



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



**PIRÓLISE SOLAR CATALÍTICA *EX SITU* DA MICROALGA  
*CHLAMYDOMONAS REINHARDTII***

Janaína Miranda Barbosa

**Uberlândia – MG**

**2020**



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



PIRÓLISE SOLAR CATALÍTICA *EX SITU* DA MICROALGA  
*CHLAMYDOMONAS REINHARDTII*

Aluna: Janaína Miranda Barbosa

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira

Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo

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

Uberlândia – MG

2020

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

B238 Barbosa, Janaina Miranda, 1987-  
2020 Pirólise solar catalítica ex situ da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* [recurso eletrônico] / Janaina Miranda Barbosa. - 2020.

Orientador: Luiz Gustavo Martins Vieira.  
Coorientador: Marcos Antônio de Souza Barrozo.  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.217>  
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:	Tese de Doutorado, 02/2020, PPGEQ				
Data:	14 de fevereiro de 2020	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:20
Matrícula do Discente:	11713EQU001				
Nome do Discente:	Janaína Miranda Barbosa				
Título do Trabalho:	Pirólise solar catalítica <i>ex situ</i> da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>				
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: Bruno Eduardo Lobo Baêta - DEQUI/UFOP; Laiane Alves de Andrade - PNPD/IQ/UFG; Danylo de Oliveira Silva - PPGEA/UFU; Carlos Henrique Ataíde - PPGEQ/UFU; Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU e Luiz Gustavo Martins Vieira - PPGEQ/UFU, sendo os dois últimos os orientadores da candidata. Ressalta-se que o Prof. Dr. Bruno Eduardo Lobo Baêta participou da defesa por meio de videoconferência desde a cidade de Ouro Preto/MG. Os demais membros da banca e a aluna participaram *in loco*.

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):

Aprovada.

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

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 14/02/2020, às 11:23, 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 14/02/2020, às 11:23, 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 14/02/2020, às 11:24, 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 **Bruno Eduardo Lobo Baêta, Usuário Externo**, em 14/02/2020, às 11:25, 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 14/02/2020, às 11:25, 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 14/02/2020, às 11:26, 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](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **1871255** e o código CRC **6A29E355**.

*Dedico este trabalho aos meus pais  
Miranda e Lalado; às minhas irmãs  
Jaqueline, Caroline e Karine; e ao  
meu marido Gabriel.*

*“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e  
os seus planos serão bem-sucedidos.”*

*Provérbios, 16:3.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por estar presente em todos os momentos da minha vida, por derramar inúmeras bênçãos diariamente em minha vida. Obrigada Senhor por me dar as mãos e caminhar comigo, concedendo-me a fê e a perseverança durante todo este trabalho.

Aos meus pais Lalado e Miranda por sempre me incentivarem, rezarem por mim e não medirem esforços para me ajudar e estarem sempre presentes.

Às minhas irmãs Jaqueline, Carol e Karine e aos meus cunhados pelo carinho, palavras de incentivo, pelos momentos alegres e pela companhia constante ainda que distantes. A minha afilhada Maria Eduarda e meus sobrinhos Ana Clara e Pedro por alegrarem meu dia com apenas um sorriso. Vocês são as paixões da minha vida.

Ao meu marido Gabriel, pelo amor e companheirismo, por fazer meus dias mais felizes. Obrigada pela paciência e por me incentivar nos momentos difíceis dessa jornada.

À minha enorme família, por tantos momentos alegres, cheios de risadas, e sempre de muita união. Cada ida a Viçosa recarregava minhas energias. À família do Gabriel, por me acolher em vários finais de semana para momentos felizes e de descontração.

Ao professor Luiz Gustavo Martins Vieira pela orientação, por todas as palavras de motivação e pelos conselhos preciosos. Obrigada pela ajuda substancial e pela inestimável confiança. Ao professor Marcos Antonio de Souza Barrozo pela orientação e por ser grande exemplo de dedicação e profissionalismo; obrigada por todos ensinamentos que vou levar para vida. É um privilégio e orgulho tê-los como orientadores deste trabalho.

Ao professor Carlos Henrique Ataíde pelo auxílio em análises importantes realizadas neste projeto. À professora Carla Eponina Hori pelo auxílio em algumas etapas realizadas neste trabalho e pelo conhecimento compartilhado. Ao professor Ricardo Reis Soares por ter disponibilizado equipamentos do seu grupo de pesquisa para algumas análises.

Aos técnicos Roni, Magaiver, Ulisses e Rafael pela ajuda em algumas etapas do projeto. Ao Laboratório Multiusuários por ter disponibilizado alguns equipamentos.

Aos meus amigos do Laboratório – Raíssa, Marcus, Geraldo, Argileu, Gregori, Carlos, Carol, Paulinha, Érica, Daiana, Daiane, Ana, Murilo, Suellen, Rondinele, Rodolfo, Thaís, Marcela, Jennifer, Priscila, Angélica, Gláucia, Raphael, Grazielle, Larissa e Lidja, pela amizade, risadas e pelas análises realizadas juntos. Aos colegas José Alair, Anderson,



Amanda, Daniele Borges, Dyovani e Lucas pelo auxílio na execução das análises. Aos alunos de iniciação científica, Adriele, Giovana e Iago por toda ajuda na realização deste trabalho.

À Laiane Alves de Andrade por sua contribuição primordial neste trabalho, por compartilhar todo seu conhecimento comigo, pelas ideias e ajuda em diversos momentos. Obrigada por estar sempre disponível e solícita.

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte para aquisição de materiais e serviços.

À Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ) e ao Departamento de Engenharia de Alimentos (DEALI) pela concessão do afastamento, permitindo a execução dessa tese.

A todos da FEQUI/UFU por me acolherem, obrigada pelo suporte fornecido diariamente.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	i
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	iv
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	vi
<b>RESUMO</b> .....	viii
<b>ABSTRACT</b> .....	ix
<b>CAPÍTULO I</b> .....	1
1.INTRODUÇÃO.....	1
<b>CAPÍTULO II</b> .....	5
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1    Energias Renováveis.....	5
2.2    Energia Solar.....	6
2.3    Biomassas .....	9
2.3.1    Tipos de biomassas.....	10
2.3.2    Microalgas .....	11
2.3.3    Conversão das biomassas .....	13
2.4    Processos Termoquímicos .....	14
2.5    Pirólise .....	15
2.5.1    Tipos de pirólise .....	16
2.5.2    Produtos da pirólise .....	18
2.5.3    Pirólise catalítica.....	19
2.5.3.1    Catalisadores usados na pirólise.....	20
2.5.3.2    Hidrotalcitas .....	21
2.5.3.3    Configurações <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> .....	23
2.5.4    Pirólise solar .....	25
2.5.5    Pirólise de Microalgas .....	26
<b>CAPÍTULO III</b> .....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1    Microalga .....	30
3.2    Catalisador hidrotalcita .....	30
3.3    Caracterização da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .....	31
3.3.1    Análise imediata .....	31

3.3.2	Análise Elementar.....	32
3.3.3	Composição química .....	33
3.3.4	Análise termogravimétrica (ATG).....	34
3.3.5	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	34
3.3.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	35
3.4	Caracterização do catalisador hidrotalcita .....	35
3.4.1	Difração de raios X (DRX).....	35
3.4.2	Análise termogravimétrica (ATG).....	35
3.4.3	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	36
3.4.4	Área específica (BET), diâmetro e volume de poros .....	36
3.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	36
3.5	Micropirólise ou pirólise analítica .....	36
3.6	Pirólise solar .....	37
3.6.1	Unidade experimental.....	38
3.6.2	Procedimento experimental .....	40
3.6.3	Planejamento Experimental.....	42
3.7	Estudo de otimização .....	44
3.8	Caracterização do bio-óleo .....	44
3.8.1	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	44
3.8.2	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS) .....	45
3.9	Estudo de otimização multirresposta: rendimento de líquido e teor de hidrocarbonetos.....	45
3.10	Caracterização do Carvão .....	46
3.10.1	Análise Elementar.....	46
3.10.2	Poder calorífico superior .....	46
3.10.3	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.10.4	Análise termogravimétrica (ATG).....	47
3.10.5	Área específica (BET), diâmetro e volume de poros .....	47
3.10.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	47
3.11	Caracterização do gás .....	47
3.12	Estudo do reuso do catalisador .....	47
3.12.1	Procedimento .....	48
3.12.2	Caracterização dos catalisadores .....	48

3.12.3	Rendimento dos produtos e caracterização do bio-óleo .....	49
<b>CAPÍTULO IV</b>	.....	50
<b>4.RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	.....	50
4.1	Caracterização da microalga .....	50
4.1.1	Análise elementar e imediata.....	50
4.1.2	Composição química .....	52
4.1.3	Análise termogravimétrica (ATG).....	54
4.1.4	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	55
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	56
4.2	Catalisador hidrotalcita .....	57
4.2.1	Difração de raios-X (DRX) .....	57
4.2.2	Análise termogravimétrica (ATG).....	59
4.2.3	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	60
4.2.4	Área específica (BET), diâmetro e volume de poros .....	61
4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	62
4.3	Micropirólise <i>ex situ</i> da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .....	63
4.3.1	Efeito do catalisador .....	63
4.3.2	Efeito da temperatura.....	66
4.4	Testes de pirólise solar catalítica <i>ex situ</i> .....	70
4.4.1	Rendimento dos produtos .....	70
4.4.1.1	Estudo do efeito das variáveis no rendimento dos produtos .....	71
4.4.1.2	Otimização dos Rendimentos.....	78
4.4.2	Caracterização do bio-óleo .....	79
4.4.2.1	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	79
4.4.2.2	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS) ...	81
4.4.2.3	Estudo do efeito das variáveis na composição do bio-óleo.....	86
4.4.3	Estudo de otimização multirresposta.....	88
4.4.4	Caracterização do carvão .....	92
4.4.4.1	Análise imediata e elementar .....	92
4.4.4.2	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)....	94
4.4.4.3	Análise termogravimétrica (ATG) .....	95
4.4.4.4	Área específica (BET), diâmetro e volume de poros .....	98

4.4.4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	99
4.5	Caracterização do Gás .....	101
4.6	Estudo do reuso do catalisador .....	101
4.6.1	Caracterização do catalisador .....	102
4.6.1.1	Difração de raios-X .....	102
4.6.1.2	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..	103
4.6.1.3	Área específica (BET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).	104
4.6.1.4	Análise termogravimétrica (ATG) .....	107
4.6.2	Rendimento dos produtos e caracterização do bio-óleo .....	108
<b>CAPÍTULO V</b>	.....	112
<b>5.CONCLUSÕES</b>	.....	112
<b>CAPÍTULO VI</b>	.....	114
<b>6.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	.....	114
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	.....	115
<b>APÊNDICE A</b>	.....	130

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Consumo mundial de energia em 2016. Fonte: Adaptado de REN 21 (2018). ...	5
Figura 2.2: Matriz energética brasileira 2016. Fonte: BEN, (2018).....	6
Figura 2.3: Tipos de concentradores solares: a) calhas parabólicas, b) refletores lineares de Fresnel, c) pratos parabólicos e d) torres centrais de recepção (ver setas prestas). Fonte: Adaptado de Romero <i>et al.</i> (2012). ....	8
Figura 2.4: Microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> . Fonte: National Science Foundation, (2015). ....	12
Figura 2.5: Processos de conversão da biomassa. Fonte: Adaptado de Mostafazadeh <i>et al.</i> (2018). ....	13
Figura 2.6: Processo de pirólise. Fonte: Adaptado de Guedes <i>et al.</i> (2018). ....	16
Figura 2.7: Unidade octaédrica da camada tipo brucita presente na hidrotalcita. Fonte: Debek <i>et al.</i> (2017). ....	22
Figura 2.8: Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita. Fonte: Adaptado de Debek <i>et al.</i> (2017). ....	22
Figura 2.9: Configurações para pirólise <i>in situ</i> e <i>ex situ</i> . Fonte: Adaptado de Luo e Resende (2016). ....	24
Figura 3.1: Temperatura do reator de pirólise e radiação incidente durante o teste solar. ...	38
Figura 3.2: Unidade experimental usada na pirólise solar catalítica <i>ex situ</i> . ....	39
Figura 3.3: Esquema do procedimento experimental. ....	41
Figura 3.4: Procedimento adotado para estudar o reuso do catalisador. ....	48
Figura 4.1: Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura para a <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> . ....	54
Figura 4.2: Espectro de infravermelho para microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> . ....	56
Figura 4.3: Microscopia da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (Aumento: 1000X) ....	57
Figura 4.4: Difractogramas da hidrotalcita sem calcinar (a) e calcinada a 550°C (óxidos mistos) (b).....	58
Figura 4.5: Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura para os óxidos mistos derivados da hidrotalcita. ....	59
Figura 4.6: Espectro FTIR da hidrotalcita calcinada. ....	60

Figura 4.7: Microscopias do catalisador hidrotalcita sem calcinar (a) e calcinada (óxidos mistos) (b) (Aumento: 5000X). .....	62
Figura 4.8: Porcentagens das áreas dos compostos encontrados no bio-óleo na micropirólise da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> para as temperaturas de 450°C, 550°C, 650°C e 750°C....	64
Figura 4.9: Comportamento dos oxigenados totais (a) e nitrogenados totais (b) em função da temperatura na micropirólise catalítica da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .....	66
Figura 4.10: Formação de hidrocarbonetos em função da temperatura da micropirólise catalítica da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .....	67
Figura 4.11: Rendimento dos produtos obtidos nos testes solares <i>ex situ</i> com a <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .....	70
Figura 4.12: Gráfico de pareto para rendimento de sólidos obtidos nos testes de pirólise solar. ....	73
Figura 4.13: Superfícies de resposta para rendimento de sólido em função do tempo de reação ( $x_2$ ) e massa de biomassa ( $x_1$ ) (a), e da porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) e tempo de reação ( $x_2$ ) (b). ....	74
Figura 4.14: Superfícies de resposta para o rendimento de líquido em função da massa de biomassa ( $x_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) (a), e para massa de biomassa ( $x_1$ ) e tempo de reação ( $x_2$ ) (b).....	75
Figura 4.15: Superfícies de resposta para o rendimento de gás em função do tempo de reação ( $x_2$ ) e massa de biomassa ( $x_1$ ) (a), e da massa de biomassa ( $x_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) (b).....	77
Figura 4.16: Espectros FTIR dos bio-óleos obtidos nos testes de pirólise solar da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .....	79
Figura 4.17: Porcentagem das áreas dos compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos presentes nos bio-óleos obtidos nos testes de pirólise solar. ....	81
Figura 4.18: Superfícies de resposta para os compostos oxigenados (a) e nitrogenados (b) presentes no bio-óleo em função do tempo de reação ( $x_2$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ). ....	86
Figura 4.19: Superfícies de resposta para os hidrocarbonetos presentes no bio-óleo em função massa de biomassa ( $x_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) (a) e da massa de biomassa ( $x_1$ ) e tempo de reação ( $x_2$ )(b).....	87

Figura 4.20: Análise de desejabilidade para o bio-óleo da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .....	89
Figura 4.21: Espectros FTIR da microalga e carvão produzido pela pirólise solar catalítica. .....	94
Figura 4.22: Perda de massa (TG) dos carvões e comparação com a microalga <i>in natura</i> ..	96
Figura 4.23: Derivada da perda de massa (DTG) dos carvões e comparação com a microalga <i>in natura</i> . ....	96
Figura 4.24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos carvões. ....	100
Figura 4.25: Difratoograma do catalisador fresco, usado e regenerado (1X).....	102
Figura 4.26: Espectros de FTIR para os 3 catalisadores regenerados, para o catalisador usado e a comparação com o catalisador fresco. ....	103
Figura 4.27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores: fresco (a), usado (b), regenerado 1X (c), regenerado 2X (d) e regenerado 3X (e). ....	106
Figura 4.28: Perda de massa (TG) dos catalisadores fresco, usado e regenerado 1X .....	107
Figura 4.29: Rendimento dos produtos ao longo dos ciclos de pirólise. ....	109
Figura 4.30: Composição do bio-óleo ao longo dos ciclos de pirólise. ....	110
Figura A 1: Espectros FTIR dos carvões obtidos nos teste de pirólise solar. ....	130
Figura A 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos carvões obtidos nos testes de pirólise solar.....	131



## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Rendimentos dos produtos tipicamente encontrados nos diferentes tipos de pirólise. Fonte: Adaptado de Bridgwater (2003).	17
Tabela 2.2: Estudos de pirólise catalítica de microalgas.	29
Tabela 3.1: Parâmetros do concentrador solar.	39
Tabela 3.2: Valores codificados e decodificados das variáveis independentes.	42
Tabela 3.3: Planejamento Composto Central (PCC) ( $\alpha = 1,41$ ).	43
Tabela 4.1: Análise imediata da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> e comparação com outras microalgas presentes na literatura.	50
Tabela 4.2: Análise elementar da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> e comparação com outras microalgas presentes na literatura.	51
Tabela 4.3: Composição química da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> e comparação com outras microalgas presentes na literatura.	53
Tabela 4.4: Área específica (BET), diâmetro e volume de poro da hidrotalcita calcinada.	61
Tabela 4.5 Compostos encontrados na pirólise analítica <i>ex situ</i> da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .	69
Tabela 4.6: Valores preditos e experimentais para a otimização do rendimento de líquido.	78
Tabela 4.7: Grupos funcionais encontrados para os componentes do bio-óleo.	80
Tabela 4.8: Hidrocarbonetos aromáticos presentes no bio-óleo obtido da pirólise solar catalítica <i>ex situ</i> da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .	83
Tabela 4.9: Hidrocarbonetos alifáticos presentes no bio-óleo obtido da pirólise solar catalítica <i>ex situ</i> da <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> .	85
Tabela 4.10: Condições ótimas das variáveis independentes obtidas pela função desejabilidade.	90
Tabela 4.11: Valores preditos e experimentais das respostas rendimento de líquido ( $y_l$ ) e porcentagem de hidrocarbonetos ( $y_h$ ).	90
Tabela 4.12: Compostos identificados no bio-óleo da pirólise da microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> obtido no teste experimental da análise de desejabilidade.	91
Tabela 4.13: Análise imediata dos carvões oriundas da pirólise solar catalítica <i>ex situ</i> .	92
Tabela 4.14: Análise elementar e poder calorífico superior das amostras de carvões.	93
Tabela 4.15: Área específica (BET), diâmetro e volume de poros dos carvões produzidos.	98

Tabela 4.16: Área específica (BET), diâmetro e volume de poros dos catalisadores. ....	105
--	-----

## LISTA DE SÍMBOLOS

$m_i$	massa inicial do conjunto	[g]
$m_f$	massa final do conjunto	[g]
$m_p$	massa da placa de Petri	[g]
$m_c$	massa do cadinho	[g]
$N_{HCl}$	concentração molar do HCl	[mol·L <sup>-1</sup> ]
$V_{HCl}$	volume gasto de HCl na amostra	[mL]
$f_{HCl}$	fator de correção da solução de ácido clorídrico HCl	[-]
$V_{branco}$	volume gasto de HCl no branco	[mL]
$U$	teor de umidade	[%]
$Pm$	perda de massa dos voláteis	[%]
$V$	teor de voláteis	[%]
$C_z$	teor de cinzas	[%]
$C_f$	teor de carbono fixo	[%]
$P_{amostra}$	massa da amostra	[g]
$r^2$	coeficiente de determinação	[-]
$b_0$	coeficiente de regressão para a média	[-]
$b_i$	coeficiente de regressão para o termo linear	[-]
$b_{ii}$	coeficiente de regressão para o termo de interação quadrática	[-]
$b_{ij}$	coeficiente de regressão para o termo de interação cruzada	[-]
$x_i$	fator independente codificado	[-]
$x_j$	fator independente codificado	[-]
$x_1$	forma codificada para variável <i>massa de biomassa</i>	[-]
$x_2$	forma codificada para variável <i>tempo de reação</i>	[-]
$x_3$	forma codificada para variável <i>porcentagem de catalisador</i>	[-]
$n$	número de experimentos	[-]
$y_l$	rendimento de líquido	[%]
$y_s$	rendimento de sólido	[%]
$y_g$	rendimento de gás	[%]
$y_h$	teor de hidrocarbonetos	[%]

PCS	Poder calorífico superior	[MJ/kg]
M	massa de biomassa	[g]
t	tempo de reação	[min]
C	Porcentagem de catalisador	[%]

## RESUMO

O uso contínuo dos combustíveis fósseis para fins de transporte, eletricidade e aquecimento, tem levado a uma crescente busca por fontes alternativas e renováveis de energia como a eólica, solar e a energia proveniente das biomassas. Estudos de processos de conversão como a pirólise que produzem energia transportável e estocável a partir da biomassa têm se destacado no meio acadêmico. Na pirólise catalítica (*in situ* e *ex situ*) os catalisadores têm sido aplicados para melhorar a composição química do bio-óleo produzido. No método catalítico *ex situ* catalisador e biomassa encontram-se em reatores distintos e facilitam o reuso dos catalisadores, caracterizando uma das vantagens deste método. Isto posto, o objetivo principal deste trabalho foi estudar a pirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* usando o catalisador hidrotalcita, com a finalidade de produzir carvão, bio-óleo e gás. A metodologia de superfície de resposta foi usada para avaliar a influência das variáveis massa de biomassa, tempo de reação e porcentagem de catalisador no rendimento dos produtos e qualidade do bio-óleo. Um estudo de otimização foi realizado visando à obtenção de máximo rendimento de líquido, e o valor alcançado foi de 47,59%. Os bio-óleos obtidos na pirólise catalítica apresentaram hidrocarbonetos de cadeias longas e menor quantidade de compostos oxigenados, evidenciando a atuação do catalisador na melhoria da qualidade dos produtos líquidos. A função desejabilidade foi utilizada para identificar as condições das variáveis independentes que maximizavam simultaneamente o rendimento de líquido e seu conteúdo de hidrocarbonetos. O teste experimental realizado nas condições ótimas mostrou que foi possível obter rendimento de líquido de 38,55% com teor de hidrocarbonetos de 32,65%, e os valores experimentais mostraram boa conformidade com os valores preditos. A caracterização dos carvões foi realizada e os valores de poder calorífico superior (PCS) foram condizentes com os reportados na literatura para carvões derivados da pirólise de microalgas. Na avaliação do reuso do catalisador realizaram-se 3 ciclos consecutivos de pirólise solar que revelaram a boa estabilidade estrutural da hidrotalcita. Além disso, seu desempenho pouco se alterou ao longo dos ciclos de pirólise. Assim, este estudo evidenciou que em determinadas condições é possível obter bons rendimentos de bio-óleo e melhorar sua qualidade do mesmo através do processo de pirólise catalítica *ex situ* de microalgas usando energia solar.

**Palavras-chave:** energia solar, catálise, pirólise *ex situ*, alga, bio-óleo.

## ABSTRACT

The continued use of fossil fuels for transportation, electricity and heating purposes has led to a growing search for alternative and renewable sources of energy such as wind, solar and energy from biomass. Studies of conversion processes such as pyrolysis that produce transportable and stockpile energy from biomass have been highlighted in academia. In catalytic pyrolysis (*in situ* and *ex situ*), catalysts have been applied to improve the chemical composition of the bio-oil produced. In the *ex situ* catalytic method, catalyst and biomass are found in different reactors and facilitate the reuse of catalysts, characterizing one of the advantages of this method. Thus, the main objective of this work was to study the *ex situ* catalytic solar pyrolysis of the microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* using the hydrotalcite catalyst, with the purpose of producing coal, bio-oil and gas. The response surface methodology was used to assess the influence of the variables biomass mass, reaction time and percentage of catalyst on product yield and quality of bio-oil. An optimization study was carried out aiming to obtain maximum liquid yield, and the value reached was 47.59%. The bio-oils obtained in the catalytic pyrolysis showed long-chain hydrocarbons and a lower amount of oxygenated compounds, showing the role of the catalyst in improving the quality of liquid products. The desirability function was used to identify the conditions of the independent variables that simultaneously maximized the liquid yield and its hydrocarbon content. The experimental test performed under the optimum conditions showed that it was possible to obtain a liquid yield of 38.55% with a hydrocarbon content of 32.65%, and the experimental values showed good compliance with the predicted values. The charcoal characterization was performed and the values of superior calorific power (PCS) were consistent with those reported in the literature for coals derived from microalgae pyrolysis. In the evaluation of the reuse of the catalyst, 3 consecutive cycles of solar pyrolysis were performed, which revealed the good structural stability of the hydrotalcite. In addition, their performance has hardly changed over the course of pyrolysis cycles. Thus, this study showed that under certain conditions it is possible to obtain good yields of bio-oil and improve its quality through the process of *ex situ* catalytic pyrolysis of microalgae using solar energy.

**Keywords:** solar energy, catalysis, *ex situ* pyrolysis, algae, bio-oil.

---

# CAPÍTULO I

---

## 1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são fontes não renováveis de energia que representam quase 80% da produção mundial deste segmento usada para transporte, geração de energia elétrica, processos industriais e aquecimento (REN21, 2018). O uso destes recursos energéticos causam sérios problemas ambientais como poluição e aquecimento global devido à emissão de gases de efeito estufa (NYGÅRD e OLSEN, 2012). Os combustíveis fósseis são fontes esgotáveis de energia que têm apresentado rápido consumo nos últimos anos, e estes fatores têm impulsionado estudos no sentido do aproveitamento de fontes renováveis de energia. Dessa forma, pesquisas em diferentes áreas têm concentrado esforços para aproveitar e aplicar a energia do sol, da biomassa, do vento e da água em diversos processos, a fim de poupar o meio ambiente e melhorar a qualidade de vida da população.

A energia solar é fonte abundante e inesgotável de energia, já utilizada para produção de energia elétrica e térmica, que tem mostrado grande potencial para produção de combustíveis “limpos”. Este cenário mostra que a energia solar pode ser produzida e armazenada de forma eficiente e, por isso, alguns especialistas a reconhecem como uma alternativa promissora para substituir os combustíveis fósseis (ZENG *et al.*, 2017).

Além da energia solar, as biomassas têm se destacado como matérias-primas importantes para a geração de energia visando à produção de calor, de combustíveis para transporte, sendo utilizada também para síntese de produtos químicos e biomateriais (BRIDGWATER, 2003). As biomassas, incluindo aquelas oriundas de resíduos agrícolas, são consideradas fontes renováveis e sustentáveis de energia, inclusive oriunda de resíduos agrícolas, uma vez que seu uso não contribui para o acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera, haja vista a reabsorção dele durante o crescimento das plantas (GUEDES *et al.*, 2018). A produção de bioenergia pode ser realizada através de processos de conversão termoquímica, nos quais a biomassa pode ser um reagente apropriado devido a algumas vantagens, como neutralidade de carbono, abundância e baixo custo. Nesses processos, a biomassa que é uma rica fonte de

carbono e hidrogênio pode ser transformada em biocombustível através de processos termoquímicos.

Vários processos termoquímicos têm sido estudados visando à produção de biocombustíveis a partir de biomassas, tais como torrefação, liquefação hidrotérmica, gaseificação e pirólise (CHEN *et al.*, 2015a). A pirólise é um processo termoquímico de decomposição da matéria-prima que ocorre na ausência ou presença parcial de oxigênio e produz sólidos, líquidos e gases. O uso da energia solar no mecanismo de pirólise tem sido recentemente estudado com o objetivo de superar barreiras técnico-econômicas que ainda estão presentes na pirólise convencional. Assim, a pirólise solar tem ganhado notoriedade em função da crescente demanda por produção de energia renovável, uma vez que combina o uso de energia solar e matéria-prima carbonácea para gerar biocombustíveis (bio-óleos, bio-carvão e gases) (ZENG *et al.*, 2017).

Vários tipos de biomassas estão sendo estudados no processo de pirólise, incluindo diversos materiais lignocelulósicos e resíduos agroindustriais. Apesar da grande utilização destes materiais, as microalgas têm ganhado destaque nos processos de termoconversão por apresentarem algumas vantagens em relação às demais biomassas. As microalgas apresentam altas taxas de crescimento por serem eficientes na fixação do carbono (CHEN *et al.*, 2015a), não competem por área com os recursos agrícolas e podem ser cultivadas em águas residuais (HALLENBECK *et al.*, 2016). Estudos têm mostrado que o bio-óleo obtido a partir da pirólise de microalgas e outras fontes proteicas têm apresentado melhor qualidade que o bio-óleo obtido de biomassas lignocelulósicas (AZIZI *et al.*, 2018; CHAGAS *et al.*, 2016). Além disso, as microalgas apresentam conteúdo lipídico superior ao de materiais lignocelulósicos, que pode favorecer a formação de hidrocarbonetos no bio-óleo (NA *et al.*, 2015).

O bio-óleo bruto, obtido no processo de pirólise de biomassa, normalmente apresenta alta acidez, grande quantidade de compostos oxigenados, baixo poder calorífico, alta viscosidade e instabilidade (BRIDGWATER, 2018a). Estas características são indesejáveis e prejudicam o uso do bio-óleo produzido durante a pirólise de forma direta. Por isso, a pirólise catalítica tem sido amplamente estudada com a finalidade de melhorar a qualidade do bio-óleo, através da redução dos compostos oxigenados e nitrogenados. Os compostos oxigenados podem conferir instabilidade ao bio-óleo favorecendo reações de oxidação enquanto os compostos nitrogenados podem formar alguns óxidos nitrosos (NO<sub>x</sub>) que são



considerados poluentes para o meio ambiente (CHEN *et al.*, 2017). As zeólitas são catalisadores ácidos muito usados para remover compostos oxigenados do bio-óleo, porém, sua alta acidez leva à maior formação de coque e consequente desativação durante o processo de pirólise. Assim, outros catalisadores com caráter mais básico como os óxidos, hidróxidos e óxidos mistos têm sido cada vez mais estudados (NAVARRO *et al.*, 2018).

Os compostos do tipo hidrotalcita são hidróxidos duplos formados por estruturas em camadas que apresentam grande potencial para serem usados como catalisadores devido à sua maior área superficial, capacidade de transportar moléculas bioativas e alta estabilidade estrutural (WIYANTOKO *et al.*, 2015). Após a calcinação da hidrotalcita, são formados os óxidos mistos derivados da hidrotalcita que são muito usados como catalisadores em diversos processos. Apesar do seu caráter básico, a bifuncionalidade é típica dos óxidos mistos uma vez que estes são compostos por sítios ácidos e básicos. Assim, este tipo precursor tem apresentado grande potencial para melhorar o bio-óleo obtido na pirólise de microalgas, mostrando bons resultados tanto para remover compostos nitrogenados (ANDRADE *et al.*, 2018a; ANDRADE *et al.*, 2018b) como para remover compostos oxigenados (NAVARRO *et al.*, 2018).

A pirólise catalítica pode ocorrer em configurações *in situ* e *ex situ*. No processo *in situ*, a biomassa e o catalisador são misturados em um mesmo reator. Já na pirólise *ex situ*, o catalisador e a biomassa encontram-se em compartimentos separados, sendo a biomassa alocada no primeiro reator chamado de reator de pirólise, e o catalisador colocado no segundo reator, chamado de reator catalítico.

A grande maioria dos estudos concentra-se no método *in situ*, de baixo custo e de fácil operação. No entanto, a pirólise catalítica *ex situ* possui algumas vantagens em relação à *in situ* que favorecem tanto o rendimento dos produtos quanto a vida útil do catalisador. Estudos revelam que a configuração *ex situ* resulta em menor formação de carvão e coque (GAMLIEL *et al.*, 2015), confere flexibilidade ao processo, permitindo que os reatores de pirólise e catalítico atuem em temperaturas diferentes (MULEY *et al.*, 2016), e possibilita a recuperação do catalisador uma vez que este não está misturado junto à biomassa. Ademais, uma importante questão que envolve economia e sustentabilidade está relacionada ao reuso dos catalisadores sólidos e à sua estabilidade durante as condições reacionais (CORMA *et al.*, 2006).

Poucos trabalhos sobre pirólise utilizam duas fontes renováveis de energia (solar e das biomassas) e estudam conjuntamente o uso de catalisadores com o objetivo amplo de gerar produtos de interesse para a indústria química de forma sustentável. Assim, muitos parâmetros operacionais devem ser estudados, a fim de melhorar a distribuição e qualidade dos produtos obtidos na pirólise solar para identificar suas possíveis aplicações, tanto para produção de biocombustível quanto para produtos químicos desejáveis. Diante de exposto, esta tese teve como objetivo principal estudar a pirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* e avaliar a influência dos principais parâmetros no rendimento e qualidade dos produtos. Para tanto, os objetivos específicos foram:

- Estudar a micropirólise catalítica *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* e verificar a influência da temperatura e presença do catalisador nos produtos;
- Avaliar a influência dos parâmetros mencionados na composição de compostos oxigenados, nitrogenado e hidrocarbonetos presentes no bio-óleo;
- Identificar as condições dos parâmetros que levam à máxima produção de bio-óleo e realizar um estudo de otimização visando maximizar simultaneamente o rendimento de bio-óleo e seu teor de hidrocarbonetos;
- Caracterizar o carvão obtido ao final dos testes com energia solar e compará-lo com demais carvões obtidos por outros estudos de pirólise reportados na literatura;
- Investigar o reuso do catalisador ao longo de três ciclos de pirólise solar para avaliar suas alterações estruturais e funcionais em cada ciclo, bem como a qualidade do bio-óleo produzido em cada ciclo.

---

## CAPÍTULO II

---

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Energias Renováveis

De acordo com o *Global Status Report – Renewables 2018*, os combustíveis fósseis foram responsáveis por 79,5% do consumo de energia mundial em 2016, e menos de 20% correspondeu ao uso de energias renováveis (Figura 2.1).

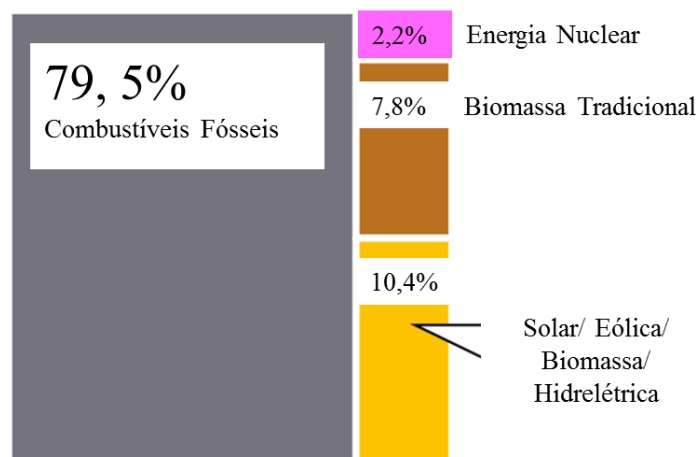


Figura 2.1: Consumo mundial de energia em 2016. Fonte: Adaptado de REN 21 (2018).

Essa demanda energética corresponde à energia destinada ao transporte, à geração de eletricidade, aos processos industriais e aos diversos processos de aquecimento. Sabe-se que os combustíveis fósseis são fontes de energia não renovável que contribuem para o aquecimento global devido às emissões de gases como o CO<sub>2</sub>. Por isso, considerando o grande do consumo dos combustíveis fósseis e seus efeitos negativos causados ao meio ambiente, muitas pesquisas têm se direcionado para o desenvolvimento e aplicação de energias renováveis (HABIBOLLAHZADE *et al.*, 2018).

As energias renováveis têm sido consideradas como fontes alternativas de energia que permitem a construção de um desenvolvimento sustentável e correspondem às energias

provenientes de biomassas, energia solar, eólica, geotérmica e hidráulica (ZENG *et al.*, 2017). Dentre as energias renováveis citadas, a energia solar e eólica tornaram-se as mais desenvolvidas e populares no mundo. Apesar disso, a energia eólica participa com 30% e a energia solar com apenas 10% no contexto das fontes renováveis de energia (MARTIN e CHEBAK, 2016).

No Brasil, a distribuição percentual do uso de fontes renováveis e não renováveis é bem diferente do cenário mundial. Segundo o Balanço Energético Nacional (BEN), em 2019 a matriz energética brasileira apresentou participação de 54,7% de energias não renováveis e 45,3% de energias renováveis. Essa maior participação das fontes renováveis deve-se principalmente ao uso de produtos derivados da cana-de-açúcar (Figura 2.2).

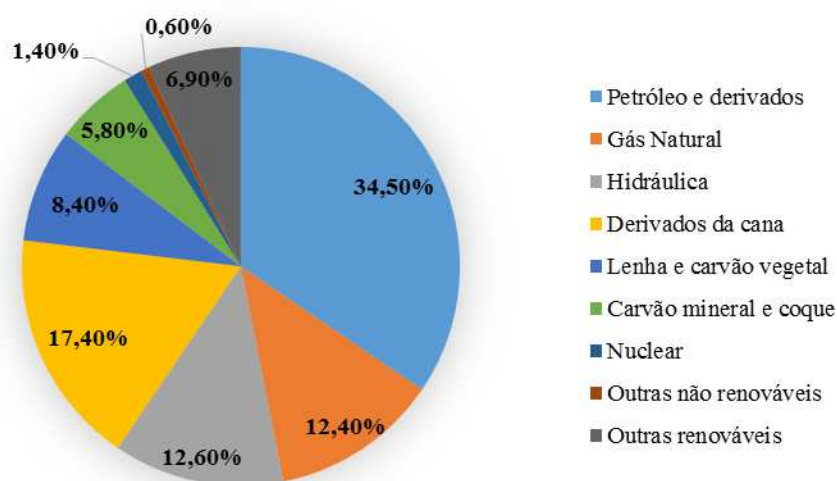


Figura 2.2: Matriz energética brasileira 2018. Fonte: BEN, (2019).

## 2.2 Energia Solar

Assim como as demais fontes de energia renováveis, a utilização e aplicação da energia solar pode ser considerada como uma oportunidade econômica e sustentável para minimizar problemas atuais de alterações climáticas e crise energética. A alta radiação incidente em alguns países pode ser aproveitada de forma eficiente para suprir a alta demanda de geração de energia. A energia solar contribui com menos de 1% de toda energia renovável

usada mundialmente, mostrando a grande capacidade de crescimento desta fonte energética para os próximos anos (ZENG *et al.*, 2017). De acordo com a *International Energy Agency* (IEA- 2014), espera-se um crescimento das energias renováveis de 19,0% para 47,7% entre os anos de 2010 e 2040, e acredita-se que contribuição da energia solar apresente um aumento de 0,24% para 10,00% neste mesmo período. Desta forma, a energia solar já é considerada por alguns especialistas como alternativa energética com grande potencial para substituir os combustíveis fósseis a médio e longo prazo (ZENG *et al.*, 2017).

A energia solar é a fonte renovável mais abundante disponível na Terra, todavia sua coleta, conversão e distribuição para uso final ainda constituem grandes desafios do ponto de vista econômico e tecnológico. Atualmente, é utilizada principalmente na geração de energia elétrica e fornecimento de calor para processos térmicos. A primeira aplicação está direcionada para geração de energia pela conversão direta da energia solar em elétrica através de painéis fotovoltaicos já muito usados atualmente, enquanto a segunda visa a concentrar e transformar a energia solar em energia armazenável e transportável para suprir as demandas de distintos processos térmicos (CARRILLO *et al.*, 2019).

Apesar da grande importância da energia elétrica, esta não supera as vantagens dos combustíveis com alta densidade energética, responsável por cerca de 70% de toda demanda energética incluindo transporte, processos industriais e de aquecimento. Isto mostra a importância de se utilizar a energia solar para produzir combustíveis de forma limpa (BENSAID *et al.*, 2012). Para isso, duas barreiras precisam ser superadas: a primeira seria concentrar a radiação solar visando ao aumento de sua densidade energética, e a segunda seria utilizar reagentes e processos adequados para converter a energia solar intermitente em combustíveis.

Para se aumentar a densidade energética da radiação proveniente do sol, os concentradores solares são muito utilizados, sendo classificados em concentradores de ponto-focal ou linha focal. Os primeiros compreendem os pratos parabólicos e as torres centrais de recepção, enquanto os segundos compreendem os refletores lineares de Fresnel e as calhas parabólicas (CARRILLO *et al.*, 2019). Na Figura 2.3 mostram-se as quatro configurações ópticas citadas acima.

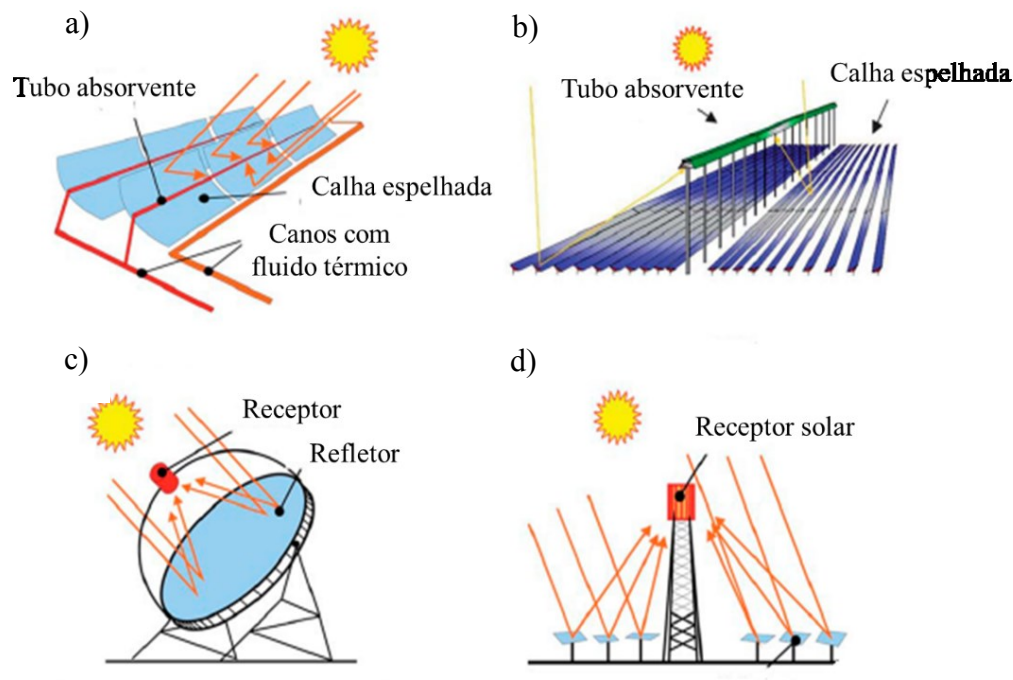


Figura 2.3: Tipos de concentradores solares: a) calhas parabólicas, b) refletores lineares de Fresnel, c) pratos parabólicos e d) torres centrais de recepção. Fonte: Adaptado de Romero *et al.* (2012).

As tecnologias das calhas parabólicas e das torres centrais são as mais usadas, sendo os receptores centrais os mais indicados para serem usados em larga escala. Estes são equipados com vários heliostatos que refletem e concentram a luz do sol em uma central receptora. Esta central é composta por trocadores de calor que transformam energia solar em térmica, aquecendo o fluido de transferência (Figura 2.3-d) (CARRILLO *et al.*, 2019). Apesar das diferentes configurações, todos estes concentradores focam radiação solar incidente em superfícies bem menores que as superfícies coletoras espelhadas.

Em relação aos reagentes e processos para conversão da energia solar, as fontes de matéria-primas carbonáceas que possuem em sua composição carbono e hidrogênio como os carvões, biomassas e resíduos agroindustriais podem ser mais apropriados, uma vez que são capazes de estocar energia na forma de combustíveis através dos processos termoquímicos. Dentre os processos termoquímicos que combinam energia solar e matéria-prima carbonácea, podem-se citar a gaseificação e a pirólise. No entanto, os estudos sobre os processos da

gaseificação e pirólise solar são muito escassos quando comparados aos processos convencionais. Estes processos termoquímicos serão melhor descritos adiante.

### **2.3 Biomassas**

As biomassas são constituídas de todo material orgânico proveniente de plantas, incluindo algas, árvores e demais materiais cultiváveis. As biomassas são derivadas das reações entre gás carbônico, água e luz do sol, via fotossíntese, que produzem os carboidratos presentes nas mesmas. Devido ao processo de fotossíntese, são consideradas fonte de matéria renovável capaz de estocar energia solar através de ligações químicas. Esta energia estocada é liberada através da quebra das ligações de carbono, hidrogênio e oxigênio por diversos processos dentre eles digestão, decomposição ou processos termoquímicos (MCKENDRY, 2002a). Diferentes tipos de biomassas são cultivadas no mundo inteiro, visando ao desenvolvimento de características desejáveis como alto rendimento, baixo custo, composição com poucos contaminantes e baixa necessidade nutricional. Estas características dependem, entre outros fatores, do clima local e das condições do solo.

Em relação ao uso de combustíveis fósseis, o uso da biomassa como fonte de energia tem inúmeras vantagens. Para seu crescimento e desenvolvimento as biomassas removem o dióxido de carbono presente no ar, permitindo equilibrar a quantidade deste gás no meio ambiente. Isso acontece porque o ciclo do carbono inicia-se com a absorção de CO<sub>2</sub> da atmosfera por plantas e outros organismos vivos que realizam a fotossíntese e transformam este carbono em carboidratos, triglicerídeos e outras matérias orgânicas. Por isso, os biocombustíveis que são produzidos a partir destas fontes renováveis têm um balanço neutro em termos de carbono, pois o CO<sub>2</sub> emitido por exemplo durante a combustão pode ser reabsorvido pelas plantas no processo de fotossíntese. É interessante ressaltar que outros processos termoquímicos podem liberar dióxido de carbono em menor quantidade apresentando um balanço de carbono ainda mais favorável.

Assim, este equilíbrio de carbono torna-se mais importante considerando as mudanças climáticas que vêm acontecendo e os efeitos negativos que o CO<sub>2</sub> proveniente dos combustíveis fósseis tem causado, efeitos fundamentalmente reconhecidos como potenciais ameaças ambientais para o mundo (MOHAN *et al.*, 2006).

### 2.3.1 Tipos de biomassas

Uma simples classificação das biomassas pode se dar da seguinte forma: madeiras; plantas herbáceas e gramas; plantas aquáticas e esterco (MCKENDRY, 2002b). As biomassas lignocelulósicas são compostas por três componentes majoritários que são a celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polímero de glicose que pode ser termicamente degradado em monômeros e outros produtos decompostos. A hemicelulose é um polímero composto por anéis com cinco carbonos que podem ser decompostos em moléculas orgânicas menores. Já a lignina é um complexo polimérico que pode também ser quebrado em muitos produtos fenólicos (BRIDGWATER, 2018b).

É importante ressaltar que a composição, a propriedade da matéria-prima e a condição de produção das diversas biomassas estão fortemente relacionados ao seu desempenho nos processos de conversão, influenciando diretamente na quantidade e qualidade dos produtos obtidos (CARPENTER *et al.*, 2014). Existem várias pesquisas relacionadas ao uso das mais diferentes biomassas lignocelulósicas nestes processos, dentre elas citam-se o bagaço de cana (SANTOS *et al.*, 2012), a casca de macadâmia (XAVIER *et al.*, 2016), a semente de manga (ANDRADE *et al.*, 2016), o bagaço de sorgo (YIN *et al.*, 2013) e o malte de cevada (BOREL *et al.*, 2018).

Através dos processos de termoconversão é possível produzir biocombustível de primeira, segunda e terceira geração. Os biocombustíveis de primeira geração são aqueles produzidos a partir de matérias-primas de origem alimentícia, cujo processo produtivo encontra-se bem desenvolvido. Como exemplo temos o etanol obtido a partir da fermentação de açúcares e o biodiesel obtido a partir de óleos e gorduras. Apesar da quantidade considerável de culturas agrícolas usadas nos processos de conversão destinados à produção de biocombustíveis de primeira geração, os óleos derivados dessas culturas alimentares, tanto o óleo comestível quanto outros óleos vegetais não são suficientes para atender à crescente demanda de combustíveis para transporte (GHOSH *et al.*, 2016).

Os biocombustíveis de segunda geração são aqueles produzidos a partir de biomassas lignocelulósicas, relacionados ao uso de resíduos agroindustriais e de resíduos de madeira. Os produtos obtidos a partir dessas biomassas são etanol celulósico e hidrocarbonetos presentes em combustíveis líquidos. Esses combustíveis líquidos podem ser produzidos em



biorrefinarias, porém a baixa densidade da biomassa pode elevar os custos de transporte e tornar economicamente inviável todo o processo.

Já os biocombustíveis de terceira geração são oriundos de biomassas que são cultivadas para este propósito, que não apresentem nenhuma competição com a produção de alimentos. Neste cenário incluem-se as algas, das quais pode-se obter biocombustíveis e outras substâncias de elevado valor industrial como produtos alimentícios e cosméticos (MOTA e MONTEIRO, 2013).

As microalgas, cuja composição majoritária contempla as proteínas, lipídeos e carboidratos estão sendo largamente aplicadas nos processos termoquímicos. Assim, o biocombustível produzido a partir do CO<sub>2</sub> capturado pelas microalgas poderia ser uma alternativa potencial, uma vez que estudos recentes têm reportado sobre diversos fatores favoráveis relacionados a essa biomassa do ponto de vista energético (LI, *et al.*, 2019; YANG *et al.*, 2019).

### 2.3.2 Microalgas

As algas são organismos aquáticos que realizam a fotossíntese e são representadas pelas macroalgas (algas marinhas, por exemplo), cianobactérias (algas unicelulares conhecidas como algas azuis esverdeadas) e microalgas. As microalgas são micro-organismos fotossintetizantes procariotos ou eucariotos capazes de sequestrar CO<sub>2</sub> de diversas fontes de carbono na natureza. Alguns autores consideram as cianobactérias como uma subclasse das microalgas porque são seres procariotos (YANG *et al.*, 2019).

A *Chlamydomonas reinhardtii* é uma microalga verde unicelular biflagelada com tamanho aproximado de 10 µm e formato elíptico ou oval (Figura 2.4). A microalga *Chlamydomonas Reinhardtii* é um micro-organismo de água doce que apresenta fácil cultivo, podendo crescer autotroficamente sob luz ultravioleta e heterotroficamente na ausência de luz (ARNOLD *et al.*, 2018). Outra característica importante é seu rápido crescimento, podendo dobrar sua massa em até 24 horas (HARRIS, 2001). A *Chlamydomonas reinhardtii* tem sido muito utilizada como organismo modelo para estudos nas áreas de genética, bioquímica e biologia celular, e, recentemente, está sendo estudada para produção direta de

biocombustíveis tendo em vista sua rica composição lipídica (LIU *et al.*, 2013) quando se compara com biomassas lignocelulósicas.

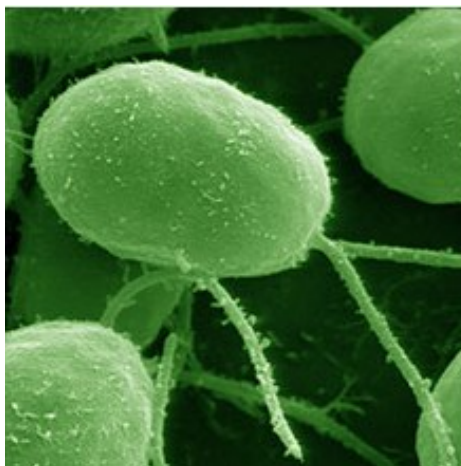


Figura 2.4: Microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. Fonte: National Science Foundation, (2015).

As microalgas apresentam grande potencial biotecnológico, uma vez que podem produzir compostos desejáveis para a indústria de rações para alimentação animal, indústria de alimentos para produtos de alto valor nutricional e indústria farmacêutica para utilização em cosméticos. Esses micro-organismos podem auxiliar também no tratamento de águas residuais e contribuir para indústria química através da síntese de compostos de interesse e biocombustíveis (FERMOSO *et al.*, 2017).

Para a produção de energia estocável, as microalgas apresentam várias características favoráveis que as colocam como uma potencial fonte de biomassa, tais como:

- altas taxas de crescimento comparadas a outras plantas, com capacidade de duplicar a massa em até um dia;
- crescimento em meio aquoso, podendo usar águas residuais como meio de crescimento, sem competir por área agricultáveis (HALLENBECK *et al.*, 2016);
- alta eficiência na fixação do carbono, uma vez que capturam e estocam carbono nas fases de crescimento e de colheita (CHEN *et al.*, 2015a);
- quantidade de lipídeos superior às biomassas lignocelulósicas.

Além disso, alguns estudos têm mostrado que o bio-óleo obtido em processos termoquímicos de conversão a partir de microalgas tem melhor qualidade que os obtidos a partir de biomassas lignocelulósicas (AZIZI *et al.*, 2018; CHAGAS *et al.*, 2016).

### 2.3.3 Conversão das biomassas

As biomassas são muito usadas nos processos de conversão com objetivo de aumentar sua densidade energética para tornar sua estocagem e transporte ainda mais benéfico. Cada uma destas conversões resulta em um produto principal que é utilizado como fonte energética para diversos processos (Figura 2.5).

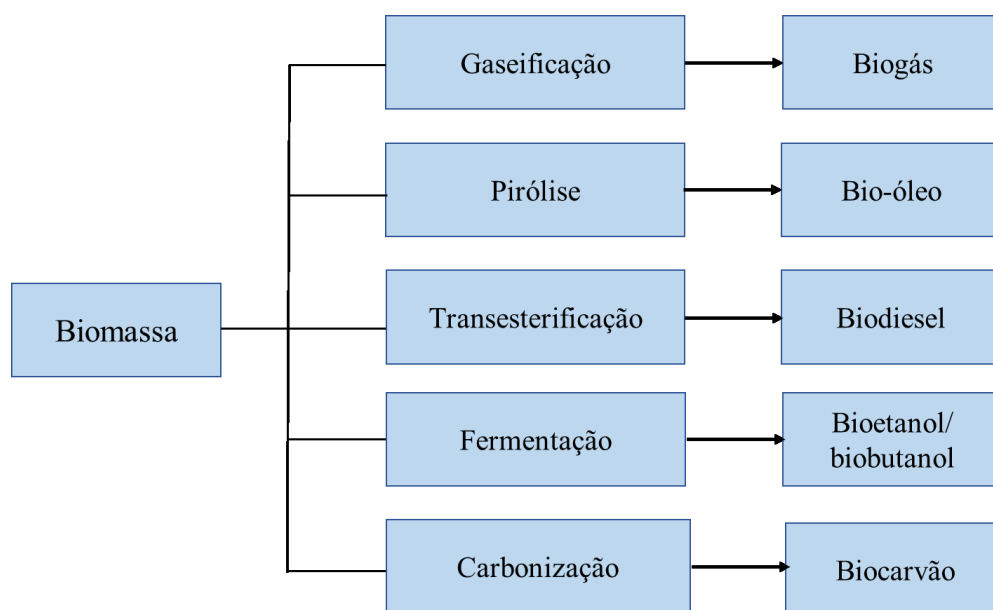


Figura 2.5: Processos de conversão da biomassa. Fonte: Adaptado de Mostafazadeh *et al.* (2018).

Quando se comparam os processos termoquímicos de conversão da biomassa aos processos químicos e bioquímicos, observa-se que os processos termoquímicos oferecem uma rota mais simples para produção de biocombustíveis (CHEN *et al.*, 2015a). Nos processos químicos, as biomassas precisam ser separadas e purificadas, além de outros cuidados técnicos. Na transesterificação por exemplo, há necessidade de reciclagem do etanol e de cuidados para evitar a formação de sabão. Além disso, a biomassa não pode ser utilizada diretamente, sendo necessária a extração dos lipídeos antes do início do processo. Nas

conversões bioquímicas como fermentação, são necessários muitos dias para a formação dos biocombustíveis (NAHAK *et al.*, 2011).

Por outro lado, nos processos termoquímicos como pirólise, gaseificação, liquefação hidrotérmica entre outros, não é necessária a adição de compostos químicos, todo material da biomassa é aproveitado no processo e o período para produção dos biocombustíveis é menor (CHEN *et al.*, 2015b).

Vários autores estudaram diferentes biomassas utilizadas na produção de biocombustíveis através de processos termoquímicos. Neste sentido, Andrade *et al.* (2016) estudaram a pirólise de semente de manga em diferentes temperaturas. Na composição do bio-óleo foi encontrado o composto furfural que é um reagente orgânico usado na produção de medicamentos, resina e também como aditivo em combustíveis. Outros compostos desejáveis para biocombustíveis também foram encontrados como os hidrocarbonetos pentadecano, tetradecano e tolueno. Além disso, os autores observaram um maior rendimento de líquido com o aumento da temperatura de pirólise de 350°C para 500°C.

Sanchez-Silva *et al.* (2013) realizaram a gaseificação da microalga *Nannochloropsis gaditana* e observaram a presença de CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub> indicando a ocorrência de reações de oxidação, e observaram que o aumento da quantidade de água injetada na alimentação aumentou a produção do gás H<sub>2</sub> e diminuição do CH<sub>4</sub>.

Ding *et al.* (2018) realizaram a co-pirólise de hemicelulose e de polietileno de baixa densidade usando leito catalítico duplo composto pelos catalisadores CaO e HZSM-5. Os autores observaram que a presença dos catalisadores aumentou a formação de compostos aromáticos como tolueno e xileno no bio-óleo e reduziu a quantidade dos compostos oxigenados que conferem instabilidade ao bio-óleo. Estes trabalhos evidenciam que o processo de conversão de diferentes biomassas tem mostrado resultados positivos para produção de biocombustíveis ou produtos químicos de interesse.

## **2.4 Processos Termoquímicos**

Existem diferentes processos termoquímicos destinados à conversão da biomassa em energia (bioenergia) e entre os principais usados na conversão da biomassa citam-se a combustão, a gaseificação, a liquefação hidrotérmica e a pirólise. A combustão é muito

utilizada para converter a energia química presente na biomassa em calor, trabalho mecânico ou eletricidade através de fornalhas, caldeiras e turbinas a vapor. A combustão da biomassa produz gases quentes a temperaturas de 800°C a 1000°C, entretanto sua eficiência na conversão de energia corresponde a apenas 20-40%, não sendo muito atrativo do ponto de vista econômico.

A gaseificação é o processo de conversão da biomassa que visa à produção de uma mistura de gases combustíveis como  $H_2$ , CO,  $CH_4$ , entre outros. A biomassa seca irá reagir com os componentes oxidantes presentes no meio como ar, oxigênio, água ou vapor a temperaturas de 800 a 1000°C que favorecem a produção de gás destinados ao uso energético (KHOO *et al.*, 2013). Dessa forma, este processo termoquímico objetiva também formar produtos (gases) com alto poder calorífico superior (PCS) (FIGUEIRA *et al.*, 2015). Os gases produzidos podem ser usados como gás combustível em diversos processos, em turbinas a gás ou na produção de químicos de interesse (MCKENDRY, 2002a).

A liquefação hidrotérmica é um processo de conversão que visa a obter biocombustíveis a partir da biomassa líquida através da aplicação simultânea de calor e pressão ou água em condições supercríticas. As condições de temperatura e pressão podem variar entre 300°C a 374°C e 5 MPa a 22 MPa, respectivamente, visando a manter a água no estado líquido. Uma vez que a biomassa está sob altas pressões e temperaturas, ocorre a hidrólise dos seus componentes formando bio-óleo, gás e carvão (GOLLAKOTA *et al.*, 2019).

Por fim, a pirólise é um processo de conversão que transforma a matéria-prima em compostos sólido, líquido e gasoso visando principalmente à produção da fração líquida (NYGÅRD e OLSEN, 2012). A fração líquida é de onde pode-se obter o bio-óleo, este pode ser usado para diferentes finalidades.

## 2.5 Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico de decomposição da biomassa que ocorre na ausência ou presença parcial de oxigênio resultando em produtos sólido, líquido e gasoso. Neste processo os voláteis oriundos da degradação da biomassa são conduzidos até um

sistema de condensadores onde a fração condensável é coletada e os gases não condensáveis são liberados (Figura 2.6).

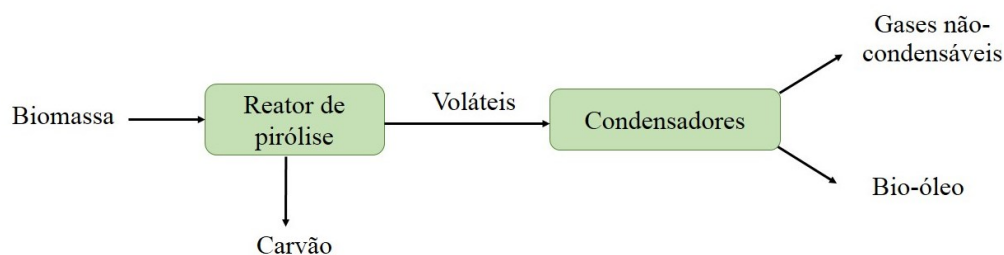


Figura 2.6: Processo de pirólise. Fonte: Adaptado de Guedes *et al.* (2018).

Normalmente, a pirólise ocorre a pressões ambientes, mas as temperaturas podem variar de 400°C a 600°C, dependendo do tipo de pirólise estudado, que irá resultar em produtos com rendimentos e características diferentes (CHEN *et al.*, 2015b). Este processo tem sido visto como potencial método de conversão por causa de seu baixo custo e simplicidade operacional (BRIDGWATER, 2003).

No processo de pirólise, os reatores mais estudados são os de leito de jorro, leito fluidizado, ciclone, cone rotativo e reator de leito fixo, no qual não há movimentação da biomassa e o processo é realizado em batelada. A configuração de reator mais adequada é escolhida de acordo com parâmetros estabelecidos para o processo como taxa de aquecimento, tempo de residência dos vapores, tamanho de partícula da biomassa, entre outros. Dessa forma, o tipo de leito está diretamente relacionados ao tipo de pirólise que será empregado.

### 2.5.1 Tipos de pirólise

Os processos de pirólise podem ser classificados em 3 tipos de acordo com alguns parâmetros operacionais (taxa de aquecimento e tempo de residência dos vapores no reator): pirólise lenta (convencional), rápida ou *flash*. Apesar desta classificação, outros processos de pirólise podem ser conduzidos em condições intermediárias às determinadas pelos tipos apresentados (GUEDES *et al.*, 2018).

A pirólise lenta ocorre a baixas temperaturas, baixas taxas de aquecimento e longos tempos de residência, que favorecem a produção de carvão. Devido ao longo tempo de

residência (que pode ser de horas dependendo do processo), ao uso de temperaturas relativamente baixas (400°C) e de partículas maiores (5 a 50 mm), a decomposição da biomassa ocorre a uma taxa de aquecimento muito baixa, suficiente para permitir que reações de polimerização ocorram e favoreçam o rendimento de sólidos.

A pirólise rápida envolve temperaturas moderadas, taxas de aquecimento moderadas e baixos tempos de residência, favorecendo a produção de bio-óleo (KAN *et al.*, 2016). Os reatores em leito fluidizado são adequados para pirólise rápida pois são atingidas altas taxas de transferência de calor entre o gás e o sólido devido à grande área superficial da fase particulada. Além disso, a homogeneidade da temperatura na câmara de reação também é favorecida. A pirólise rápida tem se desenvolvido muito nos últimos anos visando à produção da fração líquida, por esta ter apresentado algumas vantagens na estocagem e transporte. Já na pirólise *flash*, o processo é caracterizado por apresentar taxas de aquecimento ainda mais altas que resultam em altos rendimentos de bio-óleo. Devido ao seu rápido aquecimento, o tamanho de partículas precisa ser bem pequeno (GUEDES *et al.*, 2018).

Na Tabela 2.1 indica-se a distribuição dos produtos obtidos a partir dos diferentes tipos de pirólise, demonstrando a flexibilidade que este processo apresenta mediante às mudanças nas condições operacionais.

Tabela 2.1: Rendimentos dos produtos tipicamente encontrados nos diferentes tipos de pirólise. Fonte: Adaptado de Bridgwater (2003).

Tipo de pirólise	Condições operacionais	Líquido	Sólido	Gás
Lenta	~400°C			
	Alto tempo de residência do vapor (horas – dependendo da tecnologia)	30%	35%	35%
	Longo tempo de residência do sólido			
Rápida	~450 - 500°C			
	Moderado tempo de residência do vapor (5-20 s)			
	Moderado tempo de residência do sólido ( >20 min)	40%	40%	20%
<i>Flash</i>	~500°C			
	Baixo tempo de residência do vapor (< 2 s)	75%	12%	13%
	Baixo tempo de residência do sólido (>10 s)			

### 2.5.2 Produtos da pirólise

Os principais produtos da pirólise são: sólido (carvão), líquido (bio-óleo) e gás, representado pelos gases não condensáveis no processo. As quantidades e características dos produtos obtidos ao final da pirólise estão relacionadas a diversos fatores, tais como tipo de biomassa, tamanho de partícula, temperatura de reação, pressão, tempo de residência dos vapores, modo de operação, entre outros (BRIDGWATER, 2018b).

O carvão, também chamado de bio-carvão (*biochar*) é o resíduo sólido resultante do processo de completa devolatilização e possui aproximadamente 25% da energia presente na biomassa (BRIDGWATER, 2018b). É composto por sólidos orgânicos que não foram convertidos no processo de degradação termoquímica e resíduos de carbono oriundos da completa ou parcial decomposição da biomassa. A presença de cinzas nos carvões chega a ser de 3 a 8 vezes maior do que na biomassa (LU *et al.*, 2009). Dentre as várias aplicações dos carvões obtidos no processo de pirólise são citados seu potencial uso nos processos de filtração e adsorção para poluentes orgânicos e inorgânicos, devido às suas características microscópicas de superfície (AHMAD *et al.*, 2014). Além disso, os carvões provenientes da pirólise podem ser usados para melhorar as propriedades do solo considerando sua alta concentração de nutrientes. A concentração dos nutrientes pode variar de acordo com a biomassa das condições de pirólise (KAN *et al.*, 2016). Alternativamente, o carbono pode ser processado e usado como suporte para catalisador (YANG *et al.*, 2019).

O gás obtido na pirólise corresponde a 5% da energia presente na biomassa e apresenta poder calorífico superior variável a depender da tecnologia empregada e da diluição no gás inerte durante o processo (BRIDGWATER, 2018b). A principal composição dos gases derivados da pirólise de biomassa são dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e hidrocarbonetos com baixo número de carbonos [metano ( $\text{CH}_4$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) e etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )]. Outros gases também podem ser encontrados como propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e sulfúricos ( $\text{SO}_x$ ). Entre os principais gases produzidos são citados  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  que são originados principalmente da decomposição e reforma dos grupos carbonila ( $\text{C=O}$ ) e carboxila ( $\text{COOH}$ ). O gás de pirólise tem várias funções como uso direto para produção de calor, eletricidade, ou pode ser



queimado junto com carvão para produção de determinado tipo de gás como  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  (KAN *et al.*, 2016).

A fração líquida do processo, produto mais desejado da pirólise, é composta por uma mistura de compostos condensáveis que dão origem ao bio-óleo cru, que apresenta cor marrom escura e odor característico. O bio-óleo é formado por uma mistura complexa de vários compostos que se originaram da degradação termoquímica da biomassa dentre os quais são citados a água, os ácidos, os álcoois, as cetonas, os aldeídos, os fenóis, os éteres, os ésteres, os hidrocarbonetos, os furanos e os compostos nitrogenados. O peso molecular destes compostos pode variar de 18 g/mol até mais de 5000 g/mol, entretanto a média do peso molecular se encontra entre 370 – 1000 g/mol. A composição química do bio-óleo varia de acordo com a biomassa, seu pré-tratamento e condições de pirólise (filtragem e condensação do vapor) (LU *et al.*, 2009).

O poder calorífico superior (PCS) dos bio-óleos derivados da pirólise de biomassa pode variar de 15 a 42 MJ/kg (YANG *et al.*, 2019), enquanto seu poder calorífico inferior está compreendido entre 14 a 18 MJ/kg, cuja faixa está muito abaixo do valor dos combustíveis derivados do petróleo (41 a 43 MJ/kg) (BRIDGWATER, 1999). O bio-óleo cru é miscível em solventes polares como metanol, etanol, acetona, mas é imiscível em combustíveis derivados do petróleo. Este fato está relacionado à alta presença de compostos oxigenados, que também é responsável por seu menor poder calorífico inferior (BRIDGWATER, 2018a). Portanto, devido a algumas características indesejáveis (detalhadas na sequência) o bio-óleo cru obtido no processo de pirólise precisa passar por uma etapa de refinamento antes de ser utilizado como combustível de transporte, sendo a pirólise catalítica uma alternativa para tal.

### 2.5.3 Pirólise catalítica

O bio-óleo pode ter sua qualidade refinada por tratamentos químicos, físicos e catalíticos. Muitos estudos têm sido feitos recentemente com o objetivo de melhorar diversas propriedades indesejáveis, visando sua aplicação futura em biocombustíveis. De acordo com Bridgwater (2018a), as principais características do bio-óleo cru que limitam seu uso direto são:

- incompatibilidade de imiscibilidade com combustíveis convencionais;

- baixo poder calorífico superior;
- presença de sólidos que afetam sua utilização em motores e queimadores;
- alta viscosidade que impede seu bombeamento e combustão; não podendo ser controlada com o aumento da temperatura devido à sensibilidade térmica;
- instabilidade química ou térmica;
- alta acidez que pode proporcionar a corrosão durante a estocagem ou utilização.

A pirólise catalítica tem sido indicada por muitos trabalhos como método apropriado para alcançar maiores rendimentos de líquido com menor quantidade de compostos indesejaváveis (CHEN *et al.*, 2015b). Um dos propósitos para melhorar o bio-óleo cru é aumentar a presença de hidrocarbonetos ou outros intermediários para que este líquido possa ser levado para refinarias de petróleo para produzir os combustíveis “verdes”.

Este processo consiste em remover os compostos oxigenados via  $H_2O$ ,  $CO$ , e  $CO_2$ , enquanto diminui o peso molecular e altera a estrutura química dos compostos. Nesta etapa de refinamento do bio-óleo, múltiplas reações catalíticas estão acontecendo simultaneamente como hidrodessoxigenação, descarboxilação, decarbonilação, hidrocrackeamento e hidrogenação. Ressalta-se que uma série de reações consecutivas e paralelas acontecem ao mesmo tempo, em que uma está competindo com a outra por produtos líquidos e gasosos. Dessa forma, diferentes componentes intermediários e produtos são formados simultaneamente e a grande maioria destes são compostos altamente reativos (CHENG *et al.*, 2016).

Devido à complexidade do processo de pirólise catalítica, vários estudos estão sendo feitos com diferentes biomassas e tipos de catalisadores visando a investigar a atividade, a seletividade e a eficiência energética. Os catalisadores heterogêneos têm atingido resultados promissores para a refinaria de petróleo e são considerados promissores para o processo de *upgrading* do bio-óleo. Os tipos de catalisadores mais usados e estudos relacionados aos mesmos serão descritos adiante.

#### **2.5.3.1 Catalisadores usados na pirólise**

O uso de catalisadores tem atraído recentemente a atenção de muitos pesquisadores, pois a demanda da indústria petroquímica por produtos químicos ricos em hidrocarbonetos

tem aumentado. Para que o catalisador tenha boa atuação é desejável que apresente alta eficiência e seletividade.

Na pirólise de biomassas, os catalisadores podem ser usados para remover compostos oxigenados na forma de  $\text{CO}_2$  (descarboxilação),  $\text{CO}$  (descarbonilização) e  $\text{H}_2\text{O}$  (desidratação), e os compostos nitrogenados por reações de denitrogenação e deaminação. A remoção dos compostos nitrogenados também é importante para melhorar a qualidade do bio-óleo e reduzir a formação de coque nos catalisadores (LEE *et al.*, 2019). Além dessas reações básicas, outras reações como craqueamento e polimerização também podem ocorrer considerando a complexidade dos compostos orgânicos formados durante a pirólise.

Diferentes tipos de catalisadores têm sido estudados para pirólise de biomassas. A zeólita é o catalisador mais aplicado na pirólise de biomassas devido a sua característica ácida e topológica (NAVARRO *et al.*, 2018). Muitos estudos sobre pirólise mostraram que a zeólita melhorou a composição do bio-óleo, aumentando a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos (DU *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*, 2013; XIE *et al.*, 2015). Porém, a formação de coque na superfície da zeólita é um dos pontos mais críticos para seu uso. A sua alta acidez favorece a formação de coque e consequente desativação do catalisador.

Catalisadores básicos com óxidos, sais e hidróxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos têm sido estudados com a finalidade minimizar o efeito da desativação catalítica pela formação de coque. Em geral, o uso dos catalisadores básicos pode levar a rendimentos menores de bio-óleo, mas pode prover melhores resultados nas etapas de desoxigenação. Nos catalisadores básicos, a remoção do oxigênio durante a pirólise pode ocorrer através da cetonização de ácidos carboxílicos e da condensação de aldeídos e cetonas (NAVARRO *et al.*, 2018).

### 2.5.3.2 Hidrotalcitas

As hidrotalcitas têm sido usadas como precursores de catalisadores e atraído muitos estudos que visavam ao desenvolvimento de catalisadores ambientalmente corretos. A estrutura da hidrotalcita assemelha-se à da brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , com a presença dos cátions de magnésio e os íons hidróxidos posicionados na forma octaédrica (Figura 2.7).

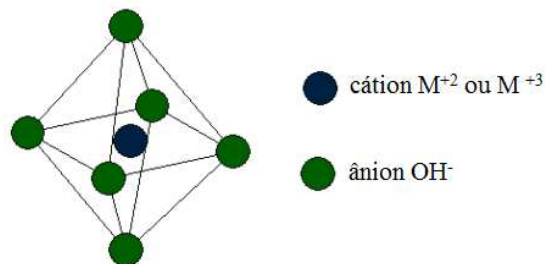


Figura 2.7: Unidade octaédrica da camada tipo brucita presente na hidrotalcita. Fonte: Debek *et al.* (2017).

Na sua estrutura da hidrotalcita, parte dos íons  $Mg^{+2}$  é trocada pelos íons  $Al^{+3}$  formando camadas carregadas positivamente, e por isso, ânions de balanceamento de carga (geralmente  $CO_3^{2-}$ ) e moléculas de água estão situadas entre as camadas (Figura 2.8). Este arranjo assemelha-se ao empilhamento das camadas de cátions da brucita.

A calcinação a altas temperaturas decompõe a hidrotalcita em óxidos mistos de Mg-Al capazes de catalisar várias reações como condensação aldólicas, reação de Michael, cianoetilação de álcoois e reação de nitroaldol (XIE *et al.*, 2006).

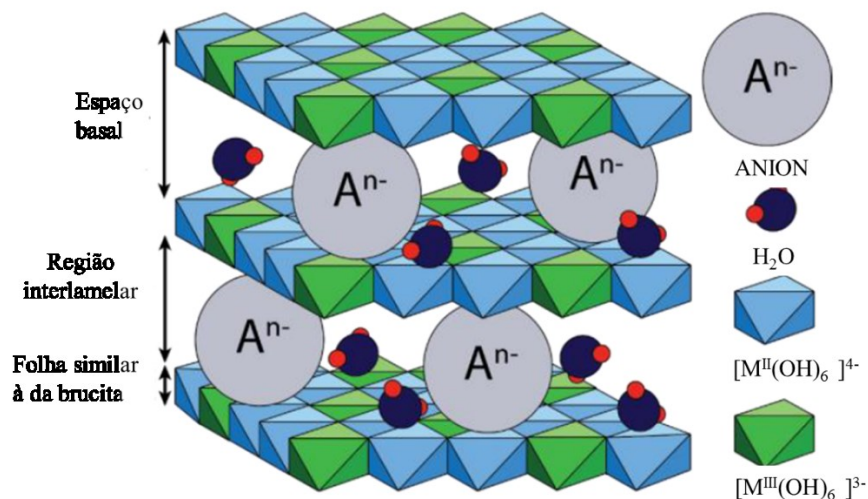


Figura 2.8: Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita. Fonte: Adaptado de Debek *et al.* (2017).

A hidrotalcita apresenta também grande potencial de aplicação para diferentes processos e pode ser utilizada para troca iônica, captura de  $CO_2$ , carreadora de moléculas

bioativas, adsorvente, catalisador e suporte para catalisador. Essa versatilidade está ligada às características desejáveis que a hidrotalcita apresenta como alta área superficial, estabilidade estrutural (WIYANTOKO *et al.*, 2015), alta estabilidade térmica e controle da sua força básica.

Os óxidos mistos derivados da hidrotalcita possuem uma combinação de sítios básicos e ácidos e, assim, podem favorecer as reações de desoxigenação enquanto também minimizam a formação de gases pelo controle das reações de craqueamento nos sítios ácidos, atuando como catalisadores bifuncionais. No caso do óxidos mistos Mg-Al, a basicidade do catalisador depende da relação Mg/Al, da natureza dos ânions presentes na região entre as camadas e do tratamento térmico aplicado (NAVARRO *et al.*, 2018). Alguns estudos investigaram o efeito da razão Mg/Al na basicidade dos óxidos formados e reportaram que esta aumenta com o aumento da relação Mg/Al (NAVARRO *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2006).

### 2.5.3.3 Configurações *in situ* e *ex situ*

Os reatores de leito fixo apresentam uma boa taxa de conversão por massa de catalisador, favorecendo a interação entre os voláteis gerados a partir da degradação da biomassa e o leito catalítico. Assim, os catalisadores podem ser usados de diferentes formas nos processos de pirólise.

Os processos são chamados de pirólise catalítica *in situ* ou *ex situ* a depender do posicionamento da biomassa e do catalisador. Na pirólise *in situ*, a biomassa e o catalisador estão homogeneamente misturados no mesmo reator, chamado reator de pirólise. Já na pirólise *ex situ*, catalisador e biomassa encontram-se em reatores separados, onde a biomassa é alocada no primeiro reator, chamado também de reator de pirólise e este é seguido pelo segundo reator onde o catalisador é alocado, chamado de reator catalítico. Nesta configuração, apenas os vapores oriundos do processo de pirólise vão permear pelo leito catalítico, permitindo que ocorra a reforma primária dos vapores pirolíticos (YILDIZ *et al.*, 2016). A Figura 2.9 ilustra as configurações *in situ* e *ex situ*.

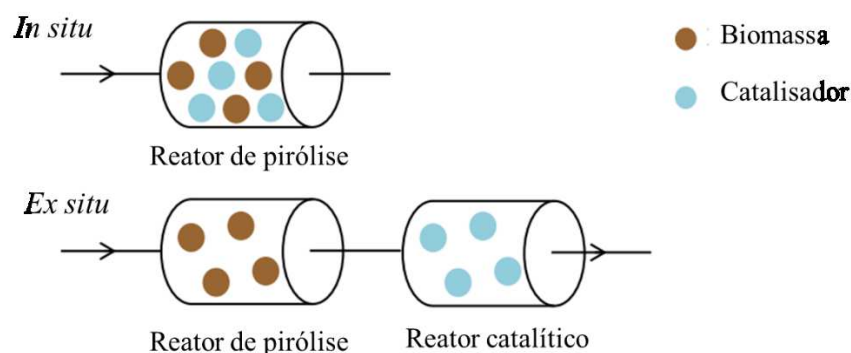


Figura 2.9: Configurações para pirólise *in situ* e *ex situ*. Fonte: Adaptado de Luo e Resende (2016).

Cada configuração apresenta algumas características que irão influenciar diretamente no processo de pirólise. Na pirólise *in situ* a degradação da biomassa e o processo catalítico dos vapores ocorrem no mesmo reator, o que pode reduzir o custo de capital e operacional do sistema. Por outro lado, é necessário utilizar maiores proporções de catalisador para assegurar que haverá contato suficiente entre os vapores e o catalisador (FAN *et al.*, 2018).

A pirólise *ex situ* tem ganhado espaço na área de pirólise catalítica por apresentar algumas vantagens em relação à configuração *in situ*. Por não promover o contato entre catalisador e biomassa, a pirólise *ex situ* reduz os efeitos de formação de coque e cinzas no catalisador e por isso aumenta sua vida útil (LI *et al.*, 2015). A operação *ex situ* oferece maior flexibilidade ao processo termoquímico uma vez que é possível ajustar a temperatura de pirólise em valor diferente da temperatura do reator catalítico. Isso é importante, pois nem sempre a temperatura da pirólise corresponde à temperatura ótima de atuação do catalisador. Outro ponto é a possibilidade de adicionar leitos catalíticos em série, se necessário, podendo variar o tipo de catalisador e suas condições operacionais (LUO e RESENDE, 2016). Alguns trabalhos têm comparado os dois tipos de configuração e têm esclarecido maiores detalhes para escolha do sistema de pirólise (GÜNGÖR *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2014, IISA *et al.*, 2016).

Güngör *et al.* (2012) compararam a pirólise catalítica em um passo (*in situ*) e em dois passos (*ex situ*), usando casca de pinheiro como biomassa e concluíram que o sistema em dois passos foi mais apropriado para maximizar o rendimento de bio-óleo e para remover os compostos oxigenados a altas temperaturas.

Wang *et al.* (2014) estudaram pirólise catalítica *in situ* e *ex situ* de madeira operando em altas razões de catalisador/biomassa (20/1) e altas temperaturas (700°C) em um microreator. Os autores observaram altos rendimentos de gás e maior presença de olefinas no bio-óleo do sistema *ex situ*, enquanto no sistema *in situ* foi observado maior formação de coque e carvão dentro do reator.

Isa *et al.* (2016) estudaram a pirólise catalítica *in situ* e *ex situ* da madeira de pinho em reator de leito fluidizado usando catalisador HZSM-5. A temperatura nos dois reatores (de pirólise e de catálise) foi de 500°C, e em cada sistema o catalisador foi reutilizado 5 vezes. A pirólise *in situ* resultou em rendimento de líquido levemente maior, porém a quantidade de compostos oxigenados no bio-óleo também foi superior. Além disso, foi observado ao final dos ciclos que houve maior acúmulo de metais no catalisador *in situ* do que no *ex situ*, levando os autores a concluir que a desativação do catalisador foi mais rápida na configuração *in situ*.

#### 2.5.4 Pirólise solar

A pirólise solar é um processo capaz de fornecer e manter a energia necessária para a termoconversão da biomassa, usando uma fonte de energia limpa, a energia do sol. Na pirólise tradicional, o calor é obtido pela combustão de combustíveis fósseis ou de parte da biomassa, reduzindo a eficiência energética e aumentando a descarga de poluentes. Na pirólise solar, a radiação solar incidente é direcionada através de concentradores ópticos (espelhos parabólicos e lentes de Fresnel) para uma pequena região (focal), cujo reflexo imediato é a elevação da temperatura a algumas centenas de graus Celsius da matéria que nela se encontrar. Se no ponto focal estiverem postos reator e biomassa, a depender das condições operacionais, as reações de pirólise podem acontecer. Neste aspecto, a energia solar é transformada em energia química, podendo ser estocada e transportada de forma eficiente (ZENG *et al.*, 2015).

Poucos estudos sobre pirólise solar têm sido reportados sobre aplicação de concentradores solares ou simuladores solares. Porém, recentemente a pirólise solar tem atraído o interesse de muitos pesquisadores porque combina energia solar concentrada e matéria-prima carbonácea para serem convertidos em combustíveis de maior valor agregado

(bio-óleos, bio-carvão e gases). Além disso, existem algumas vantagens da pirólise solar em relação à pirólise tradicional:

- (1) a pirólise solar gera um ponto focal instantâneo dentro do reator que leva a um processo de reação rápida;
- (2) não requer queima de uma fração de matéria-prima para alcançar a temperatura de reação, aumentando a quantidade de matéria-prima disponível para conversão;
- (3) altas taxas de aquecimento e altas temperaturas são atingidas rapidamente;
- (4) o gás produzido passa rapidamente através do ponto focal que está em alta temperatura para uma área de temperatura mais baixa, permitindo um choque de temperatura que minimiza as reações secundárias (ZENG *et al.*, 2017).

Assim, a pirólise solar surge como tecnologia potencial para conversão de biomassa uma vez que utiliza energia renovável abundante e gratuita para produzir compostos de interesse para serem usados como biocombustíveis.

#### 2.5.5 Pirólise de Microalgas

A produção de bioenergia a partir das microalgas tem ganhado destaque tendo em vista inúmeros trabalhos que investigaram diferentes processos termoquímicos e suas condições para obtenção de energia na sua forma, sólida, líquida e gasosa (ANDRADE *et al.*, 2018a; ANDRADE *et al.*, 2018b; CHEN *et al.*, 2015b; HALLENBECK *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2015; YANG *et al.*, 2019; ZAINAN *et al.*, 2018). Dentre estes processo são citadas a combustão direta, torrefação, conversão química e bioquímica e as conversões termoquímicas.

Diferentemente das biomassas lignocelulósicas, cuja composição é basicamente feita de celulose, hemicelulose e lignina, as microalgas possuem composição majoritária de proteínas, carboidratos e lipídeos. Os lipídeos estão presentes em abundância internamente nas células das microalgas que podem ser extraídos visando à produção de biodiesel por conversão química através da reação de transesterificação. A produção de bioetanol e biobutanol pode acontecer via fermentação, enquanto metano e hidrogênio podem ser gerados via digestão anaeróbica, processos classificados como conversões bioquímicas (CHEN *et al.*, 2015b).



O uso da pirólise para converter microalgas em bio-óleo tem sido recentemente estudado (YANG *et al.*, 2019). Porém, apesar de os estudos apresentarem marcos científicos importantes para pirólise de microalgas, existem desafios importantes a serem superados para que as microalgas sejam usadas na produção de biocombustíveis em escala comercial. Dentre os fatores que precisam ser melhorados, estão a produção de biocombustível a preço competitivo com o dos combustíveis produzidos a partir do petróleo e a otimização das condições de cultivo para se atingir o rendimento máximo de produto desejado (WANG *et al.*, 2018a).

O interesse no uso da microalga como matéria-prima para processos pirolíticos deve-se ao fato desta biomassa gerar bio-óleo com características superiores ao bio-óleo proveniente de biomassa lignocelulósica como melhor estabilidade, menor viscosidade e menor quantidade de oxigênio (MIAO *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2013). As diversas espécies de microalgas apresentam diferentes composições de lipídeo, carboidratos e proteínas. Esta diversidade na composição química resultará em produtos de pirólise com características diferentes.

Os lipídeos são compostos principalmente de triglicerídeos que durante as reações de craqueamento térmico liberam ácidos graxos livres que podem produzir longas cadeias de hidrocarbonetos, ácidos e ésteres (CHEN *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017; ZAINAN *et al.*, 2018). Essas reações a partir dos ácidos graxos também podem produzir até 20% de hidrocarbonetos cíclicos que são processados em combustíveis para transporte e em co-produtos químicos (KUBÁTOVÁ *et al.*, 2012).

A pirólise de proteínas resulta em compostos N-heterocíclicos (indol, pirrol), aminas, amidas, nitrilas e outros compostos nitrogenados que normalmente estão presentes em grande quantidade, haja vista que as microalgas são altamente proteicas, principalmente quando comparadas às lignocelulósicas (WANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2018a; ZAINAN *et al.*, 2018). Os compostos nitrogenados podem formar óxido de nitrogênio durante a combustão, o qual é considerado poluente. Por outro lado, a pirólise de proteínas e aminoácidos pode resultar também em hidrocarbonetos. O tolueno é um hidrocarboneto aromático que pode se originar da degradação de aminoácidos cíclicos presentes nas microalgas como tirosina e fenilalanina (SERBAN, 1998; WANG *et al.*, 2013). Os hidrocarbonetos aromáticos são considerados compostos químicos de interesse uma vez que podem ser usados como aditivos

em combustíveis para transporte, pois aumentam o valor octano do combustível. (BORGES *et al.*, 2014).

Os compostos oxigenados são majoritariamente provenientes da degradação dos carboidratos durante a pirólise a qual resulta na formação de álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos, aldeídos, éteres, ésteres e fenóis (WANG *et al.*, 2013). A presença destes compostos oxigenados é indesejável, posto que aldeídos e cetonas podem causar instabilidade no bio-óleo durante seu transporte e armazenamento e a presença de éteres e ésteres pode reduzir seu poder calorífico. Além disso, os ácidos levam à redução do pH do bio-óleo, tornando-o altamente corrosivo (ZAINAN *et al.*, 2018). Dessa forma, busca-se produzir um bio-óleo obtido na pirólise de microalgas com maior quantidade de hidrocarbonetos e menor quantidade de compostos nitrogenados e oxigenados.

Na Tabela 2.2 citam-se trabalhos de pirólise de microalgas que mostraram resultados promissores tanto no rendimento dos produtos quanto na qualidade do bio-óleo produzido a partir de diferentes configurações e condições experimentais.

Tabela 2.2: Estudos de pirólise catalítica de microalgas.

Microalga	Método da pirólise	Configuração /Catalisador	Temperatura	Resultados principais	Referência
Mistura de algas verdes e azuis	Leito fixo/ Reator de alimentação contínua (N <sub>2</sub> como gás de arraste)	<i>In situ</i> /ZSM-5 (H <sup>+</sup> , Ni, Fe, Cu)	450°C- 600°C	O maior rendimento de líquido ocorreu a 500°C sem a presença do catalisador. O catalisador H-ZMS-5 aumentou a quantidade de hidrocarbonetos de 21% para 43%.	Campanella e Harold, (2012).
<i>Chlorella Vulgaris</i>	Micropirólise/ Leito Fixo	<i>Ex situ</i> / HZSM-5-Ni	400°C	Maior rendimento de bio -óleo de 18,97% a 400°C. Maior quantidade de hidrocarbonetos na presença do catalisador a 500°C (47%) com baixo rendimento de bio-óleo (<10%)	Zainan <i>et al.</i> , (2018).
<i>Chlamydomonas Reinhardtii</i>	Micropirólise/ Leito Fixo	<i>In situ</i> / Hidrotalcita	450°C- 750°C	Aumento de hidrocarbonetos e diminuição dos oxigenados com aumento da temperatura. Na presença do catalisador os hidrocarbonetos aromáticos mostraram maior valor a 650°C (> 18%).	Andrade <i>et al.</i> , (2018a)
<i>Chlorella sp.</i> e <i>Nannochloropsis</i>	Pirólise com microondas/ Leito Fixo	<i>In situ</i> /HZSM-5	450°- 550°C	Rendimento máximo de bio-óleo de 57% para <i>Chlorella sp.</i> a 550°C sem a presença de catalisador. Para a <i>Nannochloropsis</i> o rendimento foi de 59% a 500°C na presença de catalisador com uma razão de 0.5.	Borges <i>et al.</i> , (2014).
<i>Chlamydomonas Reinhardtii</i>	Pirólise solar/ Leito Fixo	<i>In situ</i> / catalisador Hidrotalcita	500°C	Rendimento ótimo de líquido de 57%. Maior teor de hidrocarbonetos no bio-óleo foi de 21,37%. A hidrotalcita favoreceu a diminuição dos compostos nitrogenados e favoreceu a formação de hidrocarbonetos.	Andrade <i>et al.</i> , (2018b)
<i>Chlorella limacinum</i>	Micropirólise/ Leito fixo	<i>In situ</i> / ZYH, ZYNa, MgO, TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	350°C - 800°C	A 400°C o catalisador ZYH favoreceu a produção de hidrocarbonetos aromáticos e nitrilas e diminui a quantidade de ácidos carboxílicos. A formação de cetonas foi maior para os catalisadores MgO e ZrO <sub>2</sub> .	Anand, <i>et al.</i> , (2017)
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Pirólise em leito fixo. Usaram N <sub>2</sub> e vapor como gás de arraste.	<i>In situ</i> e <i>Ex situ</i> / HZSM-5	650°C na taxa de 10°C/min	Olefinas de baixo peso molecular como etileno, propileno e buteno foram formadas na pirólise catalítica. A pirólise <i>ex situ</i> resultou em maior rendimento de hidrocarbonetos aromáticos no líquido.	Dong <i>et al.</i> , (2013)

---

## CAPÍTULO III

---

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Microalga

A microalga *Chlamydomonas reinhardtii* foi adquirida da empresa Clover Nutrition S/A (Xi'an, China) na forma de pó e desidratada, com umidade inicial de  $5,43 \pm 0,03\%$ .

#### 3.2 Catalisador hidrotalcita

O catalisador hidrotalcita foi preparado conforme o método de co-precipitação a pH constante (pH=10) conforme descrito por Cavani *et al.* (1991). Para este método foram preparadas três tipos de soluções (A, B e C).

A solução “A” continha uma mistura de nitratos hidratados de magnésio e alumínio [ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ], com razão molar de  $\text{Mg}/\text{Al} = 3$ . A solução “B” consistia em uma solução de NaOH (4 M), e a solução “C” era composta por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,2 M). Para a síntese da hidrotalcita 100 mL da solução “A” foram adicionados lentamente a 200 mL da solução “C” com auxílio de uma bureta. A solução “B” também foi gotejada com o objetivo de manter o pH constante em 10. Este sistema foi mantido em agitação mecânica a 650 rpm durante todo o processo, até que toda a solução “A” fosse adicionada. A mistura permaneceu ainda sob agitação por mais 18 h à temperatura ambiente.

Posteriormente, a solução foi filtrada e lavada com água deionizada à temperatura de 80°C até atingir pH 7. O filtrado (catalisador) foi colocado em estufa a 105°C por 16 h. O material seco foi então macerado e passado em peneiras de 80 mesh para homogeneização de sua granulometria.

Antes de serem utilizados, os catalisadores foram calcinados em mufla a uma taxa de 5°C/min até a temperatura de 550°C, de modo a permanecerem nessa temperatura por 4 h para a formação dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita, chamados de precursores catalíticos.

### 3.3 Caracterização da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*

#### 3.3.1 Análise imediata

A análise imediata foi realizada com o objetivo de determinar características importantes da microalga como teor de umidade, cinzas e voláteis. Todas essas análises foram realizadas de acordo com as normas da *ASTM – American Society for Testing and Materials*.

##### Teor de umidade

O teor de umidade da microalga foi determinado com base na norma ASTM E871-82. Uma massa de  $2,0 \pm 0,1$  g foi colocada em uma placa de Petri em estufa à temperatura de  $105^{\circ}\text{C}$ . Depois de um período de 2 h, a amostra foi retirada da estufa e colocada em dessecador para resfriamento natural, após o qual, a massa da amostra foi aferida. Este processo repetiu-se até que a diferença das massas pesadas sequencialmente fosse inferior a 0,2%.

O teor de umidade foi determinado conforme a Equação 3.1:

$$U (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_p} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Em que  $U$  corresponde ao teor de umidade,  $m_i$  corresponde à massa inicial do conjunto (amostra + placa),  $m_f$  à massa final e  $m_p$  refere-se à massa da placa de Petri.

##### Teor de Voláteis

O teor de voláteis foi determinado pelo método ASTM E872-82 com adaptação para mufla. O cadinho com tampa foi previamente pesado e aproximadamente 1 g de amostra foi colocado dentro do cadinho. O cadinho com tampa contendo as amostras foi inserido na mufla na temperatura de  $950^{\circ}\text{C}$  onde permaneceu por 7 min. Após este tempo, o cadinho foi resfriado e pesado. O teor de voláteis foi calculado segundo as Equações 3.2 e 3.3.

$$Pm (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$V (\%) = Pm (\%) - U (\%) \quad (3.3)$$

Em que  $Pm$  corresponde à perda de massa,  $m_i$  à massa inicial do conjunto (amostra +cadinho),  $m_f$  à massa final e  $m_c$  refere-se à massa do cadinho, e  $V$  ao teor de voláteis.

#### Teor de Cinzas

O teor de cinzas foi determinado pelo método ASTM E1534-93. Em um cadinho previamente pesado foram adicionados  $2,0 \pm 0,1$  g de amostra para análise. A amostra foi colocada em mufla à temperatura de  $700^\circ\text{C}$  durante 4 h.

Após ser resfriado em dessecador, o conjunto foi pesado e o teor de cinzas foi calculado de acordo com a Equação 3.4:

$$C_z (\%) = \frac{m_f - m_c}{m_i - m_c} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Em que  $C_z$  corresponde ao teor de cinzas,  $m_i$  à massa inicial do conjunto (amostra +cadinho),  $m_f$  à massa final (cinzas +cadinho) e  $m_c$  refere-se à massa do cadinho.

#### Carbono Fixo

O teor de carbono fixo foi determinado por diferença a partir das análises anteriores de voláteis e cinzas (Equação 3.5), conforme descrito no método ASTM Standard D3172.

$$C_f (\%) = 100 - V (\%) - C_z (\%) \quad (3.5)$$

Em que  $C$  corresponde ao teor de carbono fixo,  $V$  ao teor de voláteis e  $C_z$  ao teor de cinzas.

### **3.3.2 Análise Elementar**

A microalga foi submetida a análise elementar na qual os teores de Carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) foram determinados no equipamento CHNS/O

2400 (Perkin Elmer). O teor de oxigênio foi calculado por diferença conforme Equação 3.6 abaixo:

$$\text{O (\%)} = 100 - (\text{C (\%)} + \text{H (\%)} + \text{N (\%)} + \text{S (\%)} + \text{cinzas}) \quad (3.6)$$

### 3.3.3 Composição química

#### Análise de proteínas

O teor de proteínas na microalga foi determinado pelo método de Kjeldahl de acordo com a *Association of Official Analytical Chemists (A.O.A.C., 1970)*.

Para este método foram usados aproximadamente 0,25 g de amostra às quais foram adicionados o catalisador e ácido sulfúrico P.A. em tubo de vidro próprio que foi colocado no bloco digestor. Após toda digestão da amostra, foram realizados os procedimentos analíticos com as etapas subsequentes de destilação e titulação. A determinação da proteína foi realizada a partir do teor de nitrogênio encontrado na amostra. Para isso, o teor de nitrogênio foi multiplicado pelo fator de conversão 6,25 conforme Equações 3.7 e 3.8.

$$\text{Teor de nitrogênio} \left( \frac{\text{g}}{100\text{g}} \right) = \frac{N_{HCl}(V_{HCl} - V_{branco})f_{HCl}1,4}{P_{amostra}} \quad (3.7)$$

$$\% \text{ de proteínas} = \% \text{ de nitrogênio} \cdot 6,25 \quad (3.8)$$

em que  $N_{HCl}$  é a concentração molar de HCl,  $f_{HCl}$  é o fator de correção do ácido clorídrico,  $V_{HCl}$  é o volume gasto na titulação da amostra (mL),  $V_{branco}$  é o volume gasto na titulação do branco (mL) e  $P_{amostra}$  é a massa da amostra (g).

#### Análise de lipídeos

A análise de lipídeos foi feita de acordo com D'oca *et al.* (2011) a partir da mistura clorofórmio/etanol (1/1) como solventes orgânicos. Inicialmente 1 g da amostra foi pesado e foram adicionados 40 mL da solução de solventes. Esta solução contendo a amostra foi submetida a ultrassom por 20 min à temperatura ambiente para facilitar lise celular. A amostra foi centrifugada a 2000 rpm por 20 min para que ocorresse a separação da fase orgânica.

A fase orgânica foi coletada e levada ao rotoevaporador na temperatura de 60°C para que todo solvente fosse extraído a baixas pressões. Após este procedimento, o teor de lipídeos foi determinado pela diferença das massas do balão do rotoevaporador antes e depois da análise.

#### Análise de carboidratos

O teor de carboidratos foi determinado por diferença de acordo com Almeida *et al.* (2017), conforme Equação 3.9.

$$\text{carb (\%)} = 100 - \text{lipídeos (\%)} - \text{proteínas (\%)} - \text{cinzas (\%)} - \text{umidade (\%)} \quad (3.9)$$

#### **3.3.4 Análise termogravimétrica (ATG)**

A análise termogravimétrica da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* foi realizada em um analisador TGA-50/H50 da Shimadzu. Gás nitrogênio foi utilizado como atmosfera inerte a um fluxo de 50 mL/min. A análise foi conduzida na taxa de aquecimento de 20°C/min abrangendo um intervalo de temperatura de 30°C a 900°C. A massa de biomassa utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

#### **3.3.5 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi realizada para identificar os grupos funcionais presentes na microalga. Esta análise foi realizada em espectrômetro de infravermelho modelo Equinox 55 da marca Brucker, localizado no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ/UFU).

A análise de FTIR foi realizada com *pellets* de KBr. Para isso, as pastilhas de KBr foram preparadas à razão mássica de 1/100 (Amostra/KBr) em prensa hidráulica. O comprimento de onda foi de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>. O número de varreduras foi de 32 *scans* à resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.



### **3.3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microalga foi realizada no microscópio da Carlzeiss modelo EVOMA10. As amostras foram fixadas em *stubs* e metalizadas com ouro no metalizador da marca Leica (modelo SCD050). Para as análises de MEV foi aplicada uma voltagem de aceleração de 10 kV.

## **3.4 Caracterização do catalisador hidrotalcita**

### **3.4.1 Difração de raios X (DRX)**

A análise de difração de Raios X foi realizada para verificar a estrutura cristalina do catalisador tipo hidrotalcita antes e depois do processo de calcinação. Além disso, os catalisadores reutilizados em 3 ciclos de pirólise também foram submetidos a este tipo de análise. Assim, após cada ciclo os catalisadores foram novamente calcinados para serem analisados no DRX.

As amostras de catalisador foram colocadas em porta amostra com área circular fixa e foram submetidas à radiação  $\text{CuK}\alpha$  (1,540 Å) a um passo de  $0,02^\circ$  com um tempo de contagem de 2 s por passo, no intervalo  $2\theta$  de 5 a  $90^\circ$ . A análise foi realizada no equipamento RIGAKU modelo Miniflex no Laboratório Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ/UFU).

### **3.4.2 Análise termogravimétrica (ATG)**

O catalisador calcinado fresco (óxidos mistos derivados da hidrotalcita) foi submetido à análise termogravimétrica com a finalidade de estudar sua degradação ao longo de variações térmicas. A análise foi conduzida no analisador TGA-50/H50 da Shimadzu de forma semelhante à descrita no item 3.3.4 com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg.

### 3.4.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de infravermelho foi realizada para os catalisadores de acordo com a metodologia descrita no item 3.3.5. Os catalisadores analisados foram: catalisador fresco (antes de ser usado), catalisador usado (teste 12), e catalisadores regenerados (novamente calcinados) que foram submetidos a 3 ciclos consecutivos de pirólise.

### 3.4.4 Área específica (BET), diâmetro e volume de poros

A área específica dos catalisadores foi determinada através da adsorção de nitrogênio pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) no equipamento ASAP 2020 da marca Micrometrics. O nitrogênio foi usado a 77 K (temperatura em que o nitrogênio está no estado líquido) e diferentes valores de pressões parciais de N<sub>2</sub> foram coletados para construção das curvas de adsorção e de dessorção. A massa de catalisador utilizada foi de aproximadamente 0,3 g. A distribuição de tamanho e volume dos poros foi obtida pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH).

### 3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi feita utilizando o catalisador sem calcinar e calcinado (fresco), usado (com depósito de coque) e os reutilizados após nova calcinação. Para os calcinados, foram estudadas as estruturas do catalisador fresco e dos catalisadores obtidos após cada ciclo de pirólise. O procedimento conduzido nesta análise foi o mesmo descrito no item 3.3.6.

## 3.5 Micropirólise ou pirólise analítica

Os testes de micropirólise da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* foram realizados em um micropirolisador Pyroprobe 5200 da CDS.

A configuração *ex situ* foi aplicada nos testes e, portanto, catalisador e biomassa encontravam-se em partes distintas do capilar. Dessa forma, pequena massa da microalga

( $\mu\text{g}$ ) foi inserida em um capilar de quartzo e sequencialmente adicionou-se o catalisador hidrotalcita formando, assim, o leito catalítico *ex situ*. Para evitar o arraste da amostra e do catalisador, lâ de quartzo foi colocada antes da microalga, entre a microalga e o catalisador e após o leito catalítico de hidrotalcita.

O gás hélio de alta pureza (99,99%) foi utilizado como gás inerte. Nos experimentos foram estudadas as temperaturas de pirólise de 450°C, 550°C, 650°C e 750°C e foi usada uma taxa de aquecimento de 20°C/ms. Para estudar o efeito do catalisador hidrotalcita na pirólise analítica, em cada uma das quatro temperaturas de pirólise, procedeu-se a pirólise não catalítica e catalítica, resultando em 8 testes no total. Na pirólise catalítica foi usada uma razão de catalisador/biomassa de 1/2.

Os compostos presentes no produto líquido (bio-óleo) da pirólise foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas em equipamento GCMS-QP2010Plus da Shimadzu. A coluna Rtx-1701 (60m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) foi utilizada nos testes para separar os vapores oriundos da pirólise. A fonte de ionização foi programada para operar a uma temperatura de 250°C, com energia de ionização de 70 eV. Os principais picos foram identificados de acordo com o tempo de retenção dado pela biblioteca NIST (versão 08). A área dos picos foi utilizada para determinar as porcentagens relativas dos compostos identificados.

### 3.6 Pirólise solar

A pirólise solar foi realizada na área externa do Laboratório de Separações e Energias Renováveis (LASER) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia em dias ensolarados quando a radiação atingia valores entre 750 e 850 W/m<sup>2</sup>. Com essa radiação foi possível manter a temperatura dos testes solares em 500°C $\pm$ 30°C. Os valores de temperatura e radiação solar apresentados na Figura 3.1.

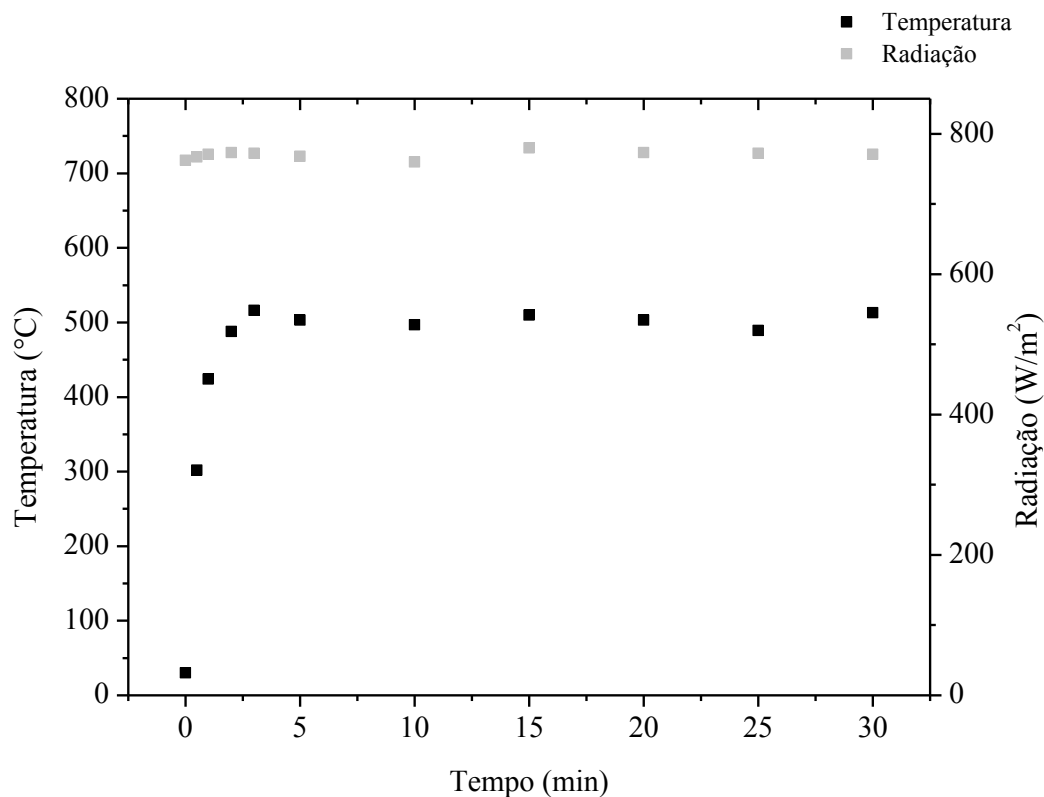


Figura 3.1: Temperatura do reator de pirólise e radiação incidente durante o teste solar.

Para os testes de pirólise solar foi usado uma unidade experimental capaz de concentrar a radiação solar em um ponto focal onde estava localizado o reator de pirólise. Dessa forma, toda energia necessária para o processo termodegradação era proveniente da energia solar.

### 3.6.1 Unidade experimental

A unidade experimental utilizada nos testes continha: (1) um concentrador solar, (2) um reator de pirólise, (3) um reator catalítico, (4) uma manta térmica (5), um termopar, (6) um tubo de saída dos vapores, (7) uma barra de suporte, (8) um motor de rastreamento, (9) contrapesos, (10) um controlador manual e (11) tripé de sustentação (Figura 3.2).

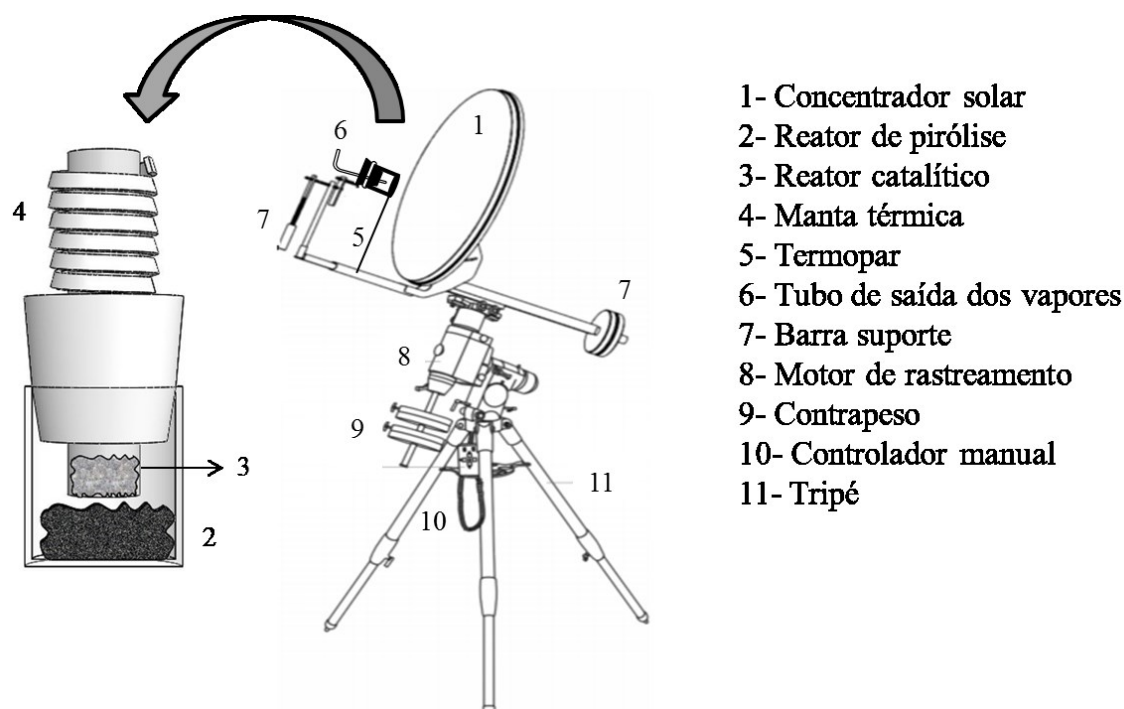


Figura 3.2: Unidade experimental usada na pirólise solar catalítica *ex situ*.

O concentrador usado nos testes foi importado da empresa americana Green Power Science e era composto por um material de acrílico espelhado. No projeto deste paraboloide, realizado por Andrade (2018), alguns parâmetros foram calculados para que a temperatura média do reator de pirólise atingisse 500°C. Estes parâmetros estão presentes na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Parâmetros do concentrador solar.

Ângulo de borda ( $\varphi$ )	Distância focal ( $f$ )	Diâmetro ( $d$ )	Profundidade ( $h$ )
60°	25,34 cm	60,96 cm	7,2 cm

O reator de pirólise consistia em um reator de quartzo transparente com 0,94 de transmitância, volume útil de 31,4 cm<sup>3</sup>, espessura de parede de 2 mm e diâmetro de 4,4 cm. Este material foi utilizado por apresentar alta transmitância e ser altamente resistente à temperatura. Seguido do reator de pirólise estava localizado o reator catalítico, que era composto por um tubo em aço inox com diâmetro interno de 1,7 cm e comprimento total de 10 cm formando um leito fixo do catalisador que se mantinha aquecido com o auxílio de uma

manta térmica. A base deste reator era composta por telas de aço inox que sustentavam o catalisador, compondo assim o leito catalítico.

De acordo com a Figura 3.2, observa-se com clareza a configuração *ex situ*, em que a biomassa e o catalisador estão localizados em reatores diferentes. Dessa forma, não existe contato direto entre biomassa e catalisador e apenas os vapores primários oriundos do reator de pirólise permeavam o leito catalítico.

A unidade também continha um controlador manual que era usado para realizar ajustes finos durante os testes solares, com a finalidade de manter o ponto focal direcionado para o reator de pirólise.

### 3.6.2 Procedimento experimental

A microalga *Chlamydomonas reinhardtii* e o catalisador hidrotalcita eram inicialmente pesados e colocados no reator de pirólise e reator catalítico, respectivamente. A altura do leito catalítico variava de 0,5 a 1 cm, dependendo da porcentagem de catalisador utilizada. Antes dar início aos testes a manta térmica era ligada e o vácuo do sistema era testado.

O teste se iniciava no momento em que o concentrador solar era exposto e toda radiação incidente era direcionada para o ponto focal. No primeiro reator acontecia o processo de degradação da biomassa através da pirólise solar. À medida que o processo de termodegradação acontecia, vapores oriundos do reator de pirólise eram direcionados para o segundo reator e permeavam pelo leito catalítico.

O reator catalítico era conectado a um sistema de condensação composto um tubo de condensação por onde circulava água refrigerada e por 5 condensadores imersos em gelo, onde o bio-óleo era coletado. Uma bomba a vácuo que operava a 600 mmHg foi acoplada ao final do sistema com o objetivo de auxiliar o carregamento dos vapores durante todo o processo. Na saída da bomba a vácuo foi conectado um bag plástico para coleta dos gases não condensáveis.

A Figura 3.3 mostra um esquema de todo o procedimento.

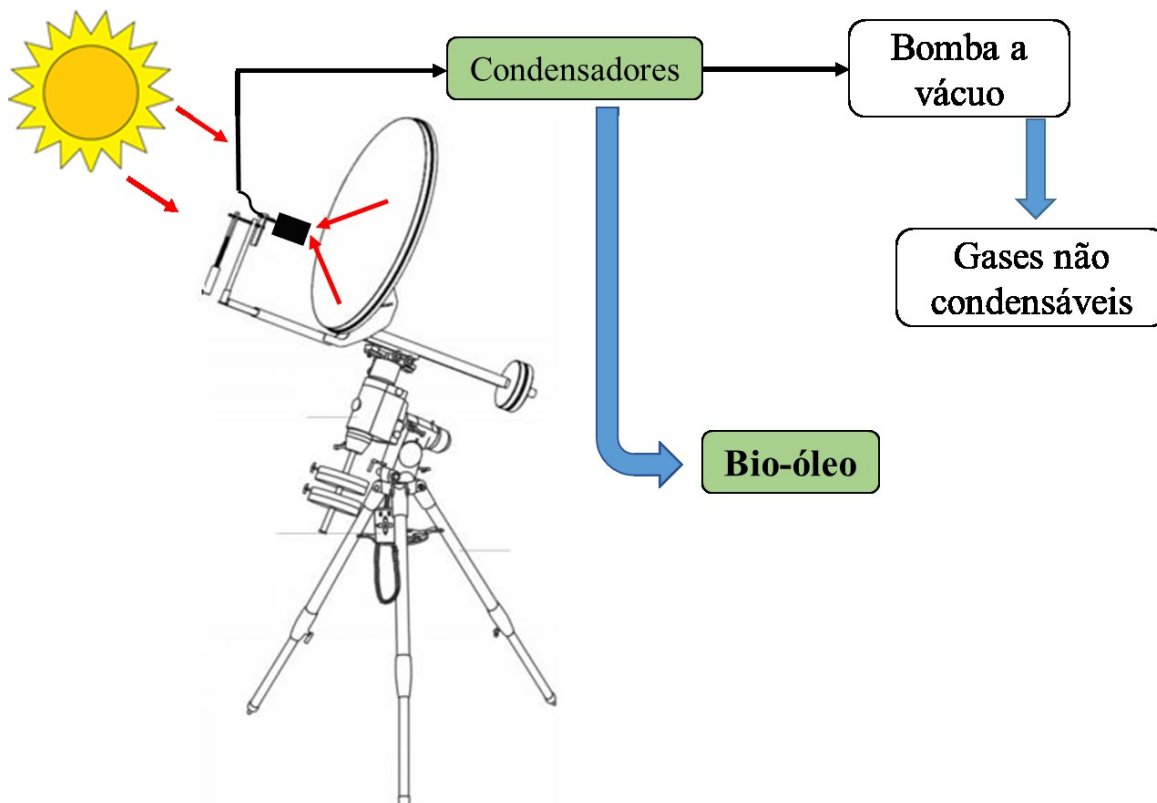


Figura 3.3: Esquema do procedimento experimental.

Ao final dos testes, a quantificação dos rendimentos de sólido, líquido e gás era realizada. O rendimento de sólido era calculado por gravimetria, pesando-se o reator de pirólise antes e depois do processo de pirólise. Da mesma forma, o conjunto de condensadores era pesado antes e depois dos experimentos para se determinar o rendimento de líquido. Através de um balanço de massa que levava em consideração o peso inicial da biomassa, era calculado o rendimento de gás por diferença.

Após os testes o bio-óleo era coletado e diluído em  $\pm 60\%$  de etanol e armazenado em *freezer* para ser posteriormente caracterizado. Os carvões e catalisadores foram armazenados à temperatura ambiente em embalagens vedadas, evitando-se o ganho de umidade para também serem analisados.

### 3.6.3 Planejamento Experimental

Nos testes solares foi utilizado Planejamento Composto Central (PCC) ortogonal composto por 3 variáveis, com 4 repetições no ponto central (nível 0) e fator de ortogonalidade de 1,41, totalizando 18 experimentos.

As variáveis independentes estudadas foram a massa de biomassa ( $M$ ), tempo de reação ( $t$ ) e porcentagem de catalisador ( $C$ ) e estão representadas pelas variáveis codificadas em  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  nas Equações 3.10, 3.11 e 3.12, respectivamente. A Tabela 3.2 mostra os valores codificados e decodificados das variáveis independentes e o planejamento experimental completo está apresentado na Tabela 3.3.

$$x_1 = \frac{M_{(g)} - 3,75}{1,25} \quad (3.10)$$

$$x_2 = \frac{t_{(min)} - 20}{10} \quad (3.11)$$

$$x_3 = \frac{C_{(\%)} - 23,55}{16,65} \quad (3.12)$$

Tabela 3.2: Valores codificados e decodificados das variáveis independentes.

Variáveis independentes		Valores codificados				
		-1,41	-1,00	0,00	+1,00	+1,41
Massa de biomassa ( $M$ ) (g)	$x_1$	1,98	2,50	3,75	5,00	5,52
Tempo de reação ( $t$ ) (min)	$x_2$	5,86	10,00	20,00	30,00	34,14
Porcentagem de catalisador ( $C$ ) (%)	$x_3$	0,00	6,90	23,55	40,20	47,70



Tabela 3.3: Planejamento Composto Central (PCC) ( $\alpha = 1,41$ ).

Teste	Valores codificados			Valores decodificados		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$M$ (g)	$t$ (min)	$C$ (%)
1	-1,00	-1,00	-1,00	2,50	10,00	6,90
2	-1,00	-1,00	1,00	2,50	10,00	40,20
3	-1,00	1,00	-1,00	2,50	30,00	6,90
4	-1,00	1,00	1,00	2,50	30,00	40,20
5	1,00	-1,00	-1,00	5,00	10,00	6,90
6	1,00	-1,00	1,00	5,00	10,00	40,20
7	1,00	1,00	-1,00	5,00	30,00	6,90
8	1,00	1,00	1,00	5,00	30,00	40,20
9	-1,41	0,00	0,00	1,98	20,00	23,55
10	1,41	0,00	0,00	5,52	20,00	23,55
11	0,00	-1,41	0,00	3,75	5,86	23,55
12	0,00	1,41	0,00	3,75	34,14	23,55
13	0,00	0,00	-1,41	3,75	20,00	0,00
14	0,00	0,00	1,41	3,75	20,00	47,10
15	0,00	0,00	0,00	3,75	20,00	23,55
16	0,00	0,00	0,00	3,75	20,00	23,55
17	0,00	0,00	0,00	3,75	20,00	23,55
18	0,00	0,00	0,00	3,75	20,00	23,55

Os resultados experimentais obtidos a partir da Matriz de Planejamento foram tratados por Técnicas de Regressão, cujas Equações de Regressão foram geradas no formato da Equação 3.13 para avaliar os efeitos lineares e os efeitos de interação (quadráticos e cruzado) entre as variáveis independentes. As respostas observadas (variáveis dependentes) foram o rendimento de sólido ( $y_s$ ), o rendimento de líquido ( $y_l$ ) e o rendimento de gás ( $y_g$ ).

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{j=1+1}^n b_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.13)$$

em que  $y$  é a resposta prevista,  $n$  é o número de experimentos,  $b_0$ ,  $b_i$ ,  $b_{ii}$ ,  $b_{ij}$  são, nessa ordem, o coeficiente linear, quadrático e de interação, respectivamente. Os termos  $x_i$  e  $x_j$  representam os fatores independentes codificados.

A significância dos parâmetros foi verificada por análise de variância (ANOVA). Os termos não significativos foram eliminados e a Equação de Regressão final foi ajustada apenas com os parâmetros significativos ( $p < 0,10$ ).

### 3.7 Estudo de otimização

Um estudo de otimização foi realizado para determinar os valores das variáveis independentes que resultariam no máximo rendimento de líquido para a pirólise solar. Para este estudo foi aplicado o método de Evolução Diferencial (PRICE *et al.*, 2005) e foram utilizadas as Equações de Regressão obtidas para os rendimento de sólido, líquido e gás.

O algoritmo de Evolução Diferencial tem sido aplicado como ferramenta para resolução de problemas de otimização devido a sua facilidade implementação, utilizando basicamente, operações vetoriais para realizar o esquema de atualização de cada indivíduo. Para este trabalho os parâmetros usados no algoritmo da Evolução Diferencial foram:

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

Um maior detalhamento sobre o algoritmo utilizado neste trabalho bem como uma abordagem aprofundada sobre o método de Evolução Diferencial pode ser encontrada no trabalho desenvolvido por Silva (2012).

Um teste experimental adicional foi realizado usando-se as condições ótimas encontradas para as variáveis independentes com a finalidade de validar a metodologia proposta. Os resultados preditos pela equação e os experimentais foram comparados.

### 3.8 Caracterização do bio-óleo

#### 3.8.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada e Fourier (FTIR)

Os grupos funcionais dos compostos presentes no bio-óleo obtido nos testes catalíticos de pirólise solar foram identificados pela análise de infravermelho com transformada de Fourier conforme metodologia descrita no item 3.3.5.

### 3.8.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS)

O bio-óleo gerado em cada teste experimental foi analisado por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas, com a finalidade de identificar os principais compostos presentes na fração líquida. Inicialmente, o bio-óleo foi diluído em aproximadamente 60% (p/p) de etanol e condicionado em *freezer* até o momento da análise. As análises foram realizadas no equipamento GC/MS QP2010 Plus (Shimadzu) dotado de uma coluna Rtx-1701 GC 195 (60 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m). As amostras foram injetadas no cromatógrafo com o auxílio de um auto-injetor. A velocidade linear foi fixada em 25,6 cm.s<sup>-1</sup> e o fluxo de purga em 3 mL.min<sup>-1</sup>. A razão de *split* utilizada para injeção das amostras foi de 1/10.

A temperatura inicial do cromatógrafo foi ajustada para 45°C e mantida por 4 min, seguida de aumento para 280°C a uma taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>. A temperatura de injeção foi de 250°C e a temperatura da interface cromatógrafo/espectrômetro foi de 275°C. Os principais picos foram identificados de acordo com a biblioteca NIST (versão 08).

Os compostos registrados foram classificados como nitrogenados, oxigenados e hidrocarbonetos, considerando a soma das porcentagens das áreas referentes a cada grupo funcional. Vale ressaltar que esta é uma análise semi-quantitativa pois relaciona linearmente a área do pico de determinado composto com a sua quantidade.

### 3.9 Estudo de otimização multirresposta: rendimento de líquido e teor de hidrocarbonetos

A aplicação de bio-óleo como biocombustível de segunda geração exige alguns requisitos como alto rendimento de líquido e presença de compostos químicos de alta qualidade (YILDIZ *et al.*, 2016). Portanto, é importante entender a relação entre os fatores que influenciam os produtos e determinar as condições ótimas de operação considerando o rendimento de bio-óleo e a qualidade do produto. Dada esta importância, um estudo de otimização multirresposta foi realizado usando a função desejabilidade (DERRINGER e SUICH, 1980) para maximizar simultaneamente o rendimento líquido ( $y_l$ ) e o teor de hidrocarbonetos ( $y_h$ ) no bio-óleo. Assim, espera-se obter um bio-óleo tanto com alto rendimento quanto boa qualidade. Nesta técnica, ambas as respostas ( $y_l$  e  $y_h$ ) são

transformadas em parâmetros adimensionais que variam de 0 a 1, em que 0 corresponde ao menor nível de desejabilidade e 1 a condição mais desejável.

O mesmo peso foi atribuído para as respostas de rendimento líquido ( $y_l$ ) e para o conteúdo de hidrocarbonetos ( $y_h$ ). Assim, foram obtidos os valores preditos para as variáveis respostas, sob a necessidade de realização de novos ensaios experimentais para garantir a validação da metodologia empregada nessa tese.

### **3.10 Caracterização do Carvão**

Os carvões obtidos nos testes de pirólise foram caracterizados conforme as análises descritas nos itens 3.10.1 a 3.10.6.

#### **3.10.1 Análise Elementar**

A análise elementar visou quantificar as porcentagens de Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) (por diferença) presentes no carvão conforme já descrito no item 3.3.2.

#### **3.10.2 Poder calorífico superior**

O poder calorífico superior dos carvões foi calculado a partir dos dados da análise elementar de acordo com metodologia proposta por Channiwala e Parikh (2002) usando a Equação 3.14:

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

#### **3.10.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada e Fourier (FTIR)**

Os grupos funcionais dos compostos presentes nos carvões foram identificados na análise de infravermelho com transformada de Fourier conforme metodologia já descrita no item 3.3.5.

### **3.10.4 Análise termogravimétrica (ATG)**

A análise termogravimétrica dos carvões foi realizada conforme metodologia descrita no item 3.3.4.

### **3.10.5 Área específica (BET), diâmetro e volume de poros**

A área específica, o diâmetro e volume de poros dos carvões foram determinados através da adsorção de nitrogênio conforme metodologia descrita no item 3.4.4.

### **3.10.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os carvões obtidos nos testes de pirólise foram analisados por microscopia eletrônica de varredura para investigar a morfologia do resíduo sólido após pirólise solar. A metodologia usada nesta análise foi a mesma descrita no item 3.3.6.

## **3.11 Caracterização do gás**

A caracterização da fração gasosa não condensável foi realizada com o objetivo de identificar os gases formados durante a pirólise solar. A coleta do gás durante a pirólise solar foi realizada acoplando-se um bag de plástico na saída da bomba a vácuo. A análise foi realizada no cromatógrafo gasoso da marca Shimadzu, modelo GC-2014 e foi usada a coluna Carboxen -1010 Plot na temperatura de 120 °C

## **3.12 Estudo do reuso do catalisador**

Além dos benefícios já mencionados pela técnica *ex situ*, a grande vantagem deste método é a presença do catalisador em reator distinto do reator de pirólise, permitindo que ao final do processo esse catalisador possa ser coletado, regenerado e reutilizado. Por isso, foi estudado o reuso do catalisador óxidos mistos derivados da hidrotalcita ao longo de 3 ciclos de pirólise solar.

### 3.12.1 Procedimento

Os testes de reuso do catalisador foram conduzidos utilizando-se os catalisadores provenientes das 4 repetições do planejamento experimental (pontos centrais), que correspondem aos testes de 15 a 18. Os catalisadores usados foram submetidos a uma nova calcinação para remoção do coque depositado e foram chamados de catalisadores “regenerados”. Estes catalisadores “regenerados” foram usados novamente na pirólise solar por 3 vezes consecutivas.

Os testes solares de reuso do catalisador foram realizados em duplicata. As condições experimentais destes ciclos foram aquelas correspondentes aos níveis centrais para as três variáveis ( $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ ). A cada ciclo, os rendimentos de carvão, bio-óleo e gás foram quantificados da mesma forma descrita para os testes do planejamento experimental. Na Figura 3.4 mostra-se o esquema do procedimento adotado.

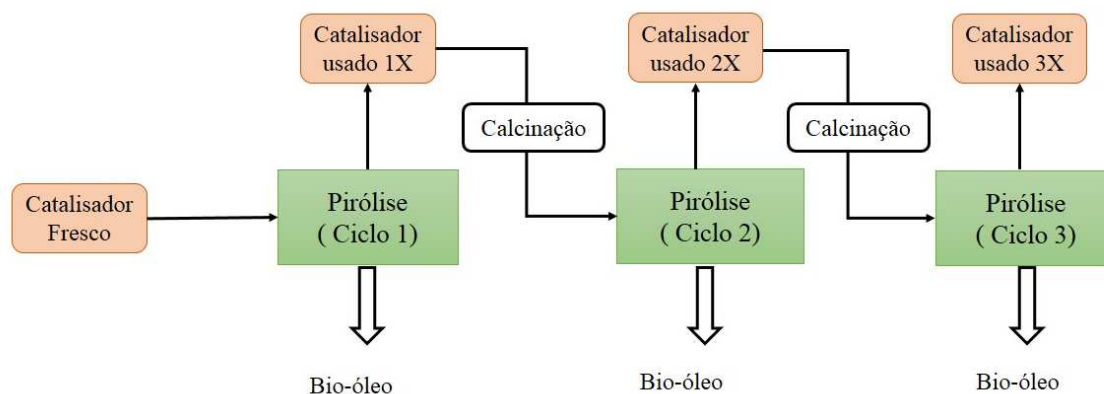


Figura 3.4: Procedimento adotado para estudar o reuso do catalisador.

### 3.12.2 Caracterização dos catalisadores

Ao final de cada ciclo de pirólise, os catalisadores foram caracterizados com a finalidade de avaliar as possíveis alterações estruturais ou funcionais ao longo do seu reuso. Assim, os catalisadores recalcinados foram novamente caracterizados pelas análises de difração de raio-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia com

transformada de Fourier (FTIR), área superficial específica (BET), volume e tamanho de poros e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### **3.12.3 Rendimento dos produtos e caracterização do bio-óleo**

Ao final de cada ciclo de pirólise, foi calculado o rendimento de sólido, líquido e gás. O bio-óleo obtido nos testes de reuso do catalisador foi caracterizado por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas (GCMS) com o objetivo de se avaliar a atuação do catalisador regenerado na composição do bio-óleo. A metodologia usada foi a mesma descrita no item 3.8.2.

---

---

## CAPÍTULO IV

---

---

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 Caracterização da microalga

##### 4.1.1 Análise elementar e imediata

Os resultados das análises imediata e elementar realizadas para *Chlamydomonas reinhardtii* estão representados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente. A microalga adquirida em pó apresentou teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas em concordância com dados obtidos para outras microalgas (Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Análise imediata da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* e comparação com outras microalgas presentes na literatura.

Análise Imediata (%)					
Microalga	Umidade	Material volátil (b.s)	Carbono Fixo (b.s)	Cinzas (b.s)	PCS (MJ/kg)
<b>Este trabalho (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>)</b>	<b>5,43±0,03</b>	<b>79,62 ± 0,43</b>	<b>12,83</b>	<b>7,55 ± 0,04</b>	<b>20,01</b>
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (Andrade <i>et al.</i> , 2018a)	6,00	80,01	12,45	7,54	20,68
<i>Chorella</i> (Bianchini <i>et al.</i> , 2011)	6,50	65,50	18,50	9,50	21,10
<i>Spirulina</i> (Koru <i>et al.</i> , 2002)	5,88	85,64	7,29	1,19	20,40
<i>Nannochloropsis salina</i> (Wagenen <i>et al.</i> , 2012)	4,95	86,76	5,81	2,48	25,40



Tabela 4.2: Análise elementar da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* e comparação com outras microalgas presentes na literatura.

Análise Elementar (% m/m)					
Microalga	C	H	N	S	O*
<b>Este trabalho (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>)</b>	<b>46,63 ± 0,91</b>	<b>6,51 ± 0,11</b>	<b>11,31 ± 0,22</b>	<b>0,32 ± 0,01</b>	<b>27,68</b>
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (Andrade <i>et al.</i> , 2018a)	44,31	6,74	10,58	1,77	29,06
<i>Chorella</i> (Bianchini <i>et al.</i> , 2011)	50,20	7,25	9,30	--	33,20
<i>Spirulina</i> (Koru <i>et al.</i> , 2002)	42,26	5,86	3,47	1,15	47,26
<i>Nannochloropsis salina</i> (Wagenen <i>et al.</i> , 2012)	55,16	6,87	2,73	1,27	33,97

\*Calculado por diferença

A umidade representa uma característica importante para a biomassa usada no processo de pirólise. O valor de umidade de 5,43% para a microalga representa um valor considerado adequado para esta ser aplicada no processo de pirólise. Vale ressaltar que na pirólise a biomassa é utilizada na sua forma desidratada para que haja maior eficiência energética durante o processo de termodegradação.

Os voláteis estão relacionados à fração mássica da matéria que volatiliza durante o aquecimento. Logo, quanto maior o teor de voláteis, maior será a reatividade do material e, consequentemente, a sua ignição (SHARMA *et al.*, 2015). O carbono fixo representa a fração da matéria não volátil que se decompõe formando o carvão. Assim, um alto teor de carbono fixo indica um material menos reativo, ou seja, que permaneceu mais tempo no interior do reator durante a pirólise. Tendo em vista a obtenção de bio-óleo ou de químicos de interesse, o teor de voláteis relativamente alto de 79,62% e a baixa porcentagem de carbono fixo de

apenas 12,83% presentes na *Chlamydomonas reinhardtii* são características desejáveis para o processo de pirólise.

A presença de altas quantidades de cinzas na biomassa contribui para a redução do poder calorífico visto que os materiais minerais não participam do processo de termodegradação (BRAND, 2010). A baixa porcentagem de cinzas encontrada para *Chlamydomonas reinhardtii* de apenas 7,55% resultou em um valor de poder calorífico superior (PCS) de 20,01 MJ/kg, superando valores encontrados principalmente para biomassas lignocelulósicas. Como exemplo pode-se citar as biomassas sabugo de milho, que apresenta um PCS de 17,51 MJ/kg (XIAO *et al.*, 2012) e bagaço de cana com 17,98 MJ/kg (CHEN *et al.*, 2015b).

A análise elementar mostrou que os teores encontrados de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) estão coerentes com dados já reportados para outras microalgas (Tabela 4.2). O teor de nitrogênio de 11,31% deve-se à alta quantidade de proteínas presentes nas microalgas, apresentando valores bem superiores aos encontrados para biomassas lignocelulósicas.

Neste estudo foi possível observar que a porcentagem de 27,68% de oxigênio encontrada para a *Chlamydomonas reinhardtii* é relativamente baixa quando comparada aos presentes em outras microalgas como de 47,26 % para *Spirulina* (KORU *et al.*, 2002) e 33,97 % para *Nannochloropsis salina* (WAGENEN *et al.*, 2012). Esta menor quantidade de oxigênio pode refletir positivamente na qualidade do bio-óleo por desfavorecer a formação de compostos oxigenados. O teor de enxofre encontrado foi consideravelmente menor que o encontrado para outras microalgas. Esse teor mais baixo é bastante desejável uma vez que o enxofre presente nas biomassas pode levar à formação de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).

#### 4.1.2 Composição química

Os três componentes principais das microalgas são os lipídeos, carboidratos e proteínas. É fundamental quantificar a presença destes componentes na composição das microalgas uma vez que irão influenciar na distribuição dos produtos da pirólise e sua composição (WANG *et al.*, 2018a). Para a microalga em estudo os resultados da composição química estão reportados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Composição química da *Chlamydomonas reinhardtii* e comparação com outras microalgas presentes na literatura.

Composição química			
Microalga	Proteínas (%)	Lipídeos (%)	Carboidratos (%)
<b>Este trabalho (<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>)</b>	<b>69,63±0,71</b>	<b>10,4±0,28</b>	<b>6,99</b>
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (Andrade <i>et al.</i> , 2018a)	70,07	16,83	4,99
<i>Chorella</i> (Bianchini <i>et al.</i> , 2011)	34,00	7,00	15,50
<i>Spirulina</i> (Koru <i>et al.</i> , 2002)	70,59	7,06	22,35
<i>Nannochloropsis salina</i> (Wagenen <i>et al.</i> , 2012)	45,12	14,64	40,24

A porcentagem de proteínas encontrada para *Chlamydomonas reinhardtii* foi de 69,63%. Este valor que é relativamente alto e já era esperado, sabendo-se que as microalgas são biomassas altamente proteicas. Estudos recentes têm mostrado que o bio-óleo produzido a partir das microalgas e outras biomassas com alto teor de proteínas apresenta maior estabilidade, maior poder calorífico e menor teor de oxigênio quando comparado ao obtido a partir de biomassas lignocelulósicas, entretanto apresentam elevados teores de compostos nitrogenados. Um dos fatores que contribuem para essa melhor qualidade é o alto teor de proteínas, que favorecem o aumento da formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (LI *et al.*, 2019). Por outro lado, alguns compostos nitrogenados podem dar origem a gases indesejáveis (NO<sub>x</sub>) durante a pirólise (CHEN *et al.*, 2017).

Apesar do teor de lipídeos não ter sido muito alto, a microalga analisada apresentou valor superior (10,4%) a outros teores reportados na literatura, sendo 7% para *Chlorella* (BABICH *et al.*, 2011) e 7,06 % para *Spirulina* (KORU e CIRIK, 2002). Este teor de lipídeos não muito alto demonstra que a *Chlamydomonas reinhardtii* pode não ser uma alga muito

adequada para a produção de biodiesel via esterificação, mas seu baixo teor de oxigênio (27,68%) e poder calorífico superior de 20,01 MJ/kg mostram que pode ser uma biomassa promissora para produção de bio-óleo via pirólise.

O teor de carboidratos encontrado para *Chlamydomonas reinhardtii* está coerente com os valores reportados para microalgas (Tabela 4.3). Os carboidratos presentes nas microalgas podem dar origem a compostos oxigenados como cetonas e fenóis durante a pirólise. Apesar destes compostos serem indesejáveis para o bio-óleo produzido na pirólise, podem ser de grande valor para a indústria química. De forma geral, quando se compara os teores de carboidratos, lipídeos e proteínas com os valores obtidos por Andrade *et al.* (2018a) para a mesma espécie, observa-se uma pequena diferença que pode estar relacionada às condições de cultivo e meio ambiente que influenciam diretamente na composição química.

#### 4.1.3 Análise termogravimétrica (ATG)

Na Figura 4.1 estão plotadas as curvas de TG e DTG proveniente da análise de termoconversão da biomassa. Segundo Wang *et al.* (2018a), a decomposição térmica das microalgas compreende 3 estágios, discutidos na sequência.

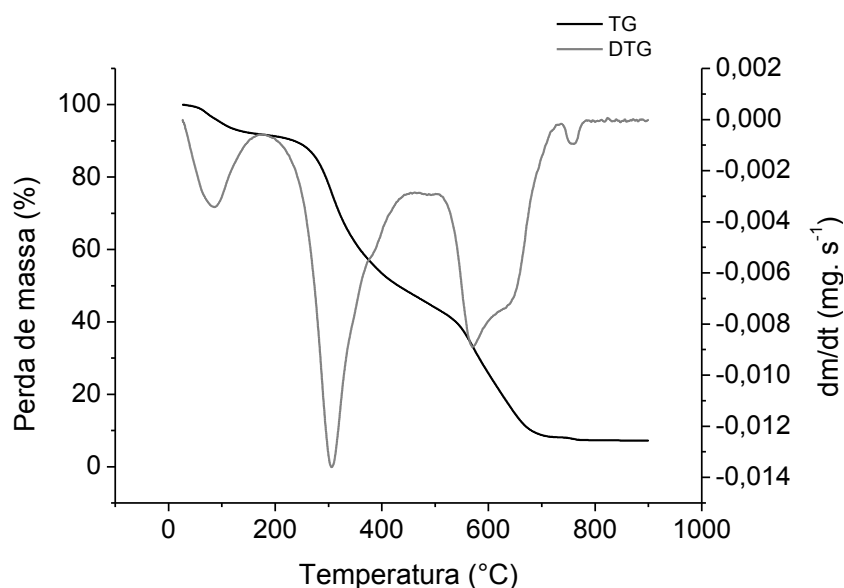


Figura 4.1: Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura para a *Chlamydomonas reinhardtii*.

O primeiro estágio acontece até temperaturas de 220°C, em que ocorre a perda de umidade e dos compostos de alta volatilidade. Na sequência, ocorre o segundo estágio, no qual a matéria é decomposta em diversos produtos orgânicos. Este estágio inicia-se em 220°C e estende-se até 550°C. Essas temperaturas que intercalam os eventos de degradação podem ser facilmente identificadas no gráfico de TG e DTG.

No segundo estágio são decompostos os carboidratos, proteínas e lipídeos, nessa ordem. A proteína inicia sua decomposição em temperaturas entre 250°C e 300°C enquanto que os lipídeos são decompostos por completo em temperaturas na faixa de 450°C e 500°C (LI *et al.*, 2017). Em temperaturas acima de 370°C já tem-se uma grande perda dos carboidratos, que são os primeiros compostos a se degradarem.

No terceiro e último estágio, a perda de massa da matéria carbonácea presente no sólido residual continua a ocorrer a uma taxa bem mais lenta. Além disso, em temperaturas mais altas (entre 600 e 800°C) acontece também a decomposição de materiais inorgânicos presentes na microalga (ABOULKAS *et al.*, 2017). Os perfis de TG e DTG obtidos neste trabalho apresentaram grande semelhança ao encontrado por Yang *et al.* (2019) também para *Chlamydomonas reinhardtii*.

#### 4.1.4 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4.2 apresenta-se o espectro FTIR obtido para microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. Foi possível observar formação de grupos funcionais que estão relacionados à sua composição química. Estes grupos funcionais refletem a composição química típica das microalgas.

O pico localizado na região de 3402 cm<sup>-1</sup> indica a presença de grupos O-H que estão relacionados aos carboidratos presentes na microalga. Nesta região também se encontram estiramentos das ligações C-N, porém em intensidades menores que das ligações O-H. Além disso, o pico presente no comprimento de onda de 1235 cm<sup>-1</sup> está associado às ligações do tipo C-O e pode estar relacionado à presença de ésteres (ABOULKAS *et al.*, 2017).

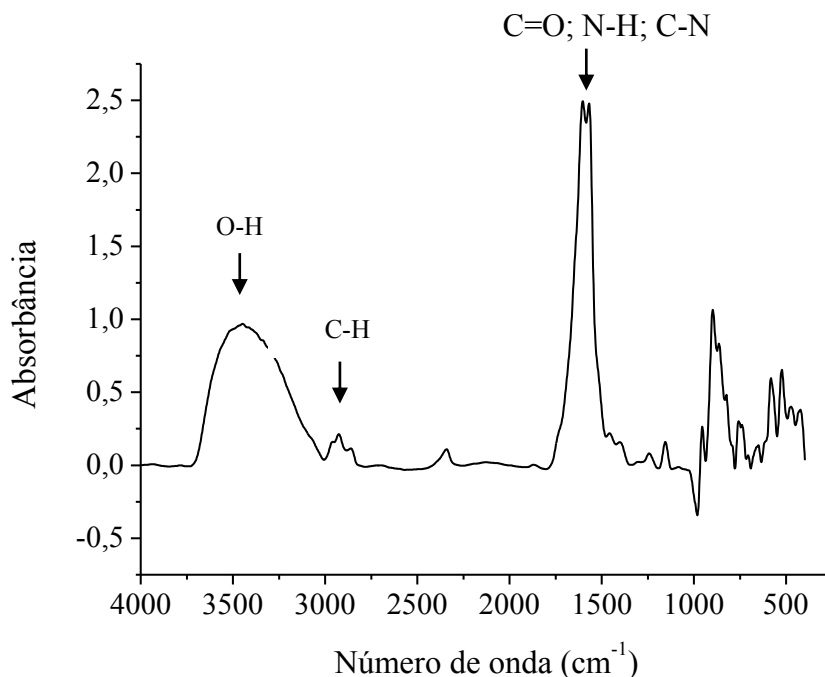


Figura 4.2: Espectro de infravermelho para microalga *Chlamydomonas reinhardtii*.

As proteínas são representadas pelos picos amida I (C=O) e amida II (N-H e C-N) que estão identificados nos números de onda de  $1583\text{ cm}^{-1}$  e  $1521\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. De acordo com Asyraf e Bhattacharya (2016), picos que compreendem entre os comprimentos de onda de  $1720$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  podem representar a presença de proteínas e de lipídeos nas microalgas.

As bandas na região entre  $2960$  e  $2875\text{ cm}^{-1}$  correspondem à presença de grupos metil que também estão associados aos lipídeos (MARCILLA *et al.*, 2009). Os lipídeos têm papel importante durante a pirólise, pois se convertem em ácidos graxos que são compostos desejáveis por posteriormente formarem hidrocarbonetos (LI *et al.*, 2017).

#### 4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 4.3 mostra-se a imagem obtida pela análise de microscopia para a microalga estudada.

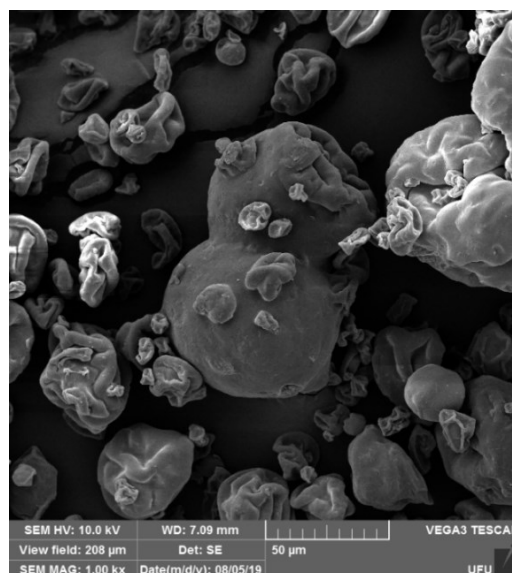


Figura 4.3: Microscopia da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* (Aumento: 1000X)

É possível observar que a *Chlamydomonas reinhardtii* apresenta um formato esférico que a caracteriza morfológicamente como uma biomassa bem homogênea. Essa homogeneidade pode favorecer seu desempenho durante o processo de pirólise por ser um fator a menos a influenciar a variabilidade dos resultados.

Segundo Arnold *et al.* (2018), a *Chlamydomonas reinhardtii* apresenta formato oval com tamanho de aproximadamente 10 µm. É ainda uma alga amplamente estudada por ser um organismo modelo com o genoma completamente estabelecido. As pesquisas relacionadas a esta microalga estão direcionadas tanto para o processo de fotossíntese quanto para produção de biocombustíveis.

## 4.2 Catalisador hidrotalcita

### 4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 4.4 mostra-se a análise de DRX para a hidrotalcita antes e após sua calcinação. Esta análise tem grande importância na caracterização dos catalisadores, pois reflete a formação estrutural desses sólidos. As hidrotalcitas sintetizadas são compostas por estruturas em camadas e, em geral, a nitidez e a intensidade dos picos são consideradas proporcionais à sua cristalinidade.

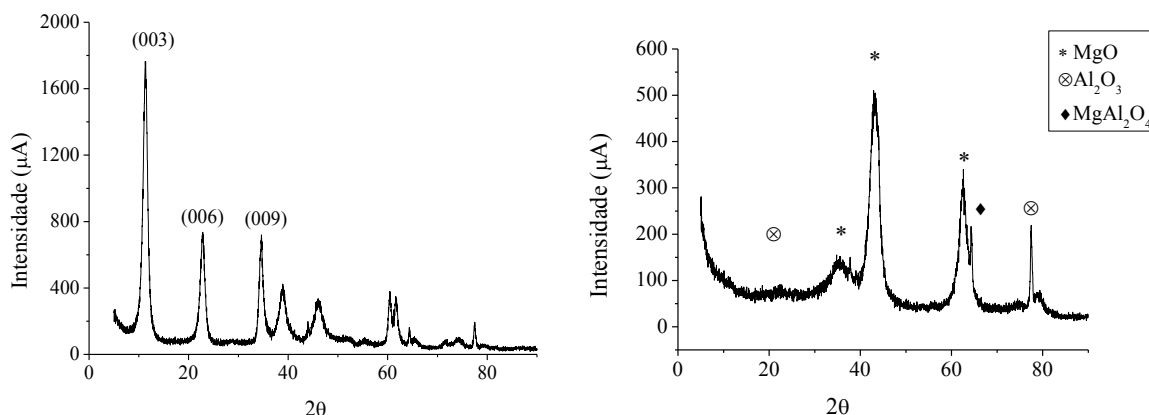


Figura 4.4: Difratomogramas da hidrotalcita sem calcinar (a) e calcinada a 550°C (óxidos mistos) (b).

No difratograma obtido para hidrotalcita antes da calcinação [Figura 4.4(a)] é possível observar picos mais intensos nos valores de  $2\theta$  equivalentes a 11,55; 23,06 e 34,68°, os quais correspondem aos picos nítidos de difração para os planos (003), (006) e (009). Este perfil é típico da hidrotalcita não calcinada e indica que compostos com boa cristalização foram obtidos (SHEKOOHI e SADAT, 2017). Os picos de difração localizados em  $2\theta = 60^\circ$  estão relacionados ao ânions carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^{2-}$ ) presentes entre as camadas da hidrotalcita (WIYANTOKO *et al.*, 2015).

O processo de calcinação da hidrotalcita deu origem aos óxidos mistos que podem ser facilmente observados no difratograma da Figura 4.4(b). Os picos mostram que, após a calcinação, o catalisador possui picos em  $2\theta$  equivalentes a 35,38; 43,42 e 62,82°, os quais representam a presença do óxido de magnésio MgO (XIE *et al.*, 2006). Os óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  também foram identificados de acordo com o *Joint Committee on Powder Diffraction* (JCPS) e estão sinalizados no espectro. O difratograma obtido para os óxidos mistos derivados da hidrotalcita se assemelha aos obtidos por Serio *et al.* (2012) e Xie *et al.* (2006).



#### 4.2.2 Análise termogravimétrica (ATG)

Para estudar a estabilidade térmica da hidrotalcita, foi realizada a análise termogravimétrica no intervalo de temperatura de 30°C a 900°C. As curvas de TG e DTG para a hidrotalcita antes da calcinação estão representadas na Figura 4.5.

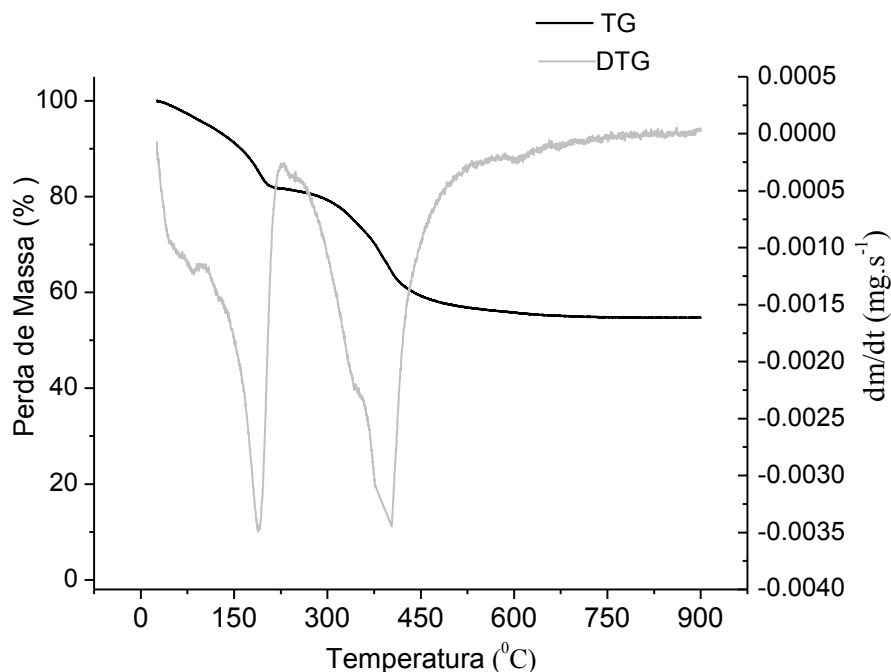


Figura 4.5: Perda de massa (TG) e sua derivada (DTG) em função da temperatura para a hidrotalcita a 10°C/min.

A partir da figura observa-se que a perda de massa ocorrida durante a análise termogravimétrica deste catalisador pode ser dividida também em três etapas. A primeira etapa que ocorre no intervalo de temperaturas de 50-200°C é atribuída à remoção da água adsorvida na superfície da hidrotalcita e das moléculas de água localizadas nas camadas interlamelares. A segunda etapa acontece entre as temperaturas de 200°C até 345°C, e está associada à desidroxilação dos grupos OH presentes juntos aos íons  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  presentes nas camadas de brucita. Já a terceira etapa ocorre em temperaturas acima de 350°C, e corresponde à eliminação dos ânions carbonatos ligados aos cátions presentes nos espaços interlamelares (NAVARRO *et al.*, 2018). Essas duas etapas finais de desidroxilação e de

decomposição do carbonato levam à formação de água e dióxido de carbono, respectivamente, que ao serem liberados resultam no aumento do volume dos mesoporos e na formação de microporos, conferindo alta atividade catalítica à hidrotalcita devido à maior área específica (XIE *et al.*, 2015).

#### 4.2.3 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4.6 ilustram-se os espectros de infravermelho dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita na região de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

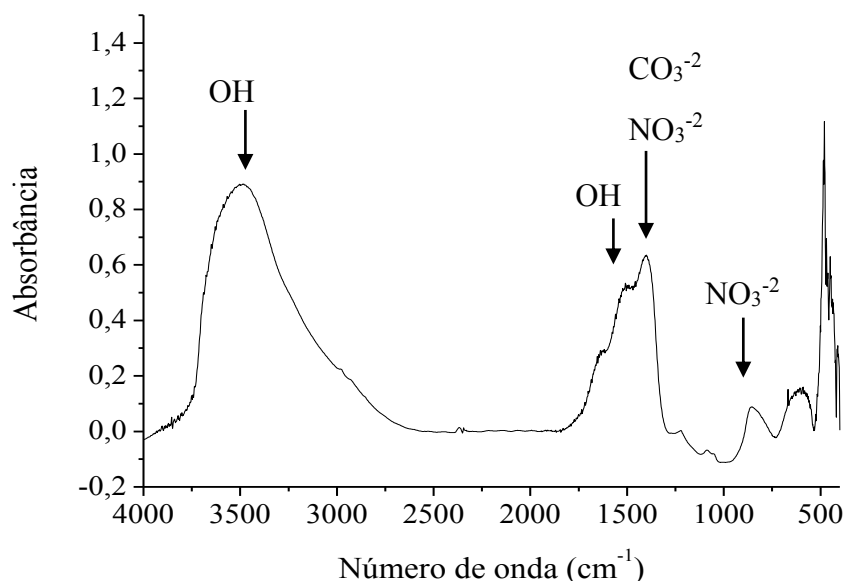


Figura 4.6: Espectro FTIR da hidrotalcita calcinada.

Observa-se um pico amplo e forte na faixa de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  que caracteriza as vibrações da ligação de H dos grupos OH que estão localizados nas camadas de brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) presentes no catalisador (SHARMA *et al.*, 2007; SHEKOOHI e SADAT, 2017). A banda localizada entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  representa também a vibração das ligações OH, mas está relacionada às moléculas de água presentes entre as camadas (WIYANTOKO *et al.*, 2015).

Os picos nos números de onda entre 1380-1350  $\text{cm}^{-1}$  por sua vez representam a presença dos ânions carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) localizados nos espaços interlamelares da hidrotalcita

(SHEKOOHI *et al.*, 2017). Deve-se lembrar que as hidrotalcitas são consideradas “argilas aniônicas” por serem formadas por hidróxidos duplos lamelares que contêm no domínio interlamelar espécies aniônicas. Por fim, os picos encontrados nas regiões de  $1381\text{ cm}^{-1}$  e  $830\text{ cm}^{-1}$  representam a presença de nitratos ( $\text{NO}_3^{-2}$ ) também localizados nas camadas interlamelares (WIYANTOKO *et al.*, 2015). O espectro de infravermelho apresentou os principais picos típicos da hidrotalcita e muito semelhantes aos reportados por pesquisas anteriores (SHARMA *et al.*, 2007; SHEKOOHI e SADAT, 2017).

#### 4.2.4 Área específica (BET), diâmetro e volume de poros

A área específica (BET), o diâmetro e o volume de poros dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita estão apresentados na Tabela 4.4. A área específica de  $212\text{ m}^2/\text{g}$  do catalisador fresco (calcinado) apresentou valor que está em estreita concordância com outros trabalhos (NAVARRO *et al.*, 2018; SERIO *et al.*, 2012). Esta área específica alta é característica das hidrotalcitas e favorece sua atuação durante a pirólise.

Tabela 4.4: Área específica (BET), diâmetro e volume de poro da hidrotalcita calcinada.

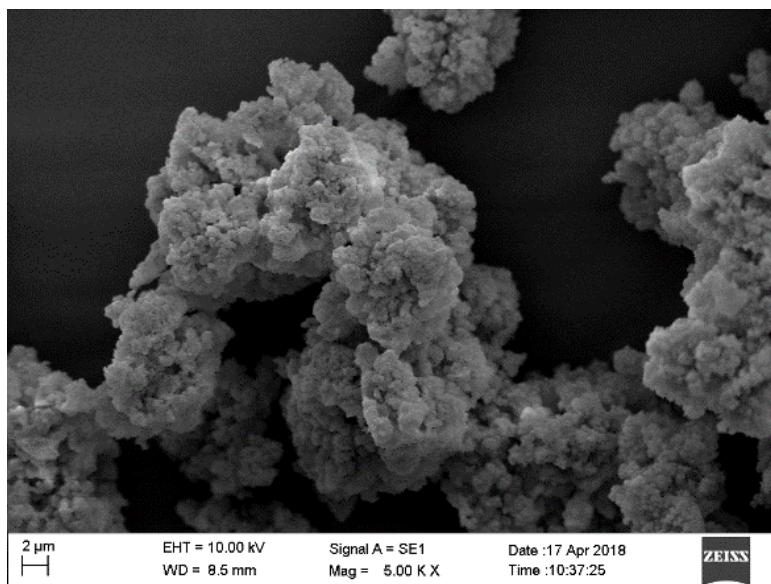
	Área específica (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diâmetro do poro (nm)	Volume do poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Catalisador fresco	212	9,93	0,58

O diâmetro do poro de 9,93 nm indica que o catalisador tem uma característica de material mesoporoso (2-50 nm). Considerando isso, a hidrotalcita apresenta duas características importantes para atuar em reações de descarboxilação: alta área superficial específica e ordenação de canais mesoporosos (NGUYEN *et al.*, 2017).

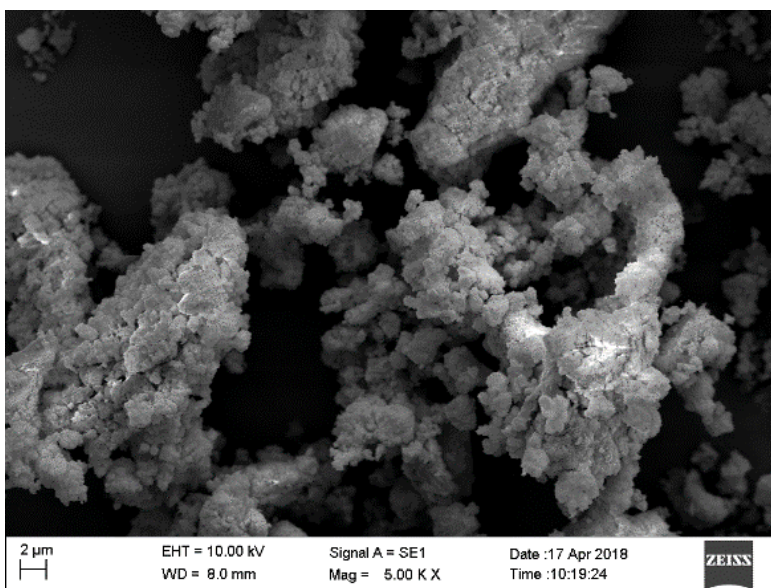
O volume de poros encontrado para a hidrotalcita foi alto quando comparado a outros trabalhos que reportaram os valores de  $0,37\text{ cm}^3/\text{g}$  (PÉREZ *et al.*, 2009); e  $0,48\text{ cm}^3/\text{g}$  (BASTIANI *et al.*, 2004). Pode-se atribuir este resultado à temperatura de calcinação utilizada neste trabalho ( $550^\circ\text{C}$ ) que foi superior à aplicada nos trabalhos citados ( $450^\circ\text{C}$ ), pois temperaturas mais elevadas de calcinação favorecem a formação de poros.

#### 4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia da hidrotalcita antes e depois da calcinação a 550°C estão representadas na Figura 4.7.



(a)



(b)

Figura 4.7: Microscopias do catalisador hidrotalcita sem calcinar (a) e calcinada (óxidos mistos) (b) (Aumento: 5000X).

A morfologia das imagens mostra que a formação da hidrotalcita ocorre pela deposição e acúmulo de nano partículas que dão origem aos seus agregados de partículas (WIYANTOKO *et al.*, 2015).

Observa-se ainda para hidrotalcita não calcinada a formação de cristais planos, finos e bem desenvolvidos, típicos da sua estrutura em camadas (Figura 4.7a). Essa mesma estrutura plana foi também observada para hidrotalcita calcinada (óxidos mistos), mas após a calcinação tamanhos menores foram observados (Figura 4.7b).

Estas imagens mostram que a ativação das hidrotalcitas via tratamento térmico não causa efeito drástico na sua estrutura original de agregados. Além disso, a estrutura plana característica das camadas dos óxidos mistos pode ter o tamanho variado de acordo com a temperatura de calcinação (XIE *et al.*, 2006).

### 4.3 Micropirólise *ex situ* da *Chlamydomonas reinhardtii*

A micropirólise *ex situ* da *Chlamydomonas reinhardtii* foi estudada com o objetivo de avaliar o efeito das temperaturas de 450°C, 550°C, 650°C e 750°C e da presença do catalisador (razão catalisador/biomassa equivalente a 1/2) na composição do bio-óleo produzido. Os resultados apresentados foram inferidos pelas áreas relativas dos picos de cada composto identificado durante a micropirólise. Estes compostos foram divididos em álcoois e cetonas, fenóis, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e compostos que continham nitrogênio e oxigênio na sua estrutura (simbolizados como compostos N e O).

#### 4.3.1 Efeito do catalisador

Na Figura 4.8 mostra-se os resultados da micropirólise catalítica e não catalítica para todas as temperaturas estudadas. Observou-se que a presença do catalisador levou à diminuição da formação dos ácidos carboxílicos e ao aumento da quantidade de hidrocarbonetos para todas as quatro temperaturas estudadas.

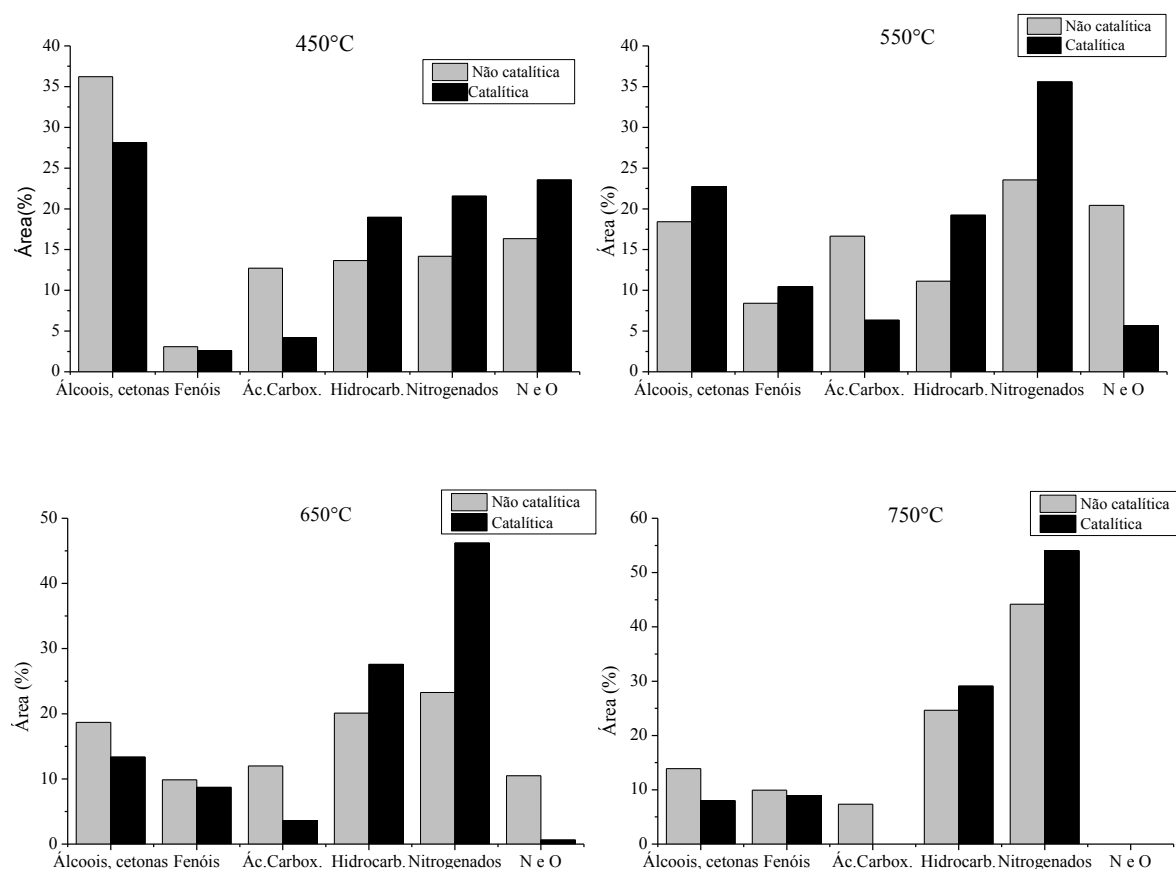


Figura 4.8: Porcentagens das áreas dos compostos encontrados no bio-óleo na micropirólise da *Chlamydomonas reinhardtii* para as temperaturas de 450°C, 550°C, 650°C e 750°C.

As microalgas são conhecidas por possuírem alta concentração de lipídeos que quando degradados liberam os ácidos graxos. Por sua vez, os ácidos graxos podem dar origem a hidrocarbonetos alifáticos através de reação de descarboxilação (LEE *et al.*, 2019). Provavelmente, este foi o mecanismo promovido pela hidrotalcita durante a reação catalítica resultando em bio-óleo com menor quantidade de ácidos. Os lipídeos são compostos mais termoestáveis, degradando-se posteriormente quando comparados aos carboidratos e proteínas. Assim, considerando que na configuração *ex situ* o tempo que os vapores levam para entrar contato com o leito catalítico é um pouco mais demorado por este não estar misturado à biomassa, o catalisador pode atuar principalmente na remoção de oxigenados oriundos da degradação de lipídeos, representados principalmente pelos ácidos carboxílicos.

Apesar disso, a quantidade de álcoois e as cetonas também diminuiu na presença do catalisador em quase todas as temperaturas estudadas. Vale lembrar que os óxidos mistos derivados da hidrotalcita possuem uma combinação de sítios básicos e ácidos, agindo, portanto, como catalisadores bifuncionais que podem favorecer reações de desoxigenação durante a pirólise (NAVARRO *et al.*, 2018).

Já os compostos nitrogenados aumentaram durante a pirólise catalítica. Apesar disso, a quantidade de compostos que continham nitrogênio e o oxigênio na sua composição (citados como compostos N e O) foi reduzida durante a pirólise catalítica nas temperaturas intermediárias de 550°C e 650°C. Dentre os compostos classificados como compostos N e O que estavam presentes no bio-óleo podemos citar: 1-metil-2-pirrolidona, 1-acetilpiperidina e 2-etil-3-metoxipirazina. Os compostos N e O formados no bio-óleo podem estar relacionados aos aminoácidos originalmente presentes nas proteínas das microalgas, pois as ligações peptídicas que ligam estes aminoácidos possuem esses dois elementos. De acordo com Wang *et al.* (2013), os aminoácidos podem dar origem a hidrocarbonetos durante a pirólise e, portanto, a redução da quantidade de compostos contendo N e O pode ter contribuído também para o aumento deles.

Andrade *et al.* (2018a) estudaram micropirólise *in situ* da mesma microalga e observaram que a formação de compostos nitrogenados foi reduzida na presença do catalisador. Dessa forma, é interessante notar que o catalisador atuou de forma diferente nos dois métodos de pirólise, favorecendo a remoção de compostos nitrogenados no *in situ* e favorecendo a remoção dos oxigenados no *ex situ*. Nota-se que a atuação de um mesmo catalisador nas duas configurações (*in situ* e *ex situ*) pode acontecer de forma distinta e resultar em bio-óleo com diferentes composições, como já relatado em trabalhos anteriores (GAMLIEL *et al.*, 2015; LUO e RESENDE, 2016). Essa atuação de forma distinta pode estar relacionada principalmente ao fato de que na pirólise *ex situ* apenas os vapores oriundos da degradação da microalga têm contato com o leito catalítico, enquanto que na pirólise *in situ*, catalisador e biomassa/carvão têm contato direto durante o processo. Assim, o tempo de contato entre vapor e catalisador bem como a acessibilidade dos compostos aos sítios catalíticos são diferentes, e isto pode ter levado a uma atuação distinta dos óxidos mistos derivados da hidrotalcita ao longo da pirólise.

Isa *et al.* (2016) estudaram pirólise catalítica *ex situ* e *in situ* de pinho e também observaram que as reações de desoxigenação foram favorecidas no processo *ex situ* quando comparado ao *in situ*. Os autores atribuíram este resultado a uma desativação mais rápida do catalisador durante a pirólise *in situ* por este estar misturado à biomassa degradada.

#### 4.3.2 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi estudado para os testes em que o catalisador estava presente. A formação dos compostos oxigenados e nitrogenados em função da temperatura está apresentada na Figura 4.9.

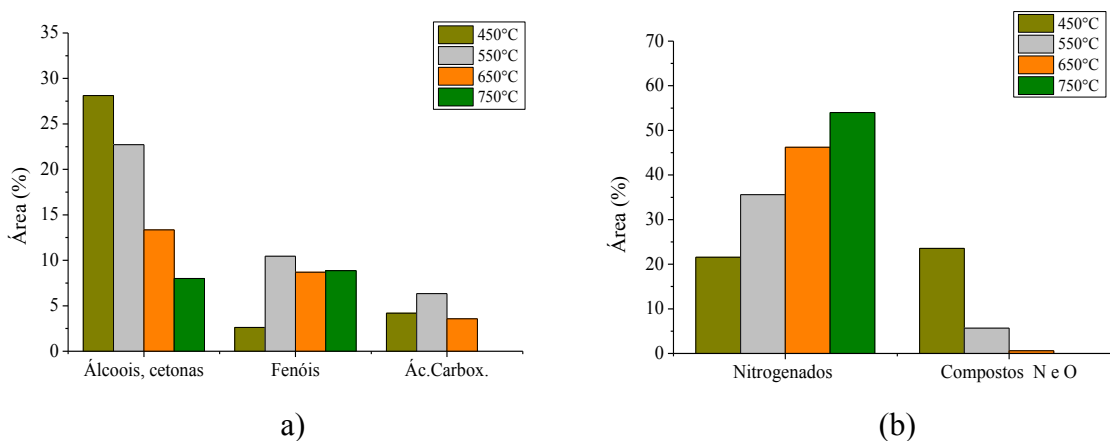


Figura 4.9: Comportamento dos oxigenados totais (a) e nitrogenados totais (b) em função da temperatura na micropirólise catalítica da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Com relação à formação de compostos oxigenados, observa-se uma diminuição dos álcoois e cetonas com o aumento da temperatura, enquanto que os fenóis e ácidos carboxílicos não apresentaram tendência [Figura 4.9(a)].

NA *et al.* (2015) estudaram a pirólise da microalga *Chlorella sp.* e também observaram que houve diminuição dos ácidos carboxílicos presentes no bio-óleo com o aumento da temperatura de pirólise de 400°C para 600°C. Os autores atribuíram tais resultados às reações de desoxigenação ocorridas nos ácidos carboxílicos que resultaram em maior quantidade de hidrocarbonetos.



Os compostos nitrogenados aumentaram com o aumento da temperatura e apresentaram porcentagens ainda mais altas que os compostos oxigenados (Figura 4.9b). Li *et al.* (2012) estudaram pirólise alga nas temperaturas de 300°C até 700°C e também observaram aumento dos compostos nitrogenados com o aumento da temperatura. A alta quantidade de compostos nitrogenados formados no bio-óleo está relacionada à composição química da biomassa, que é altamente proteica. A degradação dessas proteínas durante o processo de pirólise dá origem às nitrilas, amidas, aminas, pirrol, indol entre outros nitrogenados presentes no bio-óleo (WANG *et al.*, 2018b). Os compostos nitrogenados podem formar hidrocarbonetos durante a pirólise, mas também podem levar à formação de gases tóxicos e por isso muitas vezes são considerados como compostos indesejáveis (ZAINAN *et al.*, 2018).

Na Figura 4.10 registra-se o comportamento dos hidrocarbonetos nas diferentes temperaturas estudadas durante a pirólise catalítica *ex situ*.

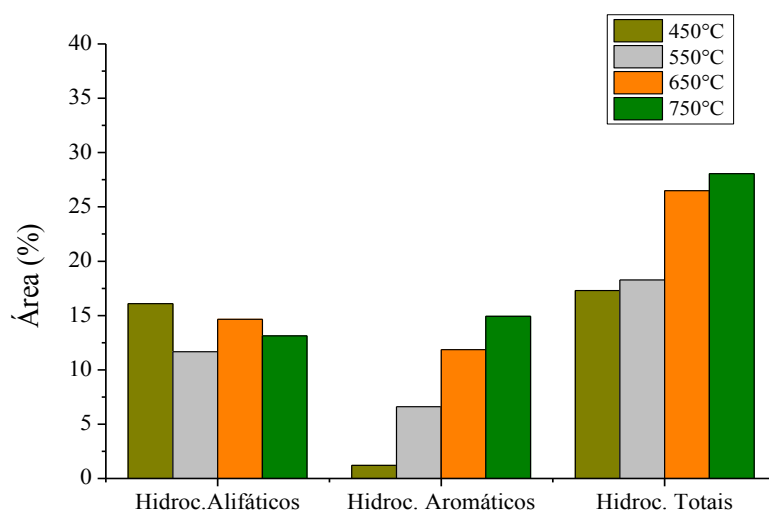


Figura 4.10: Formação de hidrocarbonetos em função da temperatura da micropirólise catalítica da *Chlamydomonas reinhardtii*.

No geral, os testes de pirólise analítica resultaram em um bio-óleo com maiores quantidades de hidrocarbonetos alifáticos do que aromáticos. Como citado anteriormente, os hidrocarbonetos alifáticos são provenientes principalmente da degradação dos ácidos graxos presentes inicialmente nos lipídeos. Os hidrocarbonetos alifáticos consistem nos alcanos,

alcenos e alcinos de cadeia curta ou longa, e não apresentaram nenhuma tendência com o aumento da temperatura.

Por outro lado, a porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos no bio-óleo aumentou com o aumento da temperatura e, portanto, foram os que contribuíram para o aumento dos hidrocarbonetos totais. A porcentagem de hidrocarbonetos aromáticos aumentou de 1,21% na temperatura de 450°C para 14,94% na temperatura de 750°C, contribuindo para o aumento de hidrocarbonetos totais de 17,30% para 28,05% nessas mesmas temperaturas.

Segundo Wang *et al.* (2013), os aminoácidos aromáticos tirosina e fenilalanina que são típicos das proteínas das microalgas, podem dar origem a hidrocarbonetos aromáticos como tolueno e outros através do processo de pirólise. Vale ressaltar que essas reações aconteceram na presença do catalisador.

De forma geral, quando se compara estes resultados com os da pirólise analítica *in situ* estudada por Andrade *et al.* (2018a), houve simetria de comportamento em relação aos hidrocarbonetos aromáticos e totais, que aumentaram com o aumento da temperatura. Outro comportamento semelhante foi a diminuição dos compostos oxigenados com incrementos na temperatura. Assim, constatou-se que o efeito da temperatura foi similar para pirólise analítica *in situ* e *ex situ*, o que pode ser explicado pelo fato da temperatura ser uma das variáveis com grande influência no processo de pirólise (METTLER *et al.*, 2012).

Alguns compostos identificados no bio-óleo estão listados na Tabela 4.5, em que se observa uma grande variedade de compostos.

Tabela 4.5 Compostos encontrados na pirólise analítica *ex situ* da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Álcoois e cetonas	Fenóis e Ácidos carboxílicos	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrocarbonetos aromáticos	Nitrogenados
2-metil-butanol	Fenol	Tetradecano	Tolueno	Pirrol
3-metil-butanol	4-metil-fenol	Hept-1-eno	Estireno	Indol
2-metil-propanol	3-metil-fenol	Tridec-1-eno	Etil-benzeno	5H- 1- piridina
Ciclopentano-1,3-diona	3-metoxi-2-metilfenol	Undec-3-ino	xileno	3-Aminopiridina
Ciclo-hexano-1,4-diona	ácido n-hexanodecanoico	Dodec-1-eno		Benzilnitrila
2-butanona	ácido pentadecanoico	Tétrade-1-ceno		Benzenopropanonitrila
heptanol	ácido octadecanoico	Eicosano		Hexanamida
	Ácido (9Z, 12Z)-octadeca-9,12-dienóico	Heptadecano		1-H-Indol-3-metil
	ácido 3-metilbutanoico	Hexadec-1-eno		hexadecanonitrila
	ácido esteárico	Otadec-1-ino		

#### 4.4 Testes de pirólise solar catalítica *ex situ*

Nos testes solares de pirólise catalítica *ex situ*, inicialmente foram quantificados os rendimentos dos produtos sólido, líquido e gás, bem como a influência das variáveis na distribuição dos produtos. Com os resultados de rendimento foi realizada uma otimização com o objetivo de maximizar o rendimento de líquido.

Na sequência, a composição química dos bio-óleos foi investigada e um estudo de otimização foi realizado visando maximizar simultaneamente o rendimento de líquido e seu conteúdo de hidrocarbonetos. Os carvões obtidos também foram caracterizados.

Por fim, foi realizado um estudo do reuso do catalisador já que na pirólise *ex situ* biomassa e catalisador não possuem contato direto.

##### 4.4.1 Rendimento dos produtos

Na Figura 4.11 apresenta-se a distribuição dos produtos sólido, líquido e gás gerados na pirólise solar catalítica *ex situ*.

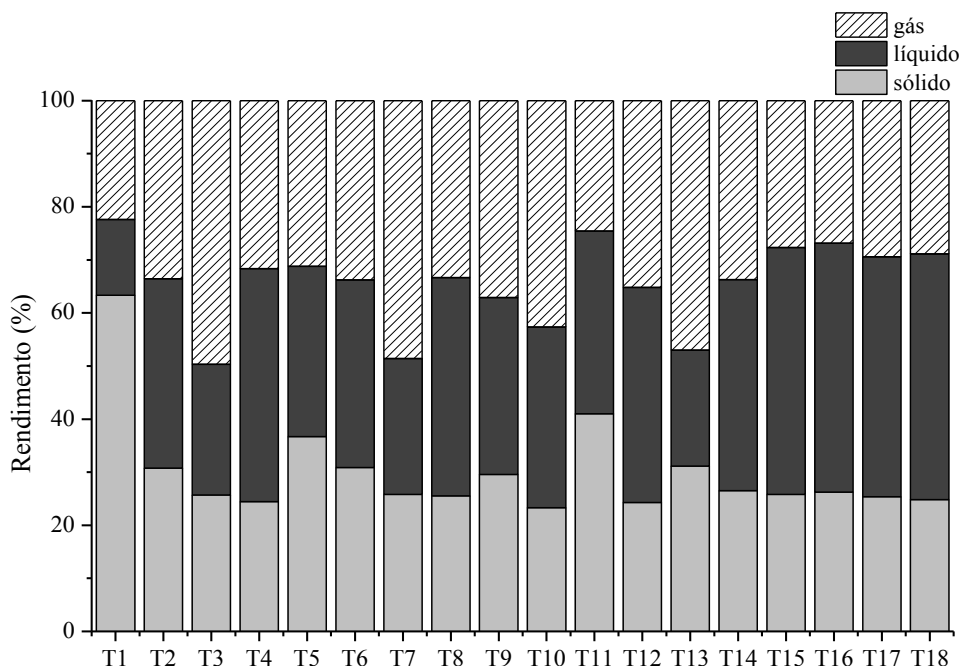


Figura 4.11: Rendimento dos produtos obtidos nos testes solares *ex situ* com a *Chlamydomonas reinhardtii*.

Pode-se observar que, na maioria dos testes, os rendimentos de sólido foram menores quando comparados aos rendimentos de líquido e gás. Este resultado pode estar relacionado à ausência do catalisador dentro do reator, que pode ter favorecido a degradação da biomassa durante o processo de pirólise (GÜNGÖR *et al.*, 2012). Como catalisador e biomassa não estavam em contato direto, melhores taxas de transferência de calor e massa foram alcançadas durante a pirólise da biomassa.

As quantidades de sólido obtidas neste estudo foram inferiores às obtidas no trabalho da pirólise solar catalítica *in situ* da *Chlamydomonas reinhardtii* realizado por Andrade *et al.* (2018b). O rendimento de sólido médio obtido pelos autores para pirólise catalítica *in situ* foi de 41,28%, enquanto que o presente estudo encontrou um valor médio de 30,08%. Além disso, a pirólise *ex situ* apresentou rendimentos de gás maiores que os de sólidos, e o comportamento inverso foi observado para a pirólise *in situ*. Isso pode ter ocorrido porque a configuração *in situ* possui uma quantidade total de massa maior dentro do reator (catalisador + biomassa), que pode funcionar como uma barreira para a ascensão dos vapores. Assim, o tempo de residência dos vapores pode ter sido maior e ter causado reações de polimerização levando à maior formação de sólidos na configuração *in situ*.

Wang *et al.* (2014) compararam pirólise *in situ* e *ex situ* da madeira do gênero *Populus* e encontraram menores rendimentos de gás e maiores de sólido para configuração *in situ*. Os autores justificaram que a pirólise *in situ* apresentava menor transferência de massa, tendo em vista o contato entre biomassa e catalisador, que pode ter contribuído também para o aumento das reações responsáveis pela formação do coque.

De acordo com Wan e Wang (2014), uma vantagem da configuração *ex situ* é que os reatores de pirólise e catalítico podem operar sob condições ambientais independentes, proporcionando flexibilidade ao processo. Além disso, afirmaram que a formação de coque tende a ser maior na pirólise *in situ*, devido ao contato entre o catalisador e a biomassa, que pode causar a rápida desativação do catalisador.

#### 4.4.1.1 Estudo do efeito das variáveis no rendimento dos produtos

Após estudar a distribuição dos produtos, empregou-se uma análise estatística para obter as equações de regressão a partir dos resultados experimentais para avaliar os efeitos

entre as variáveis massa de biomassa ( $x_1$ ), tempo de reação ( $x_2$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) sobre os rendimentos de sólido ( $y_s$ ), líquido ( $y_l$ ) e gás ( $y_g$ ).

As Equações 4.1, 4.2 e 4.3 representam as Equações de Regressão apenas com os efeitos significativos ( $p < 0,10$ ) para os rendimentos dos produtos.

$$y_s = 27,33 + (-2,86 \quad -6,99 \quad -3,88) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 1,73 & 1,73 \\ 1,73 & 4,14 & 2,31 \\ 1,73 & 2,31 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (4.1)$$

$$R^2=0,886$$

$$y_l = 45,21 + (0 \quad 2,21 \quad 7,08) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -4,98 & -1,20 & -1,37 \\ -1,20 & -3,07 & 0 \\ -1,37 & 0 & -6,42 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

$$R^2=0,934$$

$$y_g = 28,91 + (1,46 \quad 4,78 \quad -3,20) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 3,96 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -2,94 \\ 0 & -2,940 & 4,21 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

$$R^2=0,896$$

Os dados de rendimento apresentaram distribuição normal, e análise estatística indicou resíduos pequenos, independentemente distribuídos com média zero e variância constante. É possível observar nas equações que todas as variáveis estudadas apresentaram efeitos significativos para os rendimentos dos produtos seja na sua forma linear, quadrática ou de interação. A partir dos coeficientes das equações verifica-se que para a formação de sólidos (Equação 4.1) o fator mais impactante foi o tempo de reação, seguido pela porcentagem de catalisador e massa de biomassa. O tempo de reação é uma variável importante para o processo pois está relacionado à extensão do processo de pirólise e impacta diretamente na distribuição e composição dos produtos. Essa forte influência do tempo de reação ( $x_2$ ) pode ser observada no gráfico de pareto (Figura 4.12).

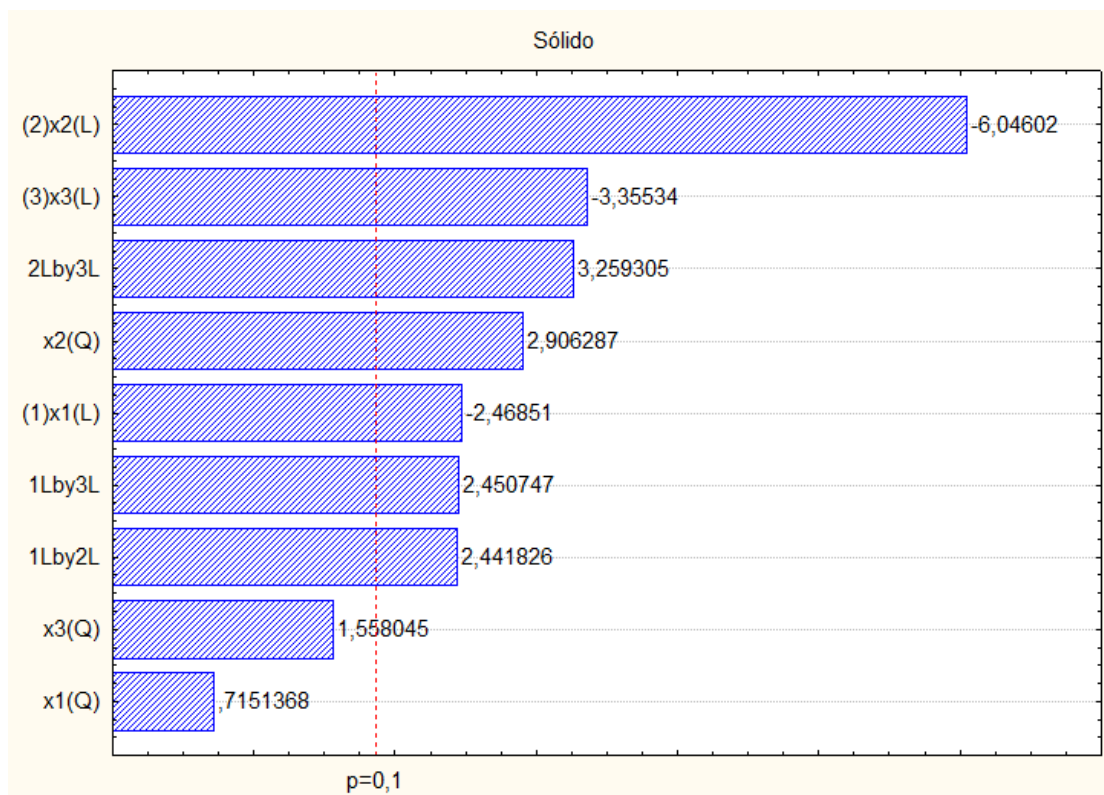


Figura 4.12: Gráfico de pareto para rendimento de sólidos obtidos nos testes de pirólise solar.

A porcentagem de catalisador exerceu maior influência no rendimento de líquido (Equação 4.2), seguida do tempo de reação e da massa de biomassa, nessa ordem. Para o rendimento de gás tem-se que a porcentagem de catalisador e o tempo de reação influenciaram mais do que a massa de biomassa. Esse maior efeito do catalisador nos vapores condensáveis e não condensáveis pode estar relacionados às reações catalíticas que ocorrem durante a passagem dos vapores no leito, favorecendo a formação de cada um deles a depender das demais condições operacionais.

Para analisar melhor o efeito das variáveis nos rendimentos dos produtos, as superfícies de resposta para rendimento de sólido, líquido e gás foram plotadas em função de duas variáveis independentes. O valor da terceira variável foi considerado no seu nível central ( $x=0$ ). Na Figura 4.13 apresenta-se a influência das variáveis no rendimento de sólidos dos testes solares.

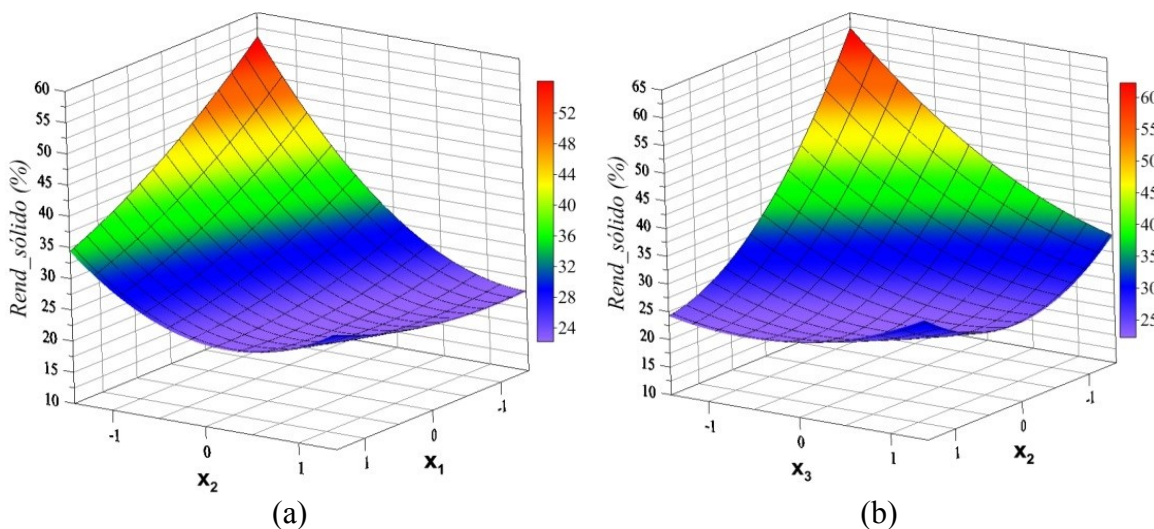


Figura 4.13: Superfícies de resposta para rendimento de sólido em função do tempo de reação ( $x_2$ ) e massa de biomassa ( $x_1$ ) (a), e da porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) e tempo de reação ( $x_2$ ) (b).

As Figuras 4.13 (a) e (b) evidenciam que longos tempos de reação resultaram em menores quantidades de carvão, confirmando a forte (e negativa) influência desta variável no rendimento de sólidos. Os tempos de reação mais longos proporcionaram maior degradação da biomassa que culminou em maior produção de vapores condensáveis e não condensáveis e menor quantidade de carvão formada no reator de pirólise.

Na Figura 4.13 (a) também mostra-se que menores quantidades de biomassa e menores tempos de reação resultaram em alto rendimento de sólido. Isso pode ter ocorrido devido a uma distribuição menos homogênea da biomassa dentro do reator quando esta se encontra em pequena quantidade. Devido ao alinhamento perpendicular da superfície do paraboloide com os raios solares, uma pequena inclinação acontece no reator que pode ter concentrado essa menor quantidade de biomassa em uma pequena região. Tal fato pode ter prejudicado a degradação da biomassa durante o processo de pirólise e levado a um maior rendimento de sólido.

É importante ressaltar que o aumento do tempo de reação não implica em constante redução do rendimento de sólidos, pois alguns estudos já mostraram que a partir de determinado tempo de reação o rendimento de sólidos se mantém constante indicando completa degradação da biomassa (AÇIKALIN *et al.*, 2012). Além disso, outros fatores



também podem influenciar os rendimentos dos produtos como tamanho de partícula, temperatura, taxa de aquecimento e fluxo dos vapores (GUEDES *et al.*, 2018).

Na Figura 4.14 apresentam-se as superfícies de resposta dos rendimentos de líquido, e é possível observar que regiões com máximos rendimentos foram encontradas.

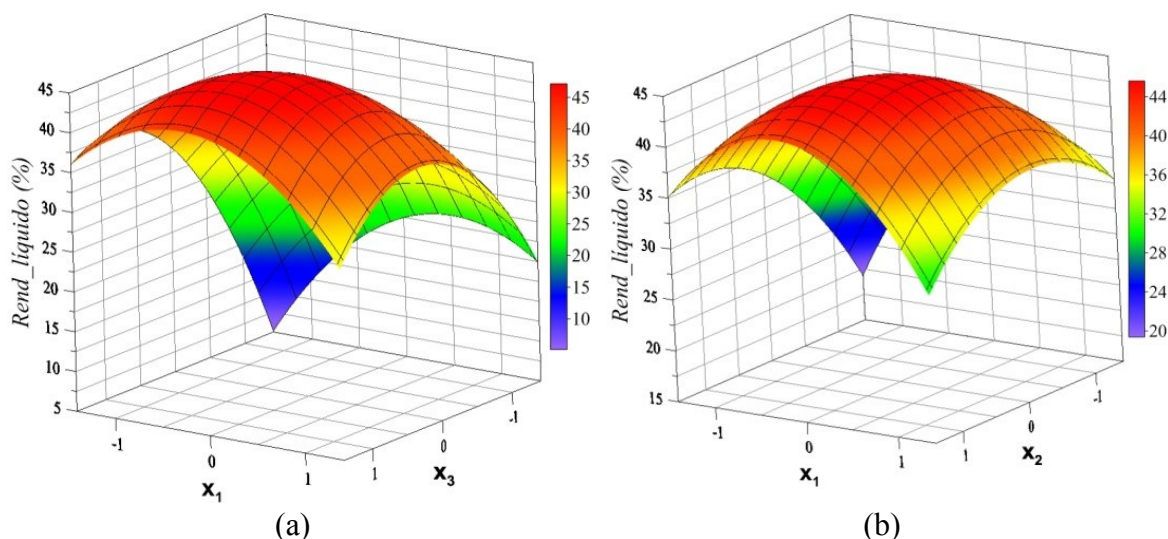


Figura 4.14: Superfícies de resposta para o rendimento de líquido em função da massa de biomassa ( $x_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) (a), e para massa de biomassa ( $x_1$ ) e tempo de reação ( $x_2$ ) (b).

Valores intermediários de massa de biomassa ( $x_1$ ) e de porcentagens de catalisador ( $x_3$ ) levam a maiores rendimentos líquidos [Figura 4.14 (a)]. A transferência de calor durante a pirólise ocorre a partir do ponto focal localizado na base do reator e se propaga de baixo para cima, fazendo com que a degradação da biomassa aconteça em camadas. Assim, uma quantidade moderada de biomassa pôde proporcionar uma boa distribuição da mesma na base do reator e uma degradação mais homogênea, resultando em alto rendimento líquido.

Além disso, porcentagens intermediárias de catalisador (23,55%) favoreceram a produção de bio-óleo provavelmente por terem proporcionado reações de condensação. Tal fato pode estar relacionado à extensão de leito catalítico que promoveu um tempo de residência necessário para que ocorram reações de recombinação das moléculas de cadeia curta presentes no vapor. Essas reações incluem alquilação, aromatização e isomerização, que favorecem a formação de compostos condensáveis (XIE *et al.*, 2015).

No entanto, na Figura 4.14 (a) mostra-se também que após a região central ( $x_3 \sim 0$ ), o rendimento do bio-óleo diminui à medida que a percentagem de catalisador aumenta. Maiores porcentagens de catalisador aumentam o tempo de contato entre os vapores e os óxidos mistos derivados da hidrotalcita e levam a uma maior interação entre os vapores primários da pirólise com as superfícies do catalisador. Essa maior interação pode resultar no aprisionamento destes voláteis dentro dos poros do catalisador e levar a reações secundárias, produzindo mais gases como CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e menores rendimentos de bio-óleo (ZAINAN *et al.*, 2018). Os resultados obtidos neste estudo são similares a outros estudos que encontraram rendimentos líquidos mais baixos em altas concentrações de catalisador (PÜTÜN, 2010; XIE *et al.*, 2015; ZAINAN *et al.*, 2018).

Na Figura 4.14(b), verifica-se também que a região de máxima produção de bio-óleo foi próxima aos níveis centrais para as variáveis  $x_1$  e  $x_2$ . Os tempos de reação intermediários podem ter promovido uma boa degradação da biomassa e não levaram à desativação do catalisador. Vários estudos relataram que a formação de coque é menor na pirólise *ex situ* porque não há formação de cinzas no reator catalítico (IISA *et al.*, 2016; SHARMA *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2014). Esse fato reforça o fato de que o catalisador leva mais tempo para ser desativado na pirólise *ex situ*, e que por isso pode apresentar melhor desempenho em comparação com a pirólise *in situ*.

À medida que o tempo de reação aumenta, foi possível observar um decréscimo na produção de bio-óleo (Figura 4.14b). Existem dois fatores que podem contribuir para essa redução. O primeiro é o aumento do número de reações secundárias (GUEDES *et al.*, 2018) e o segundo é a diminuição da atividade catalítica. Ao longo do tempo, há um aumento do depósito de coque sobre as superfícies do catalisador de modo que os sítios ativos podem ser cobertos e poros bloqueados (SERIO *et al.*, 2012). Além disso, tempos de reação mais altos tendem a formar maior quantidade de gases não condensáveis devido ao favorecimento de reações de craqueamento.

Alguns estudos também indicam que o aumento do tempo de reação resulta em aumento no rendimento de bio-óleo, mas tempos mais longos levam à redução do mesmo. Tsai *et al.* (2007) estudaram pirólise rápida de casca de arroz e verificaram que o rendimento de bio-óleo aumentou quando o tempo de reação subiu de 1 para 2 min. Porém, a partir de 2 min, o rendimento de líquido diminuiu. Açıkalın *et al.* (2012) investigaram pirólise de casca

de pistachio com tempos de reação entre 10 e 50 min, cujo rendimento de bio-óleo cresceu até 20 min de reação e decaiu após este tempo. Longos tempos de reação podem causar reações secundárias de carbonização, gaseificação e craqueamento térmico responsáveis pela diminuição do rendimento de líquido (GUEDES *et al.*, 2018).

A influência das variáveis nos rendimentos de gás está representada na Figura 4.15. Como esperado, maiores tempos de reação levaram a maior formação de gás independentemente da quantidade de biomassa presente no reator (Figura 4.15a). Maiores tempos de reações levam os vapores oriundos da pirólise a sofrerem principalmente reações de craqueamento térmico que resultam na formação de moléculas menores (gás).

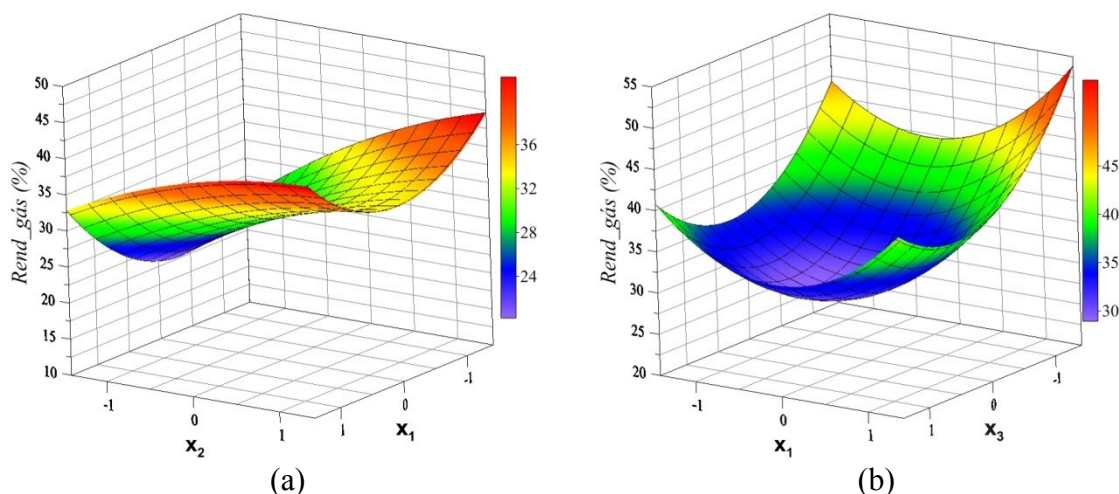


Figura 4.15: Superfícies de resposta para o rendimento de gás em função do tempo de reação ( $x_2$ ) e massa de biomassa ( $x_1$ ) (a), e da massa de biomassa ( $x_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) (b).

Na Figura 4.15(b) mostra-se uma região de mínima formação de gás próxima à região central, quando são usadas quantidades intermediárias de biomassa e porcentagem de catalisador. Observa-se que esta região coincide com a região onde maior produção de bio-óleo tinha sido alcançada (Figura 4.14a). Isso demonstra que quando reações de condensação são favorecidas, as de craqueamento térmico são desfavorecidas e vice-versa. É possível observar também que concentrações maiores de catalisador aumentam o tamanho do leito catalítico e, portanto, o tempo de residência dos vapores, favorecendo as reações de craqueamento e formação de gases (ZAINAN *et al.*, 2018).

Resultados semelhantes foram obtidos por Fan *et al.* (2018) que estudaram pirólise *ex situ* da lignina e observaram um aumento no rendimento de gás à medida que a razão catalisador/biomassa aumentava. Os autores relataram que as reações de craqueamento e desidratação foram favorecidas quando se utilizou uma razão catalisador/lignina de 0.3 e contribuíram para formação de  $H_2$ .

#### 4.4.1.2 Otimização dos Rendimentos

A produção do bio-óleo é muito visada nos processos de pirólise, e muitos trabalhos têm se empenhado para atingir altos rendimentos de líquido. Apesar disso, poucos trabalhos realizam um estudo de otimização para o rendimento de bio-óleo (ABNISA *et al.*, 2011).

Assim, um dos objetivos deste estudo foi determinar os valores ótimos das variáveis independentes estudadas para se obter o máximo rendimento de bio-óleo. O método de Evolução Diferencial (PRICE *et al.*, 2005) foi utilizado para calcular os valores ótimos dos parâmetros de massa de biomassa ( $x_1$ ), tempo de reação ( $x_2$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ), e prever as respostas para os rendimentos de sólido, líquido e gás.

Na Tabela 4.6 apresentam-se os valores codificados e decodificados das variáveis independentes encontrados para a condição ótima, bem como os valores preditos e experimentais das respostas ( $y_s$ ,  $y_l$  e  $y_g$ ). Um teste de pirólise adicional foi conduzido nas condições otimizadas com a finalidade de verificar se as equações dos rendimentos descreviam satisfatoriamente o comportamento do processo.

Tabela 4.6: Valores preditos e experimentais para a otimização do rendimento de líquido.

Condições experimentais				Resultados	
Variável	Valor codificado	Valor original	Rendimento	Valores preditos (%)	Valores experimentais (%)
$x_1$	+0,06	M=3,83 (g)	$y_s$	22,72	25,08
$x_2$	+0,34	t=23,40 (min)	$y_l$	<b>45,72</b>	<b>47,59</b>
$x_3$	+0,55	C=32,71%	$y_g$	29,43	27,33

Como observado anteriormente nas superfícies de resposta, era esperado que máximo rendimento de bio-óleo ocorresse para valores codificados próximos ao nível central. Foi possível verificar que os valores preditos pela otimização para os rendimentos estão em concordância com os valores obtidos no teste experimental de verificação. Além disso, o rendimento de bio-óleo de 47,59% alcançado no experimento apresentou o valor maior do que todos os valores obtidos nos testes do planejamento experimental (de 14,25% até 46,89%).

#### 4.4.2 Caracterização do bio-óleo

##### 4.4.2.1 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes nos bio-óleos obtidos a partir dos testes de pirólise solar. Na Figura 4.16 mostram-se os espectros da análise de FTIR para os bio-óleos.

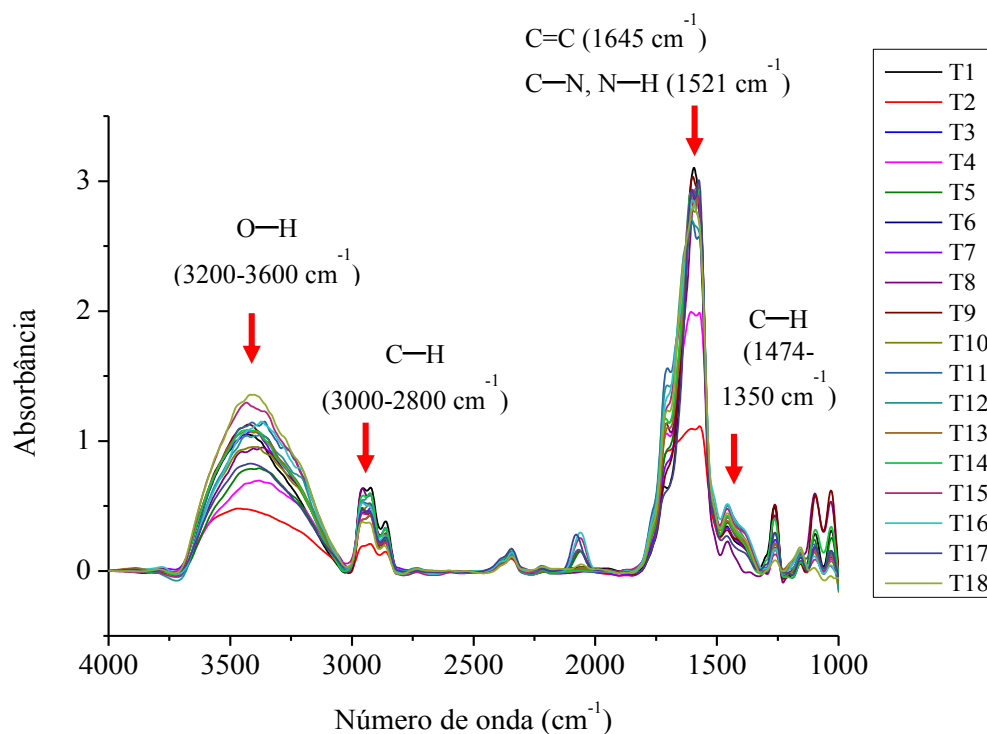


Figura 4.16: Espectros FTIR dos bio-óleos obtidos nos testes de pirólise solar da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Os grupos funcionais estão listados e classificados de acordo com sua composição na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Grupos funcionais encontrados para os componentes do bio-óleo.

Intervalo do número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo	Classe dos compostos
3200 – 3600	3230; 3400	O—H; N-H	Álcoois, fenóis e aromáticos
3000 – 2800	2852	C—H	Alcanos
1690 – 1750	1700	C=O	Cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos
1570 – 1680	1645	C=C	Alquenos, aromáticos
1500 – 1550	1521	N—H e C—N	Pirrol, nitrilas
1370 – 1385		CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>	Grupos alifáticos
1350 – 1474	1390	C—H	Alcanos
1000 – 1200	1026, 1110, 1195	C—O	Álcoois, ésteres e éteres

Todos os testes apresentaram os mesmos grupos funcionais, caracterizando compostos típicos encontrados no bio-óleo produzido pelo processo de pirólise, incluindo álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, nitrilas, entre outros. Os compostos oxigenados, incluindo álcoois e fenóis, são representados pelo pico de absorção no número de onda entre 3200 e 3600  $\text{cm}^{-1}$ , relacionado às vibrações das ligações OH. Estes compostos provavelmente foram formados a partir da degradação de lipídeos e carboidratos. Nesta região tem-se alguns estiramentos de grupos N-H (3400  $\text{cm}^{-1}$ ), porém estes estão presentes em intensidades bem mais fracas quando comparados ao grupo O-H. Outros compostos oxigenados presentes no bio-óleo como cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos são representados por vibrações de deformação C=O representadas pelo número de onda de 1700  $\text{cm}^{-1}$  (ABOULKAS *et al.*, 2017).

Os hidrocarbonetos são caracterizados principalmente pelas vibrações C—H, localizada na região de absorbância entre 3000 e 2800  $\text{cm}^{-1}$  (PÜTÜN, 2010). Estes picos estão associados à presença de alcanos e alcenos, que também são representados pelas deformações de C—H presentes entre 1350 e 1474  $\text{cm}^{-1}$  (ABOULKAS *et al.*, 2017). Além

disso, os grupos alifáticos de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  são representados pelas deformações nos picos localizados em  $1445\text{ cm}^{-1}$  e  $1370 - 1385\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As olefinas são representadas pelas ligações  $\text{C}=\text{C}$ , e são características das vibrações com absorbância no número de onda de  $1645\text{ cm}^{-1}$  (LI *et al.*, 2017).

Os compostos contendo nitrogênio são representados pelos grupos funcionais  $\text{N}-\text{H}$  e  $\text{C}-\text{N}$  e estão presentes nas regiões de  $1521\text{ cm}^{-1}$  e  $1550 - 1500\text{ cm}^{-1}$  (LI *et al.*, 2017). Estes compostos estão relacionados à presença de grupos amidas, aminas, nitrilas em diversos compostos nitrogenados presentes no bio-óleo.

#### 4.4.2.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GCMS)

Os bio-óleos foram analisados por GCMS e classificados em compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos (Figura 4.17). Estes compostos são derivados da degradação de proteínas, carboidratos e lipídeos presentes na composição das microalgas (WANG *et al.*, 2018a). As porcentagens reportadas correspondem à área relativa de cada pico identificado.

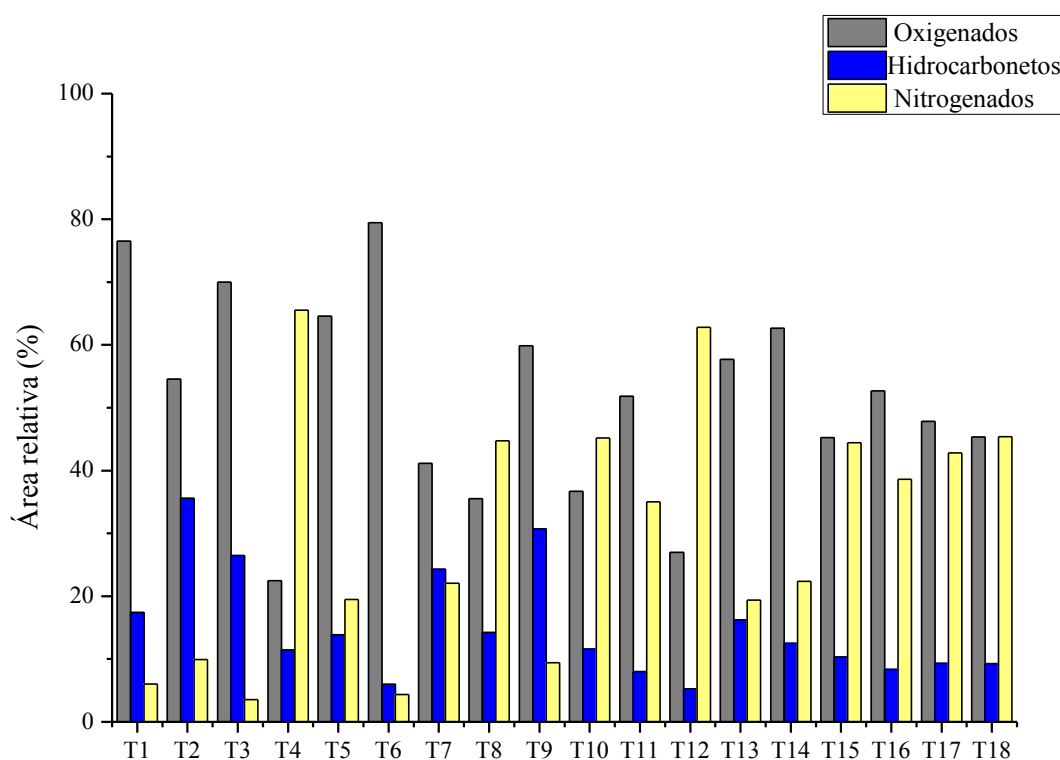


Figura 4.17: Porcentagem das áreas dos compostos oxigenados, nitrogenados e hidrocarbonetos presentes nos bio-óleos obtidos nos testes de pirólise solar.

Álcoois, aldeídos, cetonas, fenóis, éteres, ésteres e ácidos carboxílicos representam os compostos oxigenados. Os compostos oxigenados foram obtidos em quantidades maiores que os nitrogenados e hidrocarbonetos e em alguns testes atingiram valores superiores a 70%. Os carboidratos presentes na biomassa também são responsáveis pela produção de compostos oxigenados devido à sua estrutura básica composta por monossacarídeos como a glicose (LI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017). De acordo com Wang *et al.* (2017), os compostos oxigenados derivados dos carboidratos incluem os ácidos, fenóis, furfurais e furanos.

A pirólise de lipídeos pode produzir compostos oxigenados como ácidos carboxílicos e ésteres, mas podem também formar longas cadeias de hidrocarbonetos derivados das transformações dos ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis (CHEN *et al.*, 2017). Ao contrário dos hidrocarbonetos, os compostos ácidos são considerados produtos indesejáveis para o bio-óleo, pois conferem instabilidade e podem causar diminuição do seu poder calorífico (ZAINAN *et al.*, 2018).

Em geral, os compostos nitrogenados foram encontrados em quantidades menores que os oxigenados, mas para a maioria dos testes os valores se apresentaram acima de 20%. Entre os compostos nitrogenados, podemos citar as aminas, amidas, indol, pirrol, que são formados a partir da degradação das proteínas presentes em grandes quantidades nas microalgas. Além de contribuírem para a formação de compostos nitrogenados citados, as proteínas podem dar origem a hidrocarbonetos aromáticos como relatado anteriormente. (WANG *et al.*, 2013).

De acordo com a Figura 4.17, nota-se que os bio-óleos dos testes 4 e 12 apresentaram menor porcentagem de compostos oxigenados e maior de compostos nitrogenados. No teste 4 foram usadas pequena quantidade de biomassa (2,5 g), alto tempo de reação (30 min) e alta porcentagem de catalisador (40,2%) e no teste 12 foram usados valores intermediários de biomassa (3,75 g) e porcentagem de catalisador (23,55%) e tempo alto de reação (34 min).

Comparando esses resultados com os obtidos no estudo de pirólise catalítica *in situ* da *Chlamydomonas reinhardtii* (ANDRADE *et al.*, 2018b), verifica-se que o mesmo comportamento foi encontrado. Os testes *in situ* 4 e 12 também apresentaram menores porcentagens de compostos oxigenados (13,97% e 14,84%, respectivamente) e maiores de compostos nitrogenados (44,70% e 51,84%, respectivamente). Isso significa que a atuação

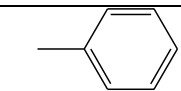
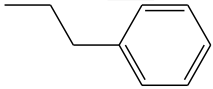
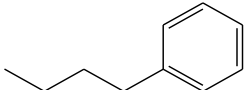
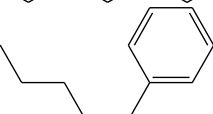


do catalisador para compostos oxigenados em ambos os métodos (*in situ* e *ex situ*) pode ter ocorrido de maneira semelhante na pirólise solar. A diminuição destes compostos pode estar relacionada à ocorrência de reações de desoxigenação e craqueamento térmico em longos tempos de reação, que removeram o oxigênio na forma de CO e CO<sub>2</sub> e favoreceram a formação de gases. Outro fato que pode estar relacionado à diminuição dos oxigenados é o longo tempo de reação dos testes 4 e 12, indicando que o catalisador atuou principalmente nos compostos oxigenados derivados da degradação de lipídeos, que são compostos mais termoestáveis e se degradam em maiores tempos de reação.

Hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos foram encontrados nos bio-óleos obtidos nos teste de pirólise solar (Tabelas 4.8 e 4.9, respectivamente). A formação destes compostos é altamente desejada, pois os mesmos podem ser misturados à gasolina e ser usados como aditivos para combustíveis (MULEY *et al.*, 2016).

Na Figura 4.17 observa-se também que os testes 2 e 9 apresentaram as maiores porcentagens de hidrocarboneto (acima de 30%). Estes testes utilizaram menores quantidades de massa de microalga e porcentagens de catalisador alta (40,2%) e intermediária (23,55%), respectivamente. Assim, a formação dos hidrocarbonetos pode estar associada à uma boa interação entre vapor e leito catalítico, onde uma menor quantidade de biomassa degradada permitiu que os vapores gerados percolassem com facilidade pelo catalisador e proporcionou um tempo de residência não muito extenso, evitando que reações secundárias acontecessem.

Tabela 4.8: Hidrocarbonetos aromáticos presentes no bio-óleo obtido da pirólise solar catalítica *ex situ* da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Aromáticos	Fórmula molecular	Fórmula estrutural
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	
Propilbenzeno	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	
Butilbenzeno	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	
Pentilbenzeno	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub>	

A variedade e quantidade de hidrocarbonetos alifáticos foi muito superior às de aromáticos, assim como também aconteceu para micropirólise. Estes comportamentos são semelhantes aos encontrados por Wang *et al.* (2014) que comparam bio-óleos produzidos pela pirólise *in situ* e *ex situ* de madeira de pinus. Os autores observaram que a configuração *ex situ* favorecia a produção de diferentes olefinas, enquanto que a *in situ* beneficiava a produção de hidrocarbonetos aromáticos.

Muitos hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa (C15, C16, C17, C18) foram encontrados incluindo alcanos, alcenos e alcinos produzidos a partir da degradação de lipídeos (ZAINAN *et al.*, 2018). Estes hidrocarbonetos com alto número de carbono estão listados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Hidrocarbonetos alifáticos presentes no bio-óleo obtido da pirólise solar catalítica *ex situ* da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Alifáticos	Fórmula molecular	Fórmula estrutural
Tridecano	$C_{13}H_{28}$	
Tetradecano	$C_{14}H_{30}$	
Pentadecano	$C_{15}H_{32}$	
Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	
Heptadecano	$C_{17}H_{36}$	
Octadecano	$C_{18}H_{38}$	
5-propil-decano	$C_{13}H_{28}$	
1-hexadeceno	$C_{16}H_{32}$	
1-Undeceno	$C_{11}H_{22}$	
1-Dodeceno	$C_{12}H_{24}$	
1-Octadecino	$C_{18}H_{34}$	
2,6,10- trimetil-decano	$C_{15}H_{32}$	
Nonadecano	$C_{19}H_{40}$	
1-Nonadeceno	$C_{19}H_{38}$	
1-Trideceno	$C_{13}H_{26}$	
1- Tetradeceno	$C_{14}H_{28}$	
2,4,4-trimetil-hexano	$C_9H_{20}$	
Esqualeno	$C_{30}H_{50}$	

#### 4.4.2.3 Estudo do efeito das variáveis na composição do bio-óleo

As superfícies de respostas da Figura 4.18 apresentam a influência das variáveis nos compostos oxigenados e nitrogenados presente no bio-óleo.

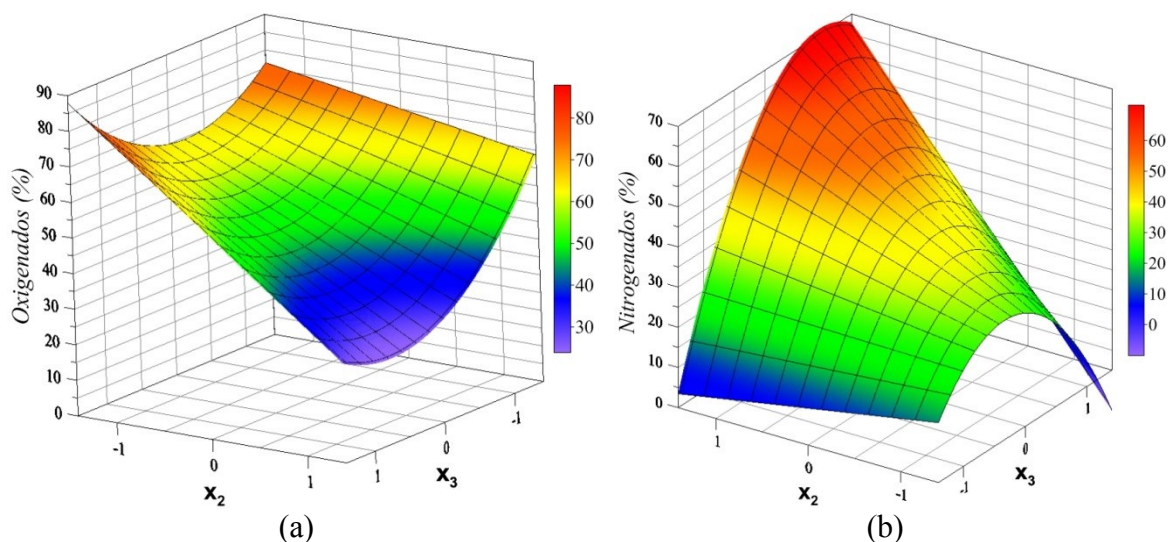


Figura 4.18: Superfícies de resposta para os compostos oxigenados (a) e nitrogenados (b) presentes no bio-óleo em função do tempo de reação ( $x_2$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ).

De acordo com a Figura 4.18 (a) verifica-se que quando se utilizou uma maior porcentagem de catalisador (maior leito catalítico) e um tempo de reação mais alto, os compostos oxigenados do bio-óleo diminuíram. Este comportamento confirma que reações de desoxigenação ocorreram como reportado anteriormente. Além disso, essas são reações catalíticas já observadas para a hidrotalcita durante a pirólise de biomassa (NAVARRO *et al.*, 2018).

Comparando as Figuras 4.18 (a) e 4.18 (b), pode-se verificar que a região onde o bio-óleo apresenta baixas quantidades de compostos oxigenados, coincide com a região onde altas quantidades de nitrogenados foram encontrados e vice-versa. Observa-se que este comportamento foi principalmente afetado pelo tempo de reação. Isso pode significar que quando o catalisador apresenta melhor desempenho para promover reações de desoxigenação (descarboxilação, hidrodesoxigenação, descarbonilação), as reações de desnitrogenação são inibidas. De acordo com Prado *et al.* (2017), os compostos oxigenados, como ácidos

carboxílicos e ácidos derivados de ésteres, podem adsorver preferencialmente nos sítios do catalisador e inibir seu desempenho na remoção dos compostos que contêm nitrogênio.

Na Figura 4.19 mostram-se as superfícies de respostas obtidas para as porcentagens de hidrocarbonetos. Pela Figura 4.19 (a) é possível perceber que o aumento na porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) levou a um aumento no rendimento de hidrocarbonetos quando pouca massa de biomassa ( $x_1$ ) foi usada.

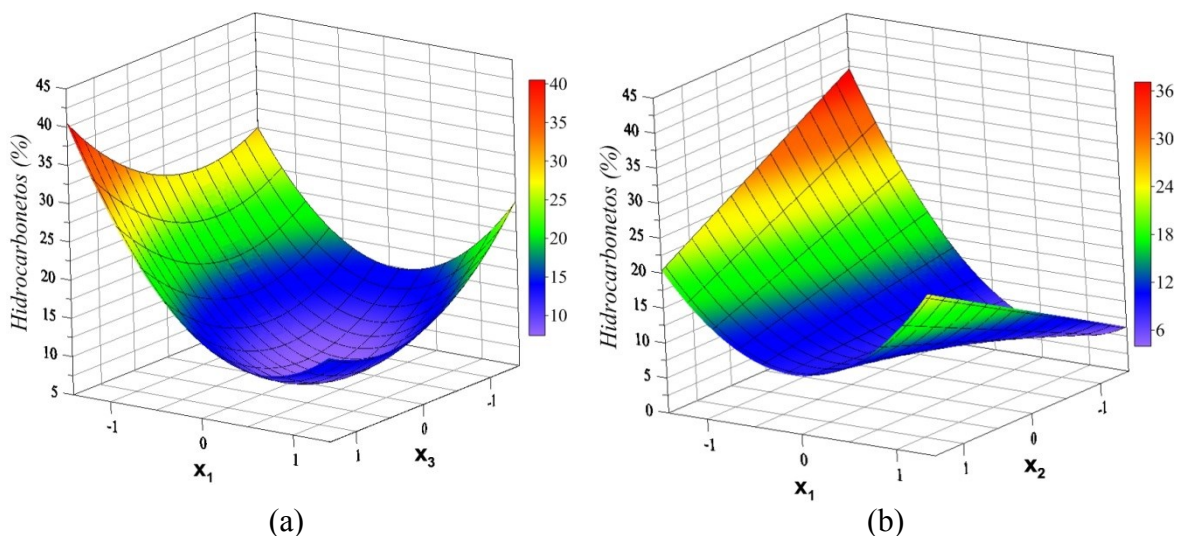


Figura 4.19: Superfícies de resposta para os hidrocarbonetos presentes no bio-óleo em função massa de biomassa ( $x_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $x_3$ ) (a) e da massa de biomassa ( $x_1$ ) e tempo de reação ( $x_2$ )(b).

Neste cenário, uma pequena quantidade de biomassa foi degradada e, conseqüentemente, menores quantidades de vapor foram direcionadas para o reator catalítico. O aumento da porcentagem de catalisador leva à formação de um leito de catalítico mais longo, que favoreceu o tempo de contato entre o vapor e o catalisador, bem como melhorou a interação entre eles. Esta melhor interação possivelmente favoreceu reações que levam à formação de hidrocarbonetos como a degradação de ácidos graxos. Esse resultado está de acordo com os publicados por Gopakumara e Ayalur (2012) que também observaram um aumento no rendimento de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo com o aumento da carga de catalisador.

Maiores quantidades de hidrocarbonetos também foram observadas quando baixa quantidade de biomassa ( $x_1$ ) e tempos curtos de reação ( $x_2$ ) foram aplicados (Figura 4.19b). Assim, tempos de reação mais longos não resultaram em altos rendimentos de hidrocarbonetos provavelmente devido à diminuição da atividade catalítica com o tempo. À medida que o tempo de reação progride, o depósito de coque nos sítios ativos do catalisador pode ter aumentado e as reações promovidas nesses locais podem ter sido cada vez mais comprometidas. De acordo com Muley *et al.* (2016), a atividade do catalisador durante a pirólise pode diminuir devido à formação de coque, ao envenenamento dos sítios ativos, ou a ambos.

#### 4.4.3 Estudo de otimização multirresposta

Sabe-se que a aplicação de bio-óleo como biocombustível de segunda geração ou como químico de interesse exige alguns requisitos, como alto rendimento, alto valor do poder calorífico superior, composição rica em compostos químicos de alta qualidade que tornam o bio-óleo viável para transporte e armazenamento, entre outros (YILDIZ *et al.*, 2016). Portanto, é importante entender a relação entre esses fatores e encontrar as condições de operação para melhorar as características do bio-óleo.

Poucos trabalhos na literatura têm estudado a otimização dos parâmetros envolvidos no processo de pirólise visando melhorar o rendimento ou a qualidade do bio-óleo. Li *et al.* (2012) reportaram que a temperatura ideal para maior rendimento de líquido (59%) na pirólise da alga *Microcystis sp.* era de 500°C. Cabral *et al.* (2014) encontraram que o intervalo de temperatura da pirólise para maior produção de líquido era de 500-560°C para microalga *Chlorella sp.* e de 480-530°C para *Nannochloropsis*. Srivatsa *et al.* (2019) reportaram que o catalisador zeólita (Si/Al =30) com 3% de Níquel resultou na maior porcentagem de hidrocarbonetos no bio-óleo, correspondendo a 55,38%. Estes estudos visaram à maximização ou do rendimento ou da porcentagem de hidrocarbonetos encontrados no bio-óleo.

Nesse panorama, no presente trabalho foi realizado um estudo para investigar as condições que maximizam simultaneamente o rendimento do bio-óleo e seu conteúdo de hidrocarbonetos. Para isso, a análise de desejabilidade foi conduzida de acordo com a

metodologia desenvolvida por Derringer e Suich (1980) para encontrar os valores ótimos das variáveis independentes.

Na Figura 4.20 apresentam-se os perfis das curvas para cada variável independente ( $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ) e os valores codificados obtidos para cada uma delas após a análise de desejabilidade, dentro da faixa de operação das variáveis no presente estudo ( $-1,41 \leq x_i \leq 1,41$ ). Observam-se também as repostas geradas para rendimento líquido ( $y_l$ ) e teor de hidrocarbonetos ( $y_h$ ). Na Tabela 4.10 mostram-se os valores ótimos codificados e reais das variáveis.

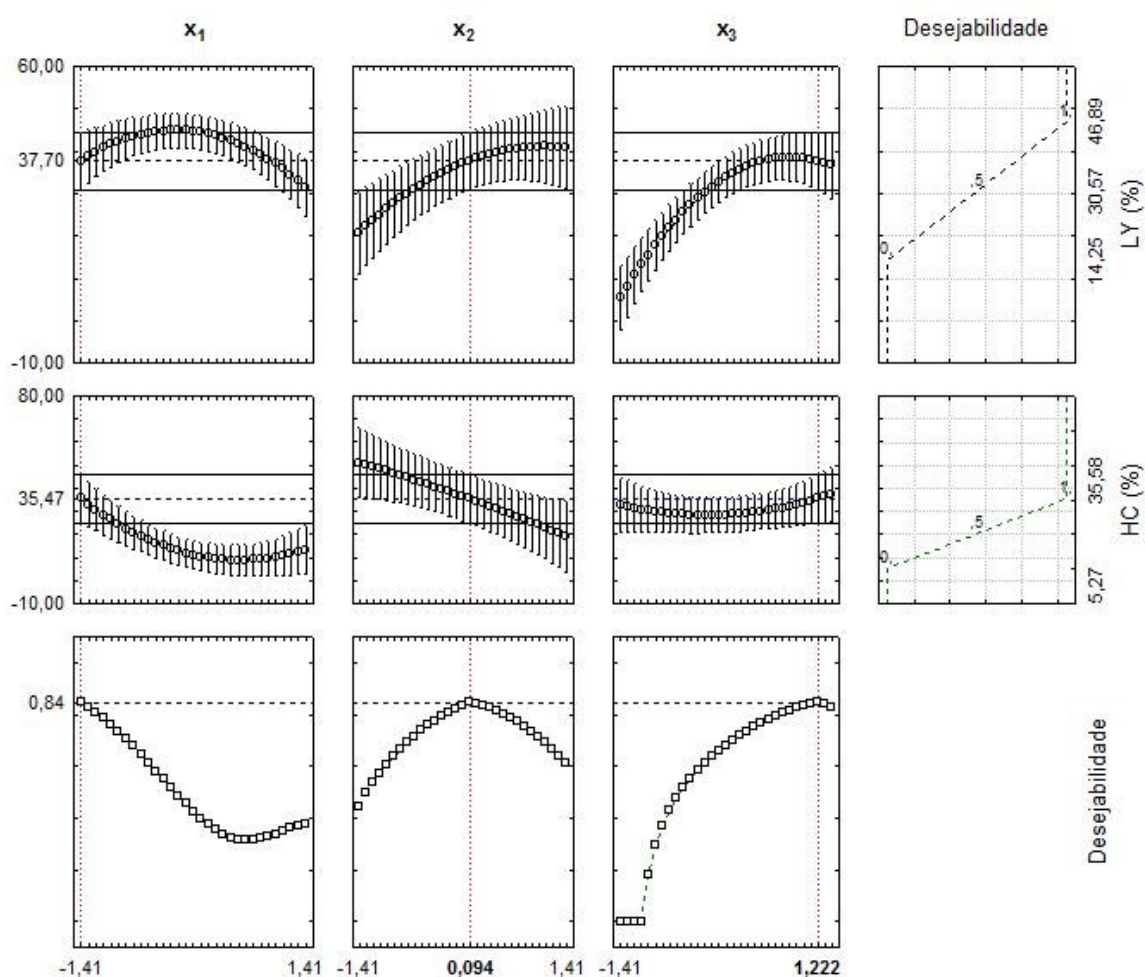


Figura 4.20: Análise de desejabilidade para o bio-óleo da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Tabela 4.10: Condições ótimas das variáveis independentes obtidas pela função desejabilidade.

Variável	Valor codificado	Valor original
$x_1$	-1,41	$M= 1,98$ (g)
$x_2$	+0,094	$t=20,94$ (min)
$x_3$	+1,22	$C=43,9\%$

Com o objetivo de validar os resultados obtidos neste estudo de otimização multirrespostas, um teste de pirólise solar adicional foi realizado sob as condições otimizadas e o bio-óleo produzido foi analisado por GCMS. Os valores preditos pelos modelos foram de 37,70% para o rendimento de líquido ( $y_l$ ) e de 35,47% para o teor de hidrocarbonetos ( $y_h$ ), e os valores experimentais encontrados foram de 38,55% e 32,65%, respectivamente (Tabela 4.11).

Tabela 4.11: Valores preditos e experimentais das respostas rendimento de líquido ( $y_l$ ) e porcentagem de hidrocarbonetos ( $y_h$ ).

Resposta	Valor predito	Valor experimental	Erro
$y_l$ (%)	37,70	38,55	2,25%
$y_h$ (%)	35,47	32,65	7,95%

Observa-se que os resultados experimentais encontrados estão próximos dos preditos, com erros de 2,2% e 7,95% para o rendimento líquido e teor de hidrocarbonetos, respectivamente. Assim, os resultados obtidos no teste experimental mostraram boa concordância com aqueles preditos pela função desejabilidade. Isso demonstra que as equações de regressão desenvolvidas para ambas respostas foram adequadas para descrever o processo de pirólise solar da *Chlamydomonas reinhardtii*.

Na Tabela 4.12 reportam-se todos os compostos identificados no bio-óleo obtido no teste experimental de validação. Os compostos estão listados de acordo com o tempo de retenção e os hidrocarbonetos encontrados estão destacados.



Tabela 4.12: Compostos identificados no bio-óleo da pirólise da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* obtido no teste experimental da análise de desejabilidade.

Pico#	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Composto
1	12,698	1,76	3-metil-1-butanol
2	20,97	2,27	Acetamida
3	24,851	0,61	Propanamida
4	30,895	0,62	3-Metilpiridazina
5	31,047	3,61	Ester fenílico de ácido carbâmico
6	31,756	2,46	3-Metil-butanamida
7	35,092	0,76	3-Metil- fenol
8	35,222	2,83	2-Metil- fenol
9	35,557	0,63	2-Pirrolidinona
10	37,623	3,09	Butanamida
11	39,181	0,84	3-Etil- fenol -
12	40,522	0,69	3-Metil-2-metileno-5-oxopirrolidina-3-carbonitrila
13	40,721	1,07	2-Piperidinona
14	41,785	1,58	Etil-ciclopropano
15	45,415	12,54	5H-1-pirindina
16	47,1	2,07	e-1,9-Hexadecadieno
17	47,275	0,67	7-n-propil-trans-8-oxabicyclononano
18	48,653	4,90	3-Metil – 1H-Indol-
19	50,91	13,54	Hexadecano
20	51,502	0,74	ácido benzenoacético
21	52,148	0,9	2,4,6-Trimetil-benzonitrila,
22	52,332	0,51	4,8-Dimetil-1-Nonanol
23	53	0,88	5,7-Dimetil – 1H-Indol
24	53,177	1,37	2-Acetil-4,4-dimetil-ciclopent-2-enona
25	53,72	0,95	Pirrolidin-1-il-1,5-dihidro-imidazol-2-ona
26	54,207	0,51	1-Hexadeceno
27	54,47	0,54	Octadecano
28	54,735	1,21	Dietiltoluamida
29	55,136	0,59	2 (5H) -Furanona, 4,5,5-trimetil-3- (3-metil-2-metilenobutil)
30	55,699	2,3	2 (4H) -benzofuranona, 5,6,7,7a-tetra-hidro-4,4,7a-trimetil-
31	55,913	1,77	3,7,11,15-tetrametil-[R-[R*,R*-(E)]]-2-Hexadeceno
32	56,643	11,42	1-Octadeceno
33	56,849	0,81	5,7-dimetil -1,3-diazadamantan-6-ona
34	57,45	3,07	3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadecen-1-ol
35	57,883	0,57	Tetradecano
36	58,088	0,74	E-6-Octadecen-1-ol acetato
37	59,26	1,02	2-Etil-hexilsalicilato
38	59,732	0,65	6,10,14-Trimetil-2-pentadecanona, -
39	60,981	0,63	1-Hexadecanol

Pico#	Tempo de retenção (min)	Área (%)	Composto
40	61,356	0,68	Éster metílico- ácido hexadecanóico,
41	62,391	0,93	Homomentil salicilato
42	63,056	0,56	1,1'-oxibis-octano
43	63,299	3,69	Éster bis (2-metilpropil)-1,2-benzenodicarboxílico
44	63,657	3,69	Hexadecanonitrila
45	65,738	0,75	Ácido n-hexadecanoico
46	67,892	0,51	Anidrido de ácido heptanóico
47	76,706	0,93	Tetradecanamida

Nota-se que similarmente aos testes do planejamento experimental, maiores quantidades de hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alquenos) foram encontrados em comparação aos hidrocarbonetos aromáticos. Este resultado está associado ao alto teor de triacilglicerol presente nas microalgas. A degradação dos triacilgliceróis leva à formação de ácidos graxos livres (ácido oleico, linoleico etc.) e estes por sua vez são convertidos em hidrocarbonetos alifáticos por reações de desoxigenação (NA *et al.*, 2015).

#### 4.4.4 Caracterização do carvão

##### 4.4.4.1 Análise imediata e elementar

Nas Tabelas 4.13 e 4.14 representam-se as análises imediata e elementar dos carvões obtidos nos testes do planejamento experimental referentes aos pontos axiais (T9 a T14) e o ponto central (T15), respectivamente.

Tabela 4.13: Análise imediata dos carvões oriundas da pirólise solar catalítica *ex situ*.

Teste	Umidade (%)	Voláteis	Carbono Fixo	Cinzas
T9	1,93±0,09	59,14±1,71	13,12	27,74±0,25
T10	2,59±0,11	57,78±1,83	15,36	27,44±0,69
T11	2,14±0,01	43,92±2,39	36,54	19,54±0,19
T12	2,25±0,20	60,57±1,29	10,69	28,74±0,73
T13	3,09±0,09	59,76±2,51	13,56	26,68±0,49
T14	2,44±0,17	52,90±1,21	19,11	27,98±0,55
T15	2,65±0,07	55,16±0,37	15,86	28,98 ± 0,34

Tabela 4.14: Análise elementar e poder calorífico superior das amostras de carvões.

Teste	C	H	N	S	O	PCS(MJ/kg)
T09	51,76	2,26	9,95	0,09	8,36	19,15
T10	52,03	1,97	9,85	0,02	9,17	18,83
T11	52,41	3,90	10,97	0,10	12,94	20,99
T12	50,93	1,55	7,97	0,00	10,29	17,80
T13	50,76	2,12	8,41	0,00	12,38	18,26
T14	50,30	1,63	8,04	0,00	11,65	17,55
T15	49,48	2,01	8,32	0,5	10,71	17,84

Observa-se que os teores de umidade encontrados nos carvões apresentaram valores baixos e não muito distintos. O teor de cinzas nas amostras também mostrou resultados semelhantes, exceto para o teste 11, onde foi usado o menor tempo reação, respectivamente. A porcentagem de cinzas presente no carvão aumentou de 19,54% para 28,74% quando o tempo de reação aumentou de 5,86 min (teste 11) para 34,00 min (teste 12). O aumento do teor de cinzas com o aumento do tempo de reação era esperado uma vez que as cinzas permanecem no resíduo sólido e acumulam-se com o decorrer do tempo. Já a matéria orgânica presente na biomassa sofre o processo de decomposição termoquímica e resulta em perda de massa (RONSSE *et al.*, 2013). Por isso, quando se observam as superfícies da Figura 4.13, tem-se que a quantidade de sólido remanescente no reator diminui com o aumento do tempo de reação.

Na Tabela 4.14, a análise elementar indica que as porcentagens de carbono encontradas no carvão pouco variaram e apresentaram valores entre 50,30 e 52,41%, que é considerado um pouco baixo quando comparado aos teores de carbono encontrados para biomassas lignocelulósicas (YU *et al.*, 2017) que variam entre 73,1 e 83,9%. Apesar disso, o carvões das microalgas apresentaram altas porcentagens de nitrogênio (7,97 a 10,97%) quando comparados a outros materiais lignocelulósicos. A título exemplificativo, os carvões oriundos das pirólises de bagaço de sorgo e de madeira apresentaram teores de nitrogênio de 0,36 e 0,08%, respectivamente (MAFU *et al.*, 2017).

A alta concentração de compostos nitrogenados faz com que o carvão proveniente das microalgas seja considerado como um bom fertilizante para o solo destinado à agricultura

(TORRI *et al.*, 2011). De acordo com Wang e Brown (2013), os compostos nitrogenados estão presentes como nitratos e como compostos N-heterocíclicos nos carvões.

O poder calorífico superior dos carvões obtidos pela pirólise da *Chlamydomonas reinhardtii* apresentou valores dentro da faixa encontrada para carvões de microalga que está entre 7,6 e 23,0 MJ/kg (YU *et al.*, 2017). É importante ressaltar que no geral, os carvões das microalgas e macroalgas apresentam valores inferiores aos carvões de biomassas lignocelulósicas, cujos valores são superiores a 30 MJ/kg. Este fato está relacionado ao menor teor de carbono e maior teor de cinzas encontrados nas algas.

A presença de cinzas diminui o poder calorífico dos carvões enquanto que maiores teores de carbono aumentam este valor. Isto pode ser observado comparando-se os testes 11 e 12, que apresentaram o maior e menor valor de poder calorífico superior, respectivamente. O maior teor de cinzas e baixa porcentagem de carbono (C) presentes no teste 12 resultaram em menor poder calorífico superior, e um comportamento oposto foi observado no teste 11.

#### 4.4.4.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4.21 mostram-se os espectros da microalga e do carvão obtido no teste 15 (ponto central) para observar a mudança dos grupos funcionais presentes antes e após a reação de pirólise. Os carvões obtidos em todos os testes solares foram submetidos à análise de FTIR e apresentaram comportamento semelhante. Os resultados estão apresentados no Apêndice A.

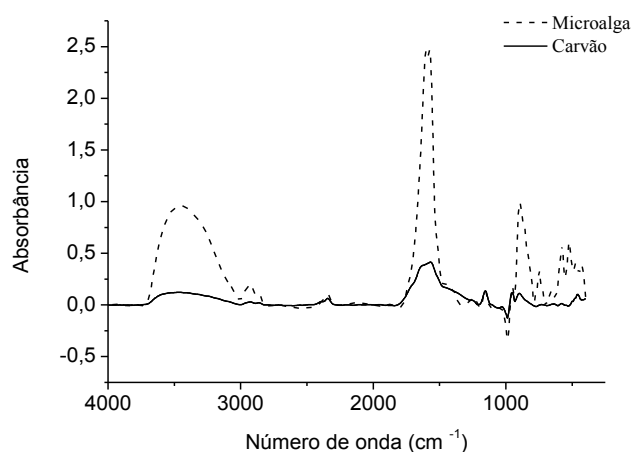


Figura 4.21: Espectros FTIR da microalga e carvão produzido pela pirólise solar catalítica.

Alguns picos característicos foram identificados e relacionados aos grupos funcionais presentes nos compostos da matriz sólida. Os principais picos observados para a microalga usada neste estudo foram os grupos OH ( $3402\text{ cm}^{-1}$ ), relacionados aos compostos oxigenados; o grupo C-H ( $2998\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ ) que representa os lipídeos; os grupos C=O (amida I,  $1583\text{ cm}^{-1}$ ), N-H e C-N (amida II,  $1423\text{ cm}^{-1}$ ) que representam as proteínas e o grupo C-O-C ( $1059\text{ cm}^{-1}$ ) que representa os carboidratos (LI *et al.*, 2017).

Quando se compara o espectro da biomassa com o do carvão, é perceptível a diminuição dos picos relacionados aos compostos que contêm oxigênio (OH) e compostos alifáticos (C-H). De acordo com Wang *et al.* (2014), a perda dos grupos OH e grupos alifáticos promove a formação de poros devido ao desenvolvimento de estruturas de anéis condensáveis. A redução dos grupos funcionais que possuem oxigênio também está relacionada às reações que acontecem durante o processo de pirólise como a de desidratação (MAFU *et al.*, 2017).

Além disso, a degradação destes compostos pode estar relacionada à formação de compostos aromáticos (LENG *et al.*, 2019) que estão representados pelos picos presentes no intervalo de  $700\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$  relacionado à presença de grupos C=C. Apesar da formação desses anéis aromáticos durante a pirólise, o pico que representa tais compostos no espectro do carvão não se sobressai quando comparado ao da microalga por esta possuir quantidade bem superior de compostos aromáticos, principalmente hidrocarbonetos (WANG *et al.*, 2013).

No espectro do carvão, observa-se ainda uma boa redução no pico relacionado aos grupos amidas. Apesar disso, este pico não desaparece por completo devido à presença de compostos nitrogenados encontrados nos carvões das microalgas como observado na análise elementar. Resultados semelhantes foram obtidos por Li *et al.* (2017) que observaram a presença dos picos amida I ( $1670\text{ cm}^{-1}$ ) e amida II ( $1547\text{ cm}^{-1}$ ) nos carvões obtidos a partir da pirólise da microalga *Tetraselmis suecica*.

#### 4.4.4.3 Análise termogravimétrica (ATG)

Nas Figuras 4.22 e 4.23 mostram-se as curvas de TG e DTG, respectivamente, obtidas a partir da análise termogravimétrica dos carvões.

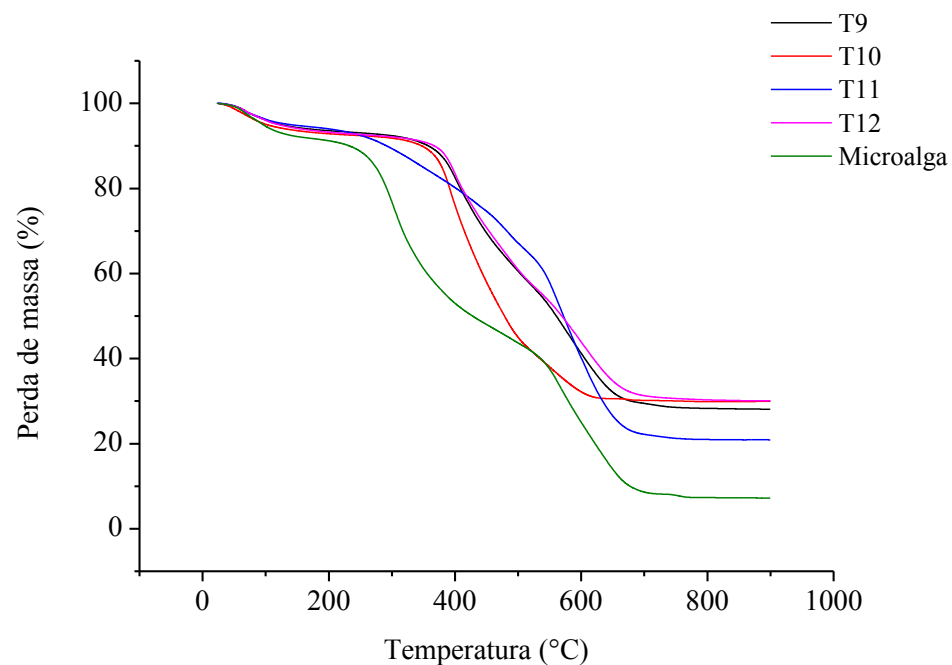


Figura 4.22: Perda de massa (TG) dos carvões e comparação com a microalga *in natura*.

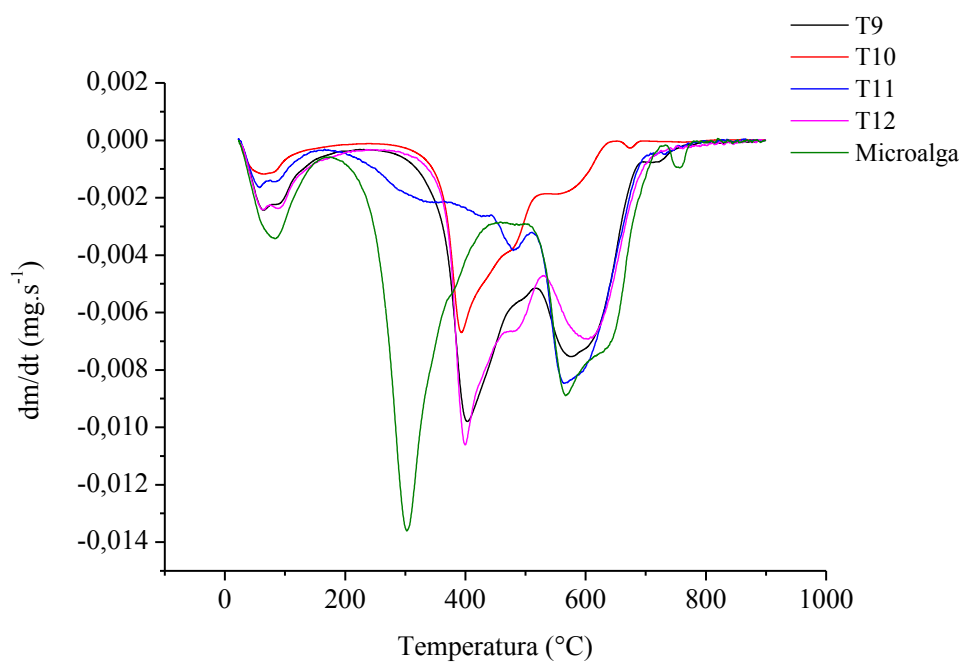


Figura 4.23: Derivada da perda de massa (DTG) dos carvões e comparação com a microalga *in natura*.

Na Figura 4.22 observa-se que para os carvões a perda de massa foi menor em comparação à perda de massa da microalga. Este resultado era esperado uma vez que os carvões derivados do processo de pirólise já tinham perdido massa através da volatilização de vários compostos durante a reação.

É notável que o carvão que apresentou maior perda de massa foi o obtido no teste 11, o qual foi realizado com o menor tempo de reação (5,86 min) e por isso proporcionou uma menor degradação da biomassa durante a pirólise, resultando provavelmente em um carvão com maior quantidade de matéria orgânica.

Na Figura 4.23 estão apresentadas as curvas de DTG. A perda de massa representada pelas curvas de DTG podem ser divididas em 3 estágios de degradação para os carvões. O primeiro inicia-se na temperatura inicial de 30°C e se estende até 150°C, representando a perda de umidade e a volatilização de compostos mais leves (LENG *et al.*, 2019). Este primeiro pico apresentou uma intensidade maior para microalga quando comparado aos picos dos carvões, tendo em vista que a biomassa *in natura* apresenta maior teor de umidade e de material volátil.

No segundo estágio, as principais diferenças entre a curva da microalga e dos carvões foram observadas na faixa térmica de 200 a 700°C. Esse segundo estágio pode ser dividido em duas regiões diferentes: a primeira de 200°C até 500°C que está relacionada à decomposição de compostos de fácil volatilização e de matéria orgânica remanescentes e uma segunda compreendida entre 500°C e 700°C, atribuída à combustão de estruturas mais estáveis e de maior peso molecular. O terceiro estágio mostra a perda de massa a altas temperaturas (700- 900°C) e está relacionado à decomposição de carbonatos (CÁRDENAS-AGUIAR *et al.*, 2019).

Pode-se observar que os picos das curvas de DTG dos carvões são menores e mais estreitos do que os picos da microalga, evidenciando que, durante o processo termoquímico, os compostos foram transformados ou decompostos por reações de condensação e polimerização.

#### 4.4.4.4 Área específica (BET), diâmetro e volume de poros

Na Tabela 4.15 apresentam-se os valores da área específica (BET- Brunauer, Emmet, and Teller), diâmetro e volume dos poros (BJH) encontrados nos carvões obtidos nos testes 11 e 12 do planejamento que utilizaram o menor e maior tempo de reação, respectivamente. Estes carvões foram escolhidos porque apresentaram as maiores variações nas análises elementar e imediata.

Tabela 4.15: Área específica (BET), diâmetro e volume de poros dos carvões produzidos.

Carvões	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)
T 11	1,65	9,01	0,006
T 12	2,67	8,85	0,013

Os valores de área específica encontrados para ambas amostras foram baixos e pouco diferentes. O maior valor de área específica encontrado no teste 12 pode estar relacionado ao maior tempo de reação deste teste, que levou a um maior tempo de residência do carvão no reator e resultou em maior área superficial (WEBER e QUICKER, 2018).

A baixa área superficial encontrada pode estar relacionada à constante reestruturação que ocorre no carvão durante o processo de pirólise e também devido à fundição das cinzas presentes no carvão (BORDOLOI *et al.*, 2016). Apesar dos valores encontrados para a área específica terem sido baixos, eles estão condizentes com outros valores encontrados na literatura para carvões de microalgas. Wang *et al.* (2013) reportaram uma área específica de 2,4 m<sup>2</sup>/g para o carvão obtido na pirólise da microalga *Chorella vulgaris*. Roberts *et al.* (2015) encontraram área específica de 1,29 m<sup>2</sup>/g para o carvão derivado da pirólise lenta da macroalga *Saccharina*.

Além disso, alguns autores observaram uma grande variação da área superficial nos carvões obtidos a partir de diferentes espécies de algas. De acordo com Yu *et al.* (2017), no geral, os carvões derivados de microalgas apresentam baixa área superficial, principalmente quando comparadas áreas de carvões de biomassas lignocelulósicas. Porém, o aumento da temperatura de pirólise pode levar a um aumento da área superficial específica.

Os poros dos carvões são classificados de acordo com seu diâmetro em macroporos (0,05 – 1000 μm), mesoporos (0,002 - 0,05μm) e microporos (0,0001 - 0,002 μm). Como



pode ser observado na Tabela 4.15, para ambas amostras de carvões os poros foram classificados como mesoporos. De acordo com Weber e Quicker (2018), os poros de diâmetro muito pequenos podem não ser acessíveis a diversas moléculas de gases, limitando assim a capacidade adsorvente do carvão em relação a determinado gás.

Assim como a área superficial específica, o volume de poros específico dos carvões também foi acrescido com o aumento do tempo de reação (Teste 12). Considerando-se que a porosidade da amostra muda de acordo com o escape dos voláteis durante o processo de pirólise, um maior tempo de reação pode ter levado a um maior escape de voláteis e ter aumentado o volume destes poros (WEBER e QUICKER, 2018).

#### **4.4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Na Figura 4.24 apresentam-se as microscopias dos carvões obtidos nos testes T09 a T15 do planejamento (pontos axiais e pontos central). As microscopias dos demais carvões estão no Apêndice A.

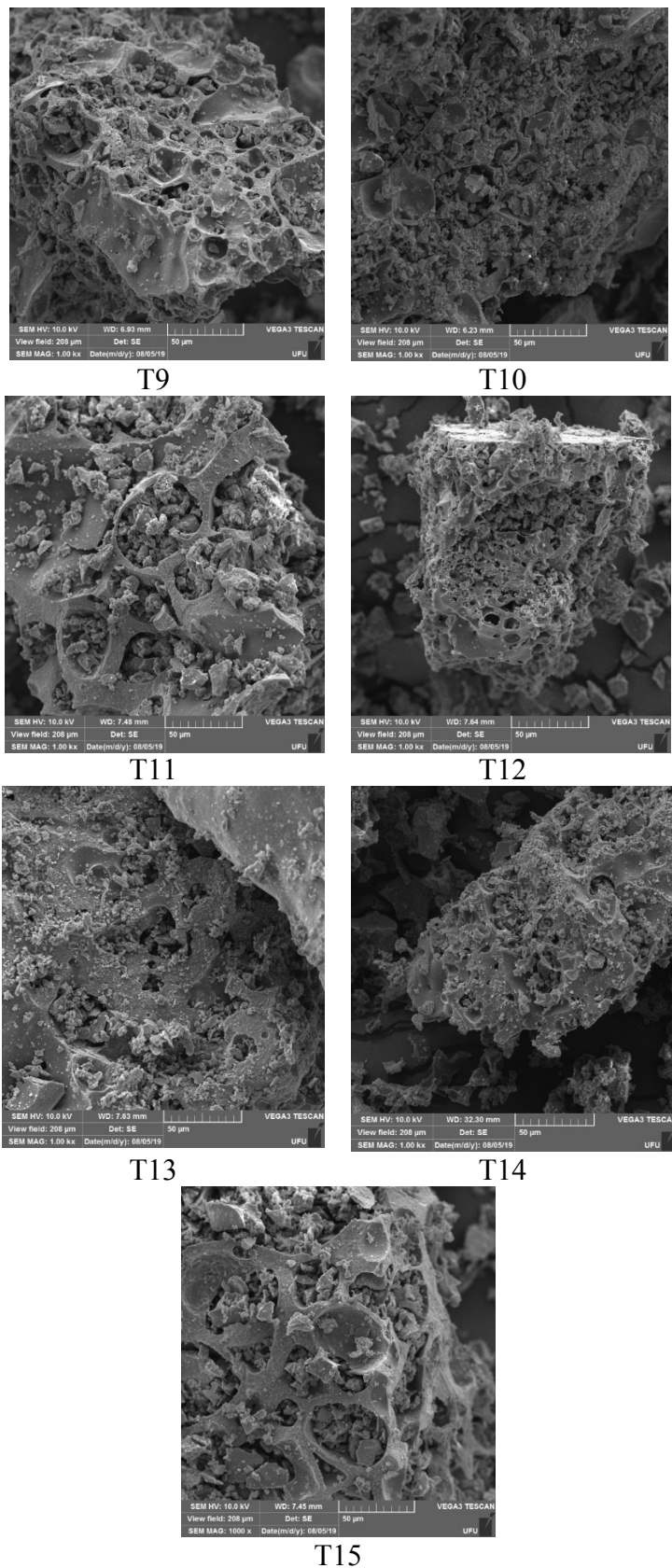


Figura 4.24: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos carvões.

Comparados à biomassa original que apresentou uma estrutura mais homogênea (Figura 4.3, pág. 56), os carvões mostraram a formação de estruturas mais porosas e fragmentadas devido ao processo de pirólise.

Através das imagens, confirma-se também a formação de superfícies morfológicas mais heterogêneas com tamanho de poros diferentes e irregulares, além de textura aparentemente áspera. Yu *et al.* (2017) estudaram sobre a aplicação de carvões obtidos pela pirólise de microalgas em biorrefinarias e relataram que estrutura porosa irregular formada pode conter sítios de ligação ativos que favorecem a aplicação do *biochar* como adsorvente biológico.

#### 4.5 Caracterização do Gás

A obtenção de gás durante a pirólise pode ser um propósito alternativo para a pirólise de microalgas e por isso torna-se importante identificar os componentes presentes na fração gasosa. Assim como a composição do bio-óleo, os componentes encontrados no gás obtido durante a pirólise de microalgas dependem de fatores como composição química e parâmetros operacionais como taxa de aquecimento, temperatura de pirólise e tempo de residência de vapores (AZIZI *et al.*, 2018).

Neste trabalho, a análise de caracterização do gás foi realizada usando um cromatógrafo a gás e observou-se a presença dos gases CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. Segundo Yang *et al.* (2019), esses quatro produtos são os principais gases formados na pirólise de microalgas quando se utilizam temperaturas de pirólise entre 500°C e 700°C. Outros gases também podem ser identificados em menor quantidade como acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), no entanto estes gases não foram encontrados neste trabalho.

#### 4.6 Estudo do reuso do catalisador

De acordo com a literatura, a estabilidade e reutilização de catalisadores sólidos são características importantes para um processo catalítico tanto do ponto de vista econômico quanto tecnológico (CORMA *et al.*, 2006). Nesta seção serão apresentados os resultados acerca da reutilização do catalisador para 3 ciclos da pirólise catalítica solar.

Para este estudo as condições do ponto central para as três variáveis estudadas foram utilizadas ( $x_1=x_2=x_3=0$ ) e os testes foram conduzidos em triplicata. Vale ressaltar que após cada teste os catalisadores foram submetidos a uma nova calcinação antes de serem utilizados no próximo ciclo de pirólise, conforme procedimento mostrado na Figura 3.4. Portanto, esses catalisadores regenerados foram usados uma vez (1X), duas vezes (2X) e três vezes (3X). Assim, os catalisadores foram caracterizados em cada ciclo para melhor entender suas possíveis alterações estruturais ao longo dos ciclos.

No final do primeiro ciclo de pirólise, o catalisador “usado” também foi caracterizado antes de ter sido submetido a nova calcinação, para investigar o efeito da presença do coque no catalisador. Além disso, o rendimento dos produtos e a caracterização dos bio-óleos obtidos no final de cada ciclo de pirólise também foram estudados para avaliar a performance dos catalisadores regenerados.

#### 4.6.1 Caracterização do catalisador

##### 4.6.1.1 Difração de raios-X

Na Figura 4.25 retratam-se os difratogramas dos catalisadores fresco, usado e regenerado que foi usado uma vez (1X).

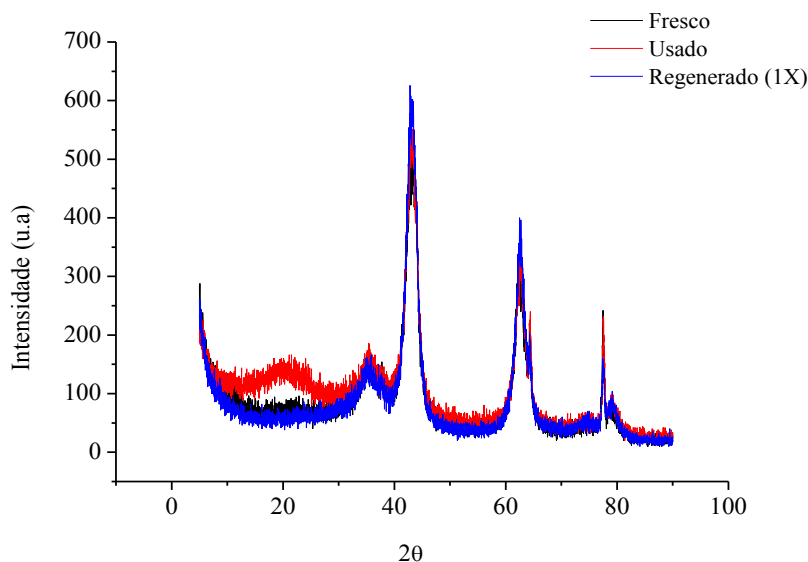


Figura 4.25: Difratograma do catalisador fresco, usado e regenerado (1X).

Observa-se que o catalisador usado apresentou estrutura bem semelhante à do catalisador fresco. Este fato confirma a resistência térmica apresentada pelos óxidos mistos derivados da hidrotalcita (WIYANTOKO *et al.*, 2015). Adicionalmente, todos os picos que foram identificados para o catalisador fresco permaneceram com mesma intensidade para o catalisador regenerado (1X) com os difratogramas praticamente sobrepostos.

Estes resultados indicam que após a reação de pirólise a estrutura da hidrotalcita (óxidos mistos) pode ter sofrido uma suave alteração, perceptível em  $2\theta \approx 20^\circ$ , mas que, após a nova calcinação, sua estrutura cristalina se reconstituiu.

#### 4.6.1.2 Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 4.26 ilustram-se os espectros obtidos na análise de infravermelho na região de  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  para os catalisadores (usado, regenerados e fresco).

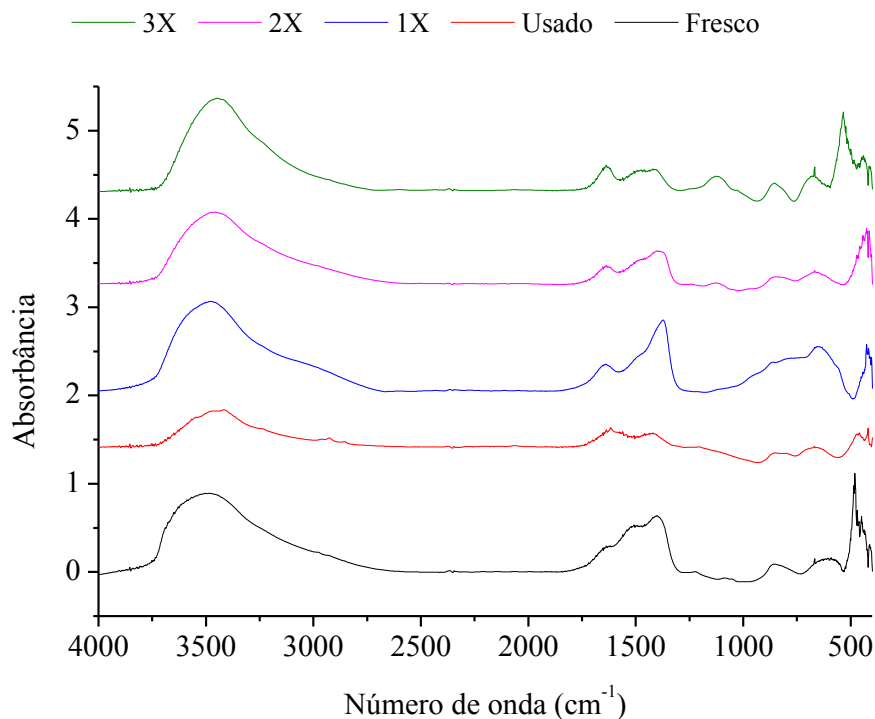


Figura 4.26: Espectros de FTIR para os 3 catalisadores regenerados, para o catalisador usado e a comparação com o catalisador fresco.

De forma geral, os picos identificados para o catalisador fresco também foram identificados para os demais catalisadores, havendo apenas mudanças na intensidade.

O catalisador usado apresentou picos com intensidades bem reduzidas quando comparados aos picos do catalisador fresco. Os picos que mais evidenciaram essa redução foram os picos típicos encontrado nos números de onda:  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (ligação de H do grupo OH);  $1635\text{ cm}^{-1}$  (vibração da ligação OH) e  $1380\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{-2}$  e  $\text{NO}_3^{-2}$ ).

Essa menor intensidade dos picos pode estar relacionada a uma possível alteração na estruturação das moléculas que formam os óxidos mistos, tais como os ânions em que no catalisador fresco estão localizados nos espaços interlamelares (SHEKOOHI e SADAT, 2017; WIYANTOKO *et al.*, 2015). Essa desestruturação pode ter ocorrido devido ao depósito de coque no catalisador.

Já para os catalisadores regenerados, os mesmos picos foram identificados indicando a permanência dos ânions de compensação na estrutura da hidrotalcita após a nova calcinação. Isto pode ser percebido principalmente para os íons hidroxilas presentes entre os números de onda de  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ .

Os picos relacionados à presença de nitratos e carbonatos apresentaram uma diferença maior a partir do catalisador usado duas vezes (2X). Apesar disso, de forma geral os catalisadores regenerados apresentaram características bem semelhantes ao espectro do catalisador fresco, indicando que possivelmente a ordenação das camadas e suas interações podem ter sido quase que preservadas ao longo dos ciclos.

#### 4.6.1.3 Área específica (BET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Tabela 4.16 contemplam-se os resultados da área específica (BET), tamanho e volume de poros (BJH) dos catalisadores usado, regenerados e fresco. Observa-se que após a reação de pirólise, o catalisador usado teve sua área reduzida para  $133\text{ m}^2/\text{g}$ . Essa redução na área específica está relacionada ao depósito de coque durante a reação que pode ter causado uma obstrução de parte dos poros e diminuído a quantidade de sítios ativos disponíveis (MULEY *et al.*, 2016).

Tabela 4.16: Área específica (BET), diâmetro e volume de poros dos catalisadores.

Catalisador	Área específica (BET) (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro de poro (nm)	Volume específico médio de poros (cm <sup>3</sup> /g)
Fresco	212	9,93	0,58
Usado	133	10,56	0,57
Regenerado 1X	178	10,71	0,83
Regenerado 2X	190	12,93	0,67
Regenerado 3X	182	11,76	0,68

Para os catalisadores regenerados, a diminuição de área específica não ocorreu e os valores encontrados estão próximas aos reportados na literatura para hidrotalcita calcinadas frescas de 172 m<sup>2</sup>/g (SERIO *et al.*, 2012) e 181 m<sup>2</sup>/g (NAVARRO *et al.*, 2018). A área específica das hidrotalcitas são geralmente altas devido à estrutura lamelar altamente ordenada dos seus precursores (NAVARRO *et al.*, 2018).

Este resultado indica que os ciclos de pirólise não levaram a uma perda considerável dos sítios catalíticos ativos e que, possivelmente, os catalisadores regenerados podem apresentar desempenho satisfatório durante as reações de pirólise.

Os valores do diâmetro e volume de poros pouco se alteraram, indicando que a porosidade dos catalisadores também não foi muito afetada durante os ciclos de pirólise, confirmando, portanto, a estabilidade estrutural da hidrotalcita (WIYANTOKO *et al.*, 2015). Para todas as amostras catalíticas, o diâmetro do poro foi característico de material mesoporoso (2 - 50 nm).

Na Figura 4.27 ilustram-se as microscopias das hidrotalcitas (óxidos mistos) fresca, usada e regenerada uma (1X), duas (2X) e três (3X) vezes.

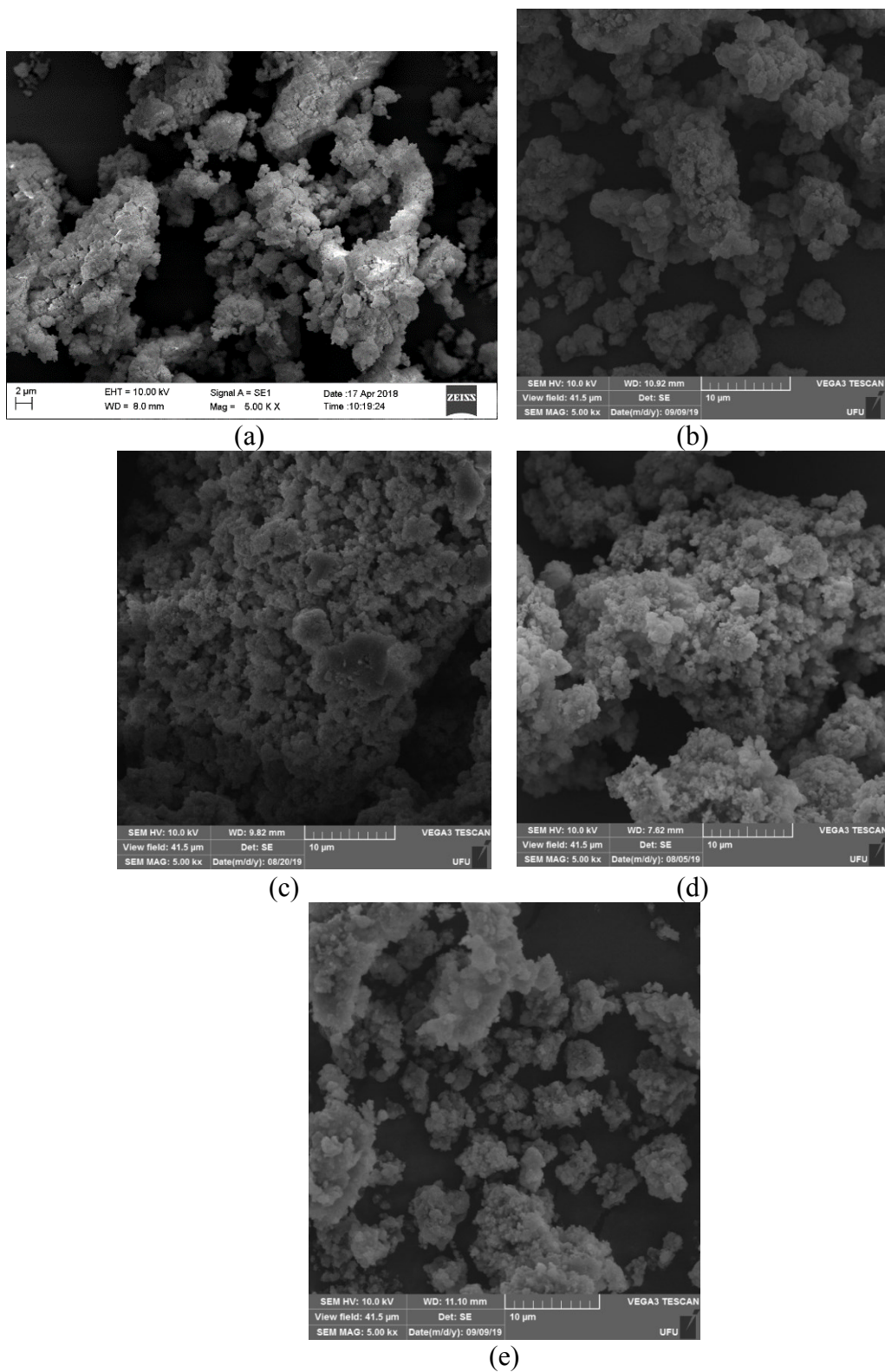


Figura 4.27: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores: fresco (a), usado (b), regenerado 1X (c), regenerado 2X (d) e regenerado 3X (e).



Nas imagens percebe-se a formação de cristais bem finos que demonstram que a cristalinidade das amostras está em consonância com a análise de DRX. Como a formação das hidrotalcitas ocorre por deposição de agregados de nanopartículas, sua estrutura típica é constituída por folhas em camadas que podem ser vistas nas imagens (WANG *et al.*, 2015; WIYANTOKO *et al.*, 2015). É possível observar na imagem da hidrotalcita usada que a estrutura em camadas e a cristalinidade foram conservadas mesmo após a reação de pirólise. Isso também pode ser observado para as hidrotalcitas regeneradas nos três ciclos. Assim, as imagens mostram que a hidrotalcita apresentou pouca alteração morfológica e que a sua estabilidade estrutural foi mantida.

#### 4.6.1.4 Análise termogravimétrica (ATG)

Os catalisadores usado e regenerado 1X foram submetidos a análise termogravimétrica com o objetivo de verificar a estabilidade térmica dos mesmos. Na Figura 4.28 apresentam-se as curvas referentes às perdas de massa dessas amostras e a comparação com a curva obtida para o catalisador calcinado fresco (óxidos mistos derivados da hidrotalcita).

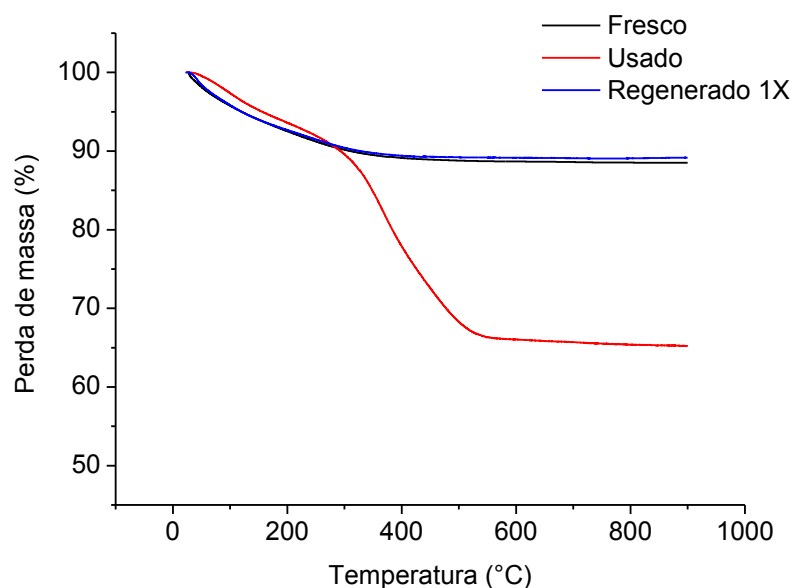


Figura 4.28: Perda de massa (TG) dos catalisadores fresco, usado e regenerado 1X.

Observa-se que a perda de massa para o catalisador usado foi maior quando comparado ao catalisador fresco e regenerado. Essa maior perda de massa encontrada para o catalisador usado está associada à degradação de todo material depositado na área superficial do catalisador, incluindo água, coque e resíduos de matéria orgânica.

A curva apresentada para o catalisador regenerado 1X, mostra uma perda de massa bem menor que a do catalisador usado e similar à do catalisador fresco. Como o catalisador regenerado foi submetido a uma nova calcinação sob fluxo de ar, parte do coque depositado durante a reação de pirólise possivelmente foi removido via CO e CO<sub>2</sub>. Além disso, essa remoção de parte de material depositado também contribuiu para a liberação de alguns sítios ativos de catalisador.

Lisa *et al.* (2016) estudaram o reuso do catalisador zeólita ZSM-5 na pirólise de madeira de pinus e reportaram que é possível regenerar os sítios ácidos fortes e fracos dos catalisadores para estes serem reutilizados. No entanto, os autores observaram que a regeneração dos sítios fortes aconteceu em menor extensão que a dos sítios fracos, e ressaltaram que os resultados do processo de regeneração podem variar de catalisador para catalisador.

#### **4.6.2 Rendimento dos produtos e caracterização do bio-óleo**

Para cada teste solar realizado para estudar o reuso do catalisador foram quantificados os rendimentos de sólido, líquido e gás e investigada a composição química do bio-óleo. Estes testes foram conduzidos nas condições correspondentes aos níveis centrais do planejamento experimental ( $x_1 = 3,75\text{g}$ ;  $x_2 = 20\text{ min}$  e  $x_3 = 23,55\%$ ). Através destes resultados pôde-se estudar o desempenho do catalisador ao longo dos ciclos de pirólise. Na Figura 4.29 consolidam-se os rendimentos obtidos nos três testes de pirólise.

O rendimento de sólidos pouco se alterou ao longo dos três ciclos de pirólise. Este comportamento está condizente com a configuração *ex situ*, uma vez que catalisador e biomassa não têm contato direto, e por isso há pouca influência do catalisador no resíduo sólido remanescente.

Dessa forma, espera-se que as possíveis alterações dos rendimentos estariam relacionadas aos vapores condensáveis e não condensáveis que são permeados pelo leito catalítico. Para estes, foi observada uma diminuição do rendimento de líquido e um aumento no rendimento de gás.

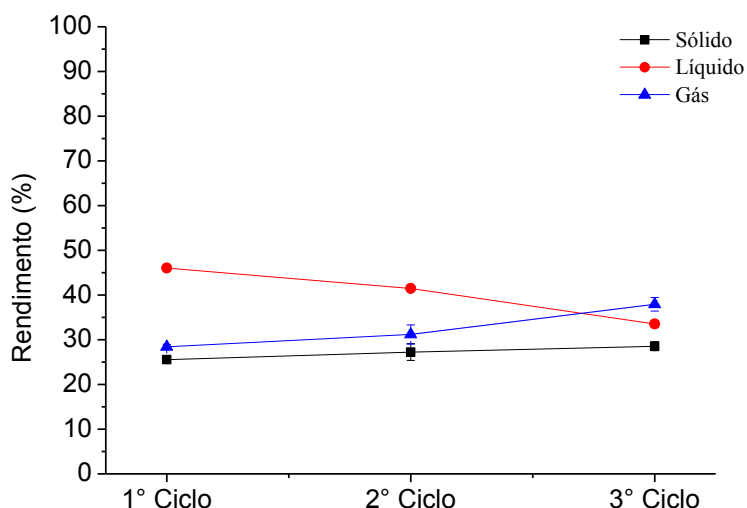


Figura 4.29: Rendimento dos produtos ao longo dos ciclos de pirólise.

As superfícies de respostas estudadas para rendimentos de líquido (Figura 4.14) mostraram que porcentagens intermediárias de catalisador (condição utilizada nos testes de reuso) favoreceram o rendimento de líquido. Apesar disso, foi observada uma queda considerável no rendimento médio de líquido do primeiro para o terceiro ciclo de 46,03% para 33,52%. Essa queda no rendimento de líquido possivelmente está relacionada à diminuição da atividade catalítica da hidrotalcita nas reações de condensação.

Por outro lado, o aumento no rendimento de gás pode estar relacionado à maior produção de gases como CO e CO<sub>2</sub>. Um estudo desenvolvido por Navarro *et al.* (2018) sobre pirólise catalítica de palha de trigo demonstrou que as hidrotalcitas favoreceram as reações de decarbonilação e descarboxilação, produzindo CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente.

Os bio-óleos obtidos em cada ciclo de pirólise foram submetidos à análise de GCMS e os compostos identificados foram separados em compostos oxigenados, nitrogenados e

hidrocarbonetos. Na Figura 4.30 mostram-se as porcentagens das áreas relativa destes compostos em cada ciclo.

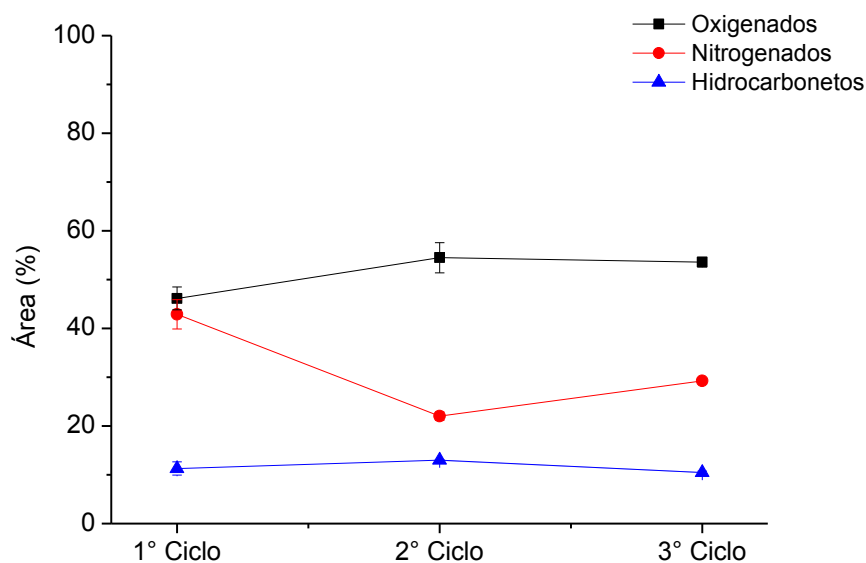


Figura 4.30: Composição do bio-óleo ao longo dos ciclos de pirólise.

Observa-se que os hidrocarbonetos permaneceram com porcentagens similares nos bio-óleos produzidos. Os compostos oxigenados sofreram um leve aumento e enquanto que os compostos nitrogenados diminuíram ao longo dos ciclos, apresentando considerável queda a partir do segundo ciclo de pirólise.

O decréscimo nos compostos nitrogenados pode estar relacionado à maior intensidade das reações catalíticas que atuam na remoção de moléculas de nitrogênio. Um dos mecanismos que está relacionado à remoção de moléculas de nitrogênio em compostos heterocíclicos é o mecanismo de eliminação de Hoffmann. Este mecanismo já foi bastante estudado na literatura para remoção de compostos nitrogenados durante a pirólise de biomassas (ANDRADE *et al.*, 2018b; PRADO *et al.*, 2017). O processo ocorre através da hidrogenação do anel aromático e posterior cisão da ligação carbono-nitrogênio, e é favorecido pela atuação de catalisadores bifuncionais (PRADO *et al.*, 2017). As hidrotalcitas apesar de serem conhecidas por atuarem principalmente na função básica, possuem caráter bifuncional e podem, portanto, atuar neste tipo de mecanismo. A basicidade das hidrotalcitas

varia de acordo com a razão Mg/Al e quanto maior essa relação maior é seu caráter básico (NAVARRO *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2006). Dessa forma, possivelmente os catalisadores reutilizados tiveram suas rotas de atuação alteradas mesmo que aparentemente tenham sofrido poucas alterações estruturais. Essa alteração nas rotas catalíticas pode estar associada à alteração na proporção de sítios ácidos e básicos presentes nos óxidos mistos derivados da hidrotalcita. Uma maior investigação sobre a basicidade dos catalisadores ao longo dos ciclos se faz necessária para explicar melhor os possíveis mecanismos reacionais que aconteceram durante a pirólise.

---

## CAPÍTULO V

---

### 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho a pirólise catalítica da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* foi estudada na configuração *ex situ* com a finalidade de explorar essa diferente configuração entre catalisador em biomassa pouco estudada atualmente. Para isso, a pirólise catalítica foi estudada em duas etapas. Primeiramente foi realizada a micropirólise catalítica *ex situ* para estudar os efeitos de temperatura e da presença do catalisador no bio-óleo. Na segunda etapa a pirólise solar foi realizada para investigar os efeitos das principais variáveis nos rendimentos dos produtos e na composição química dos mesmos. Ao final, foi realizado um estudo para avaliar a possibilidade de reuso do catalisador na pirólise *ex situ*.

Os testes de micropirólise mostraram que a temperatura exerceu uma forte influência na composição do bio-óleo. O aumento da temperatura resultou na diminuição dos compostos oxigenados e no aumento dos hidrocarbonetos aromáticos. Já a presença do catalisador levou a uma diminuição dos ácidos carboxílicos e aumento dos hidrocarbonetos provavelmente pela ocorrência de reações de descarboxilação.

Nos testes solares observou-se a forte influência do tempo de reação no rendimento dos sólidos, nos quais os menores rendimentos foram alcançados em longos tempos de reação. Para o rendimento de líquido, principal produto da pirólise, valores intermediários das variáveis estudadas resultaram em regiões de máximo rendimento. O teste experimental realizado nas condições ótimas para rendimento de líquido atingiu um valor máximo de 47,59%, que é considerado alto quando comparado a outros estudos.

Os bio-óleos produzidos nos testes solares apresentaram compostos altamente desejáveis como os hidrocarbonetos de cadeias longas (alifáticos e aromáticos). A formação destes hidrocarbonetos foi favorecida quando altas porcentagens de catalisador e baixo tempo de reação foram aplicados, demonstrando a atuação positiva da hidrotalcita na constituição destes compostos. Por outro lado, em tempos mais altos, a atividade catalítica apresentou diminuição devido ao depósito de resíduos sólidos no catalisador.

A análise de desejabilidade que visou a maximizar simultaneamente o rendimento de bio-óleo ( $y_l$ ) e seu teor de hidrocarbonetos ( $y_h$ ) obteve resultados promissores no teste experimental, alcançando um rendimento de 38,55% com um teor de 32,65% de hidrocarbonetos.

A caracterização dos carvões mostrou que, apesar da baixa área específica encontrada, os valores estavam condizentes com valores já reportados na literatura para carvões de microalgas. Além disso, apesar do poder calorífico superior ter apresentado valores não muito alto, a presença maior de compostos nitrogenados confere a estes resíduos sólidos uma característica importante para serem utilizados como fertilizantes para os solos.

O estudo do reuso do catalisador mostrou que o catalisador usado sofreu alterações estruturais e teve sua área específica reduzida significativamente. Tal fato pode ter ocorrido pela deposição de coque ou envenenamento. Todavia, os catalisadores regenerados apresentaram estruturas e áreas específicas conservadas após serem novamente calcinados. Além disso, o conteúdo de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo se manteve praticamente constante ao longo dos ciclos, demonstrando que sua atuação na formação destes compostos permaneceu preservadas.

Dessa forma, o estudo da pirólise solar *ex situ* da microalga pode contribuir para aprimorar os modos operacionais dos processos termoquímicos que utilizam energias renováveis. Considerando a alta flexibilidade deste processo, vários parâmetros ainda podem ser estudados para avançar tanto no ponto de vista tecnológico quanto econômico.

---

## CAPÍTULO VI

---

### 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões são apresentadas para dar continuidade a este estudo e explorar novas possibilidades:

- Estudar processos de pirólise catalítica *ex situ* em outras unidades que não utilizam energia solar para verificação se o espectro da luz visível teria ou não a capacidade de mudar as rotas químicas;
- Avaliar o efeito da temperatura de reação na pirólise solar;
- Investigar a temperatura de operação para reator catalítico visando a melhorar o desempenho do catalisador tanto para aumentar o rendimentos dos produtos quanto favorecer a formação de hidrocarbonetos;
- Realizar a pirólise *ex situ* utilizando dois leitos catalíticos sequenciais que contenham catalisadores com caráter ácido-base diferenciados e complementares.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNISA, F.; WAN DAUD, W. M. A.; SAHU, J. N. Optimization and characterization studies on bio-oil production from palm shell by pyrolysis using response surface methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3604–3616, 2011. doi:10.1016/j.biombioe.2011.05.011.
- ABOULKAS, A.; HAMMANI, H.; ACHABY, M. EL; BILAL, E.; BARAKAT, A.; HARFI, K. EL. 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. doi:10.1016/j.biortech.2017.06.098.
- AÇIKALIN, K.; KARACA, F.; BOLAT, E. Pyrolysis of pistachio shell: Effects of pyrolysis conditions and analysis of products. **Fuel**, v. 95, p. 169–177, 2012. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.037
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071
- ALMEIDA, H. N.; CALIXTO, G. Q.; CHAGAS, B. M. E.; MELO, D. M. A. RESENDE, F. M.; MELO, M. A. F.; BRAGA, R. M. Characterization and pyrolysis of *Chorella vulgaris* and *Arthrospira platensis*: potential of bio-oil and chemical production by Py-GC/MS analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v.24, p. 14142-14150. doi: 10.1007/s11356-017-9009-2.
- ANAND, V.; GAUTAM, R.; VINU, R. Non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of *Schizochytrium limacinum* microalga. **Fuel**, v. 205, p. 1–10, 2017. doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.049
- ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. **Industrial Crops and Products**, v. 85, p. 174–180, 2016. doi:10.1016/j.indcrop.2016.03.004.
- ANDRADE, L. A.; BATISTA, F. R. X.; LIRA, T. S.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Characterization and product formation during the catalytic and non-catalytic pyrolysis of the green microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Renewable Energy**, v. 119, p. 731–740, 2018a. doi:10.1016/j.renene.2017.12.056.

- 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, 2018b. doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.035
- ANDRADE, L. A. **Pirólise solar de Microalgas**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Uberlândia, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/22336/3/MicroalgasPiróliseSolar.pdf>. Acesso em: 05 de setembro de 2018.
- ARNOLD, A. A.; BOURGOUIN, J. P.; GENARD, B.; WARSCHAWSKI, D. E.; TREMBLAY, R.; MARCOTTE, I. Whole cell solid-state NMR study of *Chlamydomonas reinhardtii* microalgae. **Journal of Biomolecular NMR**, v. 70, n. 2, p. 123–131, 2018. doi:10.1007/s10858-018-0164-7
- ASYRAF, M.; BHATTACHARYA, S. Dilute alkaline pretreatment for reducing sugar production from *Tetraselmis suecica* and *Chlorella* sp . biomass. **Process Biochemistry**, v. 51, p. 1757–1766, 2016. doi.org/10.1016/j.procbio.2015.11.027
- AZIZI, K.; KESHAVERZ MORAVEJI, M.; ABEDINI NAJAFABADI, H. A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 3046–3059, 2018. doi:10.1016/j.rser.2017.10.033.
- BABICH, I. V.; HULST, M. VAN DER; LEFFERTS, L.; MOULIJN, J. A.; O’CONNOR, P.; SESHAN, K. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 7, p. 3199–3207, 2011. doi:10.1016/j.biombioe.2011.04.043
- Balanço Energético Nacional – BEN 2018. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico-494/BEN%202019%20Completo%20WEB.pdf>. Acesso em 18/02/2020.
- BASTIANI, R.; ZONNO, I. V.; SANTOS, I. A. V.; HENRIQUES, C. A.; MONTEIRO, J. L. F. Influence of thermal treatments on the basic and catalytic properties of Mg, Al-mixed oxides derived from hydrotalcites. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 2, p. 193–202, 2004. doi:10.1590/S0104-66322004000200008.
- BENSAID, S.; CENTI, G.; GARRONE, E.; PERATHONER, S.; SARACCO, G. Towards

- artificial leaves for solar hydrogen and fuels from carbon dioxide. **ChemSusChem**, v. 5, n. 3, p. 500–521, 2012. doi:10.1002/cssc.201100661.
- BORDOLOI, N.; NARZARI, R.; SUT, D.; SAIKIA, R.; CHUTIA, R. S.; KATAKI, R. Characterization of bio-oil and its sub-fractions from pyrolysis of *Scenedesmus dimorphus*. **Renewable Energy**, v. 98, p. 245–253, 2016. doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.081
- BOREL, L. D. M. S.; LIRA, T. S.; RIBEIRO, J. A.; ATAÍDE, C. H.; BARROZO, M. A. S. Pyrolysis of brewer ' s spent grain : Kinetic study and products identi fi cation. **Industrial Crops & Products** v. 121, p. 388–395, 2018. doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.05.051
- BORGES, F.C., XIE, Q., MIN, M., MUNIZ, L.A.R., FARENZENA, M., TRIERWEILER, J.O., CHEN, P., RUAN, R. Bioresource Technology Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent. **Bioresource Technology**, v. 156, p. 267–274, 2014. doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.038
- BRAND, M. A. Energia de Biomassa Florestal. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2010.
- BRIDGWATER, A. V. Renewables fuels and chemicals by thermal processing og biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, p. 87-102, 2003. doi.org/10.1016/S1385-8947(02)001420
- BRIDGWATER, B. T. Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass : Part I. **Johnson Matthey Technology Review**. v. 62, p. 118-130, 2018a. doi.org/10.1595/205651318X696693
- BRIDGWATER, B. T. Challenges and Opportunities in Fast Pyrolysis of Biomass : Part II. **Johnson Matthey Technology Review**. v. 62, p. 150–160, 2018b. doi.org/10.1595/205651318X696738
- BRIDGWATER, A. V., CZERNIK, S., DIEBOLD, J., MEIER, D., OASMAA, A., PEACOCKE, C., PISKORZ, J. & RADLEIN, D. Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook. **CPL Scientific Publishing Services Limited**, Newbury, UK, 1999. ISBN 1-872691-07-2,
- CABRAL, F.; XIE, Q.; MIN, M.; ANTÔNIO, L.; MUNIZ, R.; FARENZENA, M.; OTÁVIO, J.; CHEN, P.; RUAN, R. Fast microwave-assisted pyrolysis of microalgae using microwave absorbent and HZSM-5 catalyst. **Bioresource Technology**, v. 166, p.

- 518–526, 2014. doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.038
- CAMPANELLA, A.; HAROLD, M. P. Fast pyrolysis of microalgae in a falling solids reactor: Effects of process variables and zeolite catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 218–232, 2012. doi:10.1016/j.biombioe.2012.08.023.
- CÁRDENAS-AGUIAR, E.; GASCÓ, G.; PAZ-FERREIRO, J.; MÉNDEZ, A. Thermogravimetric analysis and carbon stability of chars produced from slow pyrolysis and hydrothermal carbonization of manure waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 140, p. 434–443, 2019. doi:10.1016/j.jaap.2019.04.026.
- CARPENTER, D.; WESTOVER, T. L.; CZERNIK, S.; JABLONSKI, W. Biomass feedstocks for renewable fuel production: A review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. **Green Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 384–406, 2014. doi:10.1039/c3gc41631c.
- CARRILLO, A. J.; GONZÁLEZ-AGUILAR, J.; ROMERO, M.; CORONADO, J. M. Solar Energy on Demand: A Review on High Temperature Thermochemical Heat Storage Systems and Materials. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 7, p. 4777–4816, 2019. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00315.
- CAVANI, F.; TRIFIRO, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v. 11, p. 173–301, 1991. doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K
- CHAGAS, B. M. E.; DORADO, C.; SERAPIGLIA, M. J.; MULLEN, C. A.; BOATENG, A. A.; MELO, M. A. F.; 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. doi:10.1016/j.fuel.2016.03.076.
- CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. **Fuel**, v. 81, n. 8, p. 1051–1063, 2002. doi:10.1016/S0016-2361(01)00131-4.
- CHEN, W.; CHEN, Y.; YANG, H.; XIA, M.; LI, K.; CHEN, X.; CHEN, H. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and microalgae: Products characteristics and interaction effect. **Bioresource Technology** v. 245, p. 860–868, 2017. doi:10.1016/j.biortech.2017.09.022
- CHEN, W.; LIN, B.; HUANG, M.; CHANG, J. Thermochemical conversion of microalgal

- biomass into biofuels: A review. **Bioresource Technology** v. 184, p. 314–327, 2015a. doi.org/10.1016/j.biortech.2014.11.050
- CHEN, Z.; HU, M.; ZHU, X.; GUO, D.; LIU, S.; HU, Z.; XIAO, B.; WANG, J.; LAGHARI, M. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 192, p. 441–450, 2015b. doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.062
- CHENG, S.; WEI, L.; ZHAO, X.; JULSON, J. Application, Deactivation, and Regeneration of Heterogeneous Catalysts in Bio-Oil Upgrading. **Catalysts**, v. 6, n. 195, p. 1–24 2016. doi:10.3390/catal6120195.
- CORMA, A.; GARCÍA, H.; PRIMO, A. Palladium and copper supported on mixed oxides derived from hydrotalcite as reusable solid catalysts for the Sonogashira coupling. **Journal of Catalysis**, v. 241, n. 1, p. 123–131, 2006. doi:10.1016/j.jcat.2006.04.021.
- D'OCA, M. G. M.; VIÊGAS, C. V.; LEMÕES, J. S.; MIYASAKI, E. K.; MORÓN-VILLARREYES, J. A.; PRIMEL, E. G.; ABREU, P. C. Production of FAMES from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of the *Chlorella pyrenoidosa*. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 4, p. 1533–1538, 2011. doi:10.1016/j.biombioe.2010.12.047
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980. doi:10.1080/00224065.1980.11980968
- DING, K.; ZHONG, Z.; WANG, J.; ZHANG, B.; FAN, L.; LIU, S.; WANG, Y.; LIU, Y.; ZHONG, D.; CHEN, P.; RUAN, R. Improving hydrocarbon yield from catalytic fast co-pyrolysis of hemicellulose and plastic in the dual-catalyst bed of CaO and HZSM-5. **Bioresource Technology**, v. 261, p. 86–92, 2018. doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.138
- DONG, X.; CHEN, Z.; XUE, S.; ZHANG, J.; ZHOU, J.; LIU, Y.; XU, Y.; LIU, Z. Catalytic pyrolysis of microalga *Chlorella pyrenoidosa* for production of ethylene, propylene and butene. **RSC Advances**, v. 3, p. 25780–25787, 2013. doi:10.1039/c3ra43850c.
- DU, Z.; HU, B.; MA, X.; CHENG, Y.; LIU, Y.; LIN, X.; WAN, Y.; LEI, H.; CHEN, P.; RUAN, R. Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: Carbohydrates, proteins, and lipids. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 777–782,

2013. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.115.
- FAN, L; CHEN, P; ZHOU, N; LIU, S; ZHANG, Y; LIU, Y; WANG, Y; OMAR, M. M; PENG, P; ADDY, M; CHENG, Y; RUAN, R.. In-situ and ex-situ catalytic upgrading of vapors from microwave-assisted pyrolysis of lignin. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 851–858, 2018. doi:10.1016/j.biortech.2017.09.200.
- FERMOSO, G J.; CORONADO, J.M.; SERRANO, D.P.; PIZARRO, P. Microalga-Based Biofuels and Bioproducts From Feedstock Cultivation to End-products. **Woodhead Publishing**. p. 259 a 278, 2017. ISBN: 9780081010235
- FIGUEIRA, C. E.; MOREIRA, P. F.; GIUDICI, R. Thermogravimetric analysis of the gasification of microalgae *Chlorella vulgaris*. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 717–724, 2015. doi:10.1016/j.biortech.2015.09.059.
- GAMLIEL, D. P.; DU, S.; BOLLAS, G. M.; VALLA, J. A. Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of miscanthus  $\times$  giganteus using a PyGC-MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 191, p. 187–196, 2015. doi:10.1016/j.biortech.2015.04.129.
- GHOSH, A.; KHANRA, S.; MONDAL, M.; HALDER, G.; TIWARI, O. N.; SAINI, S.; KUMAR, T.; GAYEN, K. Progress toward isolation of strains and genetically engineered strains of microalgae for production of biofuel and other value added chemicals : A review. **Energy Conversion and Management** v. 113, p. 104–118, 2016. doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.050
- GOLLA KOTA, A.R.K.; KISHORE, N.; GU, S. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. 5, p. 1378–1392, 2019. doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178
- 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. doi.org/10.106/j.rser.2017.05.178
- GÜNGÖR, A.; ÖNENC, S.; UC, S.; YANIK, J. Comparison between the “ one-step ” and “ two-step ” catalytic pyrolysis of pine bark. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 97, p. 39–48, 2012. doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.011
- HABIBOLLAHZADE, A.; HOUSHFAR, E.; ASHJAEI, M.; BEHZADI, A.; GHOLAMIAN, E.; MEHDIZADEH, H. Enhanced power generation through

- integrated renewable energy plants: Solar chimney and waste-to-energy. **Energy Conversion and Management**, v. 166, p. 48–63, 2018. doi:10.1016/j.enconman.2018.04.010.
- HALLENBECK, P. C.; GROGGER, M.; MRAZ, M.; VEVERKA, D. Solar biofuels production with microalgae. **Applied Energy**, v. 179, p. 136–145, 2016. doi:10.1016/j.apenergy.2016.06.024.
- HARRIS, E. H. Chlamydomonas as a model organism. **Molecular Biology**, v. 52, p. 363–406, 2001. doi:10.1146/annurev.arplant.52.1.363.
- IEA - International Energy Agency, World Energy Outlook 2014: IEA. Disponível em: <https://www.iea.org/newsroom/news/2014/november/world-energy-outlook-2014.html>. Acesso em 11/05/19.
- IISA, K.; FRENCH, R. J.; ORTON, K. A.; YUNG, M. M.; JOHNSON, D. K.; DAM, J.; WATSON, M. J.; NIMLOS, M. R. In Situ and ex Situ Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System. **Energy Fuels**, v.3, p. 2144-2157. 2016. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02165.
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 126–1140, 2016. doi:10.1016/j.rser.2015.12.185.
- KHOO, H. H.; KOH, C. Y.; SHAIK, M. S.; SHARRATT, P. N. Bioresource Technology Bioenergy co-products derived from microalgae biomass via thermochemical conversion – Life cycle energy balances and CO<sub>2</sub> emissions. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 298–307, 2013. doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.004
- KORU, E.; CIRIK, S. Biochemical Composition of Spirulina biomass in open-air system. 1st.International Congress on the Chemistry of Natural Products, **Proceedings of ICNP. Trabzon**, Tukey, 2002.
- KUBÁTOVÁ, A.; ŠÁVOVÁ, J.; SEAMES, W. S.; LUO, Y.; SADRAMELI, S. M.; LINNEN, M. J.; BAGLAYEVA, G. V.; SMOLIAKOVA, I. P.; KOZLIAK, E. I. Triacylglyceride thermal cracking: Pathways to cyclic hydrocarbons. **Energy and Fuels**, v. 26, p. 672–685, 2012. doi:10.1021/ef200953d.
- LEE, J.; KWON, E. E.; PARK, Y. K. Recent advances in the catalytic pyrolysis of microalgae. **Catalysis Today**, *in press* 2019. doi:10.1016/j.cattod.2019.03.010.

- LENG, L.; HUANG, H.; LI, H.; LI, J.; ZHOU, W. Biochar stability assessment methods : A review. **Science os the Total Environment**, v. 647, p. 210–222, 2019. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.402
- LI, B.; OU, L.; DANG, Q.; MEYER, P.; JONES, S.; BROWN, R.; WRIGHT, M. Techno-economic and uncertainty analysis of in situ and ex situ fast pyrolysis for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 49–56, 2015. doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.073
- LI, F.; SRIVATSA, S. C.; BATCHELOR, W.; BHATTACHARYA, S. A study on growth and pyrolysis characteristics of microalgae using Thermogravimetric Analysis-Infrared Spectroscopy and synchrotron Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Bioresource Technology**. v. 229, p. 1–10, 2017. doi 10.1016/j.biortech.2017.01.005
- LI, F.; SRIVATSA, S. C.; BHATTACHARYA, S. A review on catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality bio-oil with low oxygeneous and nitrogenous compounds. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 108, p. 481–497, 2019. doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.026
- LI, R.; ZHONG, Z.; JIN, B.; ZHENG, A. Selection of temperature for bio-oil production from pyrolysis of algae from lake blooms. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2996–3002, 2012. doi:10.1021/ef300180r.
- LIU, B.; VIELER, A.; LI, C.; JONES, A. D.; BENNING, C. Triacylglycerol profiling of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* and *Nannochloropsis oceanica*. **Bioresource Technology** v. 146, p. 310–316, 2013. doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.088
- LU, Q.; LI, W. Z.; ZHU, X. F. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376–1383, 2009. doi:10.1016/j.enconman.2009.01.001.
- LUO, G.; RESENDE, F. L. P. In-situ and ex-situ upgrading of pyrolysis vapors from beetle-killed trees. **Fuel**, v. 166, p. 367–375, 2016. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.126.
- MAFU, L. D.; NEOMAGUS, H. W. J. P.; EVERSON, R. C.; STRYDOM, C. A.; CARRIER, M.; OKOLO, G. N.; BUNT, J. R. Bioresource Technology Chemical and structural characterization of char development during lignocellulosic biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 941–948, 2017. doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.017



- MARCILLA, A.; GÓMEZ-SIURANA, A.; GOMIS, C.; CHÁPULI, E.; CATALÁ, M. C.; VALDÉS, F. J. Characterization of microalgal species through TGA/FTIR analysis: Application to nannochloropsis sp. **Thermochimica Acta**, v. 484, n. 5, p. 41–47, 2009. doi:10.1016/j.tca.2008.12.005.
- MARTIN, S. S.; CHEBAK, A. Concept of educational renewable energy laboratory integrating wind, solar and biodiesel energies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 45, p. 21036–21046, 2016. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.102.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 47–54, 2002a. doi:10.1016/S0960-8524(01)00119-5.
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 37–46, 2002b. doi:10.1016/S0960-8524(01)00119-5.
- METTLER, M. S.; PAULSEN, A. D.; VLACHOS, D. G.; DAUENHAUER, P. J. The chain length effect in pyrolysis: Bridging the gap between glucose and cellulose. **Green Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 1284–1288, 2012. doi:10.1039/c2gc35184f.
- MIAO, X.; WU, Q.; YANG, C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 71, p. 855–863, 2004. doi:10.1016/j.jaap.2003.11.004.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood / Biomass for Bio-oil : A Critical Review. **Energy Fuels**, n. 4, p. 848–889, 2006. doi:10.1021/ef0502397.
- MOTA, C.J.A.; MONTEIRO, R.S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**, v.36, p. 1483-1490, 2013. doi.org/10.1590/S0100-40422013001000002
- MULEY, P. D.; HENKEL, C. E.; AGUILAR, G.; KLASSON, K. T.; BOLDOR, D. Ex situ thermo-catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using a traveling wave microwave reactor. **Applied Energy**, v. 183, p. 995–1004, 2016. doi:10.1016/j.apenergy.2016.09.047.
- NA, J. G.; PARK, Y. K.; KIM, D. IL; OH, Y. K.; JEON, S. G.; KOOK, J. W.; SHIN, J. H.; LEE, S. H. Rapid pyrolysis behavior of oleaginous microalga, *Chlorella* sp. KR-1 with different triglyceride contents. **Renewable Energy**, v. 81, p. 779–784, 2015.

- doi:10.1016/j.renene.2015.03.088.
- NAHAK, S.; NAHAK, G.; PRADHAN, I.; SAHU, R. K. Bioethanol from Marine Algae : A Solution to Global Warming Problem. **Journal of Applied Environmental and Biological Science**, v. 1, n. 4, p. 74–80, 2011. doi 10.3844/ajbbsp.2008.250.254
- NAVARRO, R. M.; GUIL-LOPEZ, R.; FIERRO, J. L. G.; MOTA, N.; JIMÉNEZ, S.; PIZARRO, P.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P. Catalytic fast pyrolysis of biomass over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcite-like precursors: Influence of Mg/Al ratio. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 134, p. 362–370, 2018. doi:10.1016/j.jaap.2018.07.001.
- NGUYEN, H. K. D.; NGUYEN, H. VAN; DAO, D. S.; HOANG, L. L. Preparation and characterization of ordered mesoporous Mg–Al–Co hydrotalcite based catalyst for decarboxylation of jatrophia oil. **Journal of Porous Materials**, v. 24, n. 3, p. 731–740, 2017. doi:10.1007/s10934-016-0310-0.
- NGUYEN, T. S.; ZABETI, M.; LEFFERTS, L.; BREM, G.; SESHAN, K. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours using faujasite zeolite catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 48, p. 100–110, 2013. doi:10.1016/j.biombioe.2012.10.024.
- NYGÅRD, H. S.; OLSEN, E. Review of thermal processing of biomass and waste in molten salts for production of renewable fuels and chemicals. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 7, n. 4, p. 318–324, 2012. doi:10.1093/ijlct/ctr045.
- PÉREZ, CARIDAD NODA; MONTEIRO, JOSÉ LUIZ FONTES; NIETO, JOSE MANOEL LÓPEZ; HENRIQUES, C. A. Influence of basic properties of mg,al-mixed oxides on their catalytic activity in knoevenagel condensation between benzaldehyde and phenylsulfonylacetonitrile. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2341–2346, 2009. doi.org/10.1590/S0100-40422009000900020
- PRADO, G. H. C.; RAO, Y.; KLERK, A. DE. Nitrogen removal from oil: A review. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 1, p. 14–36, 2017. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b02779.
- PRICE, K. V.; STORN, R.M.; LAMPINEN, J.A. Differential Evolution - A Practical Approach To Global Optimization, **Springer-Verlag**, Berlin, Germany 2005. ISBN: 978-3-540-20950-8
- PÜTÜN, E. Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst. **Energy**, v. 35, n. 7, p. 2761–2766, 2010.

- doi:10.1016/j.energy.2010.02.024.
- Renewables 2018 Global Status Report, REN21 (2018). Disponível em: [https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2018\\_Full-Report\\_English.pdf](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2018_Full-Report_English.pdf). Acesso em: 07 de fevereiro de 2019.
- ROBERTS, D. A.; PAUL, N. A.; DWORJANYN, S. A.; BIRD, M. I.; NYS, R. DE. Biochar from commercially cultivated seaweed for soil amelioration. **Scientific Reports**, v.5 p. 1–6, 2015. doi:10.1038/srep09665.
- RONSSSE, F.; HECKE, S. VAN; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: Influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **GCB Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104–115, 2013. doi:10.1111/gcbb.12018.
- SANCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; GARCIA-MINGUILLAN, A. M.; VALVERDE, J. L. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of *Nannochloropsis gaditana* microalgae. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 321–331, 2013. doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.002
- SANTOS, K. G.; LIRA, T. S.; GIANESELLA, M.; LOBATO, F. S.; MURATA, V. V.; BARROZO, M. A. S. Bagasse pyrolysis: A comparative study of kinetic models. **Chemical Engineering Communications**, v. 199, n. 1, p. 109–121, 2012. doi.org/10.1080/00986445.2011.575906
- SERBAN, C. M. Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers, v.20. 1st Edition, **Elsevier**, 1998. ISBN 9780444822031
- SERIO, M. DI; MALLARDO, S.; CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E. Mg / Al hydrotalcite catalyst for biodiesel production in continuous packed bed reactors. **Catalysis Today**. v. 195, p. 54–58, 2012. doi:10.1016/j.cattod.2012.01.013.
- SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. Biomass pyrolysis - A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.50, p.1081-1096, 2015. doi:10.1016/j.rser.2015.04.193.
- SHARMA, S. K.; KUSHWAHA, P. K.; SRIVASTAVA, V. K.; BHATT, S. D.; JASRA, R. V. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 14, p. 4856–4865, 2007. doi:10.1021/ie061438w.
- SHEKOOHI, K.; SADAT, F. Synthesis of some Mg/Co-Al type nano hydrotalcites and

- characterization. **Methods X** v. 4, p. 86–94, 2017. doi.org/10.1016/j.mex.2017.01.003
- SILVA, D. O. **Otimização da separação sólido-líquido em hidrociclones mediante modificações geométricas**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. Faculdade de Engenharia Química. Uberlândia, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15061/1/d.pdf> Acesso em 19/02/2020.
- SRIVATSA, S. C.; LI, F.; BHATTACHARYA, S. Optimization of reaction parameters for bio-oil production by catalytic pyrolysis of microalga *Tetraselmis suecica*: Influence of Ni-loading on the bio-oil composition. **Renewable Energy**, v. 142, p. 426–436, 2019. doi:10.1016/j.renene.2019.04.130.
- SUCHITHRATHANGALAZHY-GOPAKUMARA, SUSHIL ADHIKARIA SHYAMSUNDAR AYALUR, C. R. B. G. Catalytic pyrolysis of green microalgae for hydrocarbon production using HZSM-5 catalyst. **Bioresource Technology**, v. 118, p.150-157, 2012. doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.080
- 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, n. 18, p. 8707–8713, 2011. doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.064
- TSAI, W. T.; LEE, M. K.; CHANG, Y. M. Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 1, p. 22–28, 2007. doi:10.1016/j.biortech.2005.12.005.
- WAGENEN, J. VAN; MILLER, T. W.; HOBBS, S.; HOOK, P.; CROWE, B.; HUESEMANN, M. Effects of light and temperature on fatty acid production in *Nannochloropsis salina*. **Energies**, v. 5, p. 731–740, 2012. doi:10.3390/en5030731.
- WAN, S.; WANG, Y. A review on ex situ catalytic fast pyrolysis of biomass. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**. v. 8, n. 3, p. 280–294, 2014. doi:10.1007/s11705-014-1436-8.
- WANG, K.; BROWN, R. C. Catalytic pyrolysis of microalgae for production of aromatics and ammonia. **Green Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 675–681, 2013.

doi:10.1039/c3gc00031a.

- 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 biochar production. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 494–499, 2013. doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.016
- WANG, K.; JOHNSTON, P. A.; BROWN, R. C. Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system. **Bioresource Technology** v. 173, p. 124–131, 2014. doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.097
- WANG, S.; BERNARD, B.; ABOMOHR, A. E.; WANG, Q.; HE, Z.; FENG, Y.; ZHANG, B.; HUI, C. Characterization and pyrolysis behavior of the green microalga *Micractinium conductrix* grown in lab-scale tubular photobioreactor using Py-GC / MS and TGA / MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 135, p. 340–349, 2018a. doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.019
- WANG, W.; XU, Y.; WANG, X.; ZHANG, B.; TIAN, W.; ZHANG, J. Hydrothermal liquefaction of microalgae over transition metal supported TiO<sub>2</sub> catalyst. **Bioresource Technology**, v. 250, p. 474–480, 2018b. doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.051
- 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. doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.058
- WANG, Y. T.; FANG, Z.; ZHANG, F.; XUE, B. J. One-step production of biodiesel from oils with high acid value by activated Mg-Al hydrotalcite nanoparticles. **Bioresource Technology**, v. 193, p. 84–89, 2015. doi:10.1016/j.biortech.2015.06.059.
- WEBER, K.; QUICKER, P. Properties of biochar. **Fuel**, v. 217, p. 240–261, 2018. doi:10.1016/j.fuel.2017.12.054.
- WIYANTOKO, B.; KURNIAWATI, P.; PURBANINGTIAS, T. E.; FATIMAH, I. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. **Procedia Chemistry**, v. 17, p. 21–26, 2015. doi:10.1016/j.proche.2015.12.115.
- XAVIER, T. P.; LIRA, T. S.; SCHETTINO JR., M. A.; BARROZO, M. A. S. a Study of Pyrolysis of Macadamia Nut Shell: Parametric Sensitivity Analysis of the Ipr Model. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 1, p. 115–122, 2016.

doi:10.1590/0104-6632.20160331s00003629

- XIAO, L. P.; SHI, Z. J.; XU, F.; SUN, R. C. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 118, p. 619–623, 2012. doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.060
- XIE, Q.; ADDY, M.; LIU, S.; ZHANG, B.; CHENG, Y.; WAN, Y.; LI, Y.; LIU, Y.; LIN, X.; CHEN, P.; RUAN, R. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of microalgae and scum for bio-oil production. **Fuel**, v. 160, p. 577–582, 2015. doi:10.1016/j.fuel.2015.08.020.
- XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, p. 24–32, 2006. doi:10.1016/j.molcata.2005.10.008.
- YANG, C.; WANG, C.; LI, R.; ZHANG, B.; QIU, Q.; WANG, B.; YANG, H.; DING, Y. Pyrolysis of microalgae : A critical review. **Fuel Processing Technology**. v. 186, p. 53–72, 2019. doi:10.1016/j.fuproc.2018.12.012.
- YILDIZ, GURAY; RONSSE, FREDERIK; DUREN, VAN REUBEN; PRINS, W. Challenges in the design and operation of process for catalytic fast pyrolysis of woody biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 1596–1610, 2016. doi/10.1016/j.rser.2015.12.202
- 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. doi:10.1016/j.fuel.2013.04.090.
- YU, K. L.; LAU, B. F.; SHOW, P. L.; ONG, H. C.; LING, T. C.; CHEN, W. H.; NG, E. P.; CHANG, J. S. Recent developments on algal biochar production and characterization. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 2–11, 2017. doi:10.1016/j.biortech.2017.08.009.
- 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. doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.166
- ZENG, K.; GAUTHIER, D.; LI, R.; FLAMANT, G. Solar pyrolysis of beech wood: Effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition. **Energy**, v. 93, p. 1648–1657, 2015. doi:10.1016/j.energy.2015.10.008.
- ZENG, K.; GAUTHIER, D.; SORIA, J.; MAZZA, G.; FLAMANT, G. Solar pyrolysis of

carbonaceous feedstocks: A review. **Solar Energy**, v. 156, p. 73–92, 2017.  
doi:10.1016/j.solener.2017.05.033.

## APÊNDICE A

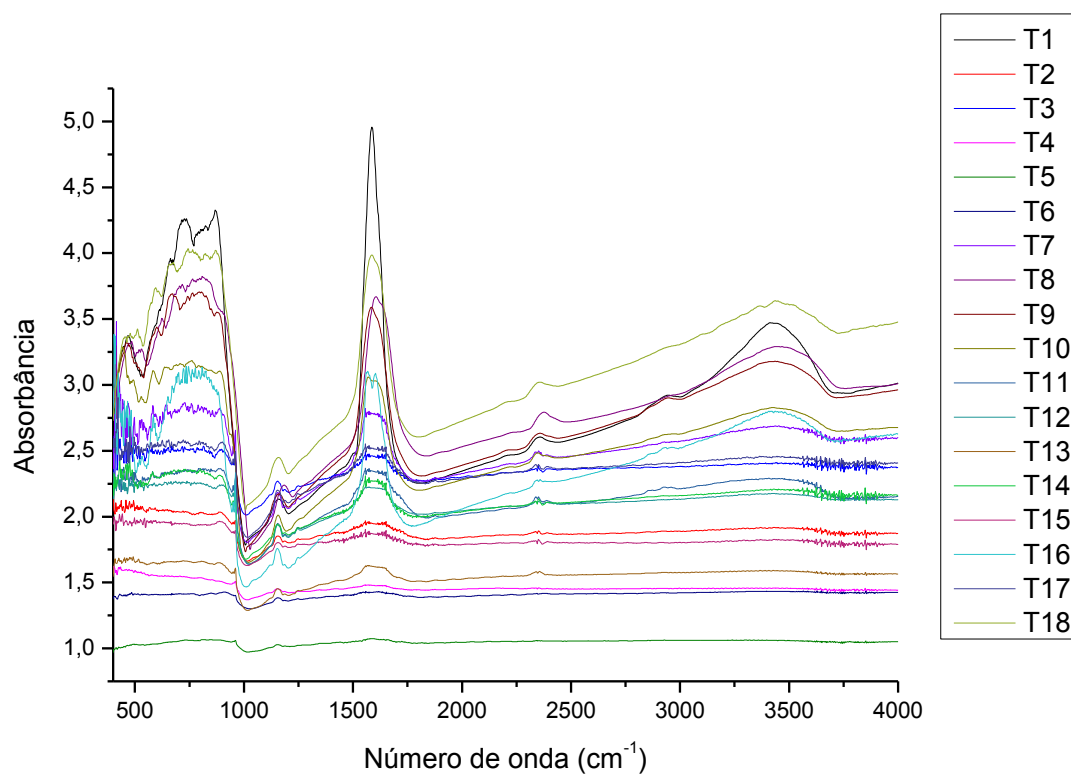


Figura A 1: Espectros FTIR dos carvões obtidos nos teste de pirólise solar.



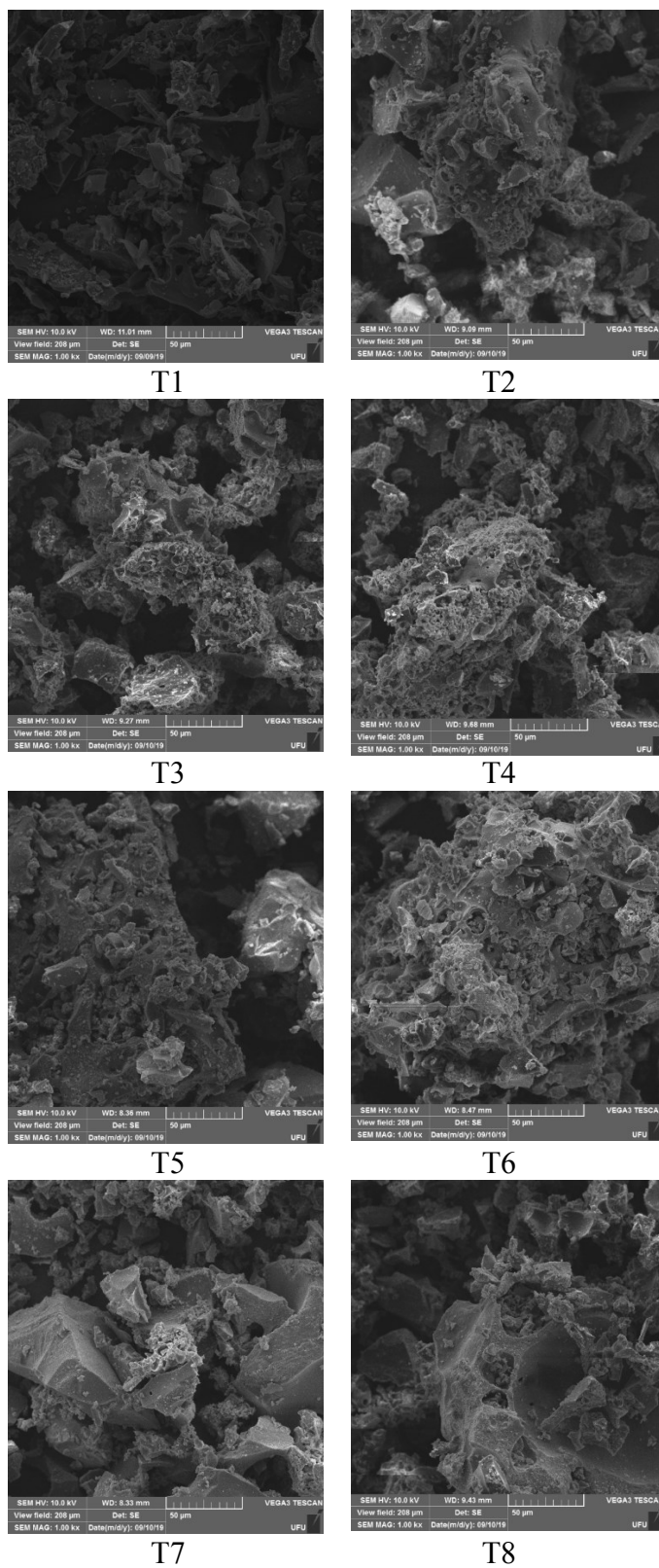


Figura A 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos carvões obtidos nos testes de pirólise solar.