultados são relatados na seção 4.

3.2.2.1. Análise Termogravimétrica (TGA) do Catalisador Hidrotalcita

O comportamento da decomposição térmica de hidrotalcita foi avaliado por análise TGA/DTG, realizada em um analisador termogravimétrico (Shimadzu TGA-50), localizado no Laboratório do Núcleo de Processos Físico-Químicos (NUFISQ) da FEQUI/UFU. Aproximadamente 10 mg de catalisador foram aquecidos de 30 a 900°C a uma taxa fixa de 10°C min⁻¹ sob atmosfera de hélio (He) para verificar sua estabilidade.

3.2.2.2. Análises de Difração de Raios X (DRX) do Catalisador Hidrotalcita

Análises de difração de raios X foram realizadas para monitorar modificações de fase durante um incremento de temperatura de 21 até 800°C, utilizando atmosfera de 5% de H₂/He e uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ (análise conhecida como DRX *in situ*). O DRX tradicional foi empregado para identificar as fases geradas após a síntese, bem como os óxidos mistos formados após o processo de calcinação. Ambas as análises foram realizadas em um difratômetro Huber (linha de luz D10B-XPD), localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) no Polo II de Alta Tecnologia de Campinas. Foi usada radiação CuK α ($\lambda = 1,540 \text{ \AA}$) e uma velocidade do goniômetro de 2 θ por minuto. Os padrões de difração foram registrados no intervalo de $8^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$.

3.2.2.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) do Catalisador Hidrotalcita

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para investigar propriedades vibracionais da hidrotalcita, bem como identificar ligações formadas pelos ânions nas camadas entre as folhas de brucita. Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro de infravermelho Bruker Tensor – 27, localizado no Laboratório do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP- São Carlos). Os comprimentos de onda utilizados foram de 500 a 4000 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e acúmulo de 32 *scans*. O padrão resultante foi então analisado e comparado com materiais já identificados em biblioteca FTIR.

3.2.2.4. Análise de Adsorção de Nitrogênio (Área Específica BET e Propriedades de Textura) do Catalisador Hidrotalcita

A adsorção de N₂ a 77K usando o sorptômetro Quantachrome (NOVAtouch Gas Sorption Analyzer LX) foi aplicada para caracterizar a área específica BET (S_{BET}), assim como as propriedades de textura [volume total de poros (V_p) e diâmetro de poros (D_p)] da hidrotalcita calcinada (HTC-DC). Foi feito um tratamento térmico a vácuo (300°C durante 4 horas) em aproximadamente 0,25 gramas de amostra e então a leitura do equipamento foi realizada em diferentes condições de pressão parcial de N₂. A análise foi realizada no Laboratório do Grupo de

Materiais Inorgânicos do Triângulo Mineiro (GMIT), nas dependências do Instituto de Química da UFU.

3.2.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Catalisador Hidrotalcita

A morfologia do catalisador foi investigada em microscópio eletrônico de varredura Vega 3 - Tescan (injetor DES), localizado no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da UFU. A análise foi realizada usando uma aceleração eletrônica de 5 kV e as imagens foram tiradas com uma ampliação entre 5 e 10 Kx.

3.2.3. Testes Solares de Hidropirólise

Um paraboloide de acrílico espelhado foi acoplado a um sistema automatizado de rastreamento de dois eixos, representado na Figura. 3.5. O espelho côncavo era capaz de concentrar a luz solar e refleti-la em um ponto focal no qual estava localizado um reator de quartzo transparente (transmitância de 0,94) com 4,4 cm de diâmetro, no qual, cerca de 1,5 g de microalgas eram utilizados. O processo acontecia em bateladas e a temperatura de reação era aferida com auxílio de um termopar. Na Tabela 3.3 apresenta-se algumas características do paraboloide e do reator, sendo que as respectivas caracterizações podem ser encontradas em ANDRADE (2018b).

Tabela 3.3 – Parâmetros Característicos do concentrador solar e do reator.

Concentrador Solar	
Ângulo de Borda (ϕ)	60°
Distância Focal (f)	25,34 cm
Diâmetro (d)	60,96 cm
Profundidade (h)	7,2 cm
Reator	
Altura	50 mm
Espessura	2 mm
Diâmetro Externo	44 mm
Estimativa Temperatura focal	821°C
Calor Específico	1045 J/kg°C
Densidade (ρ)	2650 kg/m ³

Fonte: adaptado de ANDRADE *et al.*, 2018b.

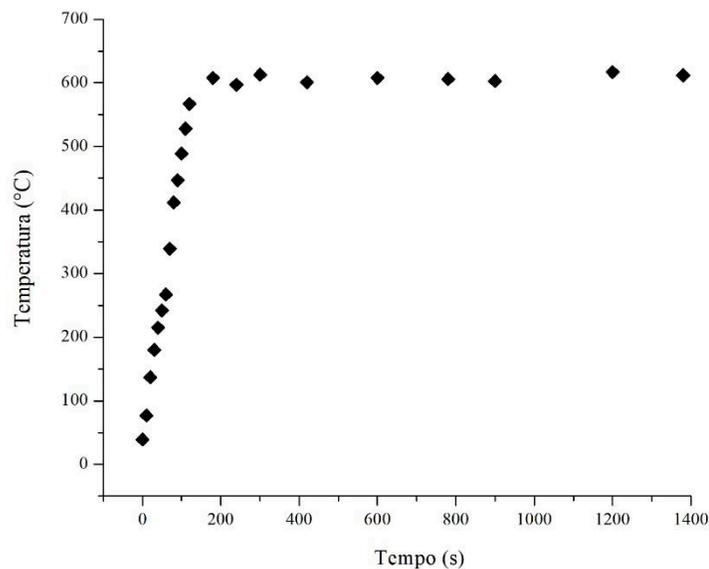


Figura 3.4 – Dinâmica de aquecimento do reator nos testes da CSH.

Por se tratar de uma configuração *ex situ*, o reator era seguido por um leito catalítico fixo aquecido de hidrotalcita. Antes que se desse o início do processo de hidropirólise, o sistema era purgado com hidrogênio produzido pela célula eletrolítica, em um fluxo de aproximadamente 63 mL/min (pressão atmosférica), durante 5 min para garantir uma atmosfera sem oxigênio durante o experimento de hidropirólise solar. O hidrogênio fluía da célula eletrolítica, passando por um recipiente intermediário, responsável por deter possíveis arrastes de solução de hidróxido de potássio e então chegava a unidade solar de hidropirólise, através de uma tubulação de silicone. Os vapores da hidropirólise (condensáveis ou não) fluíam com o auxílio do gás H₂, então, pelo leito fixo de hidrotalcita e depois para o sistema de condensação. O sistema de condensação era consistindo por dois kitassatos imersos em banho de gelo.

O rendimento da fase líquida era determinado por gravimetria, bem como a fase sólida que permaneceu no reator de hidropirólise. O rendimento da parte gasosa foi calculado por diferença e a massa inicial de microalgas foi a base de cálculo do sistema, conforme mostrado pelas Equações (3.8), (3.9) e (3.10).

$$Y_{\text{Bio-char}(\%)} = \frac{\text{Massa de bio - char produzido}}{\text{Massa inicial de microalga}} 100 \quad (3.8)$$

$$Y_{Bio-óleo(\%)} = \frac{Massa\ de\ Bio - \acute{o}leo\ produzido}{Massa\ inicial\ de\ microalga} 100 \quad (3.9)$$

$$Y_{Gás(\%)} = 100 - (Y_{Bio-char(\%)} + Y_{Bio-óleo(\%)}) \quad (3.10)$$

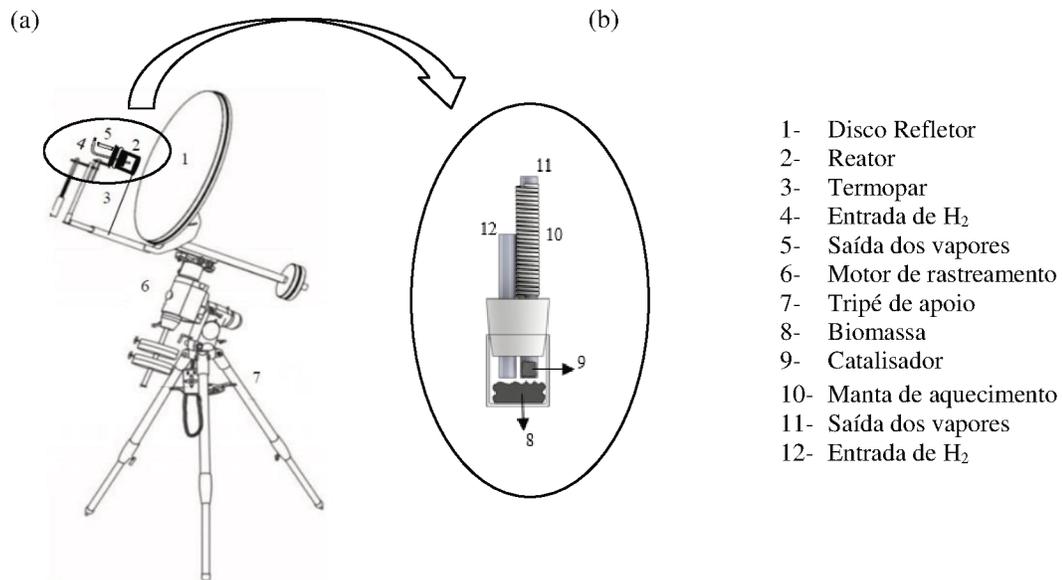


Figura 3.5 – Representação esquemática da unidade solar (adaptado de ANDRADE *et al.*, 2018a) (a) e representação esquemática do reator de hidropirólise e leito fixo do catalisador (b).

3.2.3.1. Caracterização dos Produtos

3.2.3.1.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram executadas de maneira análoga ao do catalisador e o espectro infravermelho ajudou a determinar os principais grupos funcionais presentes nas fases líquida e sólida resultantes do processo de hidropirólise. Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro de infravermelho Bruker Tensor – 27, localizado no Laboratório do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP- São Carlos). Os comprimentos de onda utilizados foram de 500 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e acúmulo de 32 *scans*.

3.2.3.1.2. Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa (GC-MS) do Bio-óleo

O bio-óleo obtido dos experimentos de hidropirólise foi diluído em aproximadamente 60-70% em peso de etanol. Sua composição foi determinada utilizando um cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massa QP2010 Plus - Shimadzu (GC/MS), utilizando uma coluna capilar Rtx-1701 (60m × 0,25mm × 0,25µm). Gás hélio foi usado como arraste a uma vazão de 1 mL/min. A razão de divisão usada foi de 1:10. A temperatura do forno foi mantida inicialmente a 45°C por 4 min e depois aumentada para 280°C a uma taxa de 3°C min⁻¹. Durante a análise, a temperatura do injetor foi mantida a 250°C e a interface a 275°C. Os compostos foram identificados usando a biblioteca de dados espectrais de massa NIST 05 (*National Institute of Standards and Technology*) com índice de similaridade superior a 80%. As análises foram realizadas no Laboratório de Separação Sólido-Fluido da UFU.

Os produtos de hidropirólise foram classificados em nitrogenados, oxigenados e hidrocarbonetos e, para determinar a proporção relativa, usou-se a soma das porcentagens das áreas de picos relacionadas a cada grupo para cada teste do planejamento experimental.

3.2.3.1.3. Análise Elementar, Poder Calorífico Superior (HHV) e Teor de Água do Bio-óleo

A análise elementar (CHNS/O) foi realizada usando um analisador Perkin Elmer – CHNS 2400 no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da UFU. Foram utilizados aproximadamente 1,5 mg de amostra, a temperatura do forno foi mantida em 975°C e o tempo de corrida do cromatograma em 420s. Na identificação e quantificação foi utilizada uma curva de calibração externa (padrão de calibração: Cistina). Todas as análises foram realizadas em triplicata. O teor de oxigênio (%_O) foi calculado pela diferença de acordo com a Equação (3.11) (NAIK *et al.*, 2010).

$$\%_O = 100 - (\%_C - \%_H - \%_N - \%_S) \quad (3.11)$$

O poder calorífico superior do bio-óleo (MJ/kg) foi calculado de acordo com SHENG & AZEVEDO (2005) a partir dos valores encontrados através da composição elementar, Equação (3.12).

$$HHV = -1,3675 + 0,3137 C + 0,7009 H + 0,0318 O \quad (3.12)$$

O poder calorífico superior também foi obtido através de uma bomba calorimétrica IKA C 2000. Foi utilizada aproximadamente 0,5g de amostra e a combustão ocorreu em uma pressão de 30 bar. A análise foi realizada pelo laboratório particular LABORNUTRI ANALISES BROMATOLOGICAS.

O teor de água no bio-óleo foi determinado com auxílio de um Titulador *Karl Fisher* KF-1000. A norma ASTM E203-16 foi a metodologia utilizada como referência e as análises foram realizadas em triplicada.

3.2.3.1.4. Análises Elementar e Imediata, Poder Calorífico Superior (HHV) e Microscopia Eletrônica de Varredura do *Bio-char*

O *bio-char* foi caracterizado por análises elementar e imediata. A análise imediata foi realizada de acordo com os métodos descritos pela Sociedade Americana de Ensaio e Materiais (ASTM) e os testes foram realizados no Laboratório do Núcleo de Processos de Separação (NUCAPS) da UFU. A análise elementar (CHNS/O) foi realizada usando um analisador elementar Thermo Scientific - Flash Smart, localizado no Laboratório do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP- São Carlos). Foram utilizados aproximadamente 2 mg de amostra, temperatura do forno foi mantida em 950°C e o tempo de corrida do cromatograma em 720s por amostra. Na identificação e quantificação foi utilizada uma curva de calibração externa (padrões de calibração: BBOT, Metionina, Cistina e Sulfanilamida). Todas as análises foram realizadas em triplicata. O teor de oxigênio (%O) foi calculado pela diferença de acordo com a Equação (3.13). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) proporcionou a observação da morfologia do carvão.

$$\%O = 100 - (\%C - \%H - \%N - \%S - \%_{cinzas}) \quad (3.13)$$

O poder calorífico superior do carvão vegetal (MJ/kg) foi calculado de acordo com CHANNIWALA & PARIKH (2002) a partir dos valores encontrados através da composição elementar, conforme Equação (3.14).

$$HHV = 0,3491 C + 1,1783 H + 0,1005 S + 0,1034 O - 0,0151 N - 0,0211 \text{ Cinzas} \quad (3.14)$$

3.2.3.1.5. Análises de Difração de Raios X (DRX) do *Bio-char*

A difração de raios X é um método aplicável para analisar a cristalinidade e estrutura do carvão. A análise foi realizada em um difratômetro Bruker (modelo D2 Phaser), usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). As condições de varredura tinham o passo angular de $0,02^\circ$ e um tempo de contagem de 2s por passo angular. Os padrões de difração foram registrados no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. A análise foi realizada no Laboratório do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP- São Carlos).

3.2.4. Planejamento Experimental

As condições experimentais para os dois processos (produção de H_2 e reações de hidropirólise) foram escolhidas utilizando o planejamento composto central (PCC). O tratamento dos dados experimentais foi realizado através Técnicas de Regressão e Superfícies de Resposta. Os efeitos das variáveis independentes foram calculados e os parâmetros significativos foram determinados por análise de variância (ANOVA). Os coeficientes não significativos ($p > 0,05$) foram então eliminados e as equações de predição foram ajustadas. A adequação das equações ajustadas foi avaliada com base nos valores do coeficiente de determinação (R^2).

Estudos de otimização foram realizados usando o Algoritmo de Evolução Diferencial (PRICE & STORM, 1997) com intuito de maximizar a produção de H_2 , bem como o rendimento de bio-óleo. Corridas experimentais confirmatórias foram realizadas para cada processo usando os níveis otimizados.

No que tange à Produção de H_2 , as variáveis independentes estudadas foram concentração de KOH (C_{KOH}) e irradiação solar (G), obtendo como resposta a vazão volumétrica de H_2 . A Matriz de Planejamento completa é apresentada na Tabela 3.4 e a codificação correspondente é expressa

pelas Equações (3.15) e (3.16). Testes adicionais foram realizados para otimizar as equações de regressão para que pudessem melhor prever o fenômeno experimental.

Tabela 3.4 – Matriz de Planejamento (PCC) para a Produção de Hidrogênio ($\alpha = 1,41$).

Teste	C _{KOH} [mol/L]	G [W/m ²]	x ₁	x ₂
01	4,00	650	-1	-1
02	4,00	950	-1	1
03	10,00	650	1	-1
04	10,00	950	1	1
05	2,80	800	-1,41	0
06	11,20	800	1,41	0
07	7,00	588	0	-1,41
08	7,00	1012	0	1,41
09	7,00	800	0	0
10	7,00	800	0	0
11	7,00	800	0	0
Testes Adicionais	C _{KOH} [mol/L]	G [W/m ²]	x ₁	x ₂
12	7,00	950	0	1
13	7,00	850	0	0,33
14	4,00	850	-1	0,33
15	4,00	800	-1	0
16	2,76	950	-1,41	1
17	2,76	850	-1,41	0,33

$$x_1 = \frac{C_{KOH(mol/L)} - 7,00}{3,00} \quad (3.15)$$

$$x_2 = \frac{G_{(W/m^2)} - 800}{150} \quad (3.16)$$

No caso da hidropirólise, os testes experimentais tiveram como objetivo avaliar a influência do tempo de reação (t) e da porcentagem de catalisador (C) (fração catalisador/biomassa) nos produtos sólidos, líquidos e gasosos, utilizando uma atmosfera de H₂. Para efeitos de nomenclatura, este trabalho considerou como tempo de reação o intervalo que compreende o momento em que se

inicia a degradação térmica da biomassa, desde a rampa de aquecimento até o tempo de máximo de degradação da microalga. A Matriz de Planejamento para os testes de hidropirólise é mostrada na Tabela 3.5, cujas Equações (3.17) e (3.18) apresentam as respectivas codificações das variáveis. Foram propostas equações para dos rendimentos de sólido (*SY*), líquido (*LY*) e gás (*GY*), bem como para a composição do bio-óleo (grupo de compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos) em função das variáveis independentes.

Tabela 3.5 – Matriz de Planejamento (PCC) para a Hidropirólise ($\alpha = 1,41$).

Teste	C [%]	t [min]	x ₃	x ₄
01	7,32	5	-1	-1
02	7,32	20	-1	1
03	42,68	5	1	-1
04	42,68	20	1	1
05	0,00	13	-1,41	0
06	50,00	13	1,41	0
07	25,00	2	0	-1,41
08	25,00	23	0	1,41
09	25,00	13	0	0
10	25,00	13	0	0
11	25,00	13	0	0

$$x_3 = \frac{C_{(\%) } - 25,00}{17,70} \tag{3.17}$$

$$x_4 = \frac{t_{(\text{min})} - 13}{7,5} \tag{3.18}$$

3.2.4.1. Otimização Simultânea de Múltiplas Respostas do Processo de Hidropirólise

Um estudo de otimização de múltiplas respostas (DERRINGER & SUICH, 1980) usando a função desejabilidade foi realizado para a hidropirólise. A função desejabilidade permite maximizar ou minimizar uma resposta, convertendo-a em uma função composta com valores

variando de 0 a 1. O valor mais baixo significa que a resposta é completamente indesejável e o valor mais alto indica um processo totalmente otimizado (RONIX *et al.*, 2017). Esse estudo teve o objetivo de, simultaneamente, minimizar os valores dos compostos nitrogenados e oxigenados, bem como maximizar a porcentagem de hidrocarbonetos e rendimento de líquido. Para verificar a adequação dessa metodologia, os resultados das condições otimizadas foram comparados aos valores obtidos nas corridas experimentais do planejamento composto central do processo de hidropirólise.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados da produção de hidrogênio e dos testes de hidropirólise solar catalítica, bem como as análises de seus produtos.

4.1. Produção de Hidrogênio

4.1.1. Pontos de Operação do Sistema Painel-Eletrolisador

O ponto de operação do sistema é dado pela intersecção da curva de polarização do eletrolisador e da curva I-V característica do módulo fotovoltaico na irradiação em que se está operando. As curvas I-V do painel para as irradiações de 800 e 900 W/m² foram obtidas através dos valores de corrente de curto circuito (I_{sc}), tensão de circuito aberto (V_{oc}), corrente e tensão no ponto de máxima potência (I_{mp} e V_{mp} , respectivamente) como explicado anteriormente na seção 3.1.1., cuja representação está contida na Figura 4.1a, para três diferentes concentrações de KOH (2,76, 4,00 e 7,00 mol/L)

As curvas apresentadas estão em concordância com o perfil I-V apresentado pelo fornecedor do painel fotovoltaico. Observa-se que a radiação de 900 W/m² atinge correntes maiores que a de 800 W/m², indicando perfeita coerência com as características intrínsecas dos módulos fotovoltaicos. As curvas I-V do eletrolisador para três diferentes concentrações de solução de KOH (2,76; 4,00 e 7,00 mol/L) juntamente com as curvas I-V do módulo fotovoltaico (pontos de operação do sistema) são mostradas nas Figura 4.1b.

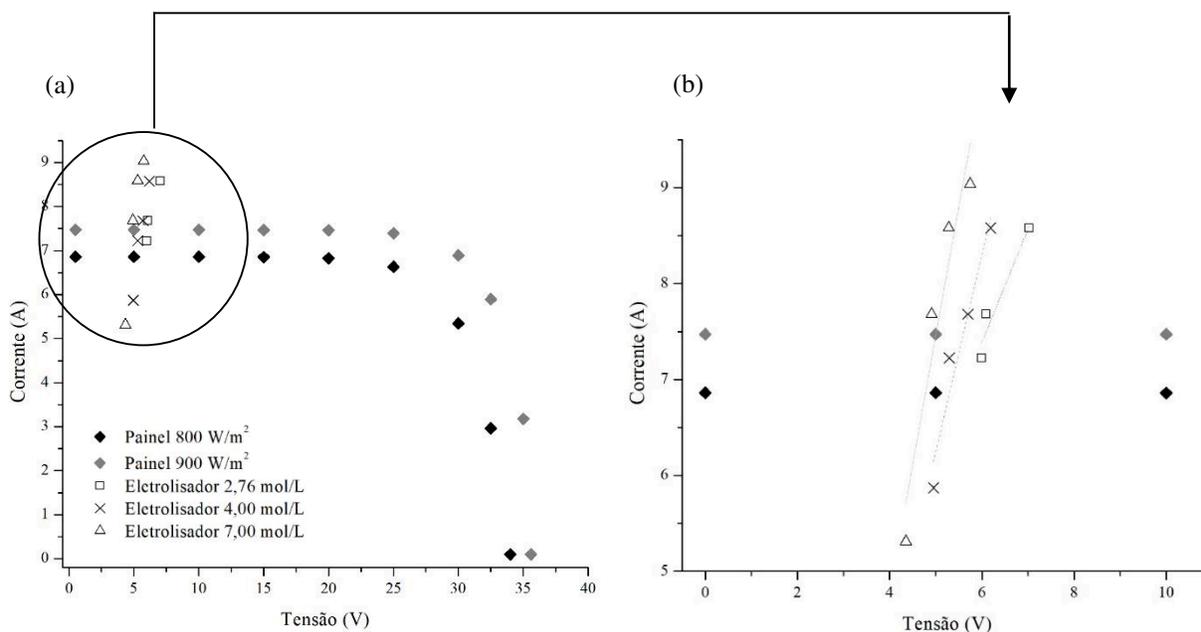


Figura 4.1 – Pontos de operação do sistema para três diferentes concentrações de KOH (2,76, 4 e 7 mol/L) e duas irradiações distintas (800 e 900 W/m²) (a). Pontos de operação do sistema ampliados (b).

De acordo com a Figura 4.1, os pontos de operação são diferentes a depender da concentração de KOH utilizada. Verifica-se que, na concentração mais alta (7,00 mol/L), a célula eletrolítica apresenta menor resistência devido à maior condutividade, o que facilita a reação de eletrólise. Fato que pode ser constatado pela Lei de Ohm, conforme a Equação (4.1).

$$I = \frac{1}{R}V \quad (4.1)$$

O coeficiente angular das curvas I-V do eletrolisador é justamente o inverso da resistência elétrica (1/R). Em regra, maiores concentrações de eletrólito implicam em maiores coeficientes angulares da reta, menores resistências ôhmicas e, conseqüentemente maiores produções de H₂. No entanto, o aumento indefinido da concentração de eletrólito pode sofrer limitações quanto à respectiva solubilidade no meio ou ainda acarretar a formação de pares de íons que, devido à ausência de cargas, desfavorece a eletrólise. Pequenas quantidades de eletrólito (menor

concentração, de 2,76 mol/L) também não são interessantes, justamente por não serem suficientes para diminuir a resistência ôhmica.

A adição de eletrólito é importante para facilitar a reação de eletrólise. Nesse momento, dentre as três concentrações estudadas, a de 7,00 mol/L seria a mais indicada por não ser nem muito baixa (incapaz de reduzir a resistência ôhmica) e nem tão alta a ponto de resultar na formação de pares de íons. Esse efeito desfavorece a reação e pode ser observado, devido às menores produções de H₂, para concentrações de 10,00 e 11,20 mol/L.

A determinação da concentração ótima para as irradiações trabalhadas na hidropirólise é apresentada na seção 4.1.3.

4.1.2. Efeito das Variáveis Concentração de KOH (x₁) e Irradiação Solar (x₂) na Produção de Hidrogênio

Apresentam-se na Tabela 4.1 os resultados de vazão de H₂ (mL/min), corrente (A) e tensão (V) dos experimentos de eletrólise alcalina da água realizados através do emulador solar e da célula eletrolítica.

Tabela 4.1 – Resultados da produção de H₂* para as condições adotadas no PCC.

Teste	C _{KOH} [mol/L]	G [W/m ²]	Vazão H ₂ [mL/min]	Corrente [A]	Tensão [V]
01	4,00	650	46,11	5,87	4,95
02	4,00	950	75,11	8,58	6,19
03	10,00	650	31,67	5,87	4,95
04	10,00	950	74,40	8,55	6,03
05	2,80	800	63,31	7,22	6,00
06	11,20	800	54,85	7,23	5,13
07	7,00	588	45,09	5,31	4,35
08	7,00	1012	79,02	8,99	5,75
09	7,00	800	63,84	7,23	5,40
10	7,00	800	61,90	7,23	4,76
11	7,00	800	62,29	7,23	5,01
Testes Adicionais	C _{KOH} [mol/L]	G [W/m ²]	Vazão H ₂ [mL/min]	Corrente [A]	Tensão [V]
12	7,00	950	75,33	8,58	5,28
13	7,00	850	69,36	7,68	4,91
14	4,00	850	66,10	7,68	5,70
15	4,00	800	63,94	7,23	5,29
16	2,76	950	73,84	8,58	7,03
17	2,76	850	63,37	7,68	6,10

* H₂ nas condições de CNTP.

No domínio experimental investigado ($2,80 \leq C(\text{mol/L}) \leq 11,20$; $588 \leq G(\text{W/m}^2) \leq 1012$), foi possível produzir hidrogênio eletrolítico com vazões volumétricas situadas entre 31,67 a 79,02 mL/min. A partir das informações experimentais contidas na Tabela 4.1 foi obtida, por técnica de regressão, a Equação 4.2, de predição da vazão volumétrica de hidrogênio em função da concentração de eletrólito (x_1) e irradiação solar (x_2) é apresentada na sequência.

$$Q_{H_2} = 61,65 + (-3,40 \quad 15,02) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -2,45 & 1,55 \\ 1,55 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

De acordo com a Tabela 4.1 pôde-se observar que as maiores vazões de hidrogênio (testes 2, 4 e 8) foram alcançadas nas condições de maior irradiação solar, responsáveis pelas maiores correntes elétricas e vazões de hidrogênio. A Equação 4.2 mostra que o efeito principal da

irradiação é positivo, sempre favorece a produção de hidrogênio. Para uma mesma concentração (7,00 mol/L), a produção de gás H_2 aumentou de 45,09 mL/min para 79,02 mL/min quando a irradiação foi elevada de 588 para 1012.

Apesar de importante, a concentração de eletrólito apontou ter uma menor influência na taxa de H_2 , quando comparada à irradiação solar. Concentrações muito baixas (teste 5) ou muito altas (teste 6) de eletrólito mostraram desfavorecer a produção de hidrogênio. Observa-se que maiores produções foram alcançadas em concentrações intermediárias (testes 2, 8 e 12). Este comportamento é observado na Equação 4.2 pelo comportamento não linear associado a esta variável, uma vez que o parâmetro associado à contribuição quadrática (x_1^2) foi significativo.

O coeficiente de determinação ($R^2=0,953$) indica que a equação de predição (Equação 4.2) foi uma escolha adequada para descrever os dados experimentais de produção de H_2 . Na Figura 4.2 apresenta-se a Superfície de Resposta para vazão volumétrica de H_2 .

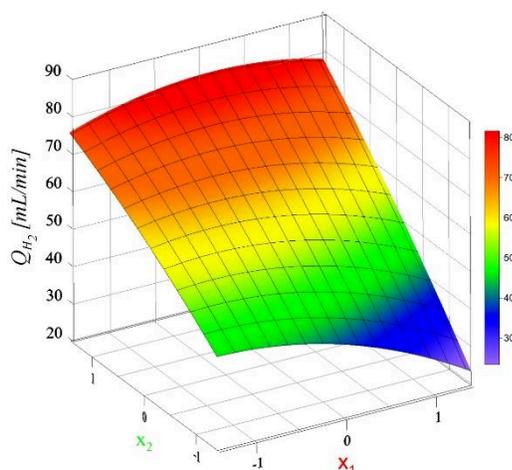


Figura 4.2 – Superfície de resposta para vazão de H_2 em função da concentração de KOH (C_{KOH}/x_1) e irradiação solar (G/x_2).

A Superfície de Resposta (Figura 4.2) mostrou a influência da concentração de KOH e da radiação solar na vazão volumétrica de H_2 . Confirmando a análise anterior, observa-se que valores intermediários da concentração de KOH (x_1) e altos níveis de radiação solar (x_2) favorecem uma maior produção de H_2 . Pode-se explicar esse fato analisando as características intrínsecas do painel fotovoltaico. O produto corrente-tensão representa a potência gerada na condição de operação, existindo um ponto de potência máxima. A tensão do módulo depende apenas da carga, já que o

painel é uma fonte de corrente elétrica e o rendimento pode ser descrito pela relação entre a potência máxima e a potência total da luz incidente. O desempenho dos módulos é intimamente ligado à intensidade luminosa e à temperatura das células fotovoltaicas. Observando o comportamento corrente-tensão (I-V) do painel (Figura 4.3) para várias irradiações, é possível verificar que radiações mais altas fornecem correntes operacionais mais altas, provocando maior movimento de elétrons e, portanto, mais H_2 sendo produzido. A Figura 4.4 corrobora a afirmação acima, indicando que a corrente de operação, bem como a vazão de hidrogênio são linearmente dependentes da irradiação em que se está operando.

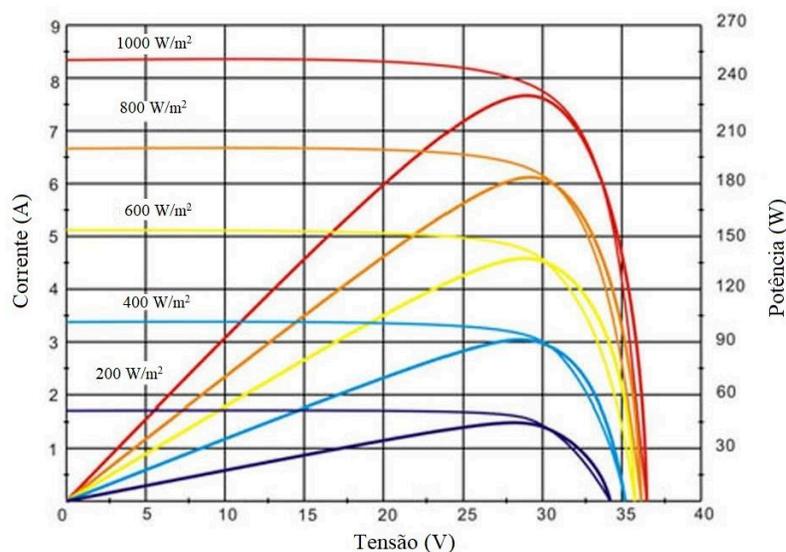


Figura 4.3 – Curvas de resposta I-V para o painel fotovoltaico utilizado (dados fornecidos pelo fabricante Sun-Earth).

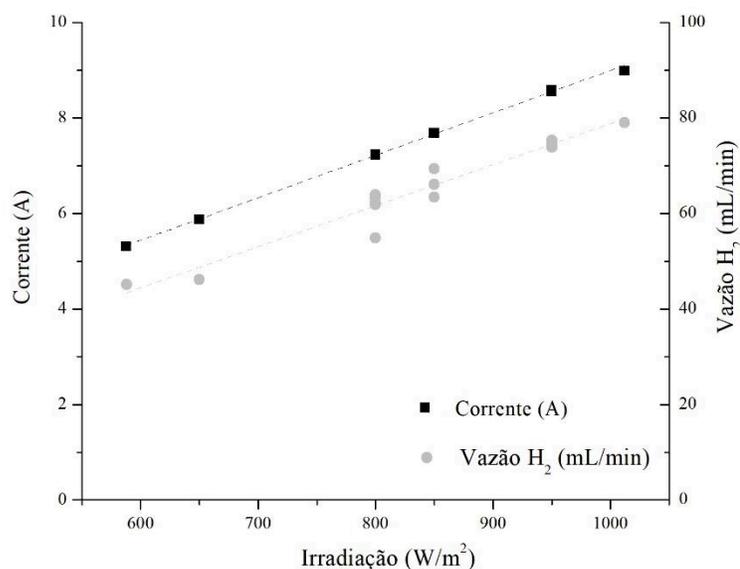


Figura 4.4 – Comportamento da corrente e da vazão volumétrica de H₂ em função da irradiância.

Sobre as concentrações moderadas de solução serem mais eficazes, isso pode ser explicado pela variação de condutividade. Como explicado por HAMANN *et al.* (2007), quando se aumenta a concentração, também se aumenta a condutividade (redução da resistência elétrica), causando uma quebra mais fácil das moléculas de água. Em concentrações muito altas, o número de moléculas de solvente imobilizadas no invólucro de cada íon se torna uma fração significativa da quantidade total de solvente em solução; portanto, concentrações maiores resultam na formação de pares de íons, reduzindo a condutividade, aumentando a resistência e produzindo vazões de hidrogênio mais baixas. A condutividade ideal reduz as energias de ativação das reações de formação de hidrogênio e oxigênio que ocorrem nas superfícies do cátodo e do ânodo, podendo diminuir o potencial geral da célula causado também por barreiras como membranas e resistência de transferência de íons (ZENG & ZHANG, 2010).

Os efeitos das variáveis concentração de KOH (x_1) e irradiância solar (x_2) na tensão (V) dos experimentos de eletrólise alcalina são apresentados no Apêndice D.

4.1.3. Otimização da Produção de Hidrogênio

A otimização foi realizada para atingir a produção máxima de hidrogênio. De acordo com a época do ano em que os experimentos de hidropirólise seriam realizados e informações de

trabalhos anteriores do grupo, duas irradiações, foram escolhidas (800 e 900 W/m²). A técnica de Evolução Diferencial foi utilizada no estudo de otimização com o objetivo de calcular a concentração ideal de KOH para cada irradiação solar pretendida. Para cada valor, foram conduzidos três experimentos, usando a concentração ideal de KOH, a fim de se validar a análise de otimização. Os valores previstos e reais obtidos estão presentes na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Dados experimentais e preditos da otimização da produção de H₂ para 800 e 900 W/m².

Otimização da Produção de H₂ - 800 W/m²			
Variável	Forma Original	Valor Codificado	Valor Experimental
x ₁	C _{KOH} [mol/L]	-0,69	4,92
Variável	Forma Original	Valor Predito	Valor Experimental
y	Q _{H₂} [mL/min]	62,83	63,06 ± 0,88
Otimização da Produção de H₂ - 900 W/m²			
Variável	Forma Original	Valor Codificado	Valor Experimental
x ₁	C _{KOH} [mol/L]	-0,27	6,18
Variável	Forma Original	Valor Predito	Valor Experimental
y	Q _{H₂} [mL/min]	71,84	71,83 ± 0,61

Como visto, para favorecer a produção de H₂ nas irradiações de 800 e 900 W/m² durante os experimentos de hidropirólise, as concentrações ideais a serem utilizadas são 4,92 e 6,18 mol/L de solução de KOH respectivamente, desse forma é possível obter a maior produção usando a célula eletrolítica e o painel fotovoltaico disponíveis. O modelo obtido através das equações de regressão se mostrou representativo, visto que os valores preditos e experimentais foram próximos, apresentando erros menores que 0,5%.

4.1.4. Cálculo da Eficiência do Sistema de Produção de Hidrogênio

As eficiências do eletrolisador, do módulo fotovoltaico e do sistema para as irradiações de 800 e 900 W/m² foram calculadas de acordo com as Equações (3.4), (3.6) e (3.7), respectivamente. Os valores podem ser encontrados na Tabela 4.3. É possível observar que a eficiência do

eletrolisador diminuiu para a irradiação de 900 W/m^2 , fato que pode ser explicado pela maior geração de bolhas que envolveram os eletrodos e funcionaram como uma resistência, bloqueando a transferência de elétrons. O fato da placa de separação ser feita em acrílico e não de uma membrana semipermeável capaz de permitir a passagem de corrente pode ter contribuído para maior resistência durante a reação. Por outro lado, a eficiência do módulo aumentou, visto que para 900 W/m^2 a potência utilizada pelo painel foi maior, e a eficiência do sistema permaneceu praticamente inalterada o que sugere que a maior irradiação e por consequência maior corrente (I) passando pelo sistema foi capaz de compensar a diminuição da eficiência do eletrolisador causado pela formação de bolhas. As três eficiências estão de acordo com dados encontrados na literatura como nos trabalhos desenvolvidos por KNOB (2013) e AHMAD & SHENAWY (2005).

Tabela 4.3 – Eficiências do eletrolisador, do módulo fotovoltaico e do sistema para irradiações de 800 e 900 W/m^2 .

Irradiação [W/m^2]	Nº Células Eletrolíticas	$\eta_{\text{Eletrolisador}}$ [%]	$\eta_{\text{Módulo}}$ [%]	η_{Sistema} [%]
800	1	30,81	2,98	0,92
900	1	28,42	3,27	0,93

É importante ressaltar que algumas ações podem ser realizadas para melhorar a eficiência do eletrolisador, como otimização do material dos eletrodos e o uso de membranas semipermeáveis para separação dos compartimentos eletrolíticos. Essas iniciativas podem minimizar as resistências elétricas oferecidas e então maximizar a eficiência. A eficiência do módulo está bem abaixo do que este pode oferecer ($14,54\%$). Isso acontece porque o ponto de operação do sistema eletrolisador-painel está muito distante do ponto de potência máxima ($P_{\text{máx}}$) que pode ser atingido pelo módulo, indicando que parte da energia solar não foi aproveitada.

Nessa situação é possível trabalhar de duas maneiras: a primeira seria utilizando um sistema de rastreamento de potência máxima (MPPT), que é usado para otimizar a potência do módulo e aumentar a eficiência geral do sistema. O MPPT consiste em um conversor DC-DC (corrente contínua) com os filtros de entrada e saída e o circuito de acionamento. O MPPT dirige o ponto de operação do módulo fotovoltaico até o ponto de potência máxima detectado pelo sistema de controle. A segunda maneira seria trabalhar com a associação de células em série e então igualar a curva de polarização do eletrolisador ao ponto $P_{\text{máx}}$ do módulo. Logo, a soma das tensões das

células conseguiria atingir o ponto em que a potência do painel é a maior possível, dessa forma a produção de H₂ total seria a soma da produção de cada célula eletrolítica (AHMAD & SHENAWY, 2005; KNOB, 2013).

Foi realizado o cálculo de eficiência do sistema caso houvesse uma associação de 5 células em série para 800 e 900 W/m². Com a combinação em série de eletrolisadores seria possível chegar a valores mais próximos da eficiência que o módulo fotovoltaico pudesse oferecer, e a valores bem maiores (cerca de 4,5 vezes maior) de eficiência do sistema. Como esperado a eficiência do eletrolisador permaneceria sem grandes alterações. Os dados são apresentados a seguir na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Eficiências utilizando uma combinação de eletrolisadores em série para irradiações de 800 e 900 W/m².

Irradiação [W/m²]	N° Células Eletrolíticas	$\eta_{Eletrolisador}$ [%]	$\eta_{Módulo}$ [%]	$\eta_{Sistema}$ [%]
800	5	31,87	13,50	4,30
900	5	30,97	12,80	3,96

4.1.5. Caracterização do Hidrogênio Produzido via Cromatografia Gasosa (GC)

O gás hidrogênio foi devidamente caracterizado e apresenta-se na Figura 4.5 o espectro levantado no GC para a composição do gás produzido no cátodo do eletrolisador. Os espectros obtidos foram comparados com as curvas de calibração, de modo que, apenas três compostos foram detectados (H₂, O₂ e N₂). Como é possível observar, o hidrogênio produzido teve qualidade bastante satisfatória, atingindo 98,40% ± 0,13% de pureza. É importante também ressaltar que o gás hidrogênio produzido não apresentou contaminantes como CO e CO₂, o que torna viável seu uso em células combustível, visto que esses contaminantes podem prejudicar a célula de forma irreversível. A contaminação do gás hidrogênio por N₂ e O₂ pode ter ocorrido devido a alguma imperfeição da placa de separação da célula eletrolítica, bem como por entrada de ar durante a amostragem e transferência do gás produzido para a ampola gasométrica. Nota-se pelo cromatograma, que a quantidade de oxigênio em relação ao nitrogênio é próxima à relação encontrada no ar (29%). Entretanto, a quantidade dos dois gases contaminantes somam 1,60%

$\pm 0,13\%$, logo pode-se afirmar que o uso da placa de separação entre os eletrodos foi satisfatório e conseguiu inibir a mistura dos gases produzidos no cátodo e ânodo.

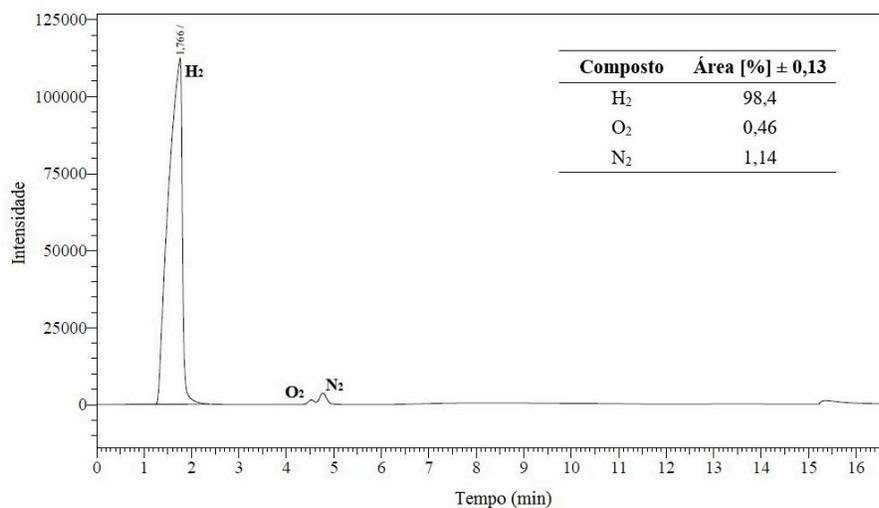


Figura 4.5 – Espectro do GC para o hidrogênio produzido.

4.1.6. Validação do Emulador Solar em Relação ao Módulo Fotovoltaico

Para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos por meio do emulador solar, foram feitos testes em triplicada nas condições de otimização explicadas na seção 4.1.2. Os experimentos foram realizados da mesma forma, usando as mesmas concentrações, mas dessa vez, ao invés do emulador, foi usado o painel fotovoltaico. Os horários de teste foram escolhidos para operação em condições de irradiações próximas a 800 e 900 W/m². Na Tabela 4.5 apresenta-se a comparação dos valores obtidos pelo emulador e pelo painel.

Tabela 4.5 – Resultado dos experimentos de validação do emulador solar em relação ao módulo fotovoltaico.

Irradiação [W/m ²]	Concentração [mol/L]	Vazão Emulador [mL/min]	Vazão Painel [mL/min]
800	4,92	63,06 \pm 0,88	63,58 \pm 1,42
900	6,18	71,83 \pm 0,61	72,21 \pm 1,53

Pode-se observar uma diferença de menos de 1%, comprovando que a fonte de energia reproduz de forma satisfatória as condições do módulo fotovoltaico.

4.2. Hidropirólise Solar Catalítica

4.2.1. Caracterização do Catalisador

4.2.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Nas Figuras 4.6a e 4.6b mostram-se as curvas termogravimétricas (TGA/DTG) para hidrotalcita sintetizada e calcinada.

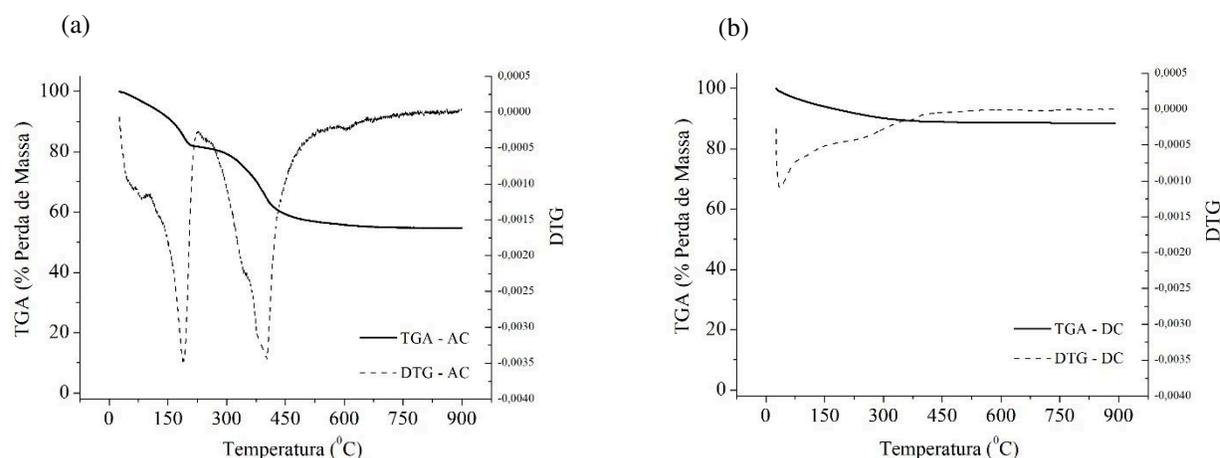


Figura 4.6 – Curvas TGA/DTG da hidrotalcita antes (a) e após calcinação (b). Análises realizadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob uma atmosfera de hélio.

Os resultados da Figura 4.6a indicam um processo de degradação endotérmica em duas etapas, que é característico dos compostos de hidrotalcita na forma de carbonato. O primeiro estágio de perda de massa (aproximadamente 20% em massa), em temperaturas mais brandas (50 a 200°C), corresponde à perda de água entre camadas, sendo um passo reversível e ocorre sem que haja colapso da estrutura. O segundo estágio (cerca de 25% em massa), observado no intervalo de

temperatura entre 200 a 400°C, ocorre devido à perda de grupos hidroxila das camadas de brucita e à decomposição dos ânions (CAVANI *et al.*, 1991; LEBEDEVA *et al.*, 1999).

A análise TGA/DTG da hidrotalcita após o processo de calcinação (Figura 4.6b) apresenta uma variação de massa muito menor (aproximadamente 13% em massa), o que pode ser explicado pela perda de umidade possivelmente adquirida pelo catalisador durante seu armazenamento. A curva mostra apenas uma etapa de perda de massa, permanecendo depois constante, o que demonstra a estabilidade térmica e estrutural do catalisador, reafirmando que o processo de calcinação que resultou na formação dos óxidos mistos foi bastante satisfatório.

4.2.1.2. Análises de Difração de Raios X (DRX) do Catalisador Hidrotalcita

Os padrões de difração de raios X da hidrotalcita são mostrados nas Figuras 4.7a e 4.7b.

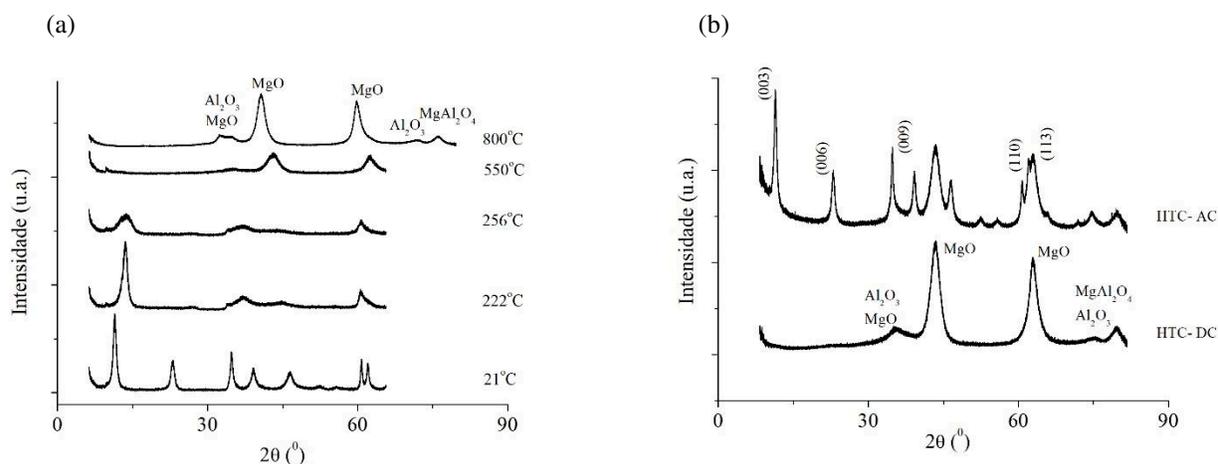


Figura 4.7 – DRX *in situ* da hidrotalcita (a) e DRX tradicional antes e após calcinação (b).

No DRX *in situ* (Figura 4.7a), pode-se observar as fases da hidrotalcita até a formação de óxidos mistos, ocorrida após a perda de água entre as camadas, bem como após a desidroxilação juntamente com a decarbonatação, consistente com os resultados do TGA.

Na Figura 4.7b apresenta-se os resultados do DRX tradicional antes e depois da calcinação. Os resultados das amostras antes da calcinação (HTC-AC) revelaram características de um catalisador bem cristalizado de alta homogeneidade na forma de carbonato. Pode-se observar que

os padrões do DRX estão em concordância com aqueles relatados na literatura para este tipo de material (WIYANTOKO *et al.*, 2015; NAVARRO *et al.*, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2003). De acordo com o JCPS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), as linhas de difração apresentaram picos nos valores correspondentes de 2θ [(003), (006), (009), (110) e (113) planos] que são característicos de uma hidrotalcita. A razoável intensidade também pode ser típica do hidróxido de camadas duplas no qual ocorreu a substituição isomórfica de Mg^{2+} por Al^{3+} nas camadas de brucita (JCPDS 70-2151., 1985).

Os padrões de DRX após a calcinação (HTC-DC) a $550^{\circ}C$ exibem três amplas reflexões e, de acordo com o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), os picos 2θ demonstram a formação de AlO, MgO e AlMgO (óxidos mistos derivados de hidrotalcita) (WIYANTOKO *et al.*, 2015; NAVARRO *et al.*, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2003).

4.2.1.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) do Catalisador Hidrotalcita

Os espectros de infravermelho de hidrotalcita (Figura 4.8) ilustram picos característicos do material e dados substanciais sobre os ânions existentes entre as camadas das folhas tipo brucita.

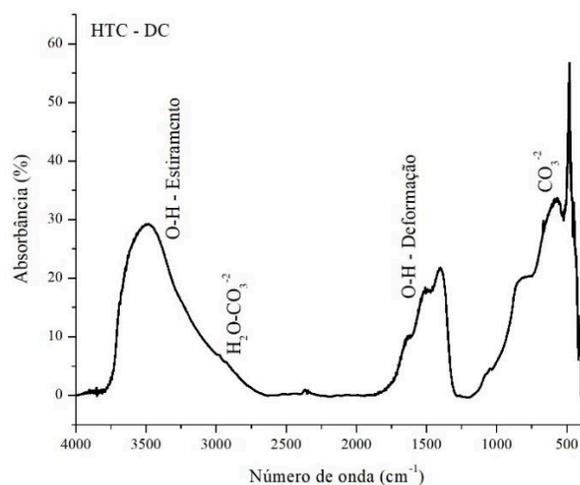


Figura 4.8 – Espectro infravermelho da hidrotalcita.

O número de onda entre $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ mostra uma banda de absorção ampla e forte devido à vibração de estiramento da ligação O-H, embora a vibração de deformação de O-H esteja na faixa de $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, ambas ocorrendo nas moléculas de água da superfície e das camadas intermediárias. O ressalto em 2800 cm^{-1} pode ser atribuído às interações hidroxila-íons carbonato também acontecendo entre as camadas ($\text{H}_2\text{O-CO}_3^{2-}$). O espectro na faixa de $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ é atribuído à vibração de deformação de O-H das moléculas de água entre as camadas. As bandas observadas aproximadamente entre 600 e 1360 cm^{-1} podem ser atribuídas aos íons carbonato (GOH *et al.*, 2008; MOKHTAR *et al.*, 2012; SETSHEDI *et al.*, 2012).

4.2.1.4. Análise de Adsorção de Nitrogênio (Área Específica BET e Propriedades de Textura) do Catalisador Hidrotalcita

A área específica BET, bem como as propriedades de textura derivadas das isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (Figura 4.9) para o precursor catalítico tipo hidrotalcita (amostra calcinada) estão registradas na Tabela 4.6.

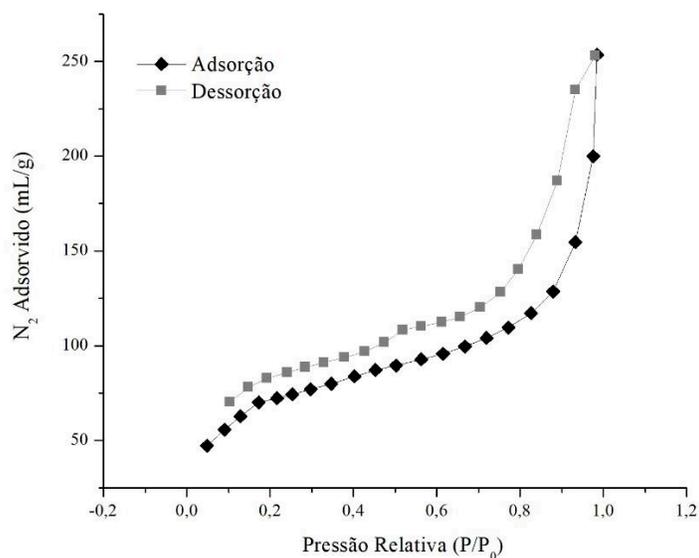


Figura 4.9 – Isotermas de adsorção/dessorção das amostras de hidrotalcita calcinada.

A isoterma apresentada é de sorção tipo IV com histerese tipo H3, comportamento típico para partículas agregadas em forma de placas. A amostra HTC-DC apresenta ramificações

(adsorção/dessorção) em baixas pressões parciais ($P/P_0 = 0,2$). O rápido aumento na quantidade de nitrogênio adsorvido nas faixas mais baixas de pressões relativas indica a presença de meso e microporosidade (MELONI *et al.*, 2008).

Tabela 4.6 – Área específica BET e Propriedades de textura da HTC-DC obtidas a partir da adsorção de N_2 .

Composto	S_{BET} [m ² /g]	V_p [cm ³ /g]	D_p [nm]
HTC - DC	247	0,30	2,06

A grande área específica BET para a hidrotalcita calcinada reafirma a importância do tratamento térmico, responsável por formar a estrutura dos precursores de hidrotalcita (óxidos metálicos altamente reativos) (GOH *et al.*, 2008). O volume específico de poros (V_p) e o diâmetro de poro (D_p) apresentaram valores coerentes de acordo com a literatura. A formação de mesoporos (2 a 50 nm) pode estar relacionada à eliminação de íons carbonatos (em forma de CO_2), resultando na formação de crateras através de sua estrutura lamelar e no aparecimento dos poros (RODRIGUES *et al.*, 2003). Esse comportamento, bem como resultados semelhantes foram relatados por vários autores que também estudaram hidrotalcita como: DÍEZ *et al.* (2003) que relataram 238 m²/g para a superfície BET, NAVARRO *et al.* (2018) que encontraram diâmetro de poro de 3,8 nm e RODRIGUES *et al.* (2003) que observaram um volume específico de poros de 0,37 cm³/g.

4.2.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Catalisador Hidrotalcita

A morfologia dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita (HTC-DC) foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujas micrografias são mostradas na Figura 4.10.

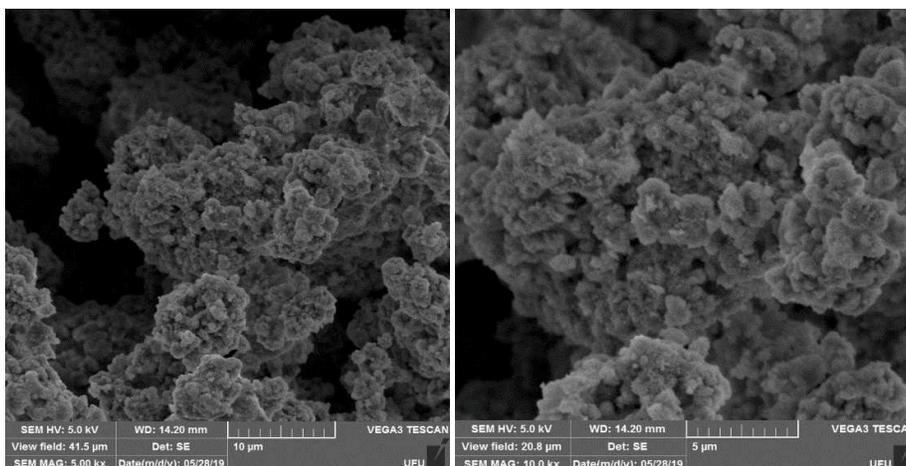


Figura 4.10 – MEV do precursor catalítico tipo hidrotalcita após calcinação.

As micrografias mostram um material que possui espaço vazio e alta porosidade em sua superfície, fato que pode ser atribuído ao tratamento térmico. A calcinação (tratamento térmico) é responsável por remover materiais entre as lamelas, melhorando a estrutura porosa, aumentando a área específica e o volume dos poros. A perda de massa, que pode estar associada à eliminação de íons carbonatos na forma de CO_2 , ajuda na formação de óxidos metálicos reativos propriedades básicas e alta estabilidade térmica (RODRIGUES *et al.*, 2003; CREPALDI & VALIM, 1997).

4.2.2. Rendimentos da Hidropirólise Solar Catalítica

Na Tabela 4.7 apresentam-se os resultados experimentais dos rendimentos de sólido (*SY*), líquido (*LY*) e gás (*GY*) coletados a partir da CSH *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

Como pode ser observado, os valores dos rendimentos do produto líquido são maiores que os valores dos produtos sólido e gasoso para todas as corridas experimentais. Este resultado indica que a hidropirólise solar catalítica *ex situ* foi capaz de beneficiar o rendimento de bio-óleo, que permaneceu entre 41,35 e 48,40%.

ANDRADE *et al.* (2018a) estudaram a pirólise solar catalítica *in situ* da *Chlamydomonas reinhardtii* e observaram um rendimento médio de bio-óleo de 31,57% (variando entre 14,96 e 50,56%). Estudos de pirólise solar catalítica *ex situ* da mesma microalga realizados no laboratório de Energias Renováveis da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia apresentaram um valor médio de 35,62% de produção de líquido. BENEROSO *et al.*

(2013) estudaram a pirólise por microondas da microalga *Scenedesmus almeriensis* e obtiveram uma média de produção de líquido de 29,16%.

Tabela 4.7 – Rendimentos dos produtos da CSH *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, a uma vazão volumétrica de 63 mL/min de hidrogênio.

Rendimento dos Produtos [%]					
Teste	C [%]	t [min]	Sólido	Líquido	Gás
01	7,32	5	26,56	47,71	25,72
02	7,32	20	25,51	47,51	26,98
03	42,68	5	27,70	42,75	29,55
04	42,68	20	25,52	45,83	28,65
05	0,00	13	26,57	48,24	25,18
06	50,00	13	26,69	41,35	31,95
07	25,00	2	29,00	46,32	24,68
08	25,00	23	24,93	47,38	27,69
09	25,00	13	26,69	48,40	24,91
10	25,00	13	26,38	47,84	25,77
11	25,00	13	26,53	48,09	25,39

A hidropirólise solar catalítica apresentou resultados satisfatórios para fase líquida, alcançando 48,40% no teste número 9. O uso de H₂ (em condições de CNTP) como gás de arraste pode ter favorecido a formação de líquido. O gás hidrogênio auxilia a remoção de compostos oxigenados por meio de reações de desoxigenação, aumentando a quantidade de água e hidrocarbonetos nos biocombustíveis. Conforme explicado por BRIDGWATER (2018a), o processo pode ser expresso por uma reação conceitual apresentada na Equação (2.13).



De acordo com a literatura, pressões mais baixas de H₂ podem beneficiar a produção de líquidos. VENKATAKRISHNAN *et al.* (2014) estudaram a hidropirólise em leito fixo de celulose e relataram um declínio no rendimento líquido e um aumento na formação de carvão à medida que a pressão de H₂ foi aumentada de 27 para 54 bar. JAN *et al.* (2015) estudaram a hidropirólise

analítica de lignina, verificando também uma redução no rendimento da fase líquida quando a pressão de H₂ foi majorada de 17 para 25 bar, sugerindo que o craqueamento secundário de alguns voláteis pode estar produzindo mais gases não condensáveis.

As equações de regressão foram obtidas ajustando os dados experimentais de cada resposta (rendimentos de sólido, líquido e gás, respectivamente) em função das variáveis independentes estudadas e são apresentadas em sua forma matricial [Equações (4.3), (4.4) e (4.5)]. A qualidade das equações de regressão foi avaliada por ANOVA, R-quadrado (R²) e análise de resíduos.

$$SY = 26,55 + (0,17 \quad -1,12) \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 0,14 \\ 0,14 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

$$LY = 48,11 + (-2,05 \quad 0,55) \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -1,62 & 0,41 \\ 0,41 & -0,60 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

$$GY = 25,83 + (1,88 \quad 0,58) \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 1,55 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

Os coeficientes de determinação das equações apresentadas acima são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Coeficientes de determinação para cada produto da CSH.

Hidropirólise	R ²
<i>SY</i>	0,875
<i>LY</i>	0,971
<i>GY</i>	0,865

Na equação de regressão do produto líquido todos os efeitos estudados foram significativos (efeitos lineares, quadráticos e de interação). O maior LY foi obtido no ponto central. O efeito da porcentagem do catalisador é negativo, desfavorecendo a produção de bio-óleo. Pode-se então afirmar que a produção de líquido é favorecida pelo uso de uma coluna intermediária de catalisador, capaz de promover boa interação entre a hidrotalcita e os vapores da hidropirólise.

Os menores rendimentos de produto sólido ocorreram em tempos de reação mais longos. Essa condição experimental culminou em uma degradação mais completa da biomassa, resultando em menores quantidades de sólido. Por outro lado, menores porcentagens de rendimento de gás ocorrem em condições experimentais que utilizam menos catalisador, assim como em tempos de reação mais curtos, condições que podem ter evitado reações secundárias e conseqüentemente a quebra de moléculas condensáveis.

As Superfícies de Resposta foram construídas usando as equações de regressão. Elas são apresentadas e discutidas nas seções seguintes, mostrando o efeito das variáveis mais influentes.

4.2.2.1. Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) no Rendimento de Sólido

Os efeitos da porcentagem de catalisador e do tempo de reação no rendimento de produto sólido são mostrados na Figura 4.11.

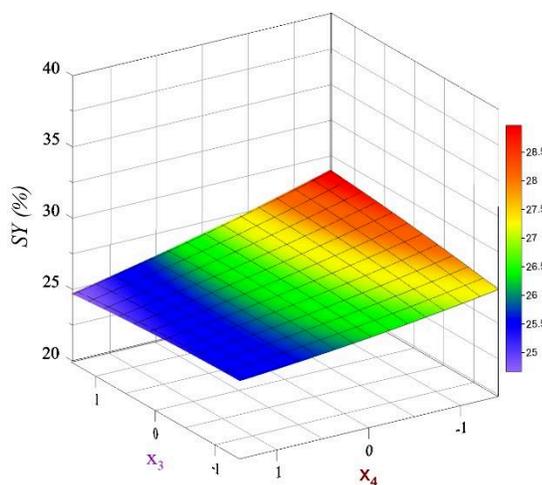


Figura 4.11 – Superfície de resposta para o rendimento de sólido da hidropirólise em função da porcentagem de catalisador (x_3/C) e do tempo de reação (x_4/t).

Observa-se que não houve ampla flutuação nos rendimentos de sólidos nos experimentos. Os valores das porcentagens de sólido foram sempre menores que os de líquido, permanecendo entre 24 e 28%. O uso de pequenas quantidades de microalga, bem como a ausência de catalisador dentro do reator de pirólise (configuração *ex situ*), provavelmente favoreceram a degradação da

biomassa, ajudando a diminuir a quantidade de sólido remanescente. Menores massas ajudam na transferência de calor e massa, haja vista que o processo de degradação ocorre em camadas, a partir da base do reator, que recebe energia solar, em direção ao topo. ANDRADE *et al.* (2018a) estudaram a pirólise solar catalítica *in situ* da *Chlamydomonas reinhardtii* e seu resultado de rendimento de sólido foi aproximadamente 15% maior.

A Superfície de Resposta revela que tempos de reação mais longos (x_4) levam a rendimentos sólidos mais baixos (24,93% em 23 min), devido à maior degradação da biomassa, sendo o contrário também verdadeiro, tempos de reação mais curtos favorecem o rendimento de sólido. GUEDES *et al.* (2018) afirmam que tempos de retenção prolongados podem causar reações secundárias indesejáveis nos vapores, mas um tempo mínimo é necessário para que ocorram as reações, naturalmente dependendo da configuração do projeto.

A porcentagem de catalisador (x_3) não teve grande influência no que diz respeito ao produto sólido, o que é bem coerente por se tratar de uma configuração *ex situ*. NAVARRO *et al.* (2018) compararam a pirólise *ex situ* da palha de trigo com e sem catalisador e não encontraram diferença significativa na produção de carvão.

4.2.2.2. Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) no Rendimento e na Otimização da Produção de Líquido

A Superfície de Resposta para o Rendimento de Líquido é representada pela Figura 4.12. O pico na produção de bio-óleo ocorreu quando havia uma porcentagem de catalisador (x_3) um pouco menor que o valor intermediário (cerca de 14%) e tempos de reação no nível central (aproximadamente 13 min). Nesse tempo reacional moderado (13 min), foi observada uma queda de 48,40 para 41,35% no rendimento de produto líquido ao se passar a porcentagem de catalisador de 25% para 50%. MEESUK *et al.* (2011) estudaram a hidropirólise em leito fluidizado de casca de arroz e relataram uma fração líquida de 47,06% sem catalisador e uma fração líquida de 25,11% quando utilizou-se 75% de catalisador, com rendimento de gás majorado de 19,33 para 45,87%, respectivamente.

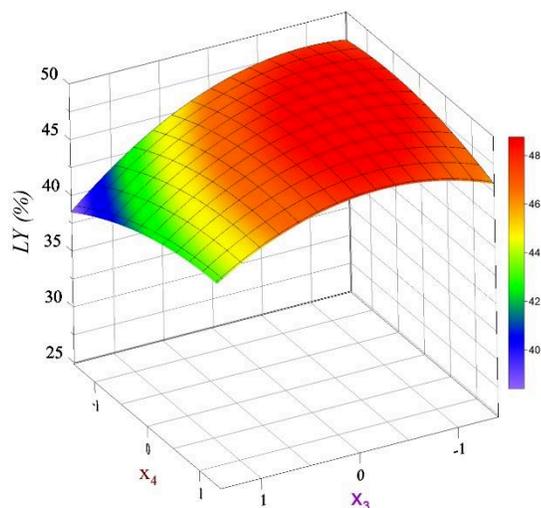


Figura 4.12 – Superfície de resposta para o rendimento líquido da hidropirólise em função da porcentagem de catalisador (x_3/C) e do tempo de reação (x_4/t).

Devido à vazão volumétrica de hidrogênio (63 mL/min), relativamente baixa, o tempo ideal de permanência dos vapores no leito catalítico ocorre quando a coluna catalítica não é muito grande, permitindo a passagem dos gases em um tempo razoável, resultando em reações de recombinação entre moléculas gasosas, favorecendo a produção condensável (XIE *et al.*, 2015). BRIDGEWATER (2003) e PATTIYA *et al.* (2012) explicam que a chave para maximizar o produto líquido é um curto tempo de permanência dos voláteis no percurso até a condensação, capaz de impedir reações secundárias de craqueamento, que ocorrem muito provavelmente devido ao acúmulo de partículas finas de carvão arrastadas junto com os vapores pelo leito catalítico.

Tempo de reação intermediário também pode colaborar para o aumento de rendimento de líquido, proporcionando tempo suficiente para degradar termicamente a biomassa e, simultaneamente, evitar reações indesejáveis capazes de reduzir o produto líquido e aumentar o gasoso. DUAN *et al.* (2013) estudaram a hidropirólise não catalítica, em leito fixo da microalga *Chlorella pyrenoidosa* e encontraram conclusões semelhantes, observando um aumento no rendimento de gases associado a maiores tempos de reação.

A Evolução Diferencial foi a técnica de otimização escolhida para encontrar as condições que maximizam o rendimento de bio-óleo na CSH. Na Tabela 4.9 apresentam-se os valores reais e codificados, bem como os resultados previstos e experimentais do rendimento de líquido na

condição ótima. Um experimento adicional foi conduzido utilizando as variáveis (porcentagem de catalisador e tempo de reação) em suas condições ótimas para validar o estudo de otimização.

Tabela 4.9 – Dados previstos e experimentais da otimização do rendimento líquido da hidropirólise, a uma vazão volumétrica de 63 mL/min de hidrogênio.

Otimização da Fase Líquida			
Hidropirólise			
Variável	Variável Correspondente e Unidade de Medida	Valores Codificados	Valores Reais
x ₃	C [%]	-0,62	13,96
x ₄	t [min]	0,03	13,22
Rendimento [%]	Valores Preditos	Valores Experimentais	
<i>SY</i>	26,38	26,82	
<i>LY</i>	48,75	48,83	
<i>GY</i>	24,87	24,35	

Os valores das variáveis encontradas para obter maior rendimento líquido foram tempo de reação intermediário (cerca de 13 min) e porcentagem de catalisador abaixo da intermediária (C = 13,96%), valores coerentes com aqueles visualizados na Superfície de Resposta do produto líquido.

Em média, o rendimento líquido usando a *Chlamydomonas reinhardtii* como biomassa foi superior a 46%. WANG *et al.* (2013) estudaram a pirólise em leito fluidizado e encontraram 53% de rendimento de bio-óleo usando *Chlorella vulgaris*, demonstrando que as microalgas têm um grande potencial como fonte de energia renovável, apresentando rendimentos consideráveis de bio-óleo.

4.2.2.3. Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x₃) e Tempo de Reação (x₄) no Rendimento de Gás

Como pode ser visto na Figura 4.13 (Superfície de Resposta para o rendimento de gás) menores porcentagens de catalisador, assim como tempos de reação mais curtos desfavorecem a produção de gás. Isto ocorre muito provavelmente porque o catalisador hidrotalcita é capaz de reagir com os vapores de pirólise e proporcionar maior formação de condensáveis, enquanto

menores tempos evitam reações secundárias que maximizam a formação de gás. Pode-se observar que a região de minimização de gás coincide com a de maximização do líquido.

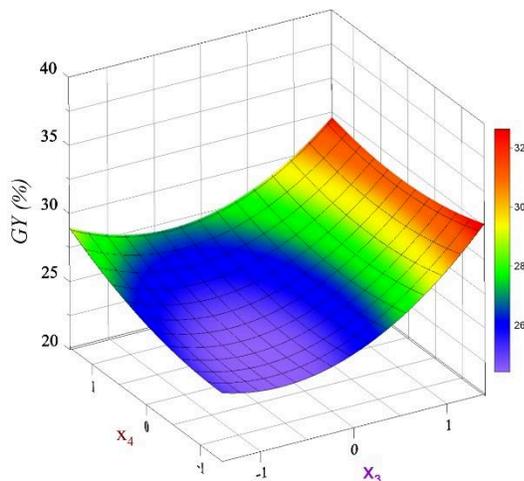


Figura 4.13 – Superfície de resposta para o rendimento de gás da hidropirólise em função da porcentagem de catalisador (x_3/C) e do tempo de reação (x_4/t).

Os rendimentos da fração gasosa mantiveram-se entre 24 e 32%. Os rendimentos de gás foram sempre menores que os da fração líquida e aumentaram em tempos mais longos de reação química (27,69% em 23 min). Maiores porcentagens de catalisador proporcionaram uma queda no rendimento líquido e um aumento na fração de gás, provavelmente devido ao maior tempo de residência no leito catalítico, mesmo sob ação do arraste pelo gás hidrogênio. A maior retenção de vapores ao longo do leito catalítico pode ter causado a quebra de moléculas de cadeia longa, tornando-as produtos não condensáveis.

4.2.3. Caracterização do Produto Líquido

Para obter resultados mais detalhados da caracterização do produto líquido e melhor estudar os efeitos na produção de hidrocarbonetos, foram realizados quatro experimentos adicionais, nos quais extrapolava-se o nível $+\alpha$ da variável porcentagem de catalisador (x_3) e mantinha-se o tempo de reação em 2 minutos (nível $-\alpha$ da variável tempo de reação (x_4), que já se mostrava como melhor região na produção de hidrocarbonetos). As condições e rendimentos experimentais são mostrados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Condições utilizadas nos testes adicionais da hidropirólise e rendimento dos produtos.

Testes Adicionais	x ₃	x ₄	C [%]	t [min]	SY [%]	LY [%]	GY [%]
12	1,41	-1,41	50,00	2	28,93	44,82	26,25
13	2,82	-1,41	75,00	2	29,75	43,06	27,19
14	3,39	-1,41	85,00	2	30,01	42,97	27,03
15	4,24	-1,41	100,00	2	31,10	41,25	27,64

4.2.3.1. Análise de Cromatografia Gasosa e Espectrometria de Massa do Bio-óleo

As composições químicas das amostras líquidas foram medidas em um cromatógrafo a gás acoplado a um sistema de espectrometria de massa (GC-MS). Na Tabela 4.11, bem como a Figura 4.14 mostram-se as porcentagens de cada uma dessas classes em uma determinação semi-quantitativa dos componentes da fração líquida.

Tabela 4.11 – Composição do bio-óleo: porcentagem de compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos.

Teste	x ₃	x ₄	C [%]	t [min]	Oxigenados [%]	Nitrogenados [%]	Hidrocarbonetos [%]
1	-1	-1	7,32	5	37,89	39,30	22,81
2	-1	1	7,32	20	35,79	47,61	16,60
3	1	-1	42,68	5	37,92	35,70	26,37
4	1	1	42,68	20	41,89	36,08	22,03
5	-1,41	0	0,00	13	42,34	43,95	13,71
6	1,41	0	50,00	13	54,77	30,73	14,50
7	0	-1,41	25,00	2	40,32	34,77	24,91
8	0	1,41	25,00	23	37,78	48,94	13,28
9	0	0	25,00	13	38,05	45,25	16,70
10	0	0	25,00	13	36,07	48,83	15,10
11	0	0	25,00	13	36,86	46,75	16,39
12	1,41	-1,41	50,00	2	38,65	29,72	31,63
13	2,82	-1,41	75,00	2	39,15	23,84	37,01
14	3,39	-1,41	85,00	2	44,54	24,32	31,14
15	4,24	-1,41	100,00	2	50,39	25,86	23,75
Média					40,83	37,44	21,73

Os produtos líquidos da hidropirólise são misturas complexas de vários compostos; portanto, em vez de componentes individuais, os dados foram organizados em três classes químicas: oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos.

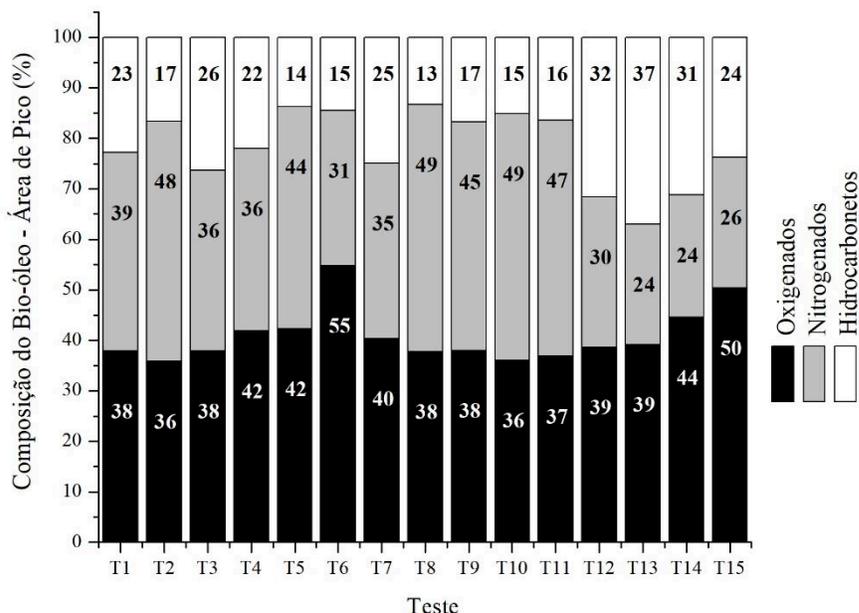


Figura 4.14 – Composição do bio-óleo: porcentagem de compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos.

Superfícies de Resposta foram traçadas a partir dos dados do planejamento de experimentos original em conjunto com os resultados das corridas experimentais extras e são discutidas nas seções seguintes. Analogamente aos resultados de rendimento, as equações de regressão dos compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos foram obtidas ajustando os dados experimentais do planejamento composto central e dos quatro experimentos adicionais. As equações de regressão são apresentadas em sua forma matricial [Equações (4.6), (4.7) e (4.8)]. A qualidade das equações de regressão foi avaliada por ANOVA, R-quadrado (R^2) e análise de resíduos. Na Tabela 4.12 apresentam-se os coeficientes de determinação para cada grupo de compostos do bio-óleo.

$$\%_{\text{Oxigenados}} = 37,80 + (0 \ 0) \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 1,23 & 0,82 \\ 0,82 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

$$\%_{\text{Nitrogenados}} = 44,31 + (-2,48 \ 3,85) \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -2,61 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

$$\%_{\text{Hidrocarbonetos}} = 17,94 + (2,85 \ 3,99) \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -0,72 & 0 \\ 0 & 2,54 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

Tabela 4.12 – Coeficientes de determinação para cada tipo de composto do bio-óleo da CSH.

Hidropirólise	R ²
% Oxigenados	0,833
% Nitrogenados	0,884
% Hidrocarbonetos	0,821

Além da configuração da instalação e dos parâmetros de operação, a composição da biomassa exerce grande influência nas características do bio-óleo. A composição da *Chlamydomonas reinhardtii* é basicamente formada por proteínas, carboidratos e lipídios. ANDRADE et al. (2018a) realizaram análises composicionais dessa microalga, encontrando a proteína como seu principal componente (61,73% em massa).

As proteínas são compostas por aminoácidos, responsáveis pela formação de compostos nitrogenados. A estrutura constituída por monossacarídeos dos carboidratos resulta em compósitos contendo oxigênio e o processo de decomposição térmica dos triglicerídeos (principais componentes lipídicos) pode liberar fragmentos de ácidos graxos e gerar hidrocarbonetos cíclicos. Além disso, durante o processo de degradação, há interações entre esses componentes que não podem ser deixadas de lado, como a reação de Maillard (proteínas + carboidratos) e a síntese de bio surfactantes (lipídios + proteínas), que afeta não apenas a variedade, mas também a composição dos produtos (ALHROUB et al., 2015; WANG et al., 2017).

Altos teores de nitrogênio e oxigênio não são desejáveis, pois podem ser responsáveis por algumas deficiências na qualidade do bio-óleo. Sua remoção (seja por processos físicos, químicos ou catalíticos) é essencial na otimização da qualidade do bio-óleo, reduzindo a acidez, a alta

viscosidade, a instabilidade e aumentando o poder calorífico superior (HHV), podendo produzir biocombustíveis com maiores quantidades de hidrocarbonetos ou produtos de alto valor agregado para indústrias químicas (BRIDGWATER, 2018a).

4.2.3.1.1. Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) na Quantidade de Compostos Oxigenados

Na Figura 4.15 apresenta-se a Superfície de Resposta para a quantidade de compostos oxigenados obtidos em função da porcentagem de catalisador e tempo de reação. Em função dos experimentos adicionais que foram realizados extrapolando o nível $+\alpha$ da variável x_3 (porcentagem de catalisador), a escala dessa variável foi também ajustada nas Superfícies de Respostas dos compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos.

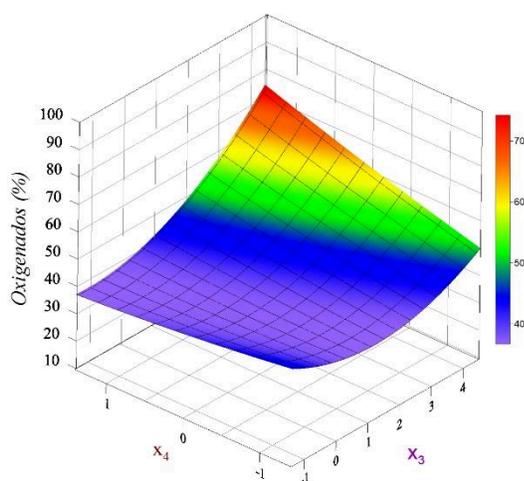


Figura 4.15 – Superfície de resposta para formação de compostos oxigenados da hidropirólise, em função da porcentagem de catalisador (x_3/C) e do tempo de reação (x_4/t).

De acordo com a Superfície de Resposta (Figura 4.15), uma alta porcentagem de catalisador levou a quantidades maiores de compostos oxigenados, atingindo nos testes 6, 14 e 15 uma fração mássica entre 44,54 e 54,77%, sugerindo que a interação entre hidrogênio (a baixa pressão) e altos níveis de catalisador de alguma forma comprometeu as reações de desoxigenação. Reações de repolimerização podem ter sido mais favorecidas em comparação com as reações de craqueamento, levando a formação de mais compostos oxigenados. No entanto, o teste sem catalisador (teste 5)

também não foi muito satisfatório (42,34%), implicando a necessidade do uso do catalisador. Como pode ser visto na equação de regressão, apenas o efeito quadrático da variável porcentagem de catalisador (x_3) e o efeito da interação entre as duas variáveis analisadas (porcentagem de catalisador/ x_3 e tempo de reação/ x_4) foram significativos. THANGALAZHY-GOPAKUMAR *et al.* (2011) não encontraram redução significativa na quantidade de oxigênio ao usar o leito catalítico combinado com a introdução de hidrogênio gasoso na hidropirólise analítica da madeira de pinho e afirmaram que a redução do peso molecular de oxigenados pode ter sido comprometida por algum outro componente não identificado. Neste estudo, o menor nível de compostos oxigenados (35,79%) ocorreu com 7,3% de catalisador e um tempo de reação de 20 min. Entretanto pode-se afirmar que a variável x_4 (tempo de reação) teve menor influência na quantidade de compostos oxigenados produzidos.

Os vapores de hidropirólise liberados pelas microalgas reagem com os radicais de hidrogênio e removem o oxigênio na forma de água, CO e CO₂, conseqüentemente produzindo hidrocarbonetos (RESENDE, 2016). MEESUK *et al.* (2011) trabalharam com hidropirólise rápida à pressão atmosférica e concluíram que a injeção de hidrogênio além do CO₂ também pode produzir CH₄.

No presente trabalho conduziram-se experimentos de hidropirólise em pressões atmosféricas, obtendo quantidades satisfatórias de líquido, mas a remoção de oxigênio ainda precisa ser aprimorada. A desoxigenação necessita de maiores tempos, quando realizada a baixas pressões. Fato que reforça a hipótese de que para a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* os compostos oxigenados tem origem a partir da degradação de lipídeos (fração que necessita de mais tempo e temperaturas mais elevadas para degradação) (ANDRADE *et al.*, 2018b). STUMMANN *et al.* (2019) estudaram o efeito da pressão na composição dos produtos de hidropirólise e confirmaram que, apesar de reduzir o rendimento de bio-óleo, pressões mais altas de hidrogênio são capazes de diminuir compostos oxigenados e elevar o teor de carbono. Os autores encontraram quantidades de oxigenados próximas de 0% em pressões de hidrogênio entre 15,9 e 25,8 bar, mas usando 3,0 bar de pressão, os compostos oxigenados aumentaram para 7,8% em massa. MARKER *et al.* (2012) alcançaram experimentos com menos de 1% de oxigênio utilizando uma pressão de 22,4 bar.

Ao comparar esse estudo de CSH com o processo com a pirólise solar catalítica (CSP) desenvolvida nas mesmas condições, pode-se observar que, a introdução de H₂, ainda que

sutilmente atingiu seu objetivo, diminuindo os compostos oxigenados de 52,49% (CSP) para 40,83% (CSH), mostrando que mesmo em baixa pressão, o hidrogênio conseguiu remover alguns desses compostos. Os testes da pirólise solar catalítica (CSP) são apresentados no Apêndice E.

4.2.3.1.2. Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) na Quantidade de Compostos Nitrogenados

Na Figura 4.16 apresenta-se a Superfície de Resposta para a quantidade de compostos nitrogenados em função da porcentagem de catalisador e do tempo de reação.

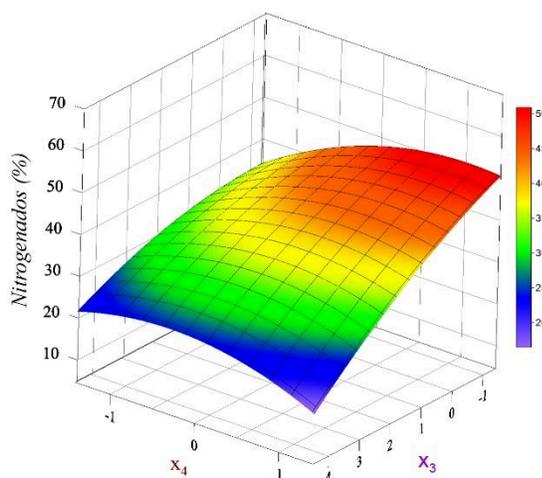


Figura 4.16 – Superfície de resposta para formação de compostos nitrogenados da hidropirólise, em função da porcentagem de catalisador (x_3/C) e do tempo de reação (x_4/t).

De acordo com a Superfície de Resposta (Figura 4.16), verificou-se que testes com tempos de reação mais longos tenderam a formar maiores quantidades de compostos nitrogenados, atingindo 48,94% em 23 min de reação. Por outro lado, a reação química realizada em um menor tempo (teste 13) proporcionou o melhor resultado para o teor de nitrogênio. O acúmulo de partículas finas de carvão no leito catalítico pode contribuir para a desativação do catalisador, conforme explicado por PATTIYA *et al.* (2012), e tempos de reação mais longos resultam em maior acúmulo de char no catalisador, acarretando uma interação insatisfatória com os voláteis.

A porcentagem de catalisador também influenciou na remoção de nitrogênio, grandes quantidades de hidrotalcita favorecem a queda do teor de nitrogênio, 75% de catalisador foi

utilizado no teste 13, obtendo 24,84% de compostos nitrogenados. PRADO *et al.* (2016) afirmaram que o mecanismo de Hofmann é uma via possível para a remoção de nitrogênio, haja vista que os sítios ácidos e básicos do catalisador hidrotalcita atuam na eliminação de nitrogênio. No entanto, o aumento da porcentagem de hidrotalcita para 85 e 100% não influenciou de forma significativa a quantidade de compostos nitrogenados, como pode ser visto na Figura 4.14. Fato esse que pode indicar que foi atingido um platô e que quantidades de catalisador acima de 75% não são interessantes. Maiores colunas de catalisador podem ter contribuído para o aumento do tempo de residência dos vapores no leito catalítico fixo, assim, mais bio-óleo permaneceu dentro do leito levando a menores rendimentos de líquido sem que houvesse uma melhora mais significativa na qualidade do bio-óleo obtido.

CHANG *et al.* (2015) estudaram a hidropirólise em leito fixo da microalga *Chlorella pyrenoidosa* e encontraram resultado semelhante (24,48% no teor de nitrogênio) usando Mo_2C como catalisador e H_2 a 60 bar para pirolisar microalgas. No entanto, seus outros resultados em diferentes condições apresentaram aproximadamente 58% de compostos nitrogenados. Muitas variáveis (tipo de reator, tempo de reação, tempo de residência dos vapores, catalisador, temperatura de reação, entre outros) são capazes de influenciar os processos de pirólise e hidropirólise. Pode-se então afirmar que existem parâmetros operacionais ideais a depender de cada configuração dos processos termoquímicos, biomassa e catalisador usados (GUEDES *et al.*, 2018). Ao comparar-se os resultados obtidos nesse trabalho com os resultados da pirólise solar catalítica na configurações *in situ*, realizada por ANDRADE *et al.* (2018b), observa-se que a remoção de compostos nitrogenados pode ter sido favorecida por um contato mais rápido dos vapores com o leito catalítico. Fato ocorrido para a pirólise solar *in situ* (hidrotalcita misturada a microalga possibilitando uma rápida interação entre vapores e catalisador) e para a hidropirólise *ex situ* (gás hidrogênio produzindo um arrete mais rápido dos vapores até o leito catalítico).

4.2.3.1.3. Efeito das Variáveis Porcentagem de Catalisador (x_3) e Tempo de Reação (x_4) na Quantidade de Hidrocarbonetos

A condição experimental com maior nível de hidrocarbonetos (37,01%) foi o teste 13 ($t = 2$ min e $C = 75\%$), ou seja, menos tempo para degradação da biomassa associado a elevadas porcentagens de catalisadores favoreceram a produção de hidrocarbonetos. ANDRADE *et al.*

(2018a) utilizando a mesma microalga e catalisador (precursor tipo hidrotalcita), realizaram pirólise *in situ* e obtiveram em média 14,70% de hidrocarbonetos, atingindo 21,37% em seu melhor resultado. CHANG *et al.* (2015) usaram *Chlorella pyrenoidosa* em um processo de hidropirólise catalítica e suas descobertas relataram 13,85% de hidrocarbonetos como melhor valor e a produção média permaneceu em 10,25%.

Vale ressaltar que os mesmos níveis do planejamento de experimentos, ou seja, elevada porcentagem de catalisador e baixos tempos de reação, levam simultaneamente a maximização dos hidrocarbonetos e minimização do teor de nitrogenados. Na Figura 4.17 apresenta-se a Superfície de Resposta, que confirma esta tendência para a formação de hidrocarbonetos. Esse ambiente experimental propiciou melhor interação entre hidrogênio, voláteis e catalisador.

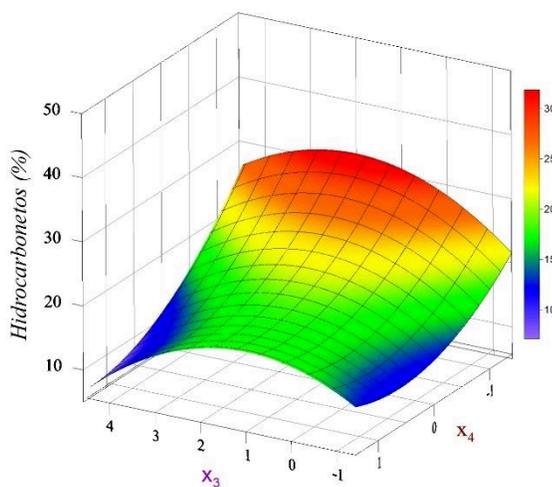


Figura 4.17 – Superfície de resposta para formação de hidrocarbonetos da hidropirólise, em função da porcentagem de catalisador (x_3/C) e do tempo de reação (x_4/t).

De acordo com BRIDGWATER (2012) o gás hidrogênio pode promover reações de hidrogenação em ligações saturadas. CHAGAS *et al.* (2016) afirmaram que as propriedades ácidas dos catalisadores podem modificar cadeias heterocíclicas de compostos nitrogenados. Ambos os episódios podem favorecer a geração de hidrocarbonetos aromáticos.

Na Superfície de Resposta da Figura 4.17 nota-se ainda que menores porcentagens de catalisador e tempos de reação intermediários ou longos prejudicaram a produção de hidrocarbonetos. Os testes 5 e 8 levaram em média, a apenas 13,50% de hidrocarbonetos. Tempos

de reação mais longos ajudaram no acúmulo de líquido no leito catalítico, facilitando assim a deposição de coque que pode favorecer reações secundárias capazes de quebrar moléculas de cadeia longa e formar quantidades maiores de gases não condensáveis. Nesse caso, a menor quantidade de catalisador aliada a longos tempos de reação podem favorecer a descarbonilação sobre a descarboxilação, maximizando a relação CO/CO₂ no gás, promovendo a perda de carbono para o gás e, portanto, minimizando o carbono na fração líquida (RESENDE, 2016).

Como afirmado anteriormente, no futuro, novos testes sob pressões mais elevadas devem ser realizados no intuito de promover maior formação de hidrocarbonetos. MELLIGAN *et al.* (2013) estudaram a hidropirólise analítica da biomassa *Miscanthus giganteus* e encontraram mais alcanos de cadeia longa, bem como um nível mais alto de hidrocarbonetos saturados quando a pressão do hidrogênio foi aumentada para 20 bar. Dessa forma, uma queda no rendimento de fenol pode ser observada porque reações de hidropirólise podem promover a formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos a partir dessas substâncias. DAYTON *et al.* (2016) estudaram a hidropirólise *in situ* em leito fluidizado de madeira de pinho e obtiveram conclusões semelhantes às de MELLIGAN *et al.* (2013), em seu estudo a quantidade de hidrocarbonetos alifáticos aumentou razoavelmente quando a pressão parcial do hidrogênio foi alterada de 4 para 8 bar a 425°C.

Os principais compostos químicos encontrados no bio-óleo compreenderam hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ácidos carboxílicos, alcenos, fenóis, nitrilos, aminas e amidas. Entretanto, o bio-óleo ainda exibiu menos tipos de compostos (aproximadamente 35) quando comparado com a pirólise solar catalítica *in situ* (ANDRADE *et al.*, 2018a) e com a pirólise solar catalítica *ex situ* (aproximadamente 50 e 40 respectivamente). A menor faixa de tempo de reação escolhida para executar os experimentos pode ter contribuído para a estabilidade durante os a execução dos experimentos, ajudando a minorar a quantidade de diferentes reações durante a degradação da biomassa. Os principais compostos encontrados no bio-óleo da CSH são apresentados no Apêndice F.

Na composição do bio-óleo foram encontrados hidrocarbonetos aromáticos como tolueno, etilbenzeno, 1,3-ciclopentadieno, 1,3,5-cicloheptatrieno 1,3,5,7-ciclooctatetraeno, ciclobutano e estireno, sugerindo que a presença do hidrogênio favoreceu a conversão do material orgânico da microalga em compostos de maior valor agregado. WANG *et al.* (2013) argumentaram que hidrocarbonetos aromáticos podem ser formados a partir de triglicerídeos e aminoácidos. Esta

geração em particular pode ser associada aos aminoácidos aromáticos apresentados (tirosina e fenilalanina) na composição proteica das microalgas. YANG *et al.* (2009) explicaram possíveis rotas de remoção do grupo hidroxila de substâncias fenólicas, que poderia ocorrer por eliminação direta ou por desidratação térmica de álcoois cíclicos saturados, formando anéis aromáticos pela adição de H₂.

Essas conversões são extremamente valiosas, pois os hidrocarbonetos aromáticos são produtos úteis que podem ser misturados à gasolina para elevar o número de octanagem e, conseqüentemente, o poder calorífico do bio-óleo, melhorando suas propriedades gerais de combustível.

4.2.4. Otimização Simultânea de Múltiplas Respostas do Processo de Hidropirólise

A função de desejabilidade (DERRINGER & SUICH, 1980) foi usada neste trabalho como uma técnica de otimização de múltiplas respostas, cujos resultados são apresentados na Figura 4.18.

Apresenta-se uma síntese da melhor faixa experimental, com base nos resultados gerais da função de desejabilidade. Para determinação das melhores condições operacionais, ou seja, aquelas que levam à produção de maior quantidade de bio-óleo com porcentagens mais altas de hidrocarbonetos e teores mais baixos de compostos nitrogenados e oxigenados, foi realizado um estudo de otimização de múltiplas respostas com base em uma função de conveniência. Usando a função de conveniência, as condições ideais encontradas foram porcentagem de catalisador (x_3) no nível $+\alpha$ (50%) e tempo de reação (x_4) no nível $-\alpha$ (2 min). De acordo com estudo de otimização de múltiplas repostas, essa condição de operação seria capaz de produzir um rendimento de bio-óleo de aproximadamente 44%, com 32% de hidrocarbonetos, 31% e 37,5% de compostos nitrogenados e oxigenados, respectivamente.

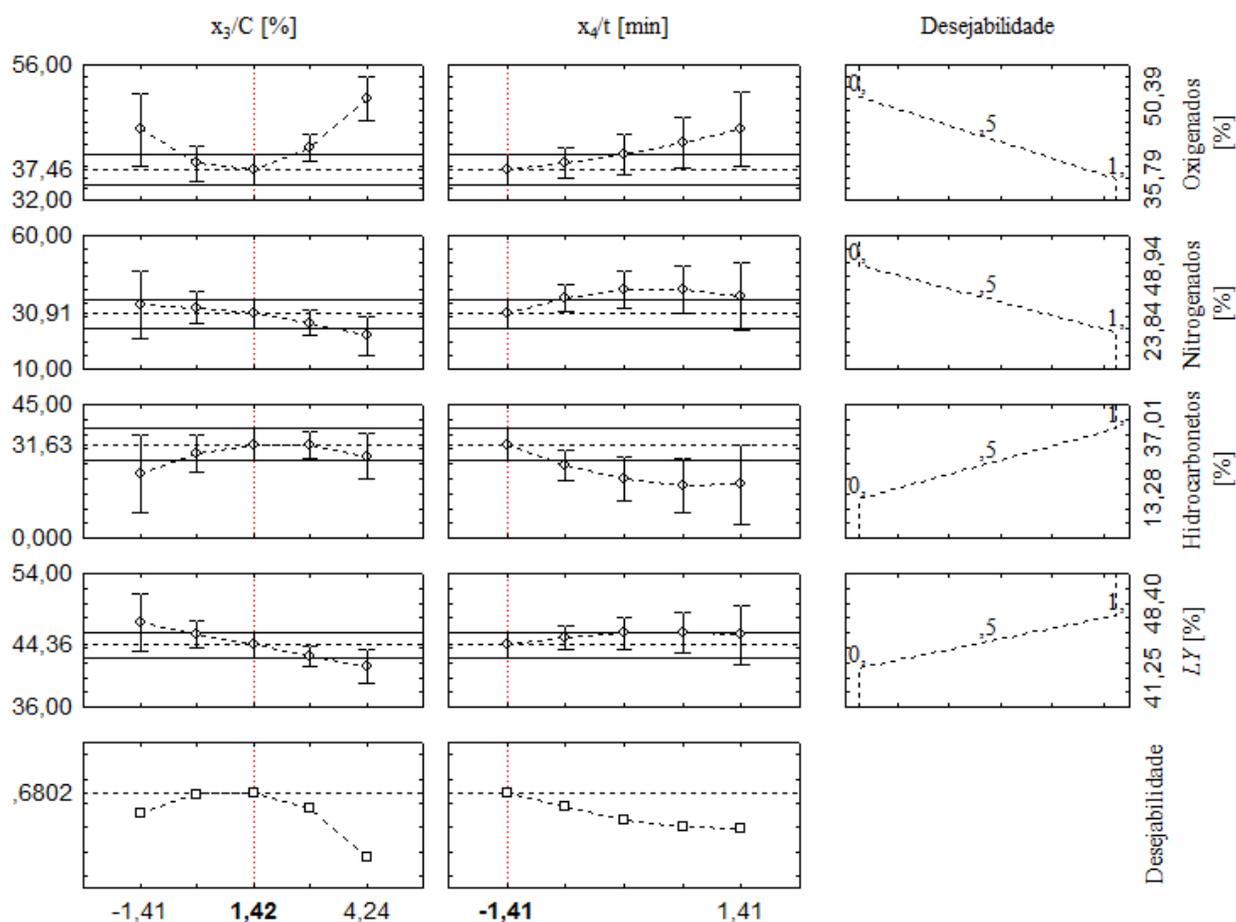


Figura 4.18 – Otimização simultânea das respostas das variáveis %Oxigenados, %Nitrogenados, %Hidrocarbonetos e rendimento de líquido (*LY*) do processo de hidropirólise, em função da porcentagem de catalisador (*C*) e do tempo de reação (*t*).

Na Tabela 4.13 expõe-se a comparação dos resultados obtidos no estudo de desejabilidade com os resultados da corrida experimental 12.

Tabela 4.13 – Comparação do estudo de desejabilidade com a corrida experimental número 12.

Comparação	x ₃	x ₄	C [%]	t [min]	Oxigenados [%]	Nitrogenados [%]	Hidrocarbonetos [%]	LY [%]
Desejabilidade	1,42	-1,41	50,13	2	37,46	30,91	31,63	44,36
12	1,41	-1,41	50,00	2	38,65	29,72	31,63	44,82

É possível verificar a semelhança nos resultados, confirmando que as equações de regressão foram capazes de prever com sucesso o rendimento de líquido, bem como as porcentagens de hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados do bio-óleo. Além disso, a metodologia de otimização simultânea utilizada neste trabalho foi bem-sucedida.

4.2.4.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) do Bio-óleo

Na Figura 4.19, pode ser observada a funcionalidade orgânica do bio-óleo no espectro de FTIR. As análises de FTIR foram realizadas no bio-óleo obtido dos testes 3, 4, 7 e 11.

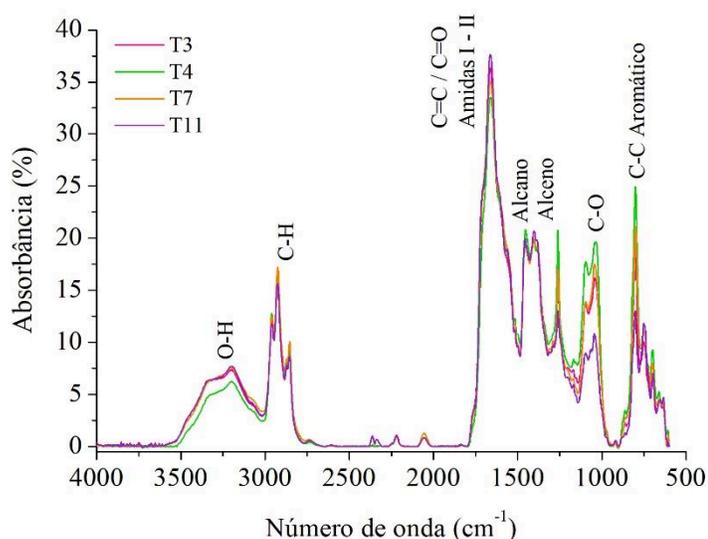


Figura 4.19 – Espectros FTIR do bio-óleo advindo da hidropirólise da *Chlamydomonas reinhardtii*.

O bio-óleo de pirólise de microalgas contém uma ampla gama de produtos químicos orgânicos complexos, porém a maioria dos grupos funcionais foi detectada. Os resultados do FTIR mostram os mesmos grupos funcionais para todos os testes, reafirmando a reprodutibilidade e consistência experimental com as análises GC-MS.

A banda de vibração de estiramento da ligação O-H (variando entre 3200 e 3600 cm^{-1}) indica a presença de fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos. As vibrações C-H, também de estiramento (2800 - 3000 cm^{-1}) e vibração de deformação C-H (1350 - 1460 cm^{-1}) implicam na presença de alcanos. Entre 1570 e 1675 cm^{-1} são encontradas vibrações de estiramento C=C,

indicando presença de alcenos. N-H e C-N, correspondentes a pirrol, aminas, amidas e nitrilos, estão presentes entre 1500-1550 cm^{-1} , grupos C=O e Amida I podem ser encontrados na região de 1583 cm^{-1} (ERTAS *et al.*, 2010; YIN *et al.*, 2013; ZAINAN *et al.*, 2015). As vibrações de estiramento entre 1450 e 1550 cm^{-1} e as faixas de vibração de deformação entre 750 e 950 cm^{-1} apontam para a presença de compostos aromáticos (C-C aromático). As vibrações de estiramento C-O entre 950 e 1300 cm^{-1} indicam a presença de compostos oxigenados, como fenol, álcool, ácidos carboxílicos, cetonas e aldeídos (ERTAS *et al.*, 2010; MEESUK *et al.*, 2011).

Estes resultados indicaram que a presença do gás hidrogênio e do catalisador hidrotalcita conseguiu produzir um bio-óleo com grupos alcenos e hidrocarbonetos aromáticos relativamente altos.

4.2.4.2. Análise Elementar, Poder Calorífico Superior (HHV) e Teor de Água do Bio-óleo

A análise elementar e o poder calorífico (HHV) do bio-óleo estão listados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Análise elementar e poder calorífico superior do bio-óleo da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Bio-óleo		
Análise Elementar [%]	C	64,28 ± 0,16
	H	8,65 ± 0,04
	N	13,51 ± 0,13
	S	2,24 ± 0,03
	O ^a	11,33 ± 0,06
	HHV ^b [MJ/Kg]	25,22 ± 0,03
	HHV ^c [MJ/Kg]	25,05 ± 0,06

^a Teor de oxigênio calculado por diferença de acordo com a Equação (3.11).

^b HHV calculado a partir da composição elementar (SHENG & AZEVEDO, 2005).

^c HHV obtido a partir de análise em bomba calorimétrica.

As análises de poder calorífico do bio-óleo realizadas tanto pelo método matemático (resultados da composição elementar CHNS) quanto pelo auxílio de bomba calorimétrica apresentaram resultados semelhantes. O HHV obtido através da análise elementar foi de

25,20 MJ/kg e o HHV obtido através da bomba calorimétrica foi de 25,04 MJ/kg, confirmando que o modelo proposto por SHENG & AZEVEDO (2005) para predição de poder calorífico superior de combustíveis de biomassa é bastante adequado. MEESUK *et al.* (2011) estudaram hidropirólise rápida em leito fluidizado de casca de arroz e relataram um poder calorífico médio de 26,78 MJ/kg. A diminuição do teor de oxigênio, bem como o aumento do teor de carbono são necessárias para um aumento do poder calorífico superior do bio-óleo (BRIDGWATER, 2018a). Ao comparar-se o HHV do bio-óleo com o HHV do etanol (30 MJ/kg), observa-se que os valores não estão muito distantes.

A hidropirólise catalítica da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* pode se apresentar como uma alternativa na otimização da qualidade do bio-óleo, reduzindo o teor de oxigênio e consequentemente elevando o HHV. Pode-se também observar que quando comparado ao poder calorífico da biomassa, o HHV do bio-óleo foi majorado de 20 para 25 MJ/kg, revelando que o processo de pirólise contribuiu para o armazenamento de energia, aproximando-o mais de um combustível comercial.

O teor de água encontrado no bio-óleo foi de $8,25\% \pm 0,85\%$, valor abaixo da quantidade considerada típica para o bio-óleo, que é de 25% (BRIDGWATER, 2018b). DAYTON *et al.* (2013) estudaram a hidropirólise em leito fluidizado de madeira de pinho, encontrando teores de água entre 10,4% e 47%. A presença de água no bio-óleo pode ter efeito na viscosidade e estabilidade, podendo causar separação de fases, redução do poder calorífico, da densidade e da estabilidade, bem como o aumento do pH, o que dificulta a miscibilidade em combustíveis e o armazenamento do bio-óleo.

4.2.5. Caracterização do *Bio-char*

4.2.5.1. Espectroscopia de Infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR) do *Bio-char*

Nas Figuras 4.20a e 4.20b mostram-se espectros de FTIR para fração sólida, bem como sua comparação com a fase líquida. As análises de FTIR foram realizadas no bio-char obtido dos testes 1, 4, e 6.

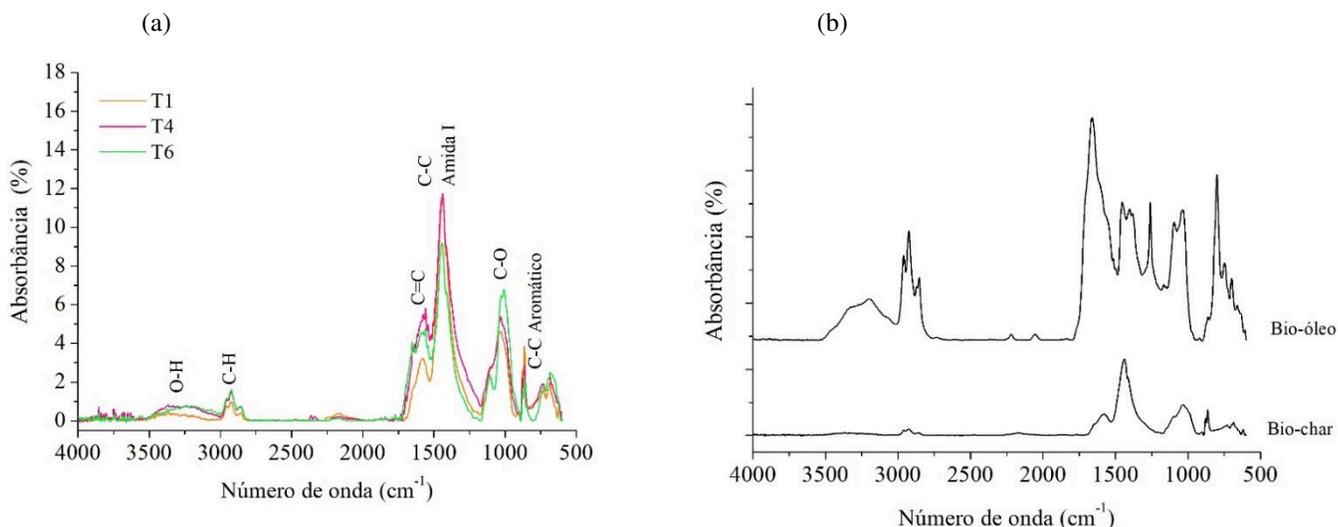


Figura 4.20 – Espectros FTIR do *bio-char* (a) e comparação entre os dois espectros: *bio-óleo* e *bio-char* (b).

Comparando o espectro FTIR do *bio-char* com o do *bio-óleo*, observa-se que as bandas que variaram entre 2800–3000 cm⁻¹ e 1570-1675 cm⁻¹, correspondendo a vibrações de estiramento C-H e C=C respectivamente, bem como grupos C-C aromáticos [vibrações de estiramento (1450-1550 cm⁻¹) e vibrações de deformação de 750 a 950 cm⁻¹] diminuíram no *bio-char* devido ao craqueamento térmico e à hidrogenação de grupos aromáticos e alifáticos, levando à formação de hidrocarbonetos.

Os grupos funcionais contendo oxigênio C-O (950-1300 cm⁻¹) e O-H (3200-3600 cm⁻¹) diminuíram após a reação de hidropirólise, produzindo CO, CO₂, H₂O e compostos oxigenados encontrados na fração líquida. O mesmo aconteceu com os grupos Amidas I e II (1500–1590 cm⁻¹) (HONG *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2016).

Depois que a maioria dos grupos funcionais foi removida durante a hidropirólise, os picos identificados correspondentes ficaram mais fracos, significando que a degradação da biomassa ocorreu com sucesso.

4.2.5.2. Análises Elementar e Imediata, Poder Calorífico Superior (HHV) e MEV do *Bio-char*

As análises imediata e elemental e o poder calorífico (HHV) do *bio-char* obtido dos testes 1, 4, e 6 estão listados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Análise imediata e elementar do *bio-char* da *Chlamydomonas reinhardtii*.

<i>Bio-char</i>		
Análise Imediata [%]	Umidade	2,33 ± 0,16
	Voláteis	25,66 ± 0,71
	Cinzas	40,39 ± 0,49
	Carbono fixo	33,95 ± 0,80
Análise Elementar [%]	C	43,53 ± 0,15
	H	2,03 ± 0,06
	N	5,55 ± 0,06
	S	0,10 ± 0,03
	O ^a	8,41 ± 0,53
	HHV ^b [MJ/Kg]	15,83 ± 0,05

^a Teor de oxigênio calculado por diferença de acordo com a Equação (3.13).

^b HHV calculado a partir da composição elementar (CHANNIWALA & PARIKH, 2002).

Como esperado, devido à sua composição proteica, o *bio-char* da *Chlamydomonas reinhardtii* apresentou maior teor de nitrogênio (5,55% ± 0,06% em massa) que outros *bio-chars*, oriundos de diferentes biomassas. PATTIYA *et al.* (2012) encontraram 0,35% na palha de arroz, 0,6% em folhas de cana-de-açúcar e 1,16% em serragem de bambu. TORRI *et al.* (2011) afirmam que o *bio-char* de microalgas enriquecido com nitrogênio pode ser usado como fonte liberadora de nitrogênio no solo.

Em relação ao alto teor de carbono (43,53% ± 0,15% em massa) e HHV (cerca de 16 MJ/kg), pode-se concluir que esse *bio-char* é aceitável como combustível sólido renovável. De acordo com YU *et al.* (2017), o HHV do *bio-char* de microalgas pode variar entre 7,6 – 23,0 MJ/kg. Verificou-se também que o *bio-char* contém um percentual expressivo de cinzas (40,39% ± 0,49% em massa), o que pode ter diminuído seu poder calorífico.

Por outro lado, o conteúdo de oxigênio (8,41% ± 0,53% em massa) e o de hidrogênio (aproximadamente 2% em massa) são baixos. Em comparação com as análises da matéria-prima (microalga *Chlamydomonas reinhardtii*), realizadas por ANDRADE *et al.* (2018a), os teores de O e H foram reduzidos, provavelmente por reações de desidratação, descarbonilação e descarboxilação, o que é consistente com os resultados do FTIR. A formação de hidrocarbonetos leves (CH₄ e C₂) durante o processo de hidropirólise também pode ter ajudado a diminuir as quantidades de H (YU *et al.*, 2017; ABOULKAS *et al.*, 2017).

A estrutura do *bio-char* observada na Figura 4.21 apresenta porosidade irregular, como um material quebradiço, e é extremamente diferente da estrutura original das microalgas. As características obtidas são semelhantes às encontradas por TORRI *et al.* (2011).

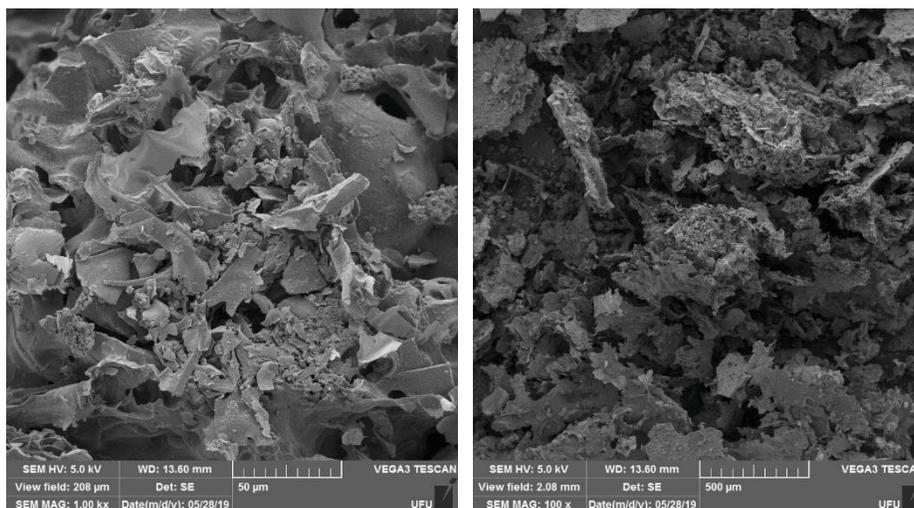


Figura 4.21 – Imagens de MEV do *bio-char* obtido da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

4.2.5.3. Análises de Difração de Raios X (DRX) do *Bio-char*

Na Figura 4.22 apresenta-se o padrão de DRX para o *bio-char* obtido através da hidropirólise da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

O alto ruído de fundo exibe características de materiais altamente desordenados na forma de carbono amorfo. O padrão de DRX (Figura 4.22) mostra um pico de difração em torno de 27° que corresponde à reflexão 002 do carbono. CHEN *et al.* (2016) estudaram a estrutura física e propriedades químicas do *bio-char* derivado da pirólise de lignina e igualmente encontraram picos de reflexão 002 que implicam em estruturas semelhantes a grafite.

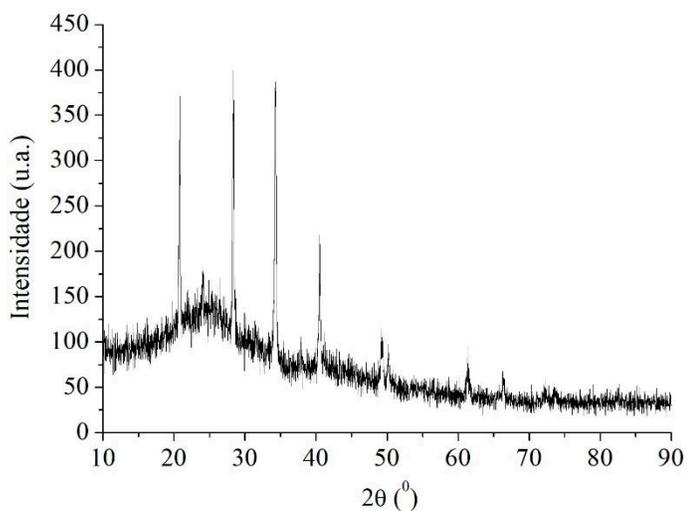


Figura 4.22 – DRX do *bio-char* obtido a partir da CSH da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

TAKAGI *et al.* (2004) estudaram a estrutura de empilhamento de carbono em carvão e afirmaram que o pico 002 para os carvões pode estar atribuído às pequenas dimensões dos cristalitos perpendiculares às camadas aromáticas. O pico de difração em torno de $2\theta = 43^\circ$ corresponde à reflexão 100 do carbono e pode estar relacionado à presença de estruturas intermediárias entre grafite e o estado amorfo, também chamadas estruturas de camada aleatória. Os vários picos encontrados podem indicar a presença de materiais não carbonáceos como minerais (CHEN *et al.*, 2016; SONIBARE *et al.*, 2010).

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Este capítulo apresenta as principais conclusões obtidas no desenvolvimento deste trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Este trabalho teve dois enfoques, estudo da produção de hidrogênio via eletrólise alcalina da água com uso de energia solar (utilização de um painel fotovoltaico) e avaliação das melhores condições para produção de bio-óleo a partir da hidropirólise solar catalítica da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* usando precursor catalítico tipo hitrotalcita.

O perfil de produção de hidrogênio foi traçado com sucesso em função das duas variáveis estudadas (irradiação solar e concentração de KOH). A irradiação (x_2) teve grande influência na corrente de operação e consequentemente na vazão de H_2 produzido, devido ao comportamento da curva característica I-V, intrínseco dos painéis fotovoltaicos. Importante ressaltar que a incidência solar na região de Uberlândia é abundante e esse recurso natural renovável pode ser mais bem explorado.

A variação na produção de gás hidrogênio esteve entre 45,09 e 79,02 mL/min. A menor produção ocorreu com o uso da menor irradiação (588 W/m^2) e a maior vazão volumétrica se deu com o uso da maior irradiação solar (1012 W/m^2).

A concentração de solução de KOH (x_1) utilizada é importante para um melhor controle da tensão utilizada e pode ajudar na configuração de células em série. Concentrações intermediárias se mostraram mais eficientes na produção de H_2 , devido ao aumento da condutividade da solução e consequentemente minoração da resistência elétrica. Ao passo que concentrações muito baixas não são capazes de diminuir essa resistência e concentrações muito elevadas podem causar um efeito de formação de pares de íons, que por sua vez também aumenta a resistência elétrica e desfavorece a reação de eletrólise.

As condições que maximizam a vazão volumétrica de hidrogênio se encontram nos níveis de maior irradiação e concentrações intermediárias, sendo possível calcular uma concentração ótima a ser utilizada em função da irradiação em que se trabalha.

A qualidade do gás H₂ produzido foi bastante atendível, visto que a unidade não dispunha de nenhum sistema de purificação. A pureza do gás H₂ foi de 98,40% ± 0,13%, o que indica que os gases do ânodo e de cátodo não se misturaram e que a placa de separação entre os eletrodos foi eficaz.

A sintetização e tratamento térmico do catalisador hidrotalcita foram realizados com sucesso. As análises termogravimétricas, difração de raios X e infravermelho indicaram estabilidade térmica e na estrutura do precursor catalítico tipo hidrotalcita e confirmaram a formação dos óxidos mistos responsáveis pela característica ácido-base de catalisador. A análise de área específica BET e propriedades de textura apresentaram valores significativos, uma área de 247 m²/g e mesoporos de 2,06 nm.

A produção de sólido foi bastante influenciada pelo tempo de reação, sendo que o nível + α (23 min) dessa variável favoreceu a degradação térmica da biomassa e atingiu a porcentagem mais baixa de sólido (24,93 min).

A produção de líquido esteve entre 41,25 e 48,40%, sendo que o menor tempo de reação (2 min) aliado á maior porcentagem de catalisador (100,00%) foram responsáveis pela menor produção de líquido. Enquanto os níveis centrais (25,00% de catalisador e 13 min) apresentaram as maiores porcentagens de bio-óleo.

A hidropirólise foi bastante eficaz na produção de líquido, atingindo 48,83% de rendimento na condição experimental ótima, na qual a porcentagem de catalisador (x_3) se encontra entre o nível intermediário e o baixo (13,96%) e o tempo de reação (x_4), próximo ao nível central do planejamento experimental (13,2 min). Devido à forma de arraste dos vapores da hidropirólise (feito apenas com o auxílio do gás hidrogênio), menores colunas de catalisador permitiam um tempo intermediário de retenção dos vapores no leito catalítico, favorecendo a produção de bio-óleo.

Os rendimentos da fase gasosa permaneceram abaixo dos rendimentos de líquido, variando entre 24 e 32%. Parte da região de minimização da fase gasosa coincide com a região de maximização de líquido, ou seja, tempos de reação mais curtos e intermediários aliados a porcentagens de catalisador entre o nível intermediário e baixo desfavorecem a produção de gás.

A qualidade da fração líquida foi satisfatória, atingindo 37,01% de hidrocarbonetos em seu melhor teste, no qual a condição experimental capaz de majorar esses compostos se dá no nível - α da variável tempo de reação (2 min) associado a uma porcentagem de catalisador de 75,00%. Os

compostos nitrogenados são minimizados nos mesmos níveis em que ocorre o aumento de hidrocarbonetos, implicando que nessas condições existe uma interação adequada entre vapores de hidropirólise e catalisador.

A diminuição do teor de oxigenados é bastante influenciada pela porcentagem de catalisador utilizada. Sendo que o menor nível de oxigenação (35,79%) ocorreu com 7,32% de catalisador e 5 min de reação química. Quando comparado com o processo de pirólise solar catalítica, a porcentagem de compostos oxigenados diminuiu em quase 12%, implicando que uso de gás hidrogênio foi capaz de reduzir, ainda que de forma sutil, esses compostos.

O precursor catalítico tipo hidrotalcita combinado com o uso de gás H₂ foi capaz de melhorar a seletividade para formação de hidrocarbonetos, bem como diminuir a quantidade de compostos oxigenados e nitrogenados.

A fase líquida era composta por fenóis, ácidos graxos, alcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, entre outros. Este estudo mostrou que o bio-óleo obtido a partir da *Chlamydomonas reinhardtii* tem bom potencial para ser usado como combustível ou como fonte de produtos químicos de alto valor agregado. Esses resultados encorajadores sugerem que o processo de hidropirólise solar catalítica pode ser uma via eficaz de produção de bio-óleo a partir de biomassa de microalgas.

5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com o intuito de aperfeiçoar ambos os processos estudados, a seguir encontram-se algumas sugestões de trabalhos futuros:

- Estudar um conjunto de 5 células em série para o aumento da produção de hidrogênio.
- Otimização da célula eletrolítica para diminuição das resistências durante a eletrólise (troca da placa de acrílico por membrana semi-permeável e substituição dos eletrodos de inox por níquel ou platina, além do aumento de sua área superficial).
- Teste de novos catalisadores juntamente com a utilização do gás hidrogênio.
- Utilização de outros tipos de concentradores solar, capazes de atingir maiores taxas de aquecimento, bem como maiores temperaturas.

- Construção de uma unidade solar de pirólise mais robusta que comporte a injeção de maiores vazões e pressões de hidrogênio (visando segurança de processo) com intuito de melhorar a remoção dos compostos oxigenados.
- Estudo da cinética, bem como proposição de mecanismos de reações para a hidropirólise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABELLÓ, S.; MEDINA, F.; TICHIT, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; SUEIRAS, J. E.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. Aldol condensation of campholenic aldehyde and MEK over activated hydrotalcites. **Appl. Catalysis B: Environmental**. v.70, p. 577-584, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.01.021>
- ABOULKAS, A.; HAMMANI, H.; EL ACHABY, M.; BILAL, E.; BARAKAT, A.; EL HARFI, K. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and *bio-char*. **Bioresource Technology**. v. 243, p. 400-408, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.098>
- AHMAD, G. E.; EL SHENAWY, E. T. Optimized photovoltaic system for hydrogen production. **Renewable Energy**, v. 31, p. 1043-1054, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.05.018>
- ALHROUB, I.; SHEN, W.; YAN, J.; SULKES, M. Thermal cracking of triacylglycerols: molecular beam studies. **J. Anal Appl. Pyrol.** v. 115, p. 24–36, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.06.010>
- ANDRADE, L.A.; BARROZO, M.A.S; VIEIRA, L.G.M. Catalytic solar pyrolysis of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Solar. Energy**. v. 173, p. 928–938, 2018a. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.035>
- ANDRADE, L.A. Pirólise Solar Catalítica De Microalgas. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade De Engenharia Química Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química – Tese de Doutorado, 2018b.
- ANTONY, F.; DURSCHNER, C.; REMMERS, K. Photovoltaics for professionals, solar electric systems, marketing, design and installation. Beuth Verlag GmbH Earthscan, Solarpraxis AG, 2007.
- ASTM E871-82. Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, 2019.
- ASTM E872-82. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, 2019.
- ASTM E1534-93. Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels, ASTM International, 2019.

- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (BEN). Empresa de Pesquisa Energética – EPE. Ministério de Minas e Energia, 2018.
- BARBOSA, J. M.; ROSSI, R. A. S.; ANDRADE, L.A.; BARROZO, M.A.S.; VIEIRA, L. G. M. Pirólise solar catalítica *ex situ* de microalga: *Chlamydomonas reinhardtii*. Simpósio Comemorativo 40 anos Área de Sistemas Particulados DEQ/UFSCar. 2019.
- BENEROSO, D.; BERMÚDEZ, J. M.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. A. Microwave pyrolysis of microalgae for high syngas production. **Bioresource Technology**. v. 144, p. 240–246, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.102>
- BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Fundamentals of heat and mass transfer, 7 Ed. John Wiley & Sons, p. 819-826, 2012.
- BALAGURUMURTHY, B.; BHASKAR, T. Hydrolysis of lignocellulosic biomass: state of the art review. **Biomass Conversion and Biorefinery**. v. 4, p. 67–75, 2014. <https://doi.org/10.1007/s13399-013-0086-2>
- BHANDARI, R.; CLEMENS, A. T.; ZAPP, P. Life cycle assessment of hydrogen production via electrolysis – a review. **Journal of Cleaner Production**. v. 85, p. 151-163, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.07.048>
- BHATTACHARYYA, R.; MISRA, A.; SANDEEP, K. C. Photovoltaic solar energy conversion for hydrogen production by alkaline water electrolysis Conceptual design and analysis. **Energy Conversion and Management**. v. 133, p.1–13, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.057>
- BRIDGWATER, A. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chem. Eng. J.** v. 91, p. 87-102, 2003. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(02\)00142-0](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(02)00142-0)
- BRIDGWATER, A; CZERNIK, S; DIEBOLD, J. MEIER, D.; OASMAA, A.; PEACOCKE, C.; PISKORZ, J.; RADLEIN, D. Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook. IEA Bioenergy, CPL Press. v. 2, p. 1-196, 2008.
- BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**. v. 38, p. 68–94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- BRIDGWATER, B. T. Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part II. **Johnson Matthey Technology Review**. v. 62, p. 150–160, 2018a. <https://doi.org/10.1595/205651318X696738>
- BRIDGWATER, B. T. Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass: Part I. **Johnson Matthey Technology Review**. v. 62, p. 118–130, 2018b. <https://doi.org/10.1595/205651318X696693>

- BUTLER, E.; DEVLIN, G.; MEIER, D.; MCDONNELL, K. A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 4171–4186, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.035>
- CABEZAS, M. D.; FRAK, A. E.; SANGUINETTI, A.; FRANCO, J. I.; FASOLI, H. J. Hydrogen energy vector: Demonstration pilot plant with minimal peripheral equipment. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 32, p. 18165–18172, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.040>
- CARMO, M.; FRITZ, D. L.; MERGEL, J.; STOLTEN, D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, p. 4901–4934, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>
- CAVANI, F.; TRIFFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. *Catalysis Today*. v. 11, p. 173–186, 1991. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- CHAGAS, M.B.E.; DORADO, C.; SERAPIGLIA, M.J.; MULLEN, A.C.; BOATENG, A.A.; MELO, A.F.M.; ATAÍDE, C.H. Catalytic pyrolysis-GC/MS of Spirulina: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. *Fuel*. v. 179, p. 124–134, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.076>
- CHANG, Z.; DUAN, P.; XU, Y. Catalytic hydrolysis of microalgae: Influence of operating variables on the formation and composition of bio-oil. **Bioresource Technology**. v. 184, p. 349–354, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.014>
- CHAKIK, F. E.; KADDAMI, M.; MIKOU, M. Effect of operating parameters on hydrogen production by electrolysis of water. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 42, p. 25550–25557, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.015>
- CHANNIWALA, S.A.; PARIKH, P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**. v. 81, p. 1051–1063, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00131-4)
- CHEN, W. H.; LIN, B. J.; HUANG, M. Y.; CHANG, J. S. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. **Bioresource Technology**. v. 184, p. 314–327, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.050>
- CHEN, W.; SHI, S.; NGUYEN, T.; CHEN, M.; ZHOU, X. Effect of temperature on the evolution of physical structure and chemical properties of *bio-char* derived from co-pyrolysis of lignin with high-density polyethylene. **BioResources**. v. 11, p. 3923–3936, 2016. <https://doi.org/10.15376/biores.11.2.3923-3936>

- CHEN, W. H.; CHU, Y. S.; LIU, J. L.; CHANG, J. S. Thermal degradation of carbohydrates, proteins and lipids in microalgae analyzed by evolutionary computation. **Energy Conversion and Management**. v. 160, p. 209–219, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.01.036>
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**. v. 21, p. 300-311, 1997. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>
- CRESESB CEPEL. Disponível em:
<http://www.cresesb.cepel.br/images/tutorial_solar/Image57.gif>
Acesso em: 05 de Setembro de 2019
- CUNHA P. C. R. Efeito Da Adição De Hidrogênio Produzido A Partir De Eletrólise Alcalina no Desempenho de um Motor de Combustão Interna. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade De Engenharia Química Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química – Dissertação de Mestrado, 2017.
- DAYTON, D. C.; CARPENTER, J.; FARMER, J.; TURK, B.; GUPTA, R. Biomass Hydropyrolysis in a Pressurized Fluidized Bed Reactor. **Energy and Fuels**. v. 27, p. 3778-3785, 2013. <https://doi.org/10.1021/ef400355t>
- DAYTON, D. C.; HLEBAK, J.; CARPENTER, J. R.; WANG, K.; MANTE, O. D.; PETERS, J. E. Biomass hydropyrolysis in a fluidized bed reactor. **Energy and Fuels**. v. 30, p. 4879-4887, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00373>
- DENT, R. M.; HAN, M.; NIYOGI, K. K. Functional genomics of plant photosynthesis in the fast lane using *Chlamydomonas reinhardtii*. **Trends in Plant Science**. v. 6, p. 364–371, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(01\)02018-0](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(01)02018-0)
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **J. Qual. Technol.** v. 12, p. 214–219, 1980. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>
- DÍEZ, V.K.; APESTEGUIA, C.R.; DI COSIMO, J.I. Effect of the acid-base propertirs of MgAl mixed oxides on the catalyst deactivation during aldol condensation reactions. **Latin amerian Applied Resarch**. v.33, p. 79-86, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.053>
- DNV-GL - ENERGY TRANSITION OUTLOOK, A global and regional forecast to 2050. DNV-GL, 2019.

- DU, Z.; LI, Y.; WANG, X.; WAN, Y.; CHEN, Q.; WANG, C.; RUAN, R. Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 4890–4896, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.055>
- DU, Z.; MA, X.; LI, Y.; CHEN, P.; LIU, Y.; LIN, X.; RUAN, R. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis of microalgae with zeolites: Catalyst screening in a pyroprobe. **Bioresource Technology**. v. 139, p. 397–401, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.053>
- DUAN, P.; BAI, X.; XU, Y.; ZHANG, A.; WANG, F.; ZHANG, L.; MIAO, J. Non-catalytic hydrolysis of microalgae to produce liquid biofuels. **Bioresource Technology**. v. 136, p. 626–634, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.050>
- ERTAS, M.; HAKKI ALMA, M. Pyrolysis of laurel (*Laurus nobilis* L.) extraction residues in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and *bio-char*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 88, p. 22–29, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.006>
- FRAUNHOFER-ISE ANNUAL REPORT, Brief Overview Industrialisation of water electrolysis in Germany: Opportunities and challenges for sustainable hydrogen for transport, electricity and heat. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE- Freiburg, 2019.
- FUKUROZAKI, S. H. Avaliação do Ciclo de Vida de Potenciais Rotas de Produção de Hidrogênio : Estudo dos Sistemas de Gaseificação da Biomassa e de Energia Solar Fotovoltaica. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Autarquia associada à Universidade de São Paulo - Tese de Doutorado, 2011.
- GARCIA, D. M. Forno solar com lentes de Fresnel e aplicações com laser solar. Universidade Nova de Lisboa - Dissertação de Mestrado, 2013.
- GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A.R. Operating Parameters for Bio-Oil Production in Biomass Pyrolysis : A Review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 129, p. 134–149, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>
- GOH, K.H.; LIM, T.T.; DONG, Z. Application of layered double hydroxides for the removal of oxyanions. **Water Res.** v. 42, p. 1343–1368, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>
- GOYAL, H.B.; SEAL D.; SAXENA R.C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. **Energy Rev.** v. 12, p. 504–517, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.07.014>
- GSR – RENEWABLE GLOBAL STATUS REPORT. A comprehensive annual overview of the state of renewable energy. Renewable Energy Policy Network, GSR, 2018.

- HALLENBECK, P.C.; GROGGER, M.; MRAZ, M.; VEVERKA D. Solar biofuels production with microalgae. **Appl. Energy**. v. 179, p. 136–145, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.024>
- HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. *Electrochemistry*. 2 ed. Weinheim, New York: Wiley-VCH, p. 21-68, 2007.
- HELIODON CÁLCULO DECLINAÇÃO. Disponível em:
<http://www.heliodon.com.br/calcular_declinacao_2.html>
Acesso em: 10 de Setembro de 2019
- HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B. *Energia e meio ambiente*. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.
- HONG, B.Q.; WANG, X.J.; ZHOU, Z.J.; YU, G.S. A comparison of the gas-product-release characteristics from coal pyrolysis and hydrogasification. **Energy Technol.** v. 01, p. 449-456, 2013. <https://doi.org/10.1002/ente.201300052>
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) - *World Energy Outlook*, 2018.
- JAN, O.; MARCHAND, R.; ANJOS, L. C. A.; SEUFITELLI, G. V. S.; NIKOLLA, E.; RESENDE, F. L. P. Hydropyrolysis of lignin using Pd/HZSM-5. **Energy and Fuels**. v. 29, p. 1793-1800, 2015. <https://doi.org/10.1021/ef502779s>
- JCPDS 70-2151. *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns* - International Center for Diffraction Data, 1985.
- JOARDDER, M. U. H.; HALDER, P. K.; RAHIM, A.; PAUL, N. Solar Assisted Fast Pyrolysis: A Novel Approach of Renewable Energy Production. **Journal of Engineering**. v. 2014, p. 1-9, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/252848>
- KNOB, D. Geração de hidrogênio por eletrólise da água utilizando energia solar fotovoltaica. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo – Dissertação de Mestrado, 2013.
- LEBEDEVA, O.; TICHIT, D.; COQ, B. Influence of the compensating anions of Ni/Al and Ni/Mg/Al layered double hydroxides on their activation under oxidising and reducing atmospheres. **Applied Catalysis A: General**. v. 183, p. 61-71, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00039-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00039-3)
- LU, Q.; LI, W.-Z.; ZHU, X. F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**. v. 50, p. 1376–1383, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.01.001>

- MARKER, T. L.; FELIX, L. G.; LINCK, M. B.; ROBERTS, M. J. Integrated Hydropyrolysis and Hydroconversion (IH₂) for the Direct Production of Gasoline and Diesel Fuels or Blending Components from Biomass, Part 1: Proof of Principle Testing. **Environmental Progress and Sustainable Energy**. v. 31, p. 191–199, 2012. <https://doi.org/10.1002/ep.10629>
- MARKER, T.; Felix, L. G.; Linck, M. B.; Roberts, M. J.; Ortiz-Toral, P.; Wangerowa, J. Integrated Hydropyrolysis and Hydroconversion (IH₂ (R)) for the Direct Production of Gasoline and Diesel Fuels or Blending Components from Biomass, Part 2: Continuous Testing. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, p. 762-768, 2014. <https://doi.org/10.1002/ep.10629>
- MEESUK, S.; CAO, J.; SATO, K.; OGAWA, Y.; TAKARADA, T. Study of Catalytic Hydropyrolysis of Rice Husk under Nickel-Loaded Brown Coal Char. **Energy and Fuels**. v. 25, p. 5438–5443, 2011. <https://doi.org/10.1021/ef201266b>
- MELLIGAN, F.; HAYES, M. H. B.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J. Hydro-pyrolysis of biomass and online catalytic vapor upgrading with Ni-ZSM-5 and Ni-MCM-41. **Energy and Fuels**. v. 26(10), p. 6080–6090, 2012. <https://doi.org/10.1021/ef301244h>
- MELLIGAN, F.; HAYES, M. H. B.; KWAPINSKI, W.; LEAHY, J. J. A study of hydrogen pressure during hydropyrolysis of *Miscanthus x giganteus* and online catalytic vapour upgrading with Ni on ZSM-5. **J. of Analytical and Appl. Pyrol.** v. 103, 369–377, 2013.
- MELO, F. C. Projeto e Análise de desempenho de um sistema fotovoltaico conectado à rede elétrica de baixa tensão em conformidade com a resolução normativa 482 da ANEEL. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade De Engenharia Elétrica. Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Elétrica – Dissertação de Mestrado, 2014.
- MELONI, D.; MONACI, R.; SOLINAS, V.; AUROUX, A.; DUMITRIU, E. Characterisation of the active sites in mixed oxides derived from LDH precursors by physico-chemical and catalytic techniques. **Applied Catalysis A: General**. v. 350, p. 86–95, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.08.005>
- MOHAMED, B.; ALI, B.; AHMED, B.; AHMED, B.; SALAH, L.; RACHID, D. Study of hydrogen production by solar energy as tool of storing and utilization renewable energy for the desert areas. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 41, p. 20788–20806, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.034>
- MOKHTAR, M.; SALEH, T. S.; BASAHEL, S. N. Mg-Al hydrotalcites as efficient catalysts for aza-Michael addition reaction: A green protocol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 353-354, p. 122–131, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.11.015>

- MOLINER, R.; LÁZARO, M. J.; SUELVE, I. Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy. **International journal o f hydrogen energy**. v. 4, p. 19500–19508, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.202>
- MORENO-BENITO, M.; AGNOLUCCI, P.; PAPAGEORGIOU, L. G. Towards a sustainable hydrogen economy: Optimisation-based framework for hydrogen infrastructure development. **Computers and Chemical Engineering**. v. 102, p. 110–127, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.08.005>
- MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J.D.; JENSEN, P.A; KNUDSEN, K.G.; JENSEN, A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Appl. Catal.** v. 407, p.1– 19, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
- NAIK, S.; GOUD, V. V.; ROUT, P. K.; DALAI, A. K. Supercritical CO₂ fractionation of bio-oil produced from wheat-hemlock biomass. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 7605–7613, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.024>
- NAVARRO, R. M.; GUIL-LOPEZ, R.; FIERRO, J. L. G.; MOTA, N.; JIMÉNEZ, S.; PIZARRO, P.; SERRANO, D. P. Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio. **J. of Analytical and Ap. Pyrolysis**. v. 134, p 362–370, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.07.001>
- PALHARES, D. D. F. Produção De Hidrogênio Por Eletrólise Da Água E Energia Solar. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade De Engenharia Química Programa De Pós-Graduação Em Engenharia Química – Dissetação de Mestrado, 2016.
- PALZ, W. Energia Solar e Fontes Alternativas: Hemus S.A., p.9-22, 2002.
- PATTIYA, A.; SUKKASI, S.; GOODWIN, V. Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor. **Energy**. v. 44, p. 1067-1077, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.035>
- PERRY, R. H.; GREE, D. W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8 ed. 2008.
- PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; ABREU, S. L.; RÜTHER, R. Atlas Brasileiro de Energia Solar. São José dos Campos: INPE, 2006.
- PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos. Rio de Janeiro, 2014.
- POTENCIAL DOS RECURSOS ENERGÉTICOS NO HORIZONTE 2050 – Empresa de Pesquisa Energética - EPE- Ministério de Minas e Energia, 2018.
- PRADO, G. H. C.; RAO, Y.; KLERK, A. Nitrogen removal from oil: A review. **Energy Fuels**. v. 31, p. 14-36, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>

- PRICE K.; STORN R. Differential evolution - a simple evolution strategy for fast Optimization. **Dr. Dobb's Journal**. v. 22, p. 18–24, 1997.
- PRINETTO, F.; GHIOTTI, G.; DURAND, R.; TICHIT, D. J. Investigation of Acid–Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides. **Journal of Physical Chemistry B**. v. 104 p. 11-17, 2000a. <https://doi.org/10.1021/jp002715u>
- PRINETTO, F.; TICHITA, D.; TEISSIER, R.; COQ, B. Mg- and Ni-containing layered double hydroxides as soda substitutes in the aldol condensation of acetone. **Catal. Today**. v. 55 p. 103–116, 2000b. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00230-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00230-8)
- RESENDE, F. L. P. Recent advances on fast hydrolysis of biomass: Transformations of Biomass and its derivatives to Fuels and Chemicals. **Catalysis Today**. v. 269, p. 148–155, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.004>
- RODRIGUES, A. C. C.; HENRIQUES C. A.; MONTEIRO J. L. Influence of Ni Content on Physico-Chemical Characteristics of Ni, Mg, Al-Hydrotalcite Like Compounds. **Materials Research**. v. 6, p. 563-568, 2003. <https://doi.org/10.1590/S1516-4392003000400024>
- RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, L.S.; SOUZA, I.P.A.F.; BEDIN, K.C.; SOUZA, P.S.C.; SILVA, T.L.; MELO, S.A.R.; CAZETTA, A.L.; ALMEIDA, V.C. Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. **J. Environ. Chem. Eng.** v. 5, p. 4841–4849, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.035>
- SAADI, A.; BECHERIF, M.; RAMADAN, H. S. Hydrogen production horizon using solar energy in Biskra, Algeria. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 47, p. 21899–21912, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.224>
- SABER, M.; NAKHSHINIEV, B.; YOSHIKAWA, B. Review of production and upgrading of algal bio-oil. **Ren. and Sustainable Energy Reviews**. v. 58, p. 918–930, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
- SALINAS, E.L.; ACHILA, F. P. Hidrotalcitas: Precursores De Materiales Adsorbentes De SO_x, Instituto Mexicano del Petroleo, Subdireccion de Transformacion Industrial, 2004.
- SANIBARE, O.O.; TOBIAS, H.; STEPHEN, F.F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy. **Energy**. v. 35, p. 5347–5353, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.07.025>
- SCHNEIDER E. Activate an Efficient & Sustainable Future - Life is on, p. 04–23, 2018
- SETSHEDI, K.; REN, J.; AOYI, O.; ONYANG. M. S. Removal of Pb (II) from aqueous solution using hydrotalcite-like nanostructured material. **International Journal of the Physical Sciences**. v. 7, p. 63–72, 2012. <https://doi.org/10.5897/IJPS11.1331>

- SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis. **Biomass and Bioenergy**. v. 28, p. 499-507, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.008>
- SMITH J. M.; VAN NESS H. C.; ABBOTT M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7 Ed. LTC, p. 16-80, 2007.
- SOLAR BRASIL. Disponível em:
<<http://www.solarbrasil.com.br/blog-da-energia-solar/132-componentes-do-sistema-de-energia-solar-fotovoltaico-modulo-solar-fotovoltaico>>
Acesso em: 05 de Setembro de 2019.
- STEINBERG, M. The flash hydrolysis and methanolysis of coal with hydrogen and methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 12, p. 251–266, 1987. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(87\)90029-2](https://doi.org/10.1016/0360-3199(87)90029-2)
- STUMMANN, M. Z.; HØJ, M.; HANSEN, A. B.; DAVIDSEN, B.; WIWEL, P.; GABRIELSEN, J.; JENSEN, A. D. New insights into the effect of pressure on catalytic hydrolysis of biomass. **Fuel Processing Technology**. v. 193, p. 392–403, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.037>
- SULEMAN, F.; DINCER, I.; AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 6976–6987, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.123>
- TESTER, J. W.; DRAKE, E. M.; DRISCOLL, M. J.; GOLAY, M. W.; PETERS, W. A. Sustainable Energy- Choosing Among Options: MIT Press, p. 2-36, 2005.
- THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; ADHIKARI, S.; GUPTA, R. B.; TU, M.; TAYLOR, S. Production of hydrocarbon fuels from biomass using catalytic pyrolysis under helium and hydrogen environments. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 6742-6749, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.03.104>
- TAKAGI, H.; MARUYAMA, K.; YOSHIZOVA, N.; YAMADA, Y.; SATO, Y. XRD analysis of carbonstacking structure in coal during heat treatment. **Fuel**. v. 83, p. 2427–2433, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.019>
- TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Eletroquímica: Princípios e Aplicações. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005.

- TORRI, C.; SAMORÌ, C.; ADAMIANO, A.; FABBRI, D.; FARALONI, C.; TORZILLO, G. Preliminary investigation on the production of fuels and *bio-char* from *Chlamydomonas reinhardtii* biomass residue after bio-hydrogen production. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 8707–8713, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.064>
- TORZILLO, G.; SCOMA, A.; FARALONI, C.; ENA, A.; JOHANNINGMEIER, U. Increased hydrogen photoproduction by means of a sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* D1 protein mutant. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 34, p. 4529–4536, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.093>
- URSÚA, A.; GANDÍA, L. M.; SANCHIS, P. Hydrogen production from water electrolysis: current status and future trends. **Proceedings of the IEEE**. v. 100, p. 410-426, 2012. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2011.2156750>
- VENKATAKRISHNAN, V. K.; DEGENSTEIN, J. C.; SMELTZ, A. D.; DELGASS, W. N.; AGRAWAL, R.; RIBEIRO, F. H. High-pressure fast-pyrolysis, fast-hydropyrolysis and catalytic hydrodeoxygenation of cellulose: Production of liquid fuel from biomass. **Green Chemistry**. v. 16, p. 792–802, 2014. <https://doi.org/10.1039/c3gc41558a>
- VIANA, T. S.; RÜTHER, R.; MARTINS, F. R.; PEREIRA, E. B. Assessing the potential of concentrating solar photovoltaic generation in Brazil with satellite-derived direct normal irradiation. **Solar Energy**. v. 85, p. 486–495, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.015>
- WAN, S.; WANG, Y. A review on ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**. v. 8, p. 280–294, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.016>
- WANG, K.; BROWN, R. C.; HOMSY, S.; MARTINEZ, L.; SIDHU, S. S. Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and *bio-char* production. **Bioresource Technology**. v. 127, p. 494-499, 2013.
- WANG, M.; WANG, Z.; GONG, X.; GUO, Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 29, p. 573-588, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>
- WANG, X., TANG, X., YANG, X. Pyrolysis mechanism of microalgae *Nannochloropsis sp.* based on model compounds and their interaction. **Energy Conversion and Management**. v. 140, p. 203-210, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.058>

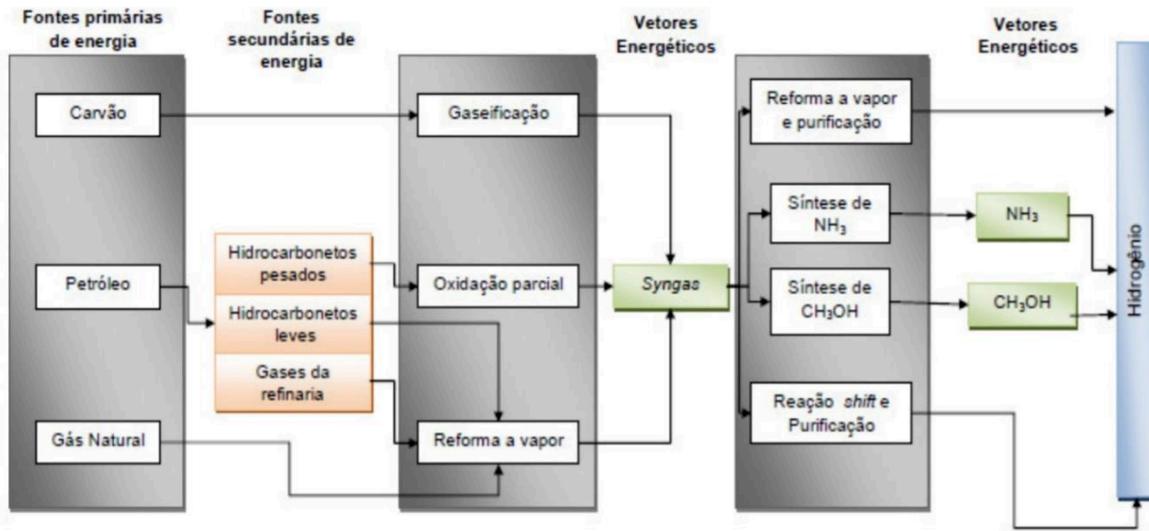
- WENDT, H.; KREYSA, G. *Electrochemical Engineering*. 1 Ed. Berlin, Springer, 1999.
- WELDEKIDAN, H.; STREZOV, V.; KAN, T.; TOWN, G. Waste to Energy Conversion of Chicken Litter through a Solar-Driven Pyrolysis Process. **Energy and Fuels**. v. 32, p. 4341–4349, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02977>
- WIYANTOKO, B.; KURNIAWATI, P.; PURBANINGTIAS, T.E.; FATIMAH, I. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. **Procedia Chem**. v. 17, p. 21–26, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.115>
- WU, S.; XU, L.; HUANG, R.; WANG, Q. Improved biohydrogen production with an expression of codon-optimized hemH and lba genes in the chloroplast of *Chlamydomonas reinhardtii*. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 2610–2616, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.123>
- XIE, Q.; ADDY, M.; LIU, S.; ZHANG, B.; CHENG, Y.; WAN, Y.; RUAN, R. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of microalgae and scum for bio-oil production. **Fuel**. v. 160, p. 577–582. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.020>
- YANG, Y.; GILBERT, A.; XU, C. Hydrodeoxygenation of bio-crude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol. **Applied Catalysis A: General**. v. 360, p. 242–249, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.03.027>
- YIN, R.; LIU, R.; MEI, Y.; FEI, W.; SUN, X. Characterization of bio-oil and *bio-char* obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers. **Fuel**. v. 112, p. 96–104, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.090>
- YU, K. L.; LAU, B. F.; SHOW, P. L.; ONG, H. C.; LING, T. C.; CHEN, W.; NG, E. P.; CHANG, J. Recent developments on algal biochar production and characterization. **Bioresource Technology**. v. 246, p. 2–11, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.009>
- ZAINAN, N. H.; SRIVATSA, S. C.; BHATTACHARYA, S. Catalytic pyrolysis of microalgae *Tetraselmis suecica* and characterization study using in situ Synchrotron-based Infrared Microscopy. **Fuel**. v. 161, p. 345–354, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.030>
- ZAINAN, N. H.; SRIVATSA, S. C.; LI, F.; BHATTACHARYA, S. Quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*. **Fuel**. v. 223, p. 12–19, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.166>
- ZHANG, J.; ZHENG, N.; WANG, J. Two-stage hydrogasification of different rank coals with a focus on relationships between yields of products and coal properties or structures. **Appl. Energy**. v. 173, p.438–447, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.034>

ZENG, K.; ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 36, p. 307–326, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>

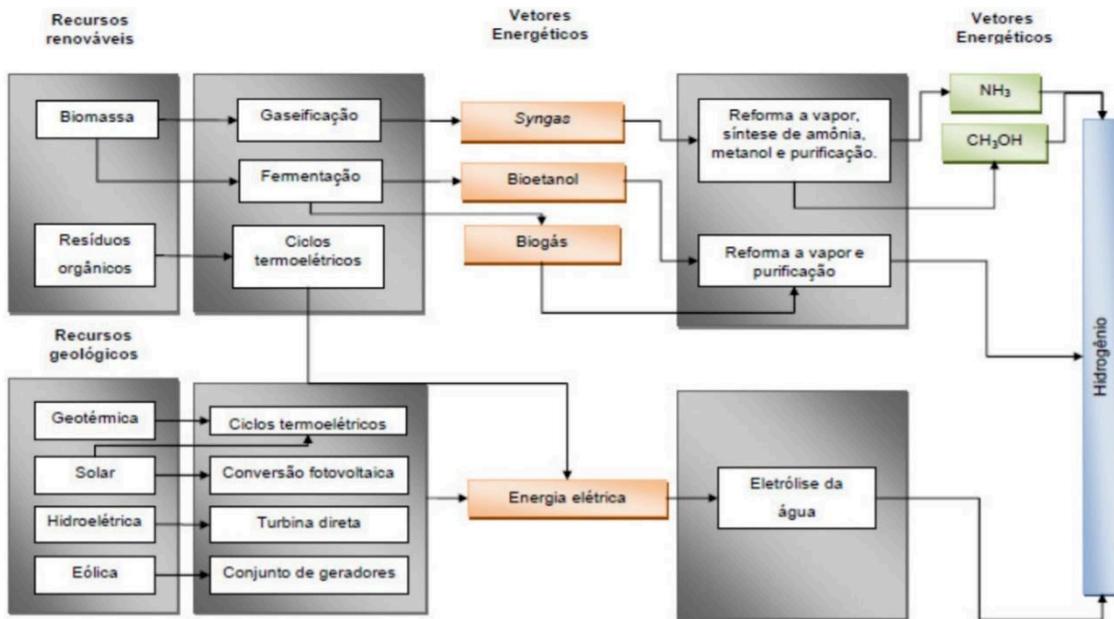
ZENG, K.; GAITHIER, D.; SORIA, J.; MAZZA, G.; FLAMANT, G. Solar Pyrolysis of Carbonaceous Feedstocks: A Review. **Solar Energy**. v. 156, p.73–92, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.033>

ZOSKI, C. G. Handbook of Electrochemistry. Elsevier, p. 3-29, 2007.

APÊNDICE A - ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

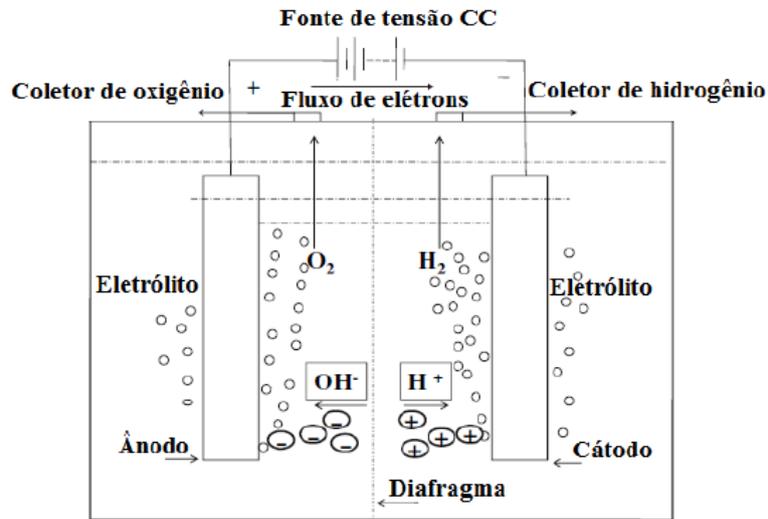


Fluxograma das rotas convencionais de produção de hidrogênio (FUCUROZAKI, 2011).

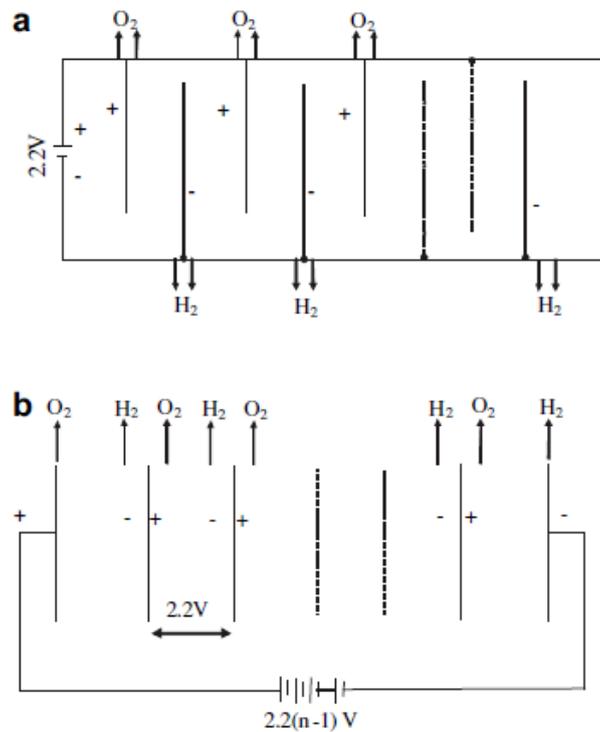


Fluxograma das rotas alternativas de produção de hidrogênio (FUCUROZAKI, 2011).

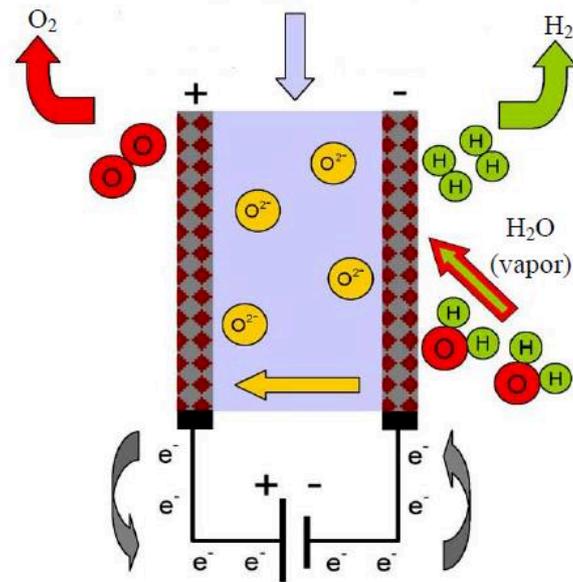
APÊNDICE B - MODELOS DE DIFERETES TIPOS DE ELETROLISADORES E POTENCIAIS PADRÕES DE ELETRODOS



Desenho esquemático de um sistema básico de eletrólise alcalina da água (adaptado de ZENG & ZHANG, 2010).



Desenho esquemático dos eletrólisadores, a) unipolar e b) bipolar (adaptado de ZENG & ZHANG, 2010).

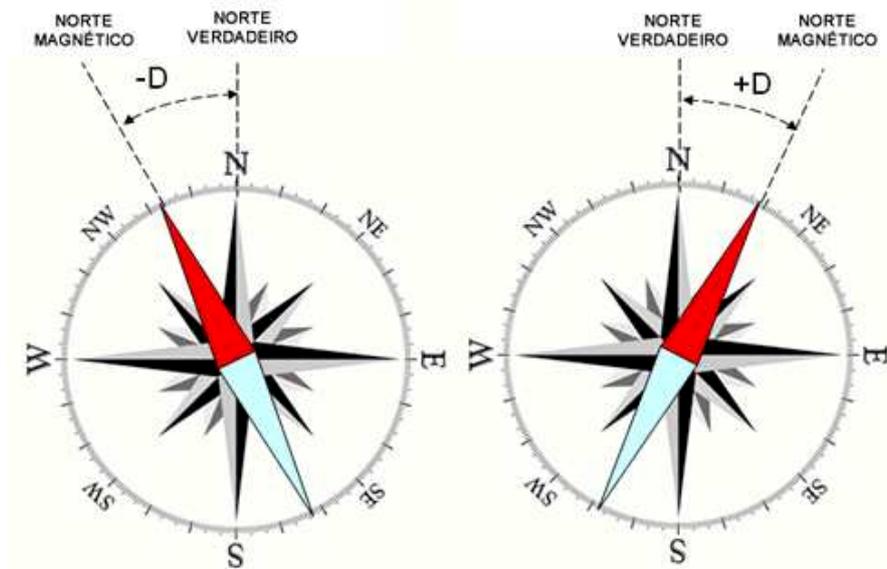


Esquema da operação de um eletrolisador SOEC (adaptado de ÚRSUA *et al.*, 2012).

Reação do eletrodo	E^0/V
$K^+ + e^- = K$	-2,925
$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
$H_2 + 2e^- = 2H^-$	-2,250
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,660
$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^- = Zn + 4CN^-$	-1,260
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn + 4OH^-$	-1,216
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e^- = Zn + 4NH_3$	-1,030
$Sn(OH)_6^{2-} + 2e^- = HSnO_2^- + H_2O + 3OH^-$	-0,900
$Fe(OH)_2 + 2e^- = Fe + 2OH^-$	-0,877
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,828
$Fe(OH)_3 + 3e^- = Fe + 3OH^-$	-0,770
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
$Ag_2S + 2e^- = 2Ag + S^{2-}$	-0,690
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
$Bi_2O_3 + 3H_2O + 6e^- = 2Bi + 6OH^-$	-0,440
$PbSO_4 + 2e^- = Pb + SO_4^{2-}$	-0,356
$Ag(CN)_2^- + e^- = Ag + 2CN^-$	-0,310
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
$AgI + e^- = Ag + I^-$	-0,151
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0,136
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Cu(NH_3)_4^{2+} + 2e^- = Cu + 4NH_3$	-0,120
$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,036
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
$AgBr + e^- = Ag + Br^-$	+0,095
$HgO(r) + H_2O + 2e^- = Hg + 2OH^-$	+0,098
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,150
$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0,222
$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+0,267
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337
$Ag(NH_3)_2^+ + e^- = Ag + 2NH_3$	+0,373
$Hg_2SO_4 + 2e^- = 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,615
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$	+1,685
$O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$	+2,070

Potenciais padrões de eletrodos a 25°C (adaptado de HAMANN *et al.*, 2007).

APÊNDICE C – CORREÇÃO DO REFERENCIAL MAGNÉTICO



Correção do referencial magnético para oeste (a) e leste (b) (Heliotec Magnetic declination).

APÊNDICE D - EFEITO DAS VARIÁVEIS CONCENTRAÇÃO DE KOH (X_1) E IRRADIAÇÃO SOLAR (X_2) NA TENSÃO (V) DOS EXPERIMENTOS DE ELETRÓLISE ALCALINA.

A Figura D1 apresenta a Superfície de Resposta, na qual podemos identificar as regiões com menor tensão para a eletrólise alcalina usando solução de hidróxido de potássio. A equação de regressão que pode descrever o comportamento experimental desse fenômeno é dada pela Equação (D1), que tem o coeficiente de determinação $R^2=0,850$, indicando que a regressão foi satisfatória.

$$Tensão = 5,04 + (-0,20 \quad 0,56) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0,36 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} \quad (D1)$$

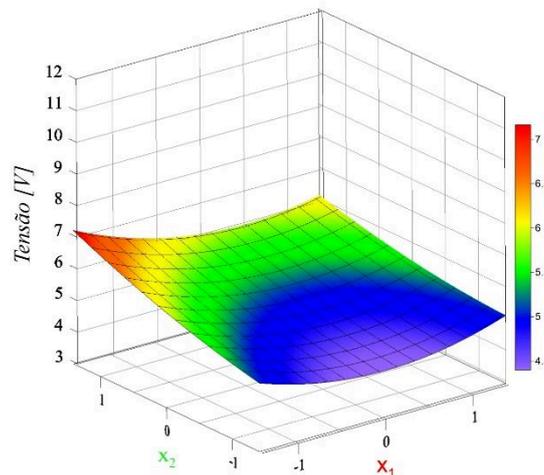


Figura D1 – Superfície de resposta para tensão da reação de eletrólise considerando a concentração de KOH (C_{KOH}/X_1) e irradiação solar (G/X_2).

A Figura D1 mostra que concentrações intermediárias, bem como irradiações baixas minimizam a tensão de operação do sistema. Esses dados são importantes para que o módulo fotovoltaico tenha o melhor aproveitamento possível. Como visto na seção 4.1.2., necessita-se de maiores irradiações para aumentar a produção de hidrogênio, logo para diminuir a tensão utilizada depende-se então apenas da concentração da solução. Menores tensões são importantes porque devido à perda ôhmica, quanto maior a tensão de operação, menor é a eficiência. Além disso, quando se é capaz de obter uma menor tensão através do controle da concentração da solução (KOH) é possível associar um maior número de células eletrolíticas

em série até o ponto de potência máxima do painel ($P_{m\acute{a}x}$), tornando a produção de H_2 maior e aproveitando toda a potência disponível no módulo, como mostrado da Figura D2.

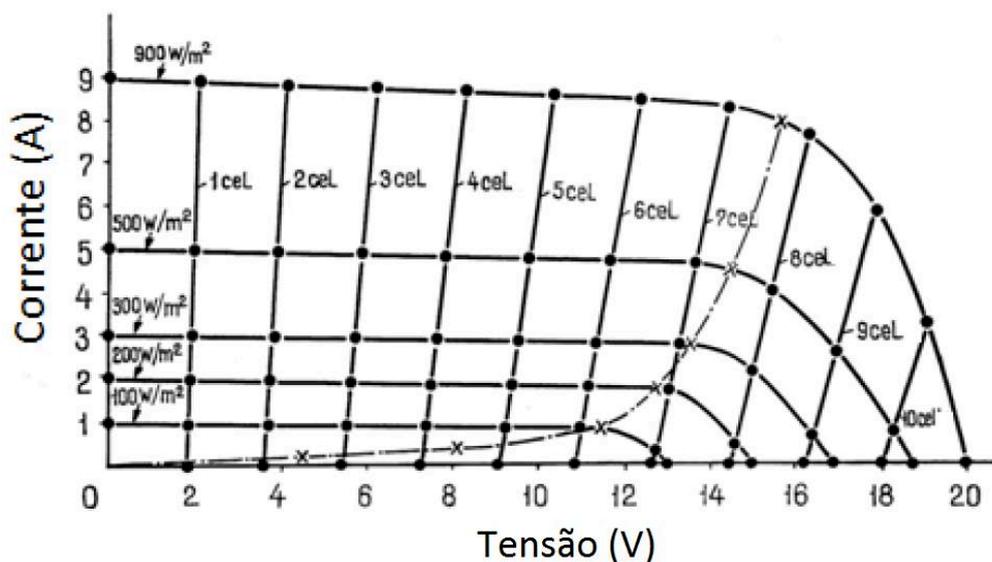


Figura D2 – Curva característica I-V de um módulo fotovoltaico com a associação de células eletrolíticas em série (adaptado de KNOB, 2013).

No desenho esquemático acima, seria possível combinar até 6 células eletrolíticas para se atingir o $P_{m\acute{a}x}$ e aumentar a produção de hidrogênio. Neste trabalho foi feito o cálculo (através da equação de regressão da tensão) que determinou a melhor concentração para se obter a menor tensão em uma associação de células em série. Logo, foi possível encontrar quantas células eletrolíticas poderiam ser comportadas no painel utilizado. O cálculo foi feito para as irradiações em que se pretendia trabalhar durante os experimentos de pirólise (800 e 900 W/m^2). A Tabela D1 apresenta os dados encontrados para o maior número de células que podem ser comportadas pelo módulo fotovoltaico. Futuros testes experimentais que possam confirmar os cálculos realizados nesse projeto ainda precisam ser feitos.

Tabela D1 – Dados do cálculo da concentração ótima para menor tensão usando uma configuração de células em série para 800 e 900 W/m^2 .

Irradiação [W/m^2]	Concentração [mol/L]	Tensão [V]	Nº Células	Vazão [mL/min]	Potência [W]
800	5,98	5,00	5	280,24	164,19
900	6,97	5,30	5	305,78	188,85

APÊNDICE E – DADOS DAS CORRIDAS EXPERIMENTAIS DA PIRÓLISE SOLAR CATALÍTICA (CSP) DA MICROALGA *CHLAMYDOMONAS REINHARDTII*

Teste	M [g]	t [min]	C [%]	x ₁	x ₂	x ₃	SY [%]	LY [%]	GY [%]	Oxigenados [%]	Nitrogenados [%]	Hidrocarbonetos [%]
1	2,50	10	6,90	-1	-1	-1	63,34	14,26	22,40	82,61	0	17,4
2	2,50	10	40,20	-1	-1	1	30,77	35,66	33,58	54,53	9,9	35,58
3	2,50	30	6,90	-1	1	-1	25,72	24,58	49,70	70	3,52	26,48
4	2,50	30	40,20	-1	1	1	24,48	43,86	31,66	22,49	65,55	11,46
5	5,00	10	6,90	1	-1	-1	36,72	32,04	31,24	64,59	19,5	13,87
6	5,00	10	40,20	1	-1	1	30,90	35,29	33,80	87,11	4,36	5,98
7	5,00	30	6,90	1	1	-1	25,81	25,58	48,61	41,16	22,08	24,28
8	5,00	30	40,20	1	1	1	25,54	41,12	33,34	35,52	44,76	14,21
9	1,98	20	23,55	-1,41	0	0	29,60	33,33	37,08	59,86	9,39	30,74
10	5,52	20	23,55	1,41	0	0	23,33	34,02	42,66	36,7	45,17	11,6
11	3,75	6	23,55	0	-1,41	0	40,99	34,45	24,56	51,81	35,02	7,98
12	3,75	34	23,55	0	1,41	0	24,30	40,50	35,19	26,98	62,78	5,27
13	3,75	20	0,00	0	0	-1,41	31,16	21,85	46,99	57,69	19,37	16,24
14	3,75	20	47,10	0	0	1,41	26,52	39,76	33,72	62,67	22,36	12,52
15	3,75	20	23,55	0	0	0	25,79	46,53	27,69	45,25	44,41	10,33
16	3,75	20	23,55	0	0	0	26,26	46,90	26,85	52,68	38,6	8,36
17	3,75	20	23,55	0	0	0	25,39	45,20	29,41	47,76	42,80	9,31
18	3,75	20	23,55	0	0	0	24,81	46,31	28,88	45,36	45,39	9,25
Média							30,08	35,62	34,30	52,49	29,72	15,05

Fonte: BARBOSA *et al.*, 2019.

APÊNDICE F – PRINCIPAIS COMPOSTOS ENCONTRADOS NO BIO-ÓLEO

	Álcoois	Fenóis	Hidrocarbonetos Aromáticos	Hidrocarbonetos Alifáticos	Ácidos Carboxílicos	Nitrilos	Aminas/Amidas
Hidropirólise	1-Propanol, 2-metil	Fenol	Tolueno	Tridecano	Ácido Propanóico, 2-metil	Butanitrilo, 3-metil	Propano, 2-nitro
	1-Butanol, 2-metil	Fenol, 2-metil	1,3-Ciclopentadieno	Pentadecano	Ácido Acético	Isobutinitrilo	Acetonamida
	1-Butanol, 3-metil	Fenol, 3-metil	1,3,5,7-Ciclo-octatetrano	Hexeno	Ácido Butanóico, 3-metil	Benzil Nitrilo	Butanamida, 3-metil
	3,7,11,15-Tetrametil- 2-hexadeceno-1-ol	Fenol, 4-etil	Ciclobutano	Heptadecano	Ácido Oxálico	Acetonitrilo	Hexanamida
			Etilbenzeno	2-Hepteno, 5-metil	Ácido Nonenóico	Tetradecanonitrilo	Octadecanamida
			Estireno	1,7-Octadieno		Propionitrilo	
			Heneicosane				

