



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



## **PIRÓLISE SOLAR CATALÍTICA COM O USO DE LENTES DE FRESNEL**

**MARCUS PAULO BARBOSA MARTINS**

Uberlândia - MG

2020



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



## **PIRÓLISE SOLAR CATALÍTICA COM O USO DE LENTES DE FRESNEL**

**MARCUS PAULO BARBOSA MARTINS**

Orientadores: Luiz Gustavo Martins Vieira

Marcos Antonio de Souza Barrozo

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

Uberlândia - MG

2020

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

M386 Martins, Marcus Paulo Barbosa, 1993-  
2020 Pirólise solar catalítica com o uso de Lentes de  
Fresnel [recurso eletrônico] / Marcus Paulo Barbosa  
Martins. - 2020.

Orientador: Luiz Gustavo Martins Vieira.  
Coorientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de  
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.696>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Vieira, Luiz Gustavo  
Martins, 1976-, (Orient.). II. Barrozo, Marcos Antonio 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



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica,  
Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



### **ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO**

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 19/2020, PPGEQ				
Data:	29 de outubro 2020	Hora de início:	08:30	Hora de encerramento:	11:50
Matrícula do Discente:	11822EQU014				
Nome do Discente:	Marcus Paulo Barbosa Martins				
Título do Trabalho:	Pirólise solar catalítica com o uso de lentes de Fresnel				
Área de concentração:	Desenvolvimento de processos químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Estudo de Concentradores Solares				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: José Geraldo de Andrade Pacheco Filho - DEQ/UFPE; Janaína Miranda Barbosa - DEALI/UFSJ; Laiane Alves de Andrade - PNPD/IQ/UFG; Carla Eponina Hori - PPGEQ/UFU; Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, coordenador e Luiz Gustavo Martins Vieira - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

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

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

**Aprovado.**

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

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

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



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo Martins Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/10/2020, às 11:57, 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 **Carla Eponina Hori, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/10/2020, às 11:59, 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 29/10/2020, às 11:59, 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 **Janaína Miranda Barbosa, Usuário Externo**, em 29/10/2020, às 12:05, 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 29/10/2020, às 12:05, 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 **Jose Geraldo de Andrade Pacheco Filho, Usuário Externo**, em 29/10/2020, às 14:29, 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 **2352155** e o código CRC **87ABCCF4**.

*“Que nada nos limite. Que nada nos defina.  
Que nada nos sujeite. Que a liberdade seja a nossa  
própria substância.”*

Simone de Beauvoir

# AGRADECIMENTOS

Difícil é agradecer, quando palavras são pequenas diante da minha gratidão. Deus, obrigado por não ter me deixado faltar saúde e sabedoria para execução deste trabalho e alcançar o meu objetivo. Agradeço aos meus pais, Walter e Ivete, meus exemplos de humildade e honestidade, que por muitas vezes sacrificaram dos seus sonhos em prol dos meus, e que sempre me apoiaram e me incentivaram a estudar e a lutar pelos meus sonhos. Ao meu irmão, Luiz Henrique, meu exemplo de paciência e serenidade, agradeço imensamente pela amizade, por me ouvir em meus momentos de desabafo e por toda compreensão, quando muitas vezes estive demasiadamente estressado.

Agradeço ao meu orientador Prof. Luiz Gustavo Martins Vieira, pela oportunidade em trabalhar nesse projeto, pela paciência e pela confiança em meu trabalho, sempre atencioso às minhas demandas, um grande exemplo de ética profissional e docente. Ao meu também orientador Prof. Marcos Antonio de Souza Barrozo, agradeço por todo apoio, pelo incentivo à pesquisa, pelo cuidado e atenção aos detalhes do planejamento experimental e pelo exemplo de pesquisador, levando seu trabalho com muita seriedade dentro da academia. Aos meus orientadores, sou extremamente grato por toda contribuição e inspiração pessoal e profissional que me proporcionaram desde a Iniciação Científica e que certamente levarei por toda minha trajetória profissional.

À Profa. Carla Eponina Hori a quem sempre admirei como docente e pesquisadora, agradeço pela assistência desde o início do meu mestrado, pelo apoio e pela grande contribuição quanto à parte catalítica, que sem dúvidas, foi extremamente enriquecedora para o meu trabalho.

Aos Professores Carlos Henrique Ataíde e Vicelma Luiz Cardoso por disponibilizarem equipamentos dos seus laboratórios, sem os quais alguns experimentos e análises não poderiam ter sido realizados. Ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, em especial ao Prof. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio e ao técnico Flaysner Magayver Portela pela disponibilidade em me auxiliar com algumas análises que contribuíram grandemente para a discussão dos meus resultados.

Agradeço também aos Professores Anizio Marcio de Faria e Antônio Carlos Ferreira Batista (Flash) e à doutoranda Andressa Tironi, do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, da Universidade Federal de Uberlândia, pela cordialidade e ajuda em executar as

análises de caracterização do bio-óleo, que foram extremamente importantes para composição desse trabalho.

Ao Prof. Evandro de Abreu Fernandes e a doutoranda Sâmela dos Santos, da Faculdade de Medicina Veterinária da Universidade Federal de Uberlândia, pela prestatividade em me ajudar com as análises de poder calorífico superior.

Aos meus amigos de longa data, Gabriela Leão, Gustavo Zago, Jessica Ferreira e Lara Machado, sou extremamente grato por compartilharem comigo tantos momentos importantes e marcantes da minha vida, assim como esse. Obrigado por todo apoio emocional, pelo companheirismo, pelos momentos de alegria, por serem meu ombro amigo em qualquer circunstância, por acreditarem em mim e por sempre me incentivar! Agradeço também à Jéssica Giroldo, Laryssa Cordeiro e Ludmila Senna, grandes amigas que conquistei na graduação e que, desde então, compartilham comigo inúmeros momentos. Obrigado por toda força, pelas palavras de consolo, pelas alegrias vividas e por toda dedicação à nossa amizade!

Agradeço, as amigas Prof. Janaína Barbosa e Raíssa Rossi por compartilharem comigo todo o seu conhecimento sobre energia solar e pirólise de microalgas, por sempre estarem disponíveis para me ajudar e tirar minhas dúvidas, pela troca de ideias, pelos momentos de descontração e pela amizade que construímos. Ao também amigo Argileu Mendes (*in memoriam*) que tornou meus dias no laboratório muito mais leves e divertidos, agradeço por ter compartilhado comigo toda a sua experiência com processos de pirólise, serei eternamente grato pela oportunidade que tive de conviver com um pesquisador tão comprometido com o trabalho e com uma pessoa tão humana!

Às amigas do “Grupo R.U.”, Ana Carolina Mocci, Daiane Dias, Fernanda Silva e Flávia Pio, que estiveram comigo desde o início do mestrado, compartilhando todos os momentos de estudo, pesquisa e descontração, obrigado pela amizade que construímos e pelos momentos que partilhamos juntos.

Aos meus amigos e companheiros de laboratório Grazielle dos Santos e João Paulo Martins, por todo incentivo, pelos momentos de alegria, pelas conversas e pelas horas de desabafo, agradeço pela amizade e pela companhia diária. Aos amigos, Geraldo Nogueira, Guilherme Ascendino e Marcela Caixeta, sou grato por todo apoio e por compartilharem comigo inúmeros momentos de distração. À minha também amiga Érica Victor, por ter compartilhado comigo seus conhecimentos operacionais com a lente de Fresnel, por ter me ajudado com alguns experimentos solares, por me encorajar quando pensei que não conseguiria



trabalhar com a unidade experimental, pelos momentos de descontração e pela companhia diária no laboratório.

Aos alunos de Iniciação Científica, Gustavo Costa, João Vicente dos Rêis e Vinicius Brito, pela ajuda na execução dos testes solares e pela possibilidade de ter contribuído com a formação acadêmica de vocês.

Aos doutorandos, Dayana Palhares, Jeniffer Silveira e Rondinelli Moulin pela companhia e pela contribuição em alguns experimentos, no ajuste do algoritmo de otimização e no uso do *software* para elaboração do esquema da unidade experimental. Aos doutorandos Dyovani Lima e Lucas Gomes por compartilharem comigo todo o seu conhecimento em catálise e pelo auxílio em algumas análises de caracterização dos catalisadores.

Aos técnicos da Faculdade de Engenharia Química, Maria Cecilia Ribeiro, Roberta Andrade, Silvana Fonseca e Ulysses Ferreira, pela cordialidade e por sempre estarem dispostos a me ajudar em todas as vezes que precisei de ajuda.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo fomento da bolsa de mestrado, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelos recursos que possibilitaram a compra de insumos e equipamentos utilizados na execução deste trabalho. À Universidade Federal de Uberlândia e à Faculdade de Engenharia Química, o meu muito obrigado pela infraestrutura e pela excelente formação como Bacharel e Mestre em Engenharia Química.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO .....	1
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BILIOGRÁFICA .....	4
2.1 BIOMASSA .....	4
2.1.1 Microalgas .....	5
2.1.2 Cultivo, coleta e processamento de biomassa de microalgas.....	6
2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA EM COMBUSTÍVES .....	7
2.2.1 Processos bioquímicos .....	8
2.2.2 Transesterificação.....	9
2.2.3 Processos termoquímicos .....	9
2.3 COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO.....	10
2.4 MELHORAMENTO DO BIO-ÓLEO .....	12
2.4.1 Craqueamento catalítico.....	12
2.5 USO DE CATALISADORES NO BENEFICIAMENTO DO BIO-ÓLEO DAS MICROALGAS.....	13
2.6 CATALISADORES DO TIPO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR.....	14
2.6.1 Hidrocalumita.....	15
2.7 ENERGIA SOLAR .....	16
2.7.1 Radiação Térmica.....	17
2.8 CONCENTRADOR SOLAR.....	18

2.8.1 Lentes de Fresnel.....	19
2.9 PIRÓLISE SOLAR .....	20
CAPÍTULO 3 - MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1 BIOMASSA UTILIZADA .....	23
3.1.1 <i>Spirulina platensis</i> .....	23
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	23
3.2.1 Análise Imediata.....	23
3.2.2 Análise Elementar .....	25
3.2.3 Poder calorífico .....	25
3.2.4 Composição química .....	25
3.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termogravimétrica Diferencial (ATD).....	27
3.2.6 Espectrofotometria Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR) da biomassa .....	27
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da biomassa .....	27
3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	28
3.3.1 Síntese da Hidrocalumita.....	28
3.3.2 Caracterização dos catalisadores .....	29
3.4 PIRÓLISE ANALÍTICA .....	30
3.4.1 Micropirólise não-catalítica.....	31
3.4.2 Micropirólise catalítica <i>ex situ</i> .....	31
3.5 PIRÓLISE SOLAR .....	32
3.5.1 Unidade experimental.....	32
3.5.2 Procedimento Experimental .....	34
3.5.3 Matriz de planejamento .....	35
3.5.4 Otimização.....	37

3.5.5 Caracterização do bio-óleo .....	38
3.5.6 Caracterização do bio-carvão .....	39
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MICROALGA .....	40
4.1.1 Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico.....	40
4.1.2 Composição química .....	42
4.1.3 Análise Termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (ATD) da microalga .....	43
4.1.4 Espectrofotometria por Infravermelho da biomassa .....	44
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da biomassa .....	46
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROCALUMITA.....	47
4.2.1 Análise termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (ATD).....	47
4.2.2 Difração de raios X (DRX) .....	48
4.2.3 Área Específica (BET), Volume de poros (BJH) e Diâmetro de poros (Dp).....	52
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador.....	53
4.3 MICROPÍROLISE DA MICROALGA <i>SPIRULINA PLATENSIS</i> .....	55
4.3.1 Efeito da temperatura de pirólise.....	56
4.3.2 Efeito do catalisador .....	58
4.4 PÍROLISE SOLAR CATALÍTICA <i>EX SITU</i> DA <i>SPIRULINA PLATENSIS</i> .....	62
4.4.1 Rendimento dos produtos da pirólise .....	62
4.4.2 Efeito das variáveis independentes no rendimento de sólidos .....	65
4.4.3 Efeito das variáveis independentes no rendimento de líquido .....	66
4.4.4 Efeito das variáveis independentes no rendimento de gás .....	68
4.4.5 Verificação da metodologia e otimização do rendimento .....	69
4.4.6 Caracterização do bio-óleo .....	71
4.4.7 Caraterização do bio-carvão .....	78

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	85
APÊNDICE A .....	104
APÊNDICE B.....	108

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Sistemas de cultivo de microalgas (a) tanque aerado (b) reator em placa (c) reator tubular.....	6
Figura 2.2 – Imagens microscópicas da <i>Spirulina platensis</i> (a) imagem externa (b) imagem aproximada de uma colônia.....	7
Figura 2.3 – Processos de conversão de energia a partir de biomassa de microalga.....	8
Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura do HDL.....	15
Figura 2.5 – Matriz Energética Mundial 2016 .....	17
Figura 2.6 – Espectro Eletromagnético .....	18
Figura 2.7 – Esquema da concentração da radiação solar por Lente de Fresnel .....	19
Figura 3.1 - Rampa de aquecimento do reator de pirólise durante os testes solares. ....	32
Figura 3.2 – Esquema da unidade experimental de pirólise solar catalítica <i>ex situ</i> (a) reator de pirólise ampliado (b) estrutura com a lente de Fresnel.....	33
Figura 4.1 – Curvas de ATG e ATD para a microalga <i>Spirulina platensis</i> a 20°C/min. ....	44
Figura 4.2 - Espectro de infravermelho da biomassa seca <i>in natura</i> de <i>Spirulina platensis</i> . ...	45
Figura 4.3 – Imagem de MEV obtida para a <i>Spirulina platensis</i> . ....	46
Figura 4.4 – Curvas relativas à ATG e à ATD para a hidrocalumita não calcinada (HC000) a 10°C/min.....	47
Figura 4.5 - Difratoograma da amostra de precursor hidrocalumita não calcinada (HC000). $\beta$ : hidrocalumita; o: calcita. ....	50
Figura 4.6 - Difratoogramas das amostras de hidrocalumita calcinadas nas temperaturas de 550°C (HC550), 700°C (HC700) e 850°C (HC850). $\beta$ : hidrocalumita; o: calcita; *: óxido de cálcio; $\blacklozenge$ : maienita. ....	51
Figura 4.7 – Imagens de MEV obtidas para (a) hidrocalumita não calcinada e óxidos mistos de hidrocalumita calcinados a (b) 550°C, (c) 700°C e (d) 850°C.....	54
Figura 4.8 - Cromatogramas para a micropirólise não catalítica da microalga <i>Spirulina platensis</i> realizada em quatro temperaturas. ....	56
Figura 4.9 – Efeito da temperatura na formação dos principais compostos identificados na micropirólise não catalítica de <i>Spirulina platensis</i> .....	57

Figura 4.10 - Porcentagens semi-quantificadas (% de área) de hidrocarbonetos aromáticos na micropirólise não catalítica e catalítica com o uso dos catalisadores calcinados a (a) 550°C (b) 700°C e (c) 850°C. ....	59
Figura 4.11 - Porcentagens semi-quantificadas (% de área) de compostos oxigenados na micropirólise não catalítica e catalítica com o uso dos catalisadores calcinados a (a) 550°C (b) 700°C e (c) 850°C. ....	60
Figura 4.12 - Porcentagens semi-quantificadas (% de área) de ácidos carboxílicos na micropirólise não catalítica e catalítica com o uso do catalisador calcinado a 700°C. ....	61
Figura 4.13 - Porcentagens semi-quantificadas (% de área) de compostos nitrogenados na micropirólise não catalítica e catalítica com o uso dos catalisadores calcinados a (a) 550°C (b) 700°C e (c) 850°C. ....	62
Figura 4.14 – Rendimento dos produtos sólido, líquido e gasoso da pirólise solar catalítica da microalga <i>Spirulina plantéis</i> com o uso do catalisador HC700. ....	63
Figura 4.15 – Superfície de resposta para o rendimento de sólido em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ).....	66
Figura 4.16 – Superfície de resposta para o rendimento de líquido em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ).....	67
Figura 4.17 – Superfície de resposta para o rendimento de gás em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ).....	69
Figura 4.18 - Espectros de infravermelho do bio-óleo de <i>Spirulina platensis</i> . ....	71
Figura 4.19 – Porcentagens de área relativa aos picos cromatográficos dos compostos presentes no bio-óleo.....	73
Figura 4.20 - Superfície de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos (a) e compostos oxigenados (b) em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ). ....	76
Figura 4.21 - Superfície de resposta para o rendimento de compostos nitrogenados em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ).....	77
Figura 4.22 - Espectros de infravermelho do bio-carvão de <i>Spirulina platensis</i> . ....	80
Figura 4.23 – Imagens microscópicas dos bio-carvões obtidos da pirólise solar de <i>Spirulina platensis</i> (a) T5 (b) T6 e (c) T10. ....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparação entre propriedades físico-químicas de bio-óleos de biomassas de microalgas e lignocelulósica (adaptado: Yang <i>et al.</i> , 2019).....	11
Tabela 3.1 Reagentes necessários para preparo das soluções de síntese da hidrocalumita. ....	28
Tabela 3.2 - Condições do Planejamento Composto Central ( $\alpha = 1,41$ ). ....	36
Tabela 4.1 – Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico da microalga <i>Spirulina platensis</i> . ....	40
Tabela 4.2 – Composição química da microalga <i>Spirulina platensis</i> . ....	42
Tabela 4.3 – Área superficial específica (BET), volume e diâmetro de poros (BJH) para hidrocalumita não calcinada e calcinados a 550°C, 700°C e 850°C. ....	52
Tabela 4.4 – Resultados de otimização para os rendimentos de produtos obtidos pelo algoritmo de Evolução Diferencial e teste solar experimental. ....	70
Tabela 4.5 - Análises imediatas e poder calorífico dos bio-carvões obtidos pela pirólise solar catalítica <i>ex situ</i> de <i>Spirulina platensis</i> . ....	78



## LISTA DE SÍMBOLOS

$w_i$	massa inicial do conjunto	[g]
$w_f$	massa final do conjunto	[g]
$w_c$	massa do cadinho	[g]
$m_i$	massa de biomassa seca	[g]
$m_f$	massa final da mistura contida no balão	[g]
$N_{HCl}$	concentração molar do HCl	[mol. L <sup>-1</sup> ]
$V_{HCl}$	volume gasto de HCl na amostra	[mL]
$V_{branco}$	volume gasto de HCl no branco	[mL]
$f_{HCl}$	fator de correção da solução de ácido clorídrico HCl	[-]
$R^2$	coeficiente de determinação	[-]
$\beta_0$	coeficiente de regressão para a média	[-]
$\beta_i$	coeficiente de regressão para o termo linear	[-]
$\beta_{ii}$	coeficiente de regressão para o termo de interação quadrática	[-]
$\beta_{ij}$	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>tempo de reação</i>	[-]
$X_2$	forma codificada para variável <i>porcentagem de catalisador</i>	[-]
$a_s$	Área superficial específica	[m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]
$V_p$	Volume de poros médio	[cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ]
$D_p$	Diâmetro de poros médio	[Å]
$R_s$	rendimento de sólido	[%]
$R_L$	rendimento de líquido	[%]
$R_G$	rendimento de gás	[%]
$C$	porcentagem de catalisador	[%]
$t$	tempo de reação	[min]
PCS	Poder calorífico superior	[MJ/kg]

## RESUMO

O aumento no consumo de combustíveis fósseis tem contribuído para uma escassez energética e o aceleramento do aquecimento global, levando a uma busca por fontes renováveis de energia como, solar, eólica e de biomassa. As microalgas são fontes de biomassa amplamente estudadas para geração de combustíveis via processos termoquímicos, devido à sua grande diversidade de espécies, boa adaptabilidade ambiental que permite o seu cultivo em ambientes que não competem por terras agricultáveis. O processo de pirólise solar é uma tecnologia promissora, uma vez que une a utilização de biomassa e energia solar com a finalidade de gerar combustíveis transportáveis e armazenáveis, além de químicos de interesse. O produto de maior interesse da pirólise rápida de microalgas é o bio-óleo, uma mistura líquida e viscosa, composta por centenas de substâncias químicas. Entre esses compostos estão muitos oxigenados e nitrogenados que lhes conferem propriedades indesejáveis. Diversas tecnologias visando ao melhoramento do bio-óleo através da desoxigenação e desnitração estão sendo investigadas, dentre elas o uso de catalisadores. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial da microalga *Spirulina platensis* para geração de combustíveis e químicos de interesse, via pirólise solar. Adicionalmente foi avaliada a atuação dos óxidos mistos derivados de hidrocalumita como precursores catalíticos do processo, visando ao melhoramento da qualidade dos produtos gerados. Nesse estudo, a pirólise analítica da microalga, na ausência de catalisador, indicou uma redução na quantidade de compostos oxigenados com o aumento da temperatura. Um Planejamento Composto Central aliado à técnica de Superfícies de Respostas foi utilizado para avaliar a influência das variáveis tempo de reação e porcentagem de catalisador no rendimento dos produtos e na qualidade do bio-óleo obtido a partir da pirólise solar. O máximo rendimento de líquido alcançado, após um estudo de otimização, foi de 43,39%. Quanto à qualidade do bio-óleo, os óxidos mistos demonstraram uma boa atuação, uma vez que diminuíram a quantidade de oxigenados e aumentaram as porcentagens relativas de hidrocarbonetos, como nos testes prévios de micropirólise catalítica. A porcentagem de catalisador de 29,29% foi a mais apropriada para maximizar o rendimento de hidrocarbonetos, garantindo uma quantidade relativa de 55,14% desse produto na composição do bio-óleo. Assim, o desenvolvimento desse trabalho mostra que em condições de processo adequadas, a pirólise solar é promissora para a obtenção de combustíveis de interesse.

**Palavras-chave:** bio-óleo, microalga, desoxigenação, hidrocalumita, concentrador solar.

## ABSTRACT

The increase in fossil fuel consumption has contributed to an energy shortage and the acceleration of global warming, leading to a search for renewable sources of energy such as solar, wind, and biomass. Microalgae are widely studied biomass sources for fuel generation via thermochemical processes, due to their great diversity of species, good environmental adaptability, short growth cycle, and because they are cultivated in environments that do not compete for agricultural land. The process of solar pyrolysis is a promising technology as it unites the use of biomass and solar energy in order to generate transportable and storable fuels, as well as chemicals of interest. The product of the greatest interest of rapid pyrolysis of microalgae is bio-oil, a liquid and viscous mixture composed of hundreds of chemicals. Among these compounds are many oxygenated and nitrogenous ones that give them undesirable properties. Several technologies aimed at improving bio-oil through deoxygenation and denitrogenation are being investigated, including the use of catalysts. Therefore, this study aimed to evaluate the potential of microalgae *Spirulina platensis* for the generation of fuels and chemicals of interest, via solar pyrolysis. Additionally, the performance of mixed oxides derived from hydrocalumite as catalytic precursors of the process was evaluated, aiming at improving the quality of the products generated. In this study, the analytical pyrolysis of the microalgae, in the absence of catalyst, indicated a reduction in the number of oxygenated compounds with the increase in temperature. A Central Composite Design associated with a Response Surfaces technique was used to evaluate the influence of reaction time and catalyst percentage on product yield and bio-oil quality obtained from solar pyrolysis. The maximum liquid yield achieved after an optimization study was 43.39%. Regarding the quality of the bio-oil, mixed oxides demonstrated good performance, since they decreased the amount of oxygenated and increased the relative percentages of hydrocarbons, as in the previous tests of catalytic micropyrolysis. The catalyst percentage of 29.29% was the most appropriate to maximize hydrocarbon yield, ensuring a relative amount of 55.14% of this product in the composition of bio-oil. Thus, the development of this work shows that under appropriate process conditions, solar pyrolysis is promising for obtaining fuels of interest.

**Key-words:** bio-oil, microalgae, deoxygenation, hydrocalumite, solar concentrator

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

---

---

### 1.1 MOTIVAÇÃO

Dado o aumento global na demanda de energia, os impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis e as regulamentações mais rigorosas que controlam as emissões de gases causadores do efeito estufa, as pesquisas sobre fontes alternativas de energia como a aplicação de biocombustíveis têm aumentado. Neste cenário, a biomassa tem ganhado destaque, visto que pode ser convertida em produtos sólidos, líquidos ou gasosos, a partir de processos físico-químicos ou biológicos, gerando calor para aquecimento, eletricidade ou combustível (AMARAL e TAVARES, 2013).

No entanto, a obtenção de biomassa a partir de algumas culturas, como a de cana-de-açúcar, varia de acordo com as estações do ano, regiões de plantio, disponibilidade de recursos hídricos e área agricultável. Isto pode ocasionar problemas de abastecimento ou produção para certas regiões em nível global. Uma alternativa para reduzir os problemas de escassez de terras agricultáveis, por exemplo, seria a produção de combustíveis renováveis à base de microalgas.

Em particular, biomassas podem ser utilizadas como matéria-prima a ser transformada em combustíveis ou precursores químicos, devido à sua capacidade de armazenar energia a partir de transformações termoquímicas (combustão, gaseificação e pirólise). Dentre os processos termoquímicos, a pirólise destaca-se devido à sua capacidade de gerar produtos (sólidos, líquidos e gasosos) com maior valor agregado e que podem ser despendidos como fontes de combustíveis ou produtos químicos de interesse para outras atividades industriais (PEDROZA, 2011). Os produtos da pirólise são obtidos a partir do fornecimento externo de calor capaz de promover a degradação termoquímica da biomassa exposta a elevadas temperaturas (BOATENG, 2014, ROY *et al.*, 2017).

Devido à sua composição química, o bio-óleo obtido por pirólise, pode apresentar algumas características indesejáveis como, baixo poder calorífico, alta viscosidade e alto teor de oxigênio, que podem gerar uma instabilidade térmica e química durante o seu armazenamento (RADLEIN, 2010). Por essas razões, os bio-óleos devem passar por processos de melhoramento para sua integração às refinarias e atendimento às especificações de combustíveis acabados. A melhoria desse produto é uma área ativa nas pesquisas e múltiplos

caminhos estão sendo avaliados (OMAIS *et al.*, 2013). Nesse contexto, uma forma de melhorar a qualidade do combustível gerado ou promover a seletividade de algum produto químico específico, é alterar as rotas de reação através da adição de um catalisador apropriado (ANDRADE, 2018).

Atualmente, os catalisadores do tipo zeólitas são os mais utilizados na remoção de compostos oxigenados do bio-óleo. No entanto, sua alta acidez pode ocasionar a formação de coque e conseqüente desativação durante o processo de pirólise. Outros catalisadores de caráter mais básico como os óxidos, hidróxidos e óxidos mistos têm sido estudados (NAVARRO *et al.*, 2018). A hidrocalumita é um tipo de hidróxido duplo lamelar, capaz de ser convertida em óxidos mistos após processo de calcinação a diferentes temperaturas. Os óxidos mistos derivados de hidrocalumita, podem ser utilizados como catalisadores básicos cujas propriedades já permitiram, por exemplo, sua aplicação como precursores catalíticos em reações de isomerização de 1-butenos (Rousselot *et al.*, 2002) e transesterificação de óleos para produção de biodiesel (CAMPOS-MOLINA *et al.*, 2010). Porém, poucos são os registros a respeito da relação das suas características (tamanho e volume dos poros, força básica, condições de tratamento térmico, etc.) com o seu desempenho para promover a desoxigenação e/ou desnitrogenação do bio-óleo obtido na pirólise de microalgas.

No cenário da pirólise catalítica, o método *in situ* (biomassa e catalisadores misturados em um mesmo reator) é o mais estudado. Porém, a pirólise catalítica *ex situ* (biomassa e catalisador dispostos em reatores diferentes) apresenta algumas vantagens que favorecem tanto o rendimento de produtos quanto a vida útil do catalisador com menor formação de carvão e coque (GAMLIEL *et al.*, 2015) e possibilidade de recuperação do catalisador ao final do processo.

A energia solar é uma fonte de energia renovável que tem sido muito utilizada para a geração de eletricidade (IEA, 2018). No entanto, conforme estudos de Zeng *et al.* (2017), a energia elétrica gerada a partir da energia solar não é capaz, ainda, de atender à necessidade energética, em nível mundial, da mesma forma que os outros combustíveis derivados de petróleo, que são utilizados para transporte, processos industriais e aquecimento. Entretanto, o aproveitamento da radiação solar concentrada como fonte de energia para proporcionar altas temperaturas em processos de pirólise pode representar uma alternativa para a produção de combustíveis.

Embora existam pesquisas recentes que apontam os efeitos dos parâmetros de pirólise na distribuição dos produtos e na composição do gás, os estudos de reações de pirólise usando radiação solar como fonte de energia ainda são escassos, e precisam ser investigados como forma de melhor caracterizar o processo de conversão termoquímica como um todo (ZENG *et al.*, 2015a).

## 1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Conforme contextualizado previamente, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o potencial da microalga *Spirulina platensis* para a obtenção de combustíveis a partir da pirólise solar e analisar o efeito do uso dos óxidos mistos derivados de hidrocalumita para melhoria de rendimento e qualidade dos bio-óleos gerados. Para isto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- i. avaliar na micropirólise a influência das temperaturas de reação e calcinação do catalisador na composição dos vapores pirolíticos;
- ii. adaptar uma unidade experimental, constituída de uma lente de Fresnel, para o processo de pirólise solar catalítico *ex situ*;
- iii. investigar através de um Planejamento Composto Central os efeitos do tempo de reação e porcentagem mássica de catalisador nos rendimentos e qualidade dos produtos da pirólise solar;
- iv. identificar as condições operacionais ótimas capazes de maximizar o rendimento de bio-óleo.

# Capítulo 2

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

---

### 2.1 BIOMASSA

O termo biomassa é aplicado à matéria orgânica oriunda de plantas, animais e microrganismos. A biomassa inclui resíduos sólidos industriais e urbanos biodegradáveis e não fossilizados, bem como plantas aquáticas e algas.

O esgotamento das fontes de combustíveis fósseis e a problemática relacionada às emissões de gases que causam o efeito estufa, possibilitaram o emprego crescente de energias renováveis como forma de suprir a demanda energética e promover o desenvolvimento sustentável em nível mundial. Diante disso, a maioria das estratégias de bioengenharia para a produção de biocombustíveis envolvem opções que utilizem a biomassa como matéria-prima (KLASS, 1998).

A biomassa é considerada uma fonte limpa de energia e oferece vantagens durante a combustão, pois gera menores emissões de gases  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$  comparadas aos combustíveis fósseis. Em contrapartida, contém menos carbono, mais oxigênio e apresenta um poder calorífico baixo, em relação aos combustíveis fósseis sólidos, o que lhes confere um conteúdo energético fundamentalmente inferior (DEMIRBAS, 2009). Assim, novas aplicações como processos de gaseificação ou de pirólise vêm sendo utilizados como alternativas à sua aplicação tradicional (combustão direta), pois são capazes de gerar produtos de maior valor agregado.

Considerada uma das principais fontes de energia renovável do futuro, devido ao seu potencial econômico, social e ambiental, estima-se que em 2050 a biomassa poderá ser fonte de cerca de 38% dos combustíveis no mundo e 17% da eletricidade mundial. Nesse sentido, se a biomassa for processada de forma mais eficiente, levando-se em consideração as novas tecnologias de conversão, esta poderá fornecer uma gama considerável de combustíveis em pequenas e grandes escalas (DEMIRBAS, 2009).

Em geral, a biomassa é composta por celulose, hemicelulose, lignina, lipídios, proteínas, carboidratos, água, hidrocarbonetos, cinzas e outros compostos. Sua composição afeta consideravelmente a distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica específica quando é pirolisado devido à proporção dos componentes, presentes na

biomassa, que podem variar devido a fatores biológicos (entre espécies diferentes) ou formas de manejo e cultivo (entre mesma espécie e/ou entre espécies diferentes) (SILVA, 2013).

### 2.1.1 Microalgas

As microalgas consistem em uma variedade de microrganismos que apresentam altas taxas de crescimento e, para serem cultivados, alguns fatores são de extrema importância, tais como: intensidade luminosa, pH, temperatura e fonte de nutrientes. A estrutura unicelular ou multicelular simples das microalgas (LI *et al.*, 2008), permite que elas convertam a energia solar em energia química, por meio da fotossíntese, que lhes garante manutenção, desenvolvimento e reprodução celular devido à fixação de carbono, aumentando, assim, sua biomassa (GLADUE, 1991).

O cultivo de microalgas para produção de biocombustíveis tem sido avaliado como uma alternativa ao uso de culturas convencionais como a da cana-de-açúcar, por exemplo. Para reduzir os problemas de escassez de terras agricultáveis, o emprego de microalgas para a produção de combustíveis renováveis tem se tornado promissor, visto que estas podem ser produzidas o ano todo (BUI *et al.*, 2015). Além disso, são capazes de se adaptar em menores áreas, solos inférteis e águas não potáveis, o que garante sua vantagem perante outras culturas.

As microalgas são compostas majoritariamente por proteínas, lipídios e carboidratos. Segundo Babu *et al.* (2017), a proporção desses componentes varia de uma espécie para outra e de acordo com a forma com que é cultivada. No que diz respeito aos biocombustíveis, algumas microalgas contêm altos níveis de lipídios, os quais podem sofrer reações de transesterificação para produção de biodiesel (JOHNSON e WEN, 2009). Adicionalmente, as microalgas podem ser utilizadas para produzir outros tipos de combustíveis renováveis, tais como o bio-óleo, por processos termoquímicos (MIAO *et al.*, 2004a; ANDRADE *et al.*, 2018a), e o bioetanol por rotas fermentativas (HO *et al.*, 2013; KIM *et al.*, 2014).

A grande diversidade de espécies de microalgas, espalhadas pelos ecossistemas terrestres e aquáticos, a nível global (RICHMOND, 2004), tem facilitado os estudos que visam ao aproveitamento dessa biomassa na obtenção de combustíveis renováveis. Alguns processos bioquímicos e termoquímicos têm sido fontes desses estudos, cuja escolha do método varia de acordo com o produto desejado.



### 2.1.2 Cultivo, coleta e processamento de biomassa de microalgas

O crescimento das microalgas varia de acordo com o meio e a forma de cultivo. Dessa forma, a quantidade de carbono orgânico como substrato, vitaminas, sais e outros nutrientes como nitrogênio e fósforo, e o controle de parâmetros operacionais como aeração, pH e temperatura, são importantes para a manutenção das culturas (WILLIAMS, 2002). Isto posto, considera-se importante o conhecimento destes fatores como forma de controlar a composição das microalgas (MATA *et al.*, 2010), uma vez que sua composição possui influência direta na formação de biocombustíveis e químicos.

Atualmente são utilizados dois tipos principais de sistemas para o cultivo de microalgas: sistemas abertos como tanques aerados [Figura 2.1 (a)] e sistemas fechados como fotobiorreatores [Figura 2.1 (b) e (c)] (DASGUPTA *et al.*, 2010). Nesse contexto, sistemas abertos, são mais comumente instalados para cultivo de microalgas destinadas à produção de biocombustíveis, devido ao baixo custo de operação.

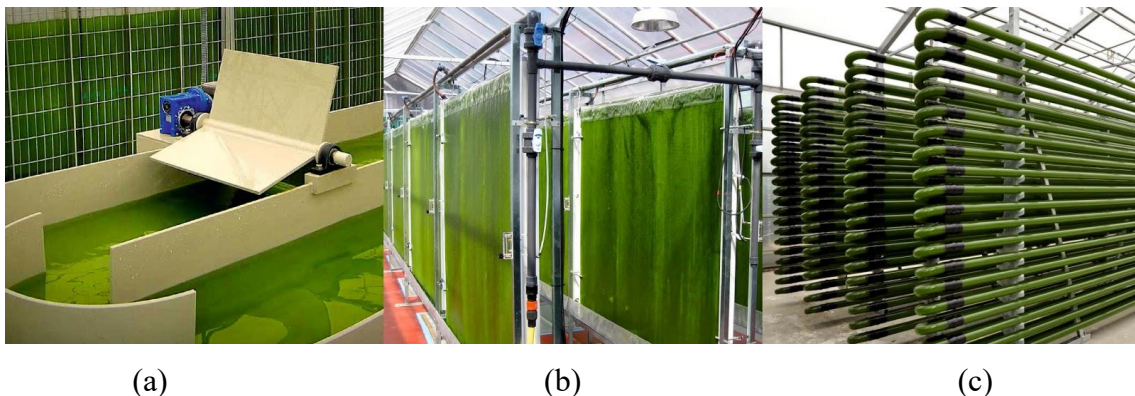


Figura 2.1 – Sistemas de cultivo de microalgas (a) tanque aerado (b) reator em placa (c) reator tubular. Fonte: [www.amonratechnology.wordpress.com](http://www.amonratechnology.wordpress.com)

Após o cultivo, a biomassa de microalgas deve ser separada do meio de cultura para que seja aproveitada. Os métodos de separação sólido-líquido e o processamento de grandes volumes de material pode envolver uma ou mais etapas e podem ser realizados por métodos físicos, químicos e biológicos (BRENNAN e OWENDE, 2010; GRIMA *et al.*, 2003; MATA *et al.*, 2010). Tradicionalmente, a coleta é feita por processos de sedimentação, centrifugação, filtração, ultrafiltração seguidos ou não de etapas adicionais de floculação e/ou flotação (WANG *et al.*, 2008). O processamento (secagem ou extração com solvente de bioprodutos) é

a etapa final do processo de obtenção de biomassa de microalgas. Vários métodos de secagem têm sido aplicados. Dentre eles, são utilizadas a secagem por *spray-dryer*, tambor rotativo, liofilização e secagem ao sol (GRIMA *et al.*, 2003).

### 2.1.2.1 *Spirulina platensis*

A *Spirulina platensis* é uma cianobactéria de forma estrutural filamentosa e helicoidal (Figura 2.2). Esses organismos, utilizam a luz para fixação de dióxido de carbono e crescem em ambientes úmidos (salinos ou alcalinos), propiciamente em zonas tropicais e subtropicais como em áreas do continente africano e da América Latina (ABDIN EL SHERIF e CLEMENT, 1982). Devido ao seu rápido crescimento, se comparado ao de biomassas vegetais, e seu alto teor de proteína, vitaminas e compostos antioxidantes (COHEN, 1997; COLLA *et al.*, 2007), a *Arthrospira (Spirulina) platensis* tem sido estudada para uso como complemento alimentar (FOX, 1996) e também para fins energéticos, como para a produção de combustíveis.

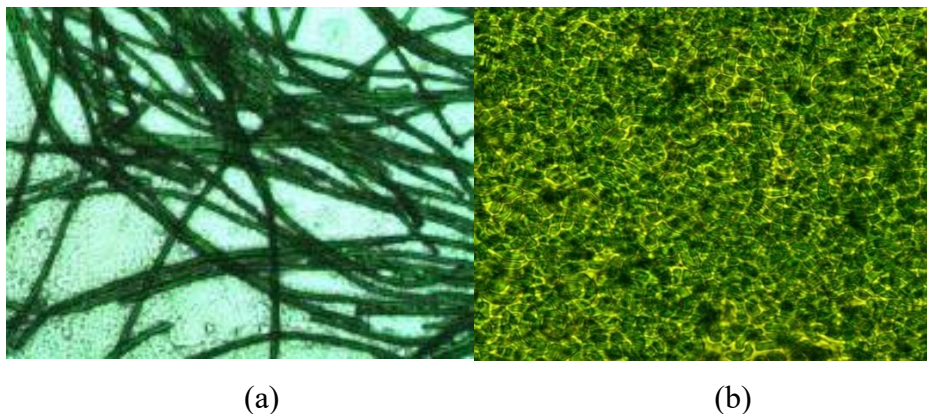


Figura 2.2 – Imagens microscópicas da *Spirulina platensis* (a) imagem externa (b) imagem aproximada de uma colônia. Fontes: (a) autor (b) [www.daphniaculture.com](http://www.daphniaculture.com)

## 2.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA EM COMBUSTÍVES

A biomassa pode ser convertida em formas úteis de energia usando vários processos diferentes. São as propriedades inerentes da fonte de biomassa, como tipo e quantidade de matéria-prima, que determinam a escolha do processo de conversão e as dificuldades de processamento que, porventura, ocorram. Os produtos principais da conversão de biomassa, como combustíveis e matéria-prima para a produção de químicos, podem ser obtidos por meio

de algumas tecnologias que atualmente são fontes de inúmeras pesquisas: bioquímica/biológica, transesterificação e termoquímica (MCKENDRY, 2002).

Nesse contexto, por serem uma fonte potencial de energia renovável, a biomassa de microalgas é um exemplo de material que pode ser convertido em biocombustível, por meio desses processos (AMIN, 2009). Na Figura 2.3 são apresentados os diferentes processos de conversão que a biomassa de microalgas pode assumir, para a produção de biocombustíveis.

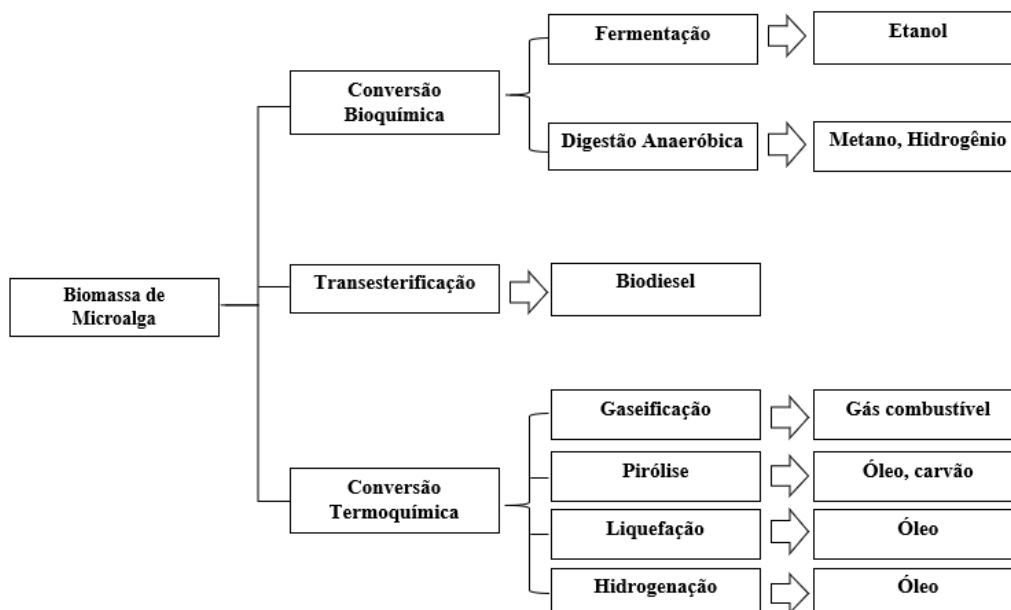


Figura 2.3 – Processos de conversão de energia a partir de biomassa de microalga (adaptado: MATA *et al.*, 2010).

Mesmo que uma biomassa possa ser submetida a diversos processos de conversão (bioquímicos, termoquímicos ou transesterificação), a energia total disponível do recurso é a mesma. A quantidade real de energia obtida e a forma dessa energia variarão de uma tecnologia de processo para outra.

### 2.2.1 Processos bioquímicos

A técnica de fermentação é utilizada em vários países, para produzir etanol a partir de culturas que são fontes de açúcares e amido. Nesse processo, os polissacarídeos são convertidos em etanol por ação enzimática de microrganismos como as leveduras.

O processo de digestão anaeróbica é a conversão de material orgânico da biomassa em biogás (mistura de metano e dióxido de carbono). Por possuírem baixos teores de lignina e alta umidade, as algas são materiais promissores para esse processo (VERGARA-FERNANDEZ *et al.*, 2008).

### 2.2.2 Transesterificação

A transesterificação é uma reação química entre triglicerídeos e álcool, catalisada por ácidos ou bases, cujos produtos principais são uma mistura de ésteres e glicerol.

Como ocorre no reino vegetal, as microalgas são compostas por triglicerídeos em forma de ácidos graxos. Assim, os métodos para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais podem ser aplicados à produção de biodiesel de óleos de microalgas. Para serem utilizados como matéria-prima para produção de biodiesel por transesterificação, os óleos de microalgas são obtidos por métodos de extração com solvente orgânico a partir de algas previamente desidratadas.

Nesse contexto, o processo técnico para obtenção desse produto partindo-se da biomassa de microalgas, tem sido investigado (DONG *et al.*, 2013; MUHAMMAD *et al.*, 2013) e os avanços na tecnologia sugerem que a produção industrial de biodiesel a partir de óleos de microalgas possa ser viável no futuro (HUANG *et al.*, 2010).

### 2.2.3 Processos termoquímicos

A conversão termoquímica é a decomposição térmica de biomassa capaz de garantir a produção de combustível gasoso, líquido ou sólido. Dentre as rotas usadas para transformar a biomassa em produtos aplicáveis como energia útil, destacam-se a gaseificação, hidrogenação, liquefação e pirólise (ENCINAR *et al.*, 2000; MCKENDRY, 2002).

A pirólise é definida como a degradação térmica de biomassa na ausência total ou parcial de oxigênio, para obtenção de produtos líquido (bio-óleo), sólido (carvão) e gasoso (DERMIBAS, 2009; YANG *et al.*, 2019). Este processo ocorre, normalmente, em uma faixa de temperatura que varia de 350°C a 750°C e pode ser, tradicionalmente, dividido entre pirólise lenta (convencional), pirólise rápida e pirólise *flash*. Entende-se por pirólise lenta o processo que ocorre à temperatura de aproximadamente 400°C, em um tempo de residência superior a 30 min e com uma taxa de aquecimento na faixa de 0,1 a 1°C/s. A pirólise é considerada rápida quando ocorre em temperaturas iguais ou superiores a 500°C, em um tempo de 10 a 20 s e a

uma taxa de aquecimento que varia de 1 a 200°C/s. A pirólise flash ocorre em temperaturas similares à pirólise rápida, no entanto, esse processo possui um tempo de residência de aproximadamente 1 s e taxa de aquecimento de 1000°C/s (SABER *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2019). Além das condições operacionais, várias propriedades da matéria-prima, tais como densidade, tamanho, umidade, composição química e propriedades estruturais, influenciam no processo e na composição dos produtos.

As pesquisas sobre pirólise de microalgas mostram que os rendimentos de produtos líquidos podem variar a depender da espécie e das condições do processo. Miao *et al.* (2004b) estudaram a pirólise em leito fluidizado das microalgas *Chlorella sp.* e *Microcystis aeruginosa*, nas mesmas condições de temperatura, e obtiveram 57,9% de rendimento de bio-óleo, para a primeira, e 24% de rendimento do produto líquido no estudo da pirólise da segunda espécie. Alguns anos mais tarde, ao estudar a pirólise em micro-ondas da microalga *Chlorella sp.*, Du *et al.* (2013) obteve um rendimento de 28,6% do produto líquido.

Apesar do seu alto conteúdo energético, os bio-óleos podem apresentar algumas características indesejáveis como variabilidade das suas propriedades físico-químicas devido à sua instabilidade térmica e a presença de fase aquosa, que ainda limitam sua utilização direta como biocombustíveis (RADLEIN, 2010).

Além disso, a presença de compostos nitrogenados, comumente encontrados em bio-óleos gerados a partir de microalgas, também afetam a qualidade desse produto, conferindo-lhes instabilidades térmica e de armazenamento (PRADO *et al.*, 2017). Outros aspectos indesejáveis como alta acidez, possibilidade de reações de polimerização e condensação e, ainda, baixo poder energético, podem ser observados nos bio-óleos obtidos de microalgas, quando nestes ocorrerem a presença excessiva de compostos oxigenados (KERSTEN *et al.*, 2007).

### 2.3 COMPOSIÇÃO DO BIO-ÓLEO

O bio-óleo é uma microemulsão de cor marrom-escura composta por hidrocarbonetos (benzeno, tolueno, xileno, dentre outros), compostos oxigenados (ácidos carboxílico, cetona e fenóis, dentre outros) e compostos nitrogenados (aminas, amidas, pirroles, piridina, dentre outros) (YANG *et al.*, 2019). Sua composição elementar aproxima-se à biomassa, uma vez que é formado pela fragmentação dos seus componentes principais como, proteínas, carboidratos e lipídios (PEACOCKE, 1994; BRIDGWATER, 2012).

As proteínas presentes na composição das microalgas são responsáveis pela formação de compostos nitrogenados N-heterocíclicos, devido à decomposição das estruturas  $\text{NH}_3$  presente nos aminoácidos constituintes das células proteicas (FABBRI *et al.*, 2012). Outro componente da biomassa de microalgas são os monossacarídeos que são carboidratos simples conectados por ligações glicosídicas. Quando decompostos via pirólise, esses constituintes resultam em compostos oxigenados e água (METTLER *et al.*, 2012).

Segundo Wang *et al.* (2017), carboidratos e proteínas não devem ser considerados apenas de forma isolada, uma vez que existe interação entre esses componentes durante o processo de decomposição térmica. De acordo com os autores, uma dessas interações é a reação de Maillard, uma reação química que ocorre entre um aminoácido ou proteína com um carboidrato redutor (em solução básica apresenta um grupo carbonílico livre) e que pode contribuir para o aumento de compostos indesejados ao bio-óleo, mas também promover rotas alternativas de reação que favoreçam a formação do produto líquido em detrimento aos gases não condensáveis. Na Tabela 2.1 são apresentados alguns dados de propriedades físico-químicas dos bio-óleos provenientes de dois tipos de biomassa: microalgas e lignocelulósicas.

Tabela 2.1 – Comparação entre propriedades físico-químicas de bio-óleos de biomassas de microalgas e lignocelulósica (adaptado: Yang *et al.*, 2019).

<b>Propriedades do Bio-óleo</b>	<b>Microalga</b>	<b>Material lignocelulósico (Lehto <i>et al.</i>, 2013)</b>
pH	9,3 – 9,9	2,0 – 3,8
Densidade a 20°C (g/mL)	0,98 – 1,2	1,1 – 1,4
Viscosidade a 40°C (cP)	6 - 11	4 - 20
Poder calorífico superior (MJ/kg)	26 - 42	15 – 21
<b>Composição elementar (% em peso)</b>		
C	62,3	55,3 – 63,5
H	6,7 – 12,0	5,2 – 7,0
N	5 – 16	0,07 – 0,39
S	< 0,1 – 0,8	0,00 – 0,05
O	18,2	35 - 40

Comparado com os bio-óleos produzidos a partir da biomassa lignocelulósica, o bio-óleo de microalga contém menor teor de oxigênio, um poder calorífico mais alto e são menos viscosos e, portanto, mais fáceis de serem bombeados e transportados (YANG *et al.*, 2019). Por isso, sua aplicação tem sido avaliada como uma vantagem diante do uso dos materiais de origem lignocelulósica.

## 2.4 MELHORAMENTO DO BIO-ÓLEO

Dentre as várias possibilidades de uso, a substituição dos combustíveis fósseis por bio-óleo tem sido a maior motivação para os estudos nesse campo. No entanto, apesar de apresentarem grande potencial para essas aplicações, o bio-óleo, devido as suas propriedades físico-químicas peculiares, dificilmente poderá ser usado na sua forma bruta, como combustível nos motores à combustão. Assim, técnicas que preveem a melhoria desse produto, a fim de capacitá-lo para uso em substituição aos combustíveis a base de petróleo, ou como vias de melhoramento de químicos, têm sido estudadas.

### 2.4.1 Craqueamento catalítico

Os bio-óleos podem ter sua qualidade melhorada pela adição de catalisadores, durante ou após a pirólise (pirólise catalítica). O principal objetivo do uso de catalisadores é obter um bio-óleo de qualidade superior e mais estável, através da remoção de compostos indesejáveis e aumento do conteúdo de hidrocarbonetos.

Nesse processo, o oxigênio contido no bio-óleo pode ser removido na forma de H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> e as moléculas são cataliticamente convertidas a hidrocarbonetos (ZHANG *et al.*, 2007). Além de reações de desidratação, que é a principal via de eliminação de oxigênio, também ocorrem outras reações como descarbonilação, descarboxilação, polimerização e aromatização. (HUBER *et al.*, 2006a, CORMA *et al.*, 2007).

Boa parte dos estudos acerca do craqueamento catalítico para *upgrading* dos bio-oléos de pirólise rápida foram realizados a partir de zeólitas (BRIDGWATER, 2012 ; SABER *et al.*, 2016). As zeólitas são materiais microporosos de alumino-silicato e, devido à grande capacidade de adsorção dos seus sítios ativos (geralmente ácidos), são comumente usadas como catalisadores e adsorventes. Segundo Guo *et al.* (2009), embora o craqueamento catalítico seja uma técnica predominante, para os estudos de melhoramento da qualidade do bio-óleo, a

escolha de um catalisador que apresente bom desempenho e baixa formação de coque, ainda exige esforços.

No geral, o ajuste da disponibilidade dos sítios ácidos dos catalisadores é fator importante na sua escolha, uma vez que isto afeta a seletividade do sistema, e a deposição de carbono na superfície do mesmo (HUANG *et al.*, 2009, MORTENSEN *et al.*, 2011) leva à formação do coque. Uma alternativa para promover a desoxigenação do bio-óleo, evitando a desativação rápida dos catalisadores por deposição de coque e baixo rendimento de líquido, seria o seu craqueamento a partir do uso de catalisadores bifuncionais (caráter ácido e básico) ou básicos (COURTNEY *et al.*, 2006).

## 2.5 USO DE CATALISADORES NO BENEFICIAMENTO DO BIO-ÓLEO DAS MICROALGAS

A grande quantidade de proteína presente na biomassa de microalgas confere um certo teor de compostos nitrogenados nos bio-óleos derivados desse material, o que dificulta sua aplicação como combustível. Além disso, a presença de compostos oxigenados, nesses óleos (pela decomposição de moléculas de carboidratos) também são responsáveis pela sua instabilidade por lhes proporcionar baixos poder calorífico, comparado com o óleo derivado de petróleo.

Segundo Furimsky e Massoth (2005), o conteúdo elevado de nitrogênio na composição do bio-óleo pode contribuir para o aumento das emissões de NO<sub>x</sub> durante a combustão direta, o que acarretaria em problemas ambientais. Além disso, nas etapas de *upgrading* do bio-óleo, via craqueamento catalítico, os compostos nitrogenados podem aderir aos sítios ácidos ativos, dos catalisadores convencionalmente utilizados nesse processo (zéolitas), desativando-os e conseqüentemente impedindo sua ação durante a reação. A maioria dos estudos sobre melhoramento dos óleos de microalgas envolve o uso de catalisadores ácidos.

Jafarian e Tavasoli (2018) investigaram o efeito de metais (Fe, Ce e Ni) suportados em HMSZSM-5, no melhoramento do óleo de pirólise (a 500°C) de *Spirulina platensis*. Os autores concluíram que o líquido obtido a partir da pirólise catalítica usando Fe/HMSZSM-5, Ce/HMSZSM-5 e Ni/HMSZSM-5 conteve maior percentual de hidrocarbonetos (aromáticos e não aromáticos) quando comparados a pirólise não catalítica. Além disso, o catalisador Fe/HMSZM-5 foi o mais favorável para a redução de compostos oxigenados. Em relação aos compostos nitrogenados, houve redução significativa com o uso dos três tipos de catalisadores.



Poucos são os estudos acerca da atividade de catalisadores básicos na pirólise de microalgas. Babich *et al.* (2011) verificaram o desempenho do catalisador básico  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  no *upgrading* do bio-óleo da microalga *Chlorella sp.* e, apesar de terem encontrado resultados promissores quanto ao aumento do rendimento de hidrocarbonetos, os autores não reportaram nenhuma informação relativa à redução de compostos nitrogenados.

No estudo cinético dos efeitos de catalisadores sobre a pirólise catalítica de microalgas, Xu *et al.* (2014) relataram que metais alcalinos e alcalinos terrosos tiveram um efeito positivo na desoxigenação e desnitração dos óleos avaliados.

Alguns autores têm investigado o uso de catalisadores bifuncionais na melhoria da qualidade do bio-óleo. Andrade *et al.* (2018a) estudaram o catalisador derivados da hidrotalcita, usando uma proporção de biomassa:catalisador de 1:2 para o bio-óleo de *Chlamydomonas reinhardtii*. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a pirólise catalítica com óxidos mistos derivados da hidrotalcita aumentou a formação de hidrocarbonetos aromáticos e reduziu a formação de compostos nitrogenados na composição do bio-óleo obtido.

É interessante destacar que a pirólise catalítica pode ser realizada em duas configurações de reatores: *in situ* ou *ex situ*. A pirólise catalítica *in situ* ocorre quando a matéria-prima e o catalisador são misturados no mesmo reator antes da pirólise, dessa forma, pode ocorrer redução dos custos de capital e operacional do sistema. Em contrapartida, é necessário a introdução de maiores quantidades de catalisador para garantir o contato suficiente entre o mesmo e os vapores da pirólise (FAN *et al.*, 2018).

No processo *ex situ*, a biomassa e o catalisador são colocados em reatores distintos. Dessa forma, a matéria-prima é primeiramente convertida nos vapores pirolíticos que em seguida percolam o leito catalítico, e só depois o bio-óleo é condensado. A ausência de contato entre biomassa e catalisador, na configuração *ex situ*, reduz a formação de coque e cinzas no catalisador e possibilita a sua recuperação, uma vez que o mesmo não é contaminado pelo bio-carvão, como ocorre no sistema *in situ* (LI *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2018).

## 2.6 CATALISADORES DO TIPO HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

Hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como argilas aniônicas, são materiais naturais ou sintéticos formados por camadas de hidróxido duplos contendo espécies aniônicas no espaço interlamelar (VACCARI, 1998). Os HDL têm sido aplicados como catalisadores ou precursores de óxidos mistos para diversas aplicações no ramo de catálise

heterogênea (LI e DUAN, 2006). A estrutura desses compostos (Figura 2.4) é formada pelo empilhamento de camadas lamelares semelhantes à estrutura da brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ , composta de cátions bivalentes e trivalentes, balanceados por ânions e moléculas de água, em uma região interlamelar (TICHIT *et al.*, 1995).

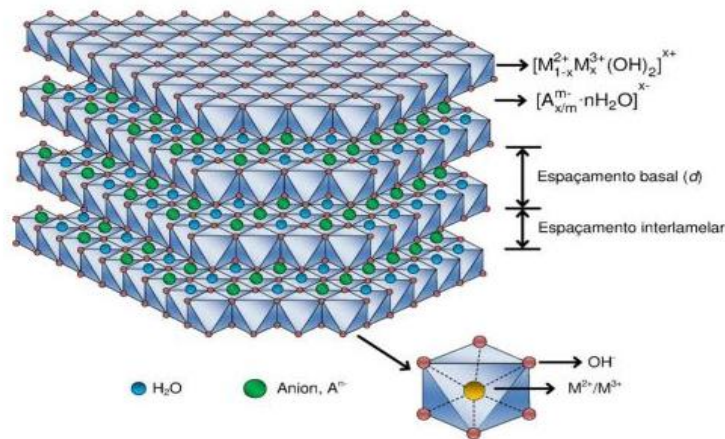


Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura do HDL (TRONTO *et al.*, 2013).

A composição química dos hidróxidos duplo lamelares é representada pela seguinte fórmula geral:  $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} (\text{A}^{m-})_{x/m} n\text{H}_2\text{O}$ , em que  $\text{M}^{2+}$  representa qualquer cátion bivalente, como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , e  $\text{M}^{3+}$  qualquer cátion trivalente:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , entre outros. Além disso,  $\text{A}^{m-}$  é um ânion com  $m^-$  cargas negativas (CAMPOS-MOLINA *et al.*, 2010).

Segundo Cavani *et al.* (1991), para se obter um hidróxido duplo lamelar puro, a razão molar  $[x = \text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})]$  entre os cátions deve variar de  $0,20 < x < 0,33$ . No entanto, outros autores sugerem que o valor de  $x$  deve estar compreendido entre  $0,14 < x < 0,50$  para se obter a estrutura do composto puro (CAVANI *et al.*, 1991; CREPALDI e VALIM, 1998). Esta razão determina a densidade de carga na lamela do HDL e influencia algumas propriedades do material, como cristalinidade e capacidade de troca iônica. De maneira geral, um aumento dessa razão diminuiu a cristalinidade do material (CREPALDI e VALIM, 1998).

### 2.6.1 Hidrocalumita

A hidrocalumita (HDC) é um tipo de HDL composto por Ca e Al, distribuídos ordenadamente dentro de suas camadas de estrutura hexagonal com uma simetria romboédrica,

intercalados com carbonato e representada pela fórmula geral  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (LÓPEZ-SALINAS *et al.*, 1996; ROUSSELOT *et al.*, 2002). Quando submetida a tratamento térmico (calcinação) a diferentes temperaturas, a hidrocalumita é convertida em óxidos mistos, favorecendo sua aplicação como catalisadores básicos (LINARES *et al.*, 2014).

O efeito da temperatura de calcinação nas propriedades dos óxidos derivados de HDC tem sido avaliado por alguns autores. López-Salinas *et al.* (1996) avaliaram o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades ácido-base da hidrocalumita. Os resultados observados a partir da técnica de TPD- $\text{CO}_2$  (dessorção a temperatura programada) mostraram que o catalisador calcinado a  $800^\circ\text{C}$  apresentou 90% de sítios básicos fortes, enquanto aqueles calcinados a  $300^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$  não apresentaram força básica.

Pérez-Barrado *et al.* (2015) testaram algumas hidrocalumitas calcinadas a diferentes temperaturas na reação de esterificação do glicerol em di-pentaglicerol e constataram que a conversão e a seletividade da reação mostraram-se fortemente dependentes dos sítios ácidos e básicos. Rossi *et al.* (2019) investigaram a aplicação de HDC calcinadas a  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  como adsorvente de dióxido de carbono. Os autores observaram que na temperatura de calcinação de  $600^\circ\text{C}$  o catalisador apresentou melhores resultados no processo de adsorção de  $\text{CO}_2$ , devido à força de seus sítios básicos.

## 2.7 ENERGIA SOLAR

Segundo a Agência Internacional de Energia – IEA (2016), desde a década de 1990 as fontes de energias renováveis crescem, em média, 2,2% ao ano. No balanço divulgado em 2018, pela agência, as fontes de energia solar, eólica, geotérmica, hidráulica e de biomassa representaram juntas 14% da matriz energética mundial (Figura 2.5).

O Balanço Energético Nacional (BEN) divulgado no ano de 2019 pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE (vinculada ao Ministério de Minas e Energia – MME) apontou que 45,3% da matriz energética brasileira, consumida no ano 2018, foram de origem renovável. Dentro desse percentual, os dados destacaram um aumento de 316,2% sobre o uso da energia solar, no Brasil, do ano de 2017 para o ano de 2018, devido principalmente à implantação de sistemas fotovoltaicos.

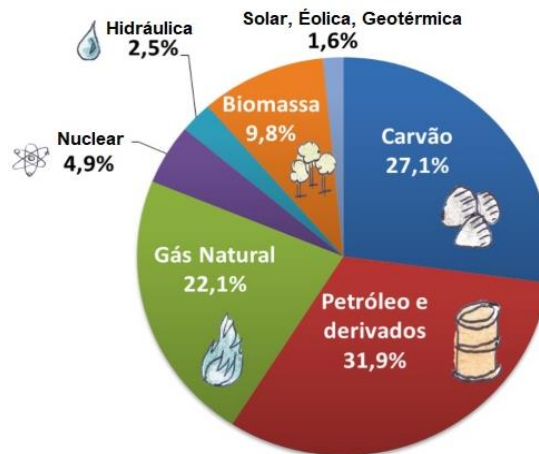


Figura 2.5 – Matriz Energética Mundial 2016 (adaptado: [www.epe.gov.br](http://www.epe.gov.br)).

Segundo o IEA (2018), a energia solar tem sido bastante utilizada, em nível mundial, para geração de eletricidade. Sabe-se que no Brasil o uso desse recurso é bastante promissor, uma vez que 92% do território nacional situa-se em região intertropical, sendo assim, a incidência solar ocorre de maneira mais distribuída e uniforme durante todo o ano, se comparada a regiões de zona temperada. Todavia, atualmente, a energia elétrica gerada a partir da energia solar não é capaz de atender a demanda energética global (ZENG *et al.*, 2017). Uma alternativa, portanto, seria o aproveitamento da energia solar como fonte de energia na produção de combustíveis, através de processos termoquímicos, na qual o sol seria a fonte de calor que alimenta o processo.

Para que isto seja viável, além do fornecimento de matéria-prima carbonácea (carvão, biomassa e resíduos), a radiação solar incidente (em torno de  $1 \text{ kW/m}^2$ ) deve ser intensificada por dispositivos de concentração óptica tais como lentes de Fresnel, a fim de fornecer a energia térmica necessária capaz de converter o material a gás de síntese como produto principal por gaseificação ou bio-óleo, carvão e gás por pirólise solar.

### 2.7.1 Radiação Térmica

Dentre os fenômenos de transferência de calor, a radiação é o único que não precisa de um meio físico para que ocorra. Nesse caso, o transporte de calor se dá pela propagação de ondas eletromagnéticas que se movimentam na velocidade da luz e não sofrem alteração no vácuo (ÇENGEL, 2009). A radiação solar possui uma ampla faixa de comprimentos de onda, denominada espectro eletromagnético (Figura 2.6).

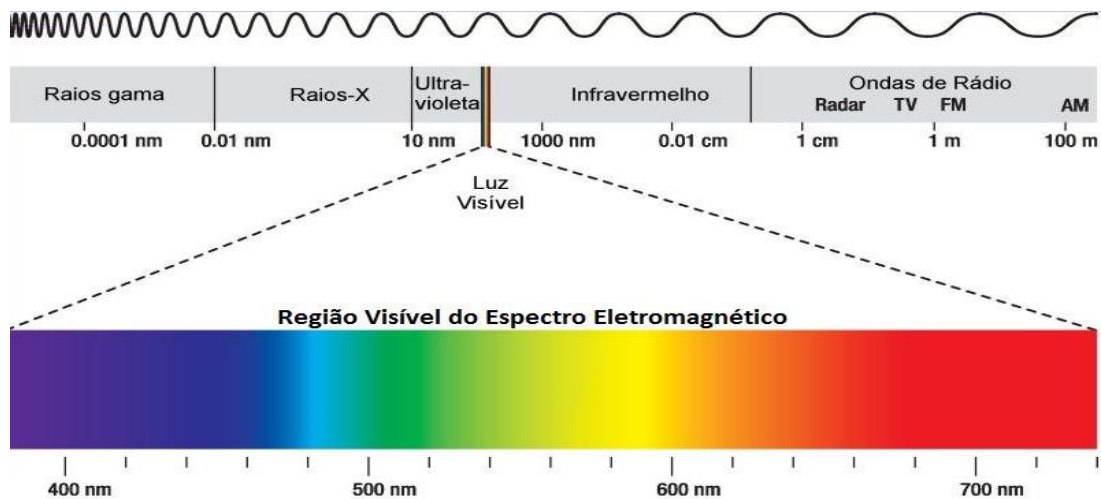


Figura 2.6 – Espectro Eletromagnético. Fonte: [www.knoow.net](http://www.knoow.net)

No entanto, a faixa de comprimento de onda capaz de gerar energia na forma de calor, concentra-se no intervalo entre o final da radiação ultravioleta e toda faixa de luz visível e infravermelha (ROTHWELL, 2007; ÇENGEL, 2009). A radiação na faixa do infravermelho, é emitida pelos movimentos dos átomos e moléculas em um objeto. Em condições de elevadas temperaturas, esse movimento se intensifica, dessa forma, maior será a radiação infravermelha produzida por eles. Todos os corpos com temperatura acima do zero absoluto emitem radiação.

## 2.8 CONCENTRADOR SOLAR

Concentradores solares são equipamentos que aumentam a quantidade de energia solar incidida sobre um absorvedor (receptor), por meio da convergência dos raios solares para uma região focal que pode ser do tipo linear ou pontual. Para isso, utilizando-se de superfícies reflexivas ou refrativas, podendo essas serem fixas ou móveis (GOSH e PRELAS, 2011). A eficiência desses equipamentos está vinculada à sua precisão óptica, às condições de isolamento térmico da parte absorvedora e às condições climáticas do local de instalação (vento, nuvens, chuva e níveis de incidência de radiação solar).

Os concentradores solares mais comuns são o concentrador plano, o tipo calha parabólico (cilíndrico), o tipo bacia parabólico (disco), a torre solar e as lentes do tipo Fresnel. A escolha do melhor tipo, depende das necessidades de processo, tais como índice de concentração, formato do absorvedor e temperatura requerida (PRADO, 2015).

### 2.8.1 Lentes de Fresnel

As Lentes de Fresnel, a depender da sua configuração, podem operar de acordo com o princípio da reflexão (KALOGIROU, 2004), como os outros concentradores solares, ou também pelo princípio da refração (SIERRA e VÁZQUEZ, 2005a; ANDREEV *et al.*, 2006, PRADO 2015). No sistema de refração, o qual se utilizará nessa dissertação, a luz do sol é focalizada por meio de uma série de sulcos paralelos, longe da linha central. A luz solar que passa por cada “ranhura” é refratada em um ângulo ligeiramente diferente e converge para um único ponto focal (Figura 2.7). A radiação solar, é absorvida na zona focal e aproveitada como energia térmica em sistemas de geração de energia elétrica, geração de vapor, processos de dessalinização, processos termoquímicos, dentre outros.

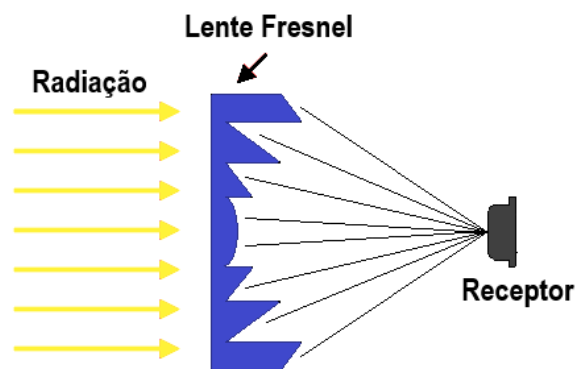


Figura 2.7 – Esquema da concentração da radiação solar por Lente de Fresnel (adaptado de [www.arduinoocia.com.br/sensor-presenca-arduino-modulo-pir-dyp-me003/](http://www.arduinoocia.com.br/sensor-presenca-arduino-modulo-pir-dyp-me003/)).

Apesar de as primeiras lentes de Fresnel terem sido fabricadas em vidro, logo após sua descoberta em 1822, as primeiras tentativas em utilizar esse dispositivo para coleta da radiação solar ocorreram em meados dos anos de 1960, quando plásticos como o polimetilmetacrilato (PMMA) tornaram-se disponíveis e foram empregados em suas construções (LEUTZ e SUZUKI, 2001; XI *et al.*, 2011).

Sierra e Vázquez (2005b) aplicaram a energia solar concentrada por uma lente de Fresnel como fonte de calor para modificar superfícies de materiais metálicos. As temperaturas (1225°C a 1725°C) obtidas no ponto focal do concentrador, foram capazes de fornecer a energia térmica necessária para o tratamento de uma mistura de níquel e alumínio, promovendo a formação da liga metálica (NiAl) usada como revestimento de peças de aço-carbono.

Nia *et al.* (2014) utilizaram uma Lente de Fresnel para concentrar a radiação solar direcionado o foco do concentrador para um módulo termoeletrico, a fim de gerar energia elétrica. Os resultados apontaram que a eficiência do sistema foi de 51,33% sob uma intensidade de radiação de 705,9 W/m<sup>2</sup>.

Prado (2015) avaliou a aplicação da energia solar para dessalinização da água por meio de concentradores solares. Com o uso de uma lente de Fresnel, o autor obteve uma produção de 5,06 kg/m<sup>2</sup>.dia de água dessalinizada, partindo-se de uma fonte com 4 % de sal marinho. Segundo o autor, esta seria uma quantidade de água suficiente para saciar a sede diária de pelo menos dois adultos.

## 2.9 PIRÓLISE SOLAR

A pirólise solar é um processo promissor na conversão de biomassa em biocombustíveis. Nas vias de se obter um combustível rico em carbono e totalmente renovável, o processo de pirólise solar utiliza a energia proveniente do sol como fonte de calor para conduzir as reações de pirólise e garantir um processo de conversão termoquímica que descarregue menos poluição no ambiente, quando comparada à pirolise convencional.

Nesse caso, a radiação solar concentrada que atua como fonte de calor para um processo de pirólise aquecido externamente (contrário ao método convencional cujo fluxo de calor, atua de dentro para fora do reator), favorece a ocorrência de altas temperaturas na biomassa, promovendo a sua conversão em combustíveis transportáveis (gás, bio-óleo e carvão) (ZENG *et al.*, 2015a).

Além de ser uma forma de aproveitamento da energia solar para geração de energia armazenável e transportável (YADAV EBANERJEE, 2016), a pirólise solar tem o benefício de apresentar rápidas taxas de aquecimento e altas temperaturas em um curto período de tempo (LEDE, 1999). Dessa forma, existe a vantagem de a biomassa ser rapidamente elevada a temperaturas mais altas, favorecendo a obtenção de altos rendimentos de bio-óleo, uma vez que, os vapores formados durante a reação passam por um choque térmico, da zona de alta temperatura (foco da radiação concentrada) à zona de baixa temperatura (sistema de resfriamento), e são imediatamente condensados, minimizando a decomposição secundária, do líquido em gás (HOPKINS *et al.*, 1984).

Algumas pesquisas sobre pirólise solar abrangem o uso de lâmpadas, como as de xenônio, que simulam o espectro solar usado como fonte de aquecimento (BOUTIN *et al.*, 1998; POZZOBON *et al.*, 2014; XIE *et al.*, 2019).

Recentemente, Hijazi *et al.* (2018) utilizando a energia solar concentrada executaram a pirólise solar catalítica e não-catalítica, de tiras de pneu com o uso de lentes de Fresnel e investigaram o efeito do uso de catalisadores de dióxido de titânio puro ( $\text{TiO}_2$ ) e também de  $\text{Pd/TiO}_2$ ,  $\text{Pt/TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , no rendimento do produto gasoso. Os autores relataram que para uma faixa de radiação de 950 a 1050  $\text{W/m}^2$  foi possível atingir temperaturas de aproximadamente 550°C no ponto focal. Foi reportado que o rendimento do gás aumentou em 7% com a adição do catalisador puro e 21% com o uso do paládio suportado com dióxido de titânio, para um tempo de reação de 15 min.

Zeng *et al.* (2019) estudaram a pirólise de madeira impregnada com Cu e Ni usando um sistema de concentração solar composto por um heliostato, um disco parabólico e um aparato capaz de controlar a radiação incidente no reator. Os estudos foram realizados nas temperaturas de 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C e 1600°C, taxas de aquecimento de 10 e 50°C/s e sob um tempo de reação de 5 min. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura favoreceu o rendimento de gás e provocou decréscimo no rendimento de sólido e líquido e que nos casos em que a biomassa foi impregnada apenas com níquel, houve favorecimento da formação dos gases  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  comparada com os resultados da pirólise com a biomassa sem impregnação de metais.

A literatura reporta poucas pesquisas que avaliaram a metodologia de superfícies de resposta com o intuito de otimizar um sistema multivariável em uma operação de pirólise solar. Zeng *et al.* (2015b) utilizaram a técnica de superfície de resposta para investigar os efeitos da temperatura, a taxa de aquecimento e o fluxo de argônio no rendimento dos produtos, no poder calorífico e na composição do gás gerado a partir da pirólise solar de madeira. Foi verificado que a temperatura e a taxa de aquecimento foram as variáveis que mais influenciaram nas respostas e o fluxo de argônio mostrou-se insignificativo.

Um estudo de um sistema multivariável (carga mássica de biomassa, tempo de reação e porcentagem de catalisador) aplicado à pirólise solar foi avaliado por Andrade *et al.* (2018b), a fim de verificar os efeitos das variáveis no rendimento de produtos e qualidade do bio-óleo gerado. Os autores observaram que as variáveis estudadas possuem influência significativa, tanto no rendimento quanto na qualidade do produto líquido obtido. Foi relatado que o



rendimento de bio-óleo foi mais afetado pela quantidade de massa de biomassa e o catalisador auxiliou, principalmente, na redução do tempo de reação em prol da formação de hidrocarbonetos presentes no líquido condensado.

Recentemente, Barbosa (2020) avaliou um sistema multivariável semelhante ao estudado por Andrade *et al.* (2018) na pirólise solar catalítica *ex situ* de *Chlamydomonas reinhardtii*. A autora observou um resultado máximo de rendimento de líquido de aproximadamente 48% e constatou que os bio-óleos obtidos na pirólise catalítica, com o uso de óxidos mistos derivados de hidrotalcita, apresentaram hidrocarbonetos de cadeia longa e menores quantidades de compostos oxigenados. Além disso, Barbosa (2020) realizou um estudo de otimização multi-resposta e obteve, uma condição ótima, capaz de obter rendimento de bio-óleo de 38,55% com teor de hidrocarbonetos de 32,65%.

A pirólise solar catalítica *ex situ* de microalgas também foi estudada por Rossi (2020). Em seus estudos, a autora combinou a introdução de gás hidrogênio produzido por eletrólise alcalina, usando como fonte de energia a luz solar, convertida em energia elétrica através de um painel fotovoltaico, ao sistema de pirólise. Rossi (2020) realizou um planejamento experimental com o intuito de avaliar a influência do tempo de reação e da fração mássica de catalisador na formação dos produtos da pirólise e na composição do bio-óleo obtido. Os resultados revelaram que a hidropirólise solar catalítica foi capaz de produzir um rendimento de líquido de aproximadamente 46% em média, atingindo 48% na condição experimental ótima encontrada a partir da técnica de Evolução Diferencial e além disso, o melhor resultado relacionado à composição do bio-óleo apresentou 37% de hidrocarbonetos.

# Capítulo 3

## MATERIAL E MÉTODOS

---

---

### 3.1 BIOMASSA UTILIZADA

#### 3.1.1 *Spirulina platensis*

A microalga *Spirulina platensis* utilizada nos testes de micropirólise e pirólise solar foi adquirida da empresa Brasilvital EIRELI situada na cidade de Anápolis, no estado de Goiás. O lote apresentou umidade inicial de  $82,53 \pm 0,71\%$ . A secagem da biomassa foi conduzida em um Secador Rotatório com Recheio de Inertes desenvolvido no Laboratório de Sistemas Particulados (LSP) (Silva, 2019) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI – UFU). As velocidades de rotação do secador e velocidade de alimentação do ar foram iguais a 60 rpm e 10 m/s, respectivamente. A temperatura do ar de secagem foi de 60°C. Após secagem, a biomassa foi classificada por peneiramento e a massa passante na peneira de 80 *mesh* foi utilizada nos experimentos de micropirólise e pirólise solar.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

#### 3.2.1 Análise Imediata

A caracterização em termos de análise imediata consistiu em quantificar, os teores de umidade, voláteis, cinzas e o carbono fixo da biomassa seca *in natura*.

##### 3.2.1.1 Teor de umidade

O teor de umidade da biomassa foi determinado com o auxílio de um Medidor de Umidade por Infravermelho IV 2500 – GEHAKA, instalado no Laboratório de Análise de Alimentos da FEQUI – UFU. Primeiramente, o equipamento foi pré-aquecido na temperatura da análise (105°C). Em seguida, uma amostra de 2,0 g de biomassa foi inserida ao sistema e submetida ao aquecimento nesta temperatura. O teor de umidade foi obtido ao final de 15 min, quando ocorreu a estabilidade mássica da amostra de microalga submetida a análise.

### 3.2.1.2 Teor de voláteis

Para o teor de voláteis, foi utilizado o método ASTM E872-82 com adaptação para mufla. Uma massa de 1,0 g de *Spirulina platensis* seca foi inserida em cadinho de porcelana. O cadinho contendo a amostra foi tampado e submetido à temperatura de 950°C em uma mufla. Após 7 min, o conjunto foi retirado da mufla e encaminhado a um dessecador até atingir temperatura ambiente e em seguida foi pesado. O teor de voláteis na amostra foi calculado de acordo com a Equação 3.1.

$$\% \text{voláteis} = \left\{ \left[ 100 \left( \frac{w_i - w_f}{w_i - w_c} \right) - \% \text{umidade} \right] \right\} \quad (3.1)$$

Em que  $w_i$  corresponde à massa inicial (amostra + cadinho),  $w_f$  refere-se à massa final, e  $w_c$  à massa do cadinho.

### 3.2.1.3 Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado com base no método ASTM E1534-93. Nesse caso, 1,0 g de microalga seca foi colocada em um cadinho e o conjunto encaminhado para mufla. A amostra foi submetida a aquecimento com uma rampa de 10°C/min até a temperatura de 600°C, na qual permaneceu por um período de 4 h. O percentual de cinzas na amostra foi obtido conforme Equação 3.2.

$$\% \text{cinzas} = \left[ 100 \left( \frac{w_f - w_c}{w_i - w_c} \right) \right] \quad (3.2)$$

Em que  $w_f$  corresponde à massa final (cinzas + cadinho),  $w_c$  é a massa do cadinho, e  $w_i$  refere-se à massa inicial (amostra + cadinho).

### 3.2.1.4 Carbono Fixo

A análise de carbono fixo foi determinada por diferença (Equação 3.3) a partir das análises de teor de voláteis e cinzas, de acordo com o método ASTM Standard D3172.

$$\% \text{carbono} = 100 - \% \text{voláteis} - \% \text{cinzas} \quad (3.3)$$

### 3.2.2 Análise Elementar

Os teores de carbono (%C), hidrogênio (%H), nitrogênio (%N) e enxofre (%S) presentes na amostra seca de biomassa foram determinados usando o equipamento CHNS/O 2400 da Perkin Elmer instalado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQ – UFU). O teor de oxigênio (%O) foi calculado por diferença conforme Equação 3.4 (BASU, 2010).

$$\% \text{O} = 100 - \% \text{C} - \% \text{H} - \% \text{N} - \% \text{S} - \% \text{cinzas} \quad (3.4)$$

### 3.2.3 Poder calorífico

O poder calorífico superior das amostras de biomassa seca foi determinado conforme norma ASTM D240-09, a partir de uma bomba calorimétrica IKAC200, instalada no Laboratório de Nutrição Animal da Faculdade de Medicina Veterinária da Universidade Federal de Uberlândia (FAMEV – UFU). Uma amostra de 0,5 g foi colocada em um recipiente acoplado à bomba e envolto com um fio de algodão com conexão elétrica externa, a fim de que a ignição sobre material fosse possível. O conjunto foi hermeticamente fechado e pressurizado com oxigênio a 30 bar. A bomba foi instalada junto a um banho termostático contendo água a uma temperatura de 18°C para garantir a uniformidade de temperatura ao redor da amostra, durante a análise.

### 3.2.4 Composição química

#### 3.2.4.1 Lipídios

A extração de lipídios foi realizada conforme o procedimento descrito por Montes d’oca *et al.* (2011). Utilizou-se hexano como solvente orgânico e um banho ultrassom com a

finalidade de promover a ruptura celular, facilitando a extração dos lipídios. Para o procedimento, realizado em triplicata, foram pesados 0,5 g de biomassa e a ela adicionados 20 mL de hexano. A mistura foi encaminhada ao ultrassom por 20 min à temperatura ambiente e em seguida, centrifugada a 2000 rpm por 20 min. A fase orgânica (sobrenadante) foi separada do restante e na sequência transferida para um balão de rotoevaporador de peso conhecido e evaporada a 60°C para eliminação do solvente. A porcentagem de lipídios foi então determinada, de acordo com a Equação (3.5).

$$\% \text{ lipídios} = \frac{m_f}{m_i} \quad (3.5)$$

em que  $m_f$  corresponde à massa contida dentro do balão ao término da evaporação e  $m_i$  à massa inicial de biomassa seca.

#### 3.2.4.2 Proteínas

O método de Kjeldahl foi utilizado para determinação do teor de proteínas total, de acordo com as normas da *Association of Official Analytical Chemists (AOAC, 1970)*. Nesse método, a determinação do teor de proteína (Equação 3.6) na amostra é feita com base na determinação do teor de nitrogênio orgânico (Equação 3.7). Para esta análise, o procedimento é dividido nas seguintes etapas: digestão, destilação e titulação.

$$\text{teor de nitrogênio} \left( \% \text{ ou } \frac{\text{g}}{100\text{g}} \right) = \frac{N_{\text{HCl}} (V_{\text{HCl}} - V_{\text{branco}}) f_{\text{HCl}} 1,4}{m_{\text{amostra}}} \quad (3.6)$$

$$\% \text{ proteína} = \text{teor de nitrogênio} \times \text{fator de conversão} \quad (3.7)$$

em que:

$N_{\text{HCl}}$  é a concentração molar de HCl;

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

$V_{\text{HCl}}$  é o volume (mL) de HCl gasto na titulação da amostra;

$V_{\text{branco}}$  é o volume (mL) gasto na titulação do branco;

$m_{amostra}$  é a massa (g) de biomassa utilizada;

fator de conversão = 6,25.

### 3.2.4.3 Carboidratos

O teor de carboidratos foi determinado pelo balanço de massa conforme descrito em Jafarian e Tavasoli (2018), de acordo com a Equação 3.8.

$$\% \text{ carboidratos} = 100 - \% \text{ proteínas} - \% \text{ lipídios} - \% \text{ cinzas} \quad (3.8)$$

### 3.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termogravimétrica Diferencial (ATD)

Para a microalga *Spirulina platensis* foi realizada a análise termogravimétrica em um analisador TGA-50/H50 da Shimadzu. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos a uma taxa de 20°C/min na temperatura de 30°C a 900°C. A análise foi conduzida sob atmosfera de gás hélio (inerte) a um fluxo de 50 mL/min.

### 3.2.6 Espectrofotometria Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR) da biomassa

Os grupos funcionais presentes no bio-óleo foram identificados por meio da análise de espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada. As análises foram realizadas em espectrômetro de infravermelho modelo Spectrum Two da marca PerkinElmer, instalado no Laboratório de Fermentações do Núcleo de Processos Biotecnológicos da FEQUI-UFU. Algumas gotas da amostra de bio-óleo foram depositadas sobre o cristal de leitura e o material foi lido no espectrômetro sob comprimento de onda na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . O número de varreduras foi de 32 *scans* com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da biomassa

A análise de microscopia foi realizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) Veja 3 – Tescan (injetor DES), instalado no Laboratório Multiusuário do IQ – UFU. Para o procedimento, o MEV foi regulado para uma distância focal de 6,90 mm e voltagem de aceleração de 5 kV.

### 3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

#### 3.3.1 Síntese da Hidrocalumita

O composto do tipo hidrocalumita Ca-Al foi obtido pelo método de co-precipitação de nitratos metálicos de cálcio e alumínio com razão molar  $x = [M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})] = 0,25$ . Sendo  $M^{2+}$  o íon  $Ca^{2+}$  e  $M^{3+}$  o íon  $Al^{3+}$ .

A metodologia para o preparo do catalisador foi adaptada daquela descrita por López-Salinas *et al.* (1996). Para a síntese do catalisador, foram preparadas as seguintes soluções, conforme Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Reagentes necessários para preparo das soluções de síntese da hidrocalumita.

Reagente	Massa (g)	Volume de água destilada (mL)	Solução
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	21,47		
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	11,26	100	A
NaOH	160	500	B
$Na_2CO_3$	4,24	200	C

Inicialmente, a solução “A” contendo uma mistura dos nitratos de cálcio [ $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ] e alumínio [ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ] foi gotejada com o auxílio de uma bureta, sobre um béquer contendo a solução “B”, à temperatura ambiente. Em outra bureta, uma solução de 4 M de NaOH foi adicionada gota a gota ao sistema. O pH foi monitorado e mantido constante igual a 12 durante a coprecipitação por meio do ajuste das vazões das soluções. A homogeneização das soluções foi realizada devido agitação mecânica constante (650 rpm). Após o gotejamento de toda solução “A”, a mistura permaneceu sob agitação por 18 h, para envelhecimento. Após a etapa de envelhecimento, o precipitado foi filtrado em sistema a vácuo utilizando-se um funil de Büchner e simultaneamente foi realizada a etapa de lavagem com água deionizada aquecida na temperatura de 80°C, até se obter pH neutro. O material resultante da lavagem foi seco em estufa a 105°C por um período de 20 h. Em seguida, foi moído até atingir o aspecto de pó fino e classificado em peneira de 80 *mesh*. Após a síntese, os compostos do tipo hidrocalumita foram divididos em três frações que foram calcinadas, em mufla a uma taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup> em fluxo de ar sintético, até 550°C, 700°C ou 850°C, permanecendo nessas temperaturas por 4 h com o objetivo de formar os óxidos mistos de Ca-

Al. As amostras foram nomeadas de HC550, HC700 e HC850, cujos números 550, 700 e 850 indicam a temperatura de calcinação. A amostra pura, não calcinada, foi denominada HC000.

### 3.3.2 Caracterização dos catalisadores

#### 3.3.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG) e Análise Termogravimétrica Diferencial (ATD) do catalisador

A análise termogravimétrica permite verificar a perda de massa do material em função do aumento da temperatura. Para as amostras calcinadas e não calcinada de catalisador, realizou-se a análise no equipamento TGA-50/H50 da marca Shimadzu. Cerca de 10 mg de catalisador foram aquecidos de 30°C a 900°C a uma taxa fixa de 10°C.min<sup>-1</sup> sob fluxo de gás hélio (50 mL.min<sup>-1</sup>), a fim de se verificar a estabilidade térmica do catalisador.

#### 3.3.2.2 Área Específica (BET), diâmetro ( $D_p$ ) e volume de poros ( $V_p$ )

A área superficial específica ( $S_{BET}$ ) da hidrocalumita (HC000) e dos óxidos mistos (HC550, HC700 e HC850) foi determinada pelo método Brunauer Emmett e Teller (BET) por adsorção de nitrogênio a 77 K (temperatura do nitrogênio líquido) sob diferentes valores de pressão parcial. O método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) foi usado para determinar a distribuição de tamanho ( $D_p$ ) e volume de poros ( $V_p$ ). Antes de serem analisadas em um sorptômetro Quantachrome (NOV Atouch Gas Sorption Analyser LX) instalado no Laboratório do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo Mineiro (GMIT), nas dependências do IQ-UFU, as amostras de catalisador foram submetidas a um tratamento térmico (300°C por um período de 3 h) sob condições de vácuo.

#### 3.3.2.3 Difração de raio X (DRX)

A técnica de difração de raio X foi aplicada com o objetivo de identificar as fases formadas na síntese da hidrocalumita e dos óxidos mistos obtidos após a etapa de tratamento térmico do catalisador.

As análises de DRX das amostras calcinadas e não calcinada foram realizadas no difratômetro Huber da linha de luz D10B-XPD instalado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) do Centro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), localizado na cidade de Campinas (SP). Para a análise foi utilizada radiação  $CuK\alpha$  (1,540 Å) e uma



velocidade de goniômetro de  $2\Theta.\text{min}^{-1}$ . Os padrões de difração foram registrados em uma região compreendida entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$  com um passo de  $0,003^\circ$  e tempo de contagem de 1 s por passo.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer (1918) (Equação 3.9) que relaciona o tamanho médio do cristalito ( $L$ ) com a largura a meia altura (FWHM) do pico cristalográfico obtido na escala  $2\Theta$  (rad).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.9)$$

em que:

$K$  (constante de Scherrer) = 0,91;

$\lambda$  é comprimento de onda da radiação do cobre em nanômetros = 0,154;

$\beta$  é a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração;

$\theta$  é o ângulo de Bragg em radianos.

Para determinação do valor de FWHM realizou-se a integração do pico avaliado a partir do *software* Origin 8.5.

### 3.3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador

A análise de microscopia foi realizada para todas as amostras calcinadas e não calcinada no microscópio eletrônico de varredura Veja 3 – Tescan (injetor DES) instalado no Laboratório Multiusuário do IQ – UFU. Para a procedimento, o MEV foi regulado para uma distância focal de 6,90 mm e voltagem de aceleração de 5 kV.

## 3.4 PIRÓLISE ANALÍTICA

Os experimentos de micropirólise não catalítica e catalítica da microalga *Spirulina platensis* foram realizados em um micropirolisador Pyroprobe 5200 da CDS instalado no Laboratório de Processos de Separação do NUCAPS/FEQUI-UFU. Para ambos os casos, uma massa de 1,0 mg de biomassa foi colocada em um capilar de quartzo. Contudo, para aqueles em que foi aplicado o catalisador, separou-se a microalga dos óxidos mistos derivados de hidrocalumita com lâ de vidro (inerte), conforme o modelo de configuração *ex situ*. Ademais,

a mesma lâ foi aplicada nas extremidades do capilar, a fim de evitar o arraste de biomassa ou catalisador para dentro do sistema.

Todos os ensaios experimentais foram conduzidos com gás inerte (gás hélio de pureza igual a 99,999%) e taxa de aquecimento de 20°C/ms. Foram avaliadas diferentes faixas de temperatura e ao atingir a temperatura final, a resistência do equipamento permaneceu aquecida por 10 s.

Os produtos da pirólise analítica foram analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas em um equipamento da marca Shimadzu modelo QP2010Plus GC/MS (Laboratório de Processos de Separação do NUCAPS/FEQUI-UFU). Os componentes gasosos foram separados por uma coluna do tipo Rtx-1701 GC 195 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) e programou-se a fonte de ionização para operar com energia de ionização igual a 70 eV e 250 °C de temperatura.

A identificação dos picos principais foi feita com base no tempo de retenção de cada composto, com base nos dados da biblioteca NIST (versão 08), aplicando-se índice de similaridade superior a 80%. Segundo Li *et al.* (2012), a porcentagem de área de picos dos compostos pode ser contrastada para observar a mudança nos seus conteúdos relativos nos vapores de pirólise. Dessa forma, para o tratamento dos dados obtidos pelos experimentos de micropirólise, utilizou-se a área dos picos para determinar as porcentagens relativas dos compostos identificados.

#### **3.4.1 Micropirólise não-catalítica**

Com o intuito de avaliar a influência da temperatura de pirólise na composição do bio-óleo, realizou-se a micropirólise não catalítica nas seguintes temperaturas 450°C, 550°C, 650°C e 750°C.

#### **3.4.2 Micropirólise catalítica *ex situ***

A fim de verificar a influência e seletividade dos catalisadores sob a composição do líquido de pirólise, os ensaios catalíticos foram conduzidos com os precursores de hidrocalumita calcinados nas três temperaturas (550°C, 700°C e 850°C) conforme descrito na seção 3.3.1. Para cada catalisador, em uma dada temperatura de calcinação, realizou-se as reações em quatro faixas de temperatura (450°C, 550°C, 650°C e 750°C). Todos os testes foram realizados com uma razão catalisador/biomassa igual a 1:2.

### 3.5 PIRÓLISE SOLAR

Os testes de pirólise solar foram executados na área externa ao Laboratório de Separação e Energias Renováveis (LASER) da FEQUI-UFU (Bloco 1Z-B), em dias ensolarados e com mínima nebulosidade, o que garantiu valores de radiação na faixa compreendida entre 760 e 860 W/m<sup>2</sup>.

A radiação solar foi concentrada por um concentrador solar do tipo lente de Fresnel, para um ponto focal onde se localizava o reator. Isto, garantiu o calor necessário para que as reações de pirólise ocorressem em estado estacionário, após um tempo de aproximadamente 4 min, na temperatura de 600°C ± 40°C. Na Figura 3.1 é ilustrada a rampa típica de aquecimento do reator durante os experimentos de pirólise solar.

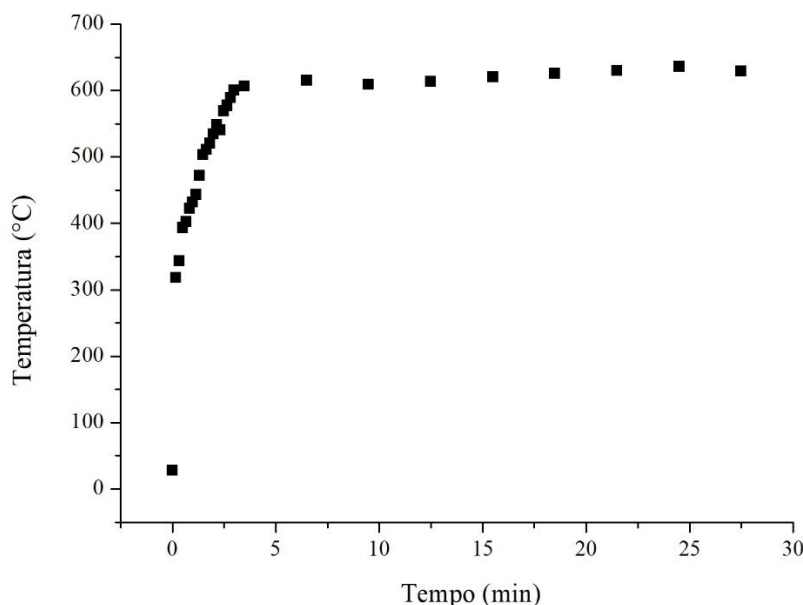


Figura 3.1 - Rampa de aquecimento do reator de pirólise durante os testes solares.

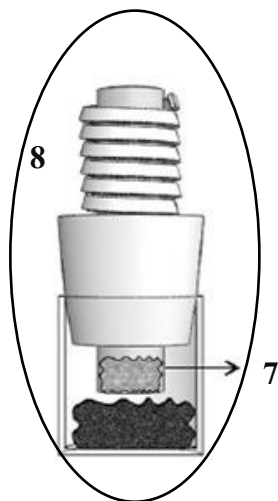
#### 3.5.1 Unidade experimental

##### 3.5.1.1 Unidade solar

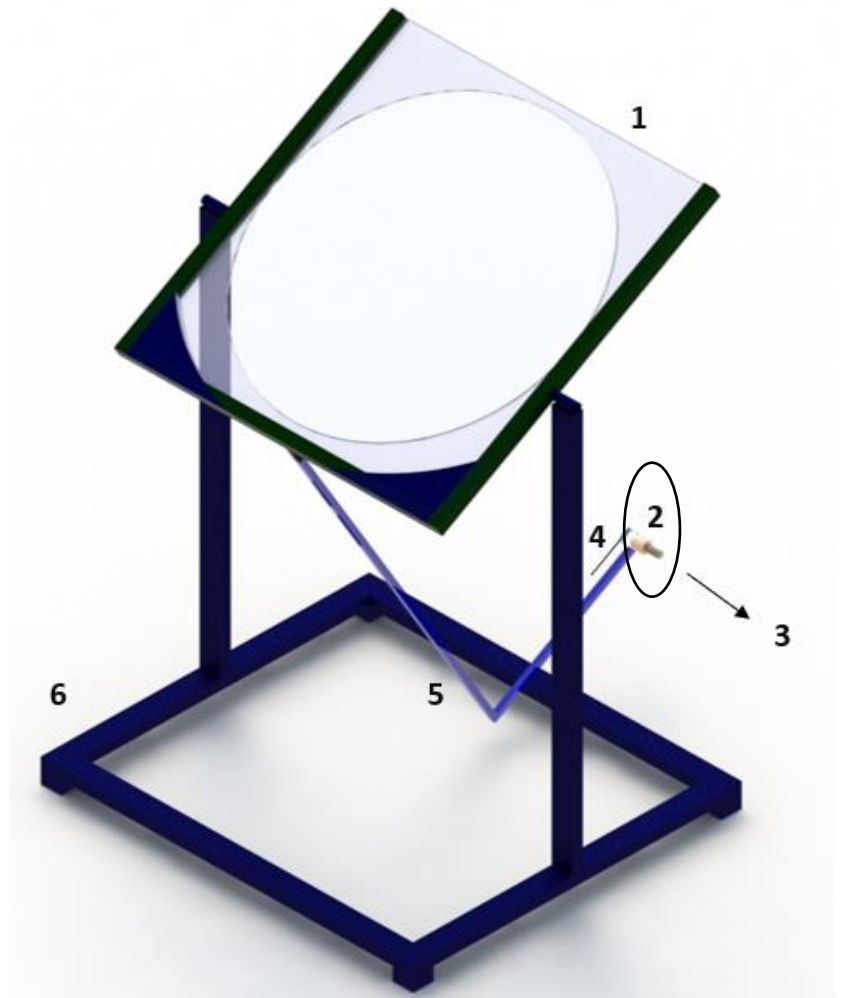
Para garantir o aquecimento do reator de pirólise, uma lente de Fresnel de acrílico (1100 mm de diâmetro, 5 mm de espessura e distância focal de 1500 mm) foi posicionada sobre uma estrutura em aço, com alavanca para travamento e encaixe em madeira. A temperatura de operação de 600°C ± 40 °C foi assegurada utilizando-se 50% da área útil do concentrador solar.

Para isso, metade do dispositivo foi coberto com uma folha de papel pardo e, portanto, os experimentos foram realizados com área da lente igual a 0,5 m<sup>2</sup>. Na Figura 3.2 são ilustrados os principais componentes que integravam a unidade experimental de pirólise solar.

1. Lente Fresnel
2. Reator
3. Tubo de saída dos gases
4. Termopar (tipo K)
5. Barra de apoio para o reator
6. Suporte de apoio para a lente
7. Leito catalítico
8. Manta térmica



(a)



(b)

Figura 3.2 – Esquema da unidade experimental de pirólise solar catalítica *ex situ* (a) reator de pirólise ampliado (b) estrutura com a lente de Fresnel.

O reator de quartzo transparente com 0,94 de transmitância, volume útil de 31,4 cm<sup>3</sup>, espessura de parede de 0,2 cm e diâmetro de 4,4 cm foi disposto no ponto focal da lente e a temperatura foi medida por um termopar (tipo K), localizado na parede externa do reator. O sistema compreendendo o leito catalítico, que consistia em um tubo de aço inox com 1,7 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento, foi acoplado ao reator de quartzo na sua extremidade

superior e uma manta térmica foi envolvida ao reator catalítico, a fim de mantê-lo aquecido. A base do leito catalítico continha uma tela de aço inox capaz de sustentar o catalisador e impedir o contato do mesmo com a biomassa (Figura 3.2a), caracterizando a técnica *ex situ*, além disso, a tela permitia a passagem dos vapores de pirólise do reator para o meio em que se encontrava o catalisador.

Os gases condensáveis foram recuperados em uma unidade de condensação conectada ao tubo de saída do leito catalítico. Esta unidade era composta por um conjunto de 4 condensadores imersos em gelo, onde se coletava o bio-óleo. Uma bomba de vácuo, operando a 600 mmHg, foi colocada à jusante do sistema de condensação para auxiliar a percolação dos vapores pelo leito catalítico.

### 3.5.2 Procedimento Experimental

Inicialmente, 2,0 g de microalga *Spirulina platensis* e uma determinada massa de catalisador (segundo o planejamento experimental) eram pesadas e dispostas nos reatores de pirólise e catalítico, respectivamente. A manta térmica era acionada e testava-se o sistema de vácuo. Em seguida, o conjunto reacional era posicionado na unidade solar e o tubo de saída dos gases de pirólise era conectado ao sistema de condensação. A lente de Fresnel, ainda recoberta, era posicionada na direção do sol, e em seguida descoberta. Nesse momento, toda radiação solar incidente direcionava-se ao ponto focal, onde se localizava o reator e, então, começava-se a contagem do tempo de reação. Dentro do reator de quartzo ocorria a degradação da biomassa e à medida que o processo acontecia, os vapores de pirólise permeavam pelo leito de catalisador.

Findado o experimento, determinava-se os rendimentos dos produtos sólido e líquido por gravimetria. Dessa forma, pesava-se o bio-carvão formado dentro do reator e o líquido recuperado nos condensadores e calculava-se a porcentagem dos materiais obtidos, com base na massa inicial de biomassa de microalga. De posse dos resultados de rendimento de sólido e líquido, calculava-se o rendimento de gás por meio de um balanço de massa conforme Equação 3.10.

$$\% \text{ Gás} = 100 - \% \text{ Líquido} - \% \text{ Sólido} \quad (3.10)$$

O bio-óleo coletado em cada teste foi diluído em 60% (p/p) de etanol e armazenado em congelador, sob temperatura de aproximadamente  $-2^{\circ}\text{C}$ , para subseqüentes análises e

caracterizações. Os resíduos sólidos, obtidos em cada experimento, foram acondicionados à temperatura ambiente, em embalagens vedadas, a fim de evitar o ganho de umidade para também serem analisados posteriormente.

### 3.5.3 Matriz de planejamento

Um Planejamento Composto Central (PCC) com fator de rotabilidade de 1,41 foi elaborado, com o intuito de avaliar a influência das variáveis tempo de reação ( $t$ ) e porcentagem de catalisador ( $C$ ), nos rendimentos dos produtos e na qualidade do líquido obtidos a partir da pirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Spirulina platensis*.

Na Tabela 3.2 é mostrada a matriz do PCC de  $\alpha = 1,41$ , 4 pontos axiais e 1 réplica no ponto central, cujas variáveis independentes  $t$  e  $C$  recebem as codificações  $X_1$  e  $X_2$ , respectivamente, conforme descrito nas Equações 3.11a e 3.11b.

$$X_1 = \frac{t(\text{min}) - 15}{9} \quad (3.11a)$$

$$X_2 = \frac{C(\%) - 29,29}{20,71} \quad (3.11b)$$

Ao estudar a pirólise solar catalítica *in situ* da microalga *Spirulina platensis*, Andrade (2018) verificou, após estudo de otimização, que a maior quantidade de bio-óleo foi alcançada nas condições experimentais de 1,98 g de biomassa, 10 min de reação e porcentagem de catalisador correspondente a 47,10% da massa de biomassa. Diante do exposto, estabeleceu-se que a massa de microalga utilizada nos experimentos, desse trabalho, seria fixada em 2,0 g.

Para escolha do tempo de reação foram realizados alguns testes preliminares utilizando-se a massa de 2,0 g de biomassa. Nesse panorama, diferentes tempos foram avaliados e foi estabelecido que os limites variariam de 2 a 27 min. O limite mínimo foi definido como o menor tempo necessário capaz de condensar uma amostra de produto líquido. O maior tempo foi selecionado com base nos fatores climáticos, com o intuito de garantir que todo o experimento fosse realizado sem que houvesse a passagem de nuvens no céu, o que poderia interromper o fluxo de radiação solar.

Nos processos de pirólise catalítica, o contato do catalisador com a biomassa ou com os vapores gerados pela reação pode influenciar diretamente no rendimento e na qualidade do bio-óleo. Dessa forma, quanto maior for a proporção do catalisador frente à quantidade de biomassa maior será esse contato (IMRAN *et al.*, 2016). Contudo, para aplicação em larga escala, a quantidade de catalisador é fator limitante, principalmente por onerar ao processo. Isto posto, no que diz respeito a variável  $X_2$ , definiu-se a faixa de estudo entre 0 e 58,58% do catalisador em relação à massa de *Spirulina platensis* utilizada.

Tabela 3.2 - Condições do Planejamento Composto Central ( $\alpha = 1,41$ ).

Teste	Valores codificados		Valores decodificados	
	$X_1$	$X_2$	$t$ (min)	$C$ (%)
1	-1,00	-1,00	6,00	8,58
2	-1,00	1,00	6,00	50,00
3	1,00	-1,00	24,00	8,58
4	1,00	1,00	24,00	50,00
5	-1,41	0,00	2,27	29,29
6	1,41	0,00	27,73	29,29
7	0,00	-1,41	15,00	0,00
8	0,00	1,41	15,00	58,58
9	0,00	0,00	15,00	29,29
10	0,00	0,00	15,00	29,29

O tratamento das informações experimentais coletados a partir da Matriz de Planejamento foi realizado por Técnicas de Regressão e Superfícies de Resposta, cujas equações foram geradas no formato da Equação 3.12 com a finalidade de avaliar os efeitos lineares e os de interação quadráticos e cruzado, entre as variáveis independentes. Os parâmetros significativos foram determinados por análise de variância (ANOVA) e os termos não significativos foram eliminados.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{j=i+1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3.12)$$

em que  $\eta$  é a resposta prevista,  $n$  é o número de experimentos,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  e  $\beta_{ij}$  são, respectivamente, o coeficiente linear, quadrático e de interação e os parâmetros  $X_i$  e  $X_j$  representam os fatores independentes codificados.

### 3.5.4 Otimização

Otimizar é melhorar algo que já existe, é projetar o novo com mais eficiência e menor custo, diminuindo o tempo gasto no projeto e tratando simultaneamente uma grande quantidade de variáveis sem a necessidade de testar todas elas (LOBATO, 2008). O ajuste de modelos a dados experimentais de uma planta química é uma das maneiras de se empregar as técnicas de otimização no segmento industrial (SECCHI, 2001).

Diante do exposto, realizou-se um estudo de otimização combinando o uso do algoritmo de Evolução Diferencial (PRICE e STORN, 1997) às Equações de Regressão obtidas a partir dos resultados da Matriz de Planejamento (item 3.5.3). Para isso, determinou-se um problema de otimização cuja função objetivo pretendia maximizar o rendimento de bio-óleo, restringindo os rendimentos dos demais produtos a valores maiores do que zero.

Ademais, a respeito da qualidade do líquido, estudou-se outros três problemas de otimização uni-objetivos. Nesse caso, as respostas avaliadas foram a maximização dos hidrocarbonetos e a minimização dos compostos oxigenados e nitrogenados, não se adotando restrições.

O estudo de otimização foi realizado no *software* Matlab 15, adequando o código de Evolução Diferencial, implementado por Silva (2012) aos casos indicados nesse trabalho. Para isso os parâmetros do algoritmo de 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).

Os resultados ótimos encontrados para as variáveis independentes (tempo e porcentagem de catalisador) foram empregados em um novo teste experimental (experimento confirmatório), a fim de validar a metodologia utilizada.



### 3.5.5 Caracterização do bio-óleo

O produto líquido diluído (60% p/p de etanol) da pirólise solar foi armazenado sob baixa temperatura (-2°C) e posteriormente analisado com o intuito de identificar os principais grupos funcionais presentes nas amostras coletadas em cada experimento.

#### 3.5.5.1 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS)

Os bio-óleos foram injetados em um cromatógrafo (GC/MS QSP2010SE\* – Shimadzu), instalado no Laboratório de Equipamentos Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia - *Campus* Pontal, e os componentes gasosos foram separados por uma coluna do tipo SH- Rtx-5MS GC 195 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A velocidade linear foi definida em 25,6 cm/s e o fluxo de purga em 3 mL/min. A temperatura inicial do forno foi regulada para 45°C e após 4 min em operação foi elevada para 280°C a uma taxa de aquecimento de 3°C/min. Ainda, as temperaturas de injeção e da interface cromatógrafo/espectrômetro foram ajustadas para 250°C e 275°C, respectivamente.

Os principais picos foram identificados com base nos tempos de retenção de cada composto, aliados as informações da biblioteca NIST versão 08, considerando um índice de similaridade superior a 80%.

A partir das áreas de cada pico de um determinado grupo funcional, os compostos foram classificados como hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados. Dessa forma, uma vez que a área de um pico pode ser relacionada linearmente com a quantidade de um composto, usou-se a soma das áreas para calcular as suas porcentagens.

#### 3.5.5.2 Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)

Os grupos funcionais presentes no bio-óleo foram identificados por meio da análise de espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada. As análises foram realizadas em espectrômetro de infravermelho modelo Spectrum Two da marca PerkinElmer, instalado no Laboratório de Fermentação do Núcleo de Processos Biotecnológicos da FEQUI-UFU. Algumas gotas da amostra de bio-óleo foram depositadas sobre o cristal de leitura e o material foi lido no espectrômetro sob comprimento de onda na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . O número de varreduras foi de 32 *scans* com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$

### **3.5.6 Caracterização do bio-carvão**

#### **3.5.6.1 Análise Imediata**

A caracterização em termos de análise imediata consistiu em quantificar, os teores de voláteis, cinzas e o carbono dos resíduos sólidos da pirólise solar. O procedimento experimental foi conduzido conforme aqueles descritos nos itens 3.2.1.1, 3.2.1.2, 3.2.1.3 e 3.2.1.4.

#### **3.5.6.2 Poder calorífico superior**

O poder calorífico superior das amostras de bio-carvão analisadas foi realizado em uma bomba calorimétrica IKAC200, instalada no Laboratório de Nutrição Animal da Faculdade de Medicina Veterinária da Universidade Federal de Uberlândia (FAMEV – UFU). O procedimento experimental foi conduzido de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.3.

#### **3.5.6.3 Espectroscopia de Infravermelho por Refletância Total Atenuada (ATR)**

Os grupos funcionais presentes no bio-carvão foram identificados por meio da análise de espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada conforme metodologia descrita no item 3.2.6.

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

A análise de microscopia foi realizada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) Veja 3 – Tescan (injetor DES), instalado no Laboratório Multiusuário da FEQUI/UFU. Para o procedimento, o MEV foi regulado para uma distância focal de 6,90 mm e voltagem de aceleração de 5 kV. O procedimento foi realizado com o intuito de investigar a morfologia do resíduo sólido após a pirólise solar.

# Capítulo 4

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MICROALGA

#### 4.1.1 Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico

Os resultados das análises imediata e elementar e do poder calorífico superior (PCS) da biomassa de *Spirulina platensis*, utilizada nos experimentos, são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Análise Imediata, Análise Elementar e Poder Calorífico da microalga *Spirulina platensis*.

<b>Análise Imediata</b>	
<b>Umidade (%)</b>	7,06
<b>Material volátil (%)</b>	80,09 ± 0,01
<b>Cinzas (%)</b>	10,43 ± 0,01
<b>Carbono fixo (%)</b>	9,48
<b>Análise Elementar %(p/p)</b>	
<b>Carbono (C)</b>	43,67
<b>Hidrogênio (H)</b>	6,80
<b>Nitrogênio (N)</b>	9,84
<b>Enxofre (S)</b>	1,89
<b>Oxigênio (O)*</b>	37,80
<b>Poder Calorífico Superior (MJ/kg)</b>	
	20,86 ± 0,03

\* calculado por diferença

As análises imediatas mostraram que a biomassa apresentou teor de umidade de 7,06%, após a secagem. Dessa forma, a microalga utilizada no processo de pirólise esteve adequada ao processo, uma vez que qualquer biomassa que contenha percentual de umidade menor que 10% é tida como apropriada para aplicação em pirólise (AHMAD *et al.*, 2017).

Os resultados mostram que a *Spirulina platensis* utilizada contém alto teor de material volátil (80,09%) e um conteúdo de cinzas igual a 10,43%, apontando para resultados semelhantes àqueles encontrados por Chagas *et al.* (2016) para uma microalga de mesma espécie (79,38% de material volátil e 7,94% de teor de cinzas). É válido ressaltar que o teor de cinzas impacta na produção do bio-óleo e nos tipos de compostos gerados, pois alguns compostos inorgânicos, presentes em sua composição, podem catalisar as reações do processo de pirólise (JAFARIAN e TAVASOLI, 2018). Ademais, biomassas que contêm maiores teores de voláteis e menores quantidades de cinzas apresentam maiores capacidades reativas e, portanto, indicam maior poder de ignição para o combustível (MISHRA e MOHANTY, 2018).

A fração de material não volátil que se decompõe formando o carvão, denomina-se carbono fixo. No caso da *Spirulina* utilizada, como a maior parte do carbono presente na biomassa é liberada na forma de material volátil, favorecendo a geração de vapores, pouco carbono fixo (9,48%) foi encontrado na matriz sólida. Isto confere uma boa reatividade à biomassa, uma vez que menos material manter-se-á no interior do reator durante a pirólise.

Sabe-se que quanto maior for a quantidade de cinzas, pior são os valores de poder calorífico, visto que esse material não participaria do processo de degradação térmica. Nesse caso, a baixa porcentagem de cinzas observada para a *Spirulina platensis* favoreceu a obtenção de um poder calorífico superior igual a 20,86 MJ/kg excedendo valores como os reportados por Carrier *et al.* (2013) para o bagaço de cana-de-açúcar (17,60 MJ/kg) e por Norouzi *et al.* (2017) para a macroalga *Gracilaria gracilis* (12,87 MJ/kg) e similar aos valores de PCS encontrado para outras microalgas como a *Chlamydomonas reinhardtii* (20,68 MJ/kg) (ANDRADE *et al.*, 2018a) e a *Chlorella sp.* (21,10 MJ/kg) (BIANCHINI *et al.*, 2011).

Por outro lado, os resultados extraídos da análise elementar mostram que o percentual de nitrogênio da *Spirulina* (9,84%) é significativamente maior quando comparado a biomassas lignocelulósicas, como o bagaço de cana-de-açúcar (0,5%) e o sabugo de milho (0,6%) (CARRIER *et al.*, 2013). Este fato ocorre devido ao alto teor de proteínas presente na composição das microalgas, que quando decompostas pelo processo de pirólise podem se converter a óxidos de nitrogênio que durante a combustão do bio-óleo contribuem para o agravamento da poluição ambiental (CHEN *et al.*, 2017).

A biomassa de microalgas apresenta maior teor de carbono e menor teor de oxigênio quando comparadas às biomassas lignocelulósicas (BUI *et al.*, 2015). Nesse estudo, a porcentagem de carbono identificada na *Spirulina platensis* foi de 43,67%, corroborando com

valores encontrados para outras microalgas como a *Chlamydomonas reinhardtii* (46,63%), estudada por Barbosa (2020).

Enquanto em biomassas de culturas tradicionais como o sabugo de milho, pode-se encontrar teores de oxigênio superiores a 45,00% (Carrier *et al.*, 2013), para a *Spirulina platensis* o conteúdo desse elemento foi de 37,80%. Este fato, pode revelar resultados positivos quanto à qualidade do bio-óleo, haja vista a menor possibilidade de formação de compostos oxigenados, em comparação às biomassas de fonte lignocelulósicas, que conferem menor poder energético ao produto líquido. Por outro lado, é possível que algumas microalgas apresentem teores de oxigênio inferiores aos da *Spirulina platensis* como identificado na microalga *Chlamydomonas reinhardtii* (27,68%) avaliada por Barbosa (2020).

#### 4.1.2 Composição química

Assim como a maioria das biomassas oriundas de algas e ao contrário daquelas derivadas de fontes lignocelulósicas, a *Spirulina platensis* é composta principalmente por proteínas, carboidratos e, em menor proporção, por lipídios (KEBELMANN *et al.*, 2013). Nesse sentido, os resultados (Tabela 4.2) obtidos a partir das análises de composição química da biomassa, utilizada nesse trabalho, corroboram com a literatura (BARBOSA, 2020).

Tabela 4.2 – Composição química da microalga *Spirulina platensis*.

<b>Composição química %(m/m)</b>	
<b>Proteína</b>	55,86 ± 0,61
<b>Carboidratos</b>	22,33
<b>Lipídios</b>	11,38 ± 0,11

Observa-se na Tabela 4.2, que a microalga *Spirulina platensis* é altamente proteica, uma vez que apresentou um teor de proteína de 55,86%. Os bio-óleos obtidos de matérias-primas de microalgas têm apresentado boa qualidade, pois o alto teor de proteínas dessas biomassas contribui para o aumento da produção de hidrocarbonetos aromáticos em comparação com a biomassa lignocelulósica (CHAGAS *et al.*, 2016). Isso garante que a *Spirulina platensis* seja um recurso atraente para a produção de combustível limpo através do processo de pirólise.

Para os carboidratos, o resultado demonstrou que a *Spirulina platensis* possui uma quantidade (22,33%) superior em relação a outras espécies de microalgas, como a

*Chlamydomonas reinhardtii* (3,28%) (ANDRADE *et al.*, 2018a). Portanto, o bio-óleo obtido pela pirólise da *Spirulina platensis* pode apresentar alto teor de compostos oxigenados, tendo em vista que os carboidratos estão associados à formação desses componentes.

No tocante aos lipídios, a microalga *Spirulina platensis* apresentou um conteúdo de 11,38%. O conteúdo de lipídios é um fator considerável na seleção de microalgas como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, haja vista que alguns tipos desse componente podem sofrer reações de transesterificação para a produção de biodiesel (LI *et al.*, 2019). Nesse contexto, o uso da *Spirulina platensis* como matéria-prima para a geração de biodiesel por transesterificação poderia gerar resultados não muito promissores quanto ao rendimento do produto. Dessa forma, a produção de bio-óleo, via processo termoquímico, a partir dessa biomassa, pode ser satisfatória, tendo em vista o resultado encontrado para o poder calorífico superior (20,86 MJ/kg).

Além disso, a degradação térmica da fração lipídica proporciona a formação dos hidrocarbonetos alifáticos e alguns compostos oxigenados presentes no bio-óleo. No entanto, durante o processo de conversão podem ocorrer reações entre lipídios e carboidratos ou lipídios e proteínas (síntese de biosurfactantes) que podem estimular a diversidade de compostos químicos (WANG *et al.*, 2017).

#### **4.1.3 Análise Termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (ATD) da microalga**

Como visto anteriormente, microalgas contêm proteínas, lipídios e carboidratos que influenciam na conversão completa da biomassa por pirólise. Li *et al.* (2017) observaram que esses componentes químicos se decompõem termicamente na sequência de carboidratos, proteínas e lipídios.

Nas biomassas de microalgas, o processo de decomposição térmica inclui três estágios (AZIZI *et al.*, 2017). Na Figura 4.1 são mostrados os perfis de análise termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (ATD) para a termoconversão da *Spirulina platensis*. Nela, são apresentadas três regiões de decomposição que refletem ao perfil típico de perda de massa para as biomassas de microalgas.

No primeiro estágio, que ocorre da temperatura inicial de 30°C até a temperatura de 150°C, há perda de massa devido à evaporação da água e de compostos químicos mais voláteis. Além disso, nesta etapa, em uma faixa de temperatura compreendida entre 80 e 120°C, pode

acontecer a degradação de pigmentos fotossintéticos como as clorofilas A e B (WEEMAES *et al.*, 1999).

A maior fração da matéria orgânica (65% em peso) é degradada no segundo estágio (150°C a 540°C) que corresponde à decomposição térmica dos carboidratos, proteínas e lipídios. Os carboidratos são decompostos entre 200°C e 315°C (hemicelulose) e de 315°C a 400°C (celulose) (YUAN *et al.*, 2015). Segundo Li *et al.* (2017), a decomposição térmica das proteínas começa a acontecer no intervalo de temperatura compreendido ente 250°C e 300°C ao passo que os lipídios são integralmente degradados na faixa de 400°C a 500°C.

O terceiro estágio (temperaturas superiores a 540°C) é atribuído à lenta degradação de materiais inorgânicos presentes na microalga e também da matéria carbonácea presente no resíduo sólido (ABOULKAS *et al.*, 2017).

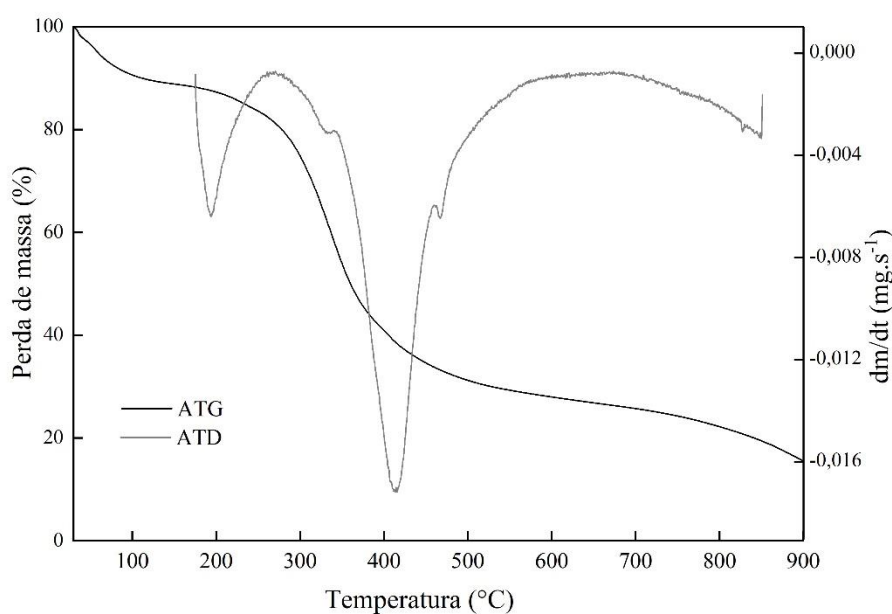


Figura 4.1 – Curvas de ATG e ATD para a microalga *Spirulina platensis* a 20°C/min.

#### 4.1.4 Espectrofotometria por Infravermelho da biomassa

Na Figura 4.2 é apresentado o espectro de infravermelho obtido para a biomassa de *Spirulina platensis*, a partir da análise de ATR, com o intuito de identificar os grupos funcionais orgânicos presentes na biomassa. O resultado mostra a presença daqueles grupos que se relacionam à composição química da microalga (seção 4.1.2).

A banda larga identificada na região de números de onda entre 3640 e 3080  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de vibrações de ligação do tipo O-H, relacionada aos polissacarídeos presentes na *Spirulina platensis*. Nesta região também se identificam vibrações do tipo C-N, de menor intensidade, que são sobrepostas pelo pico referente à hidroxila. Além disso, a região entre 1180 e 970  $\text{cm}^{-1}$  refere-se às ligações C-C, C-O-C e C-O-P que confirmam a presença de outros tipos de carboidratos na biomassa (GAI *et al.*, 2015). Ademais, no espectro da microalga ainda foram identificadas ligações do tipo C-H em 1470 e 1380  $\text{cm}^{-1}$  e ligações C-O, no pico de absorção de 1240  $\text{cm}^{-1}$ , o que sugere a presença de gorduras e ésteres (ABOULKAS *et al.*, 2017).

Os picos mais proeminentes, observados no espectro da *Spirulina platensis*, estão compreendidos entre 1790 e 1490  $\text{cm}^{-1}$  e definem picos de absorção característicos das proteínas (PHUKAN *et al.*, 2011). Este fato corrobora com alto teor deste constituinte na composição da microalga conforme apresentado na Tabela 4.2. Nos números de onda de 1652  $\text{cm}^{-1}$  e 1544  $\text{cm}^{-1}$  estão representados, respectivamente, os grupos amida I (C=O) e amida II (N-H e C-N). As ligações peptídicas que são formadas por cadeias longas contendo os grupos C=O garantem a presença das proteínas na biomassa (PHUKAN *et al.*, 2011).

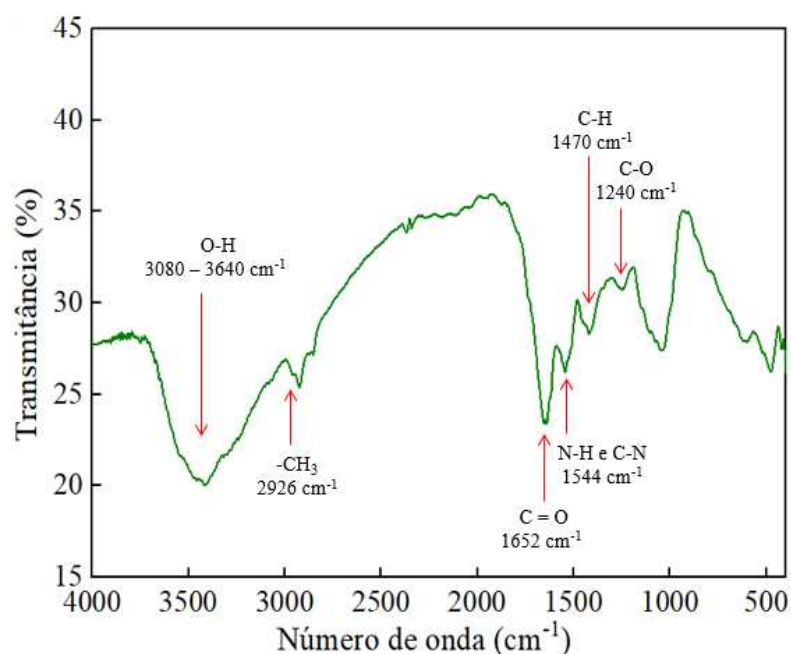


Figura 4.2 - Espectro de infravermelho da biomassa seca *in natura* de *Spirulina platensis*.

Os menores picos de absorção podem ser observados na faixa compreendida entre 3010 e 2820  $\text{cm}^{-1}$  e são atribuídos aos lipídios que foram identificados em menor quantidade na



biomassa. Os picos de absorção em  $2926\text{ cm}^{-1}$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  implicam às ligações assimétricas e simétricas do grupo metil que se associam a esses componentes (GAI *et al.*, 2015). Segundo Li *et al.* (2017), os lipídios são importantes durante o processo de pirólise, uma vez que se decompõem em ácidos graxos que posteriormente reagem para a formação de hidrocarbonetos.

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da biomassa

Na Figura 4.3 é apresentada a imagem obtida por meio da microscopia eletrônica de varredura para a biomassa de *Spirulina platensis* seca *in natura*, após moagem, conforme foi utilizada nos experimentos de pirólise analítica e solar.

Observa-se pela imagem de MEV que a estrutura da microalga é desordenada e não uniforme, o que lhe confere uma morfologia heterogênea. Via de regra, a heterogeneidade da biomassa, seja física ou química, pode afetar as suas taxas de degradação, influenciando nos rendimentos e distribuição dos produtos obtidos a partir dos processos de conversão (WHITE *et al.*, 2011).

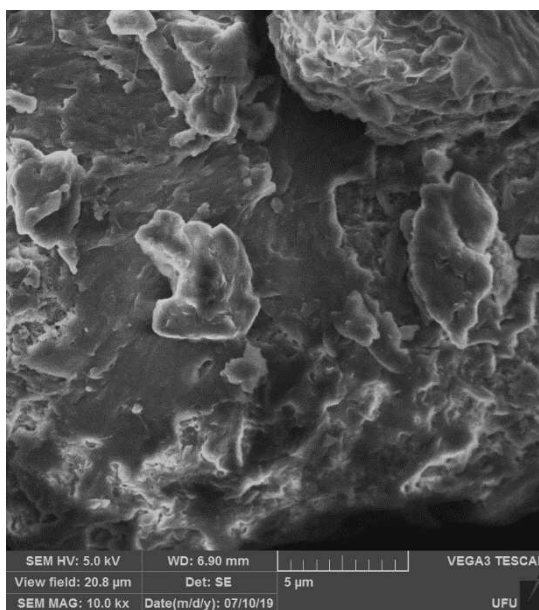


Figura 4.3 – Imagem de MEV obtida para a *Spirulina platensis*.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DA HIDROCALUMITA

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para a caracterização da hidrocalumita e dos óxidos mistos que foram utilizados nos experimentos desenvolvidos neste trabalho.

### 4.2.1 Análise termogravimétrica (ATG) e termogravimétrica diferencial (ATD)

Basicamente, o processo de perda de massa dos hidróxidos duplo lamelares do tipo hidrocalumita ocorrem em três estágios: (I) desidratação pela perda das moléculas de água adsorvidas nas regiões interlamelares, (II) desidroxilação pela perda de água e (III) decomposição de ânions presentes nas camadas entre a região lamelar (VIEILLE *et al.*, 2003).

A perda de massa avaliada na faixa de temperatura de 30°C a 900°C, para a hidrocalumita não calcinada (HC000) é apresentada na Figura 4.4. A curva de ATG mostra que a decomposição térmica da hidrocalumita ocorreu em três estágios que estão associados aos três picos indicados pela curva de ATD e centrados nas temperaturas de 153°C, 267°C e 735°C.

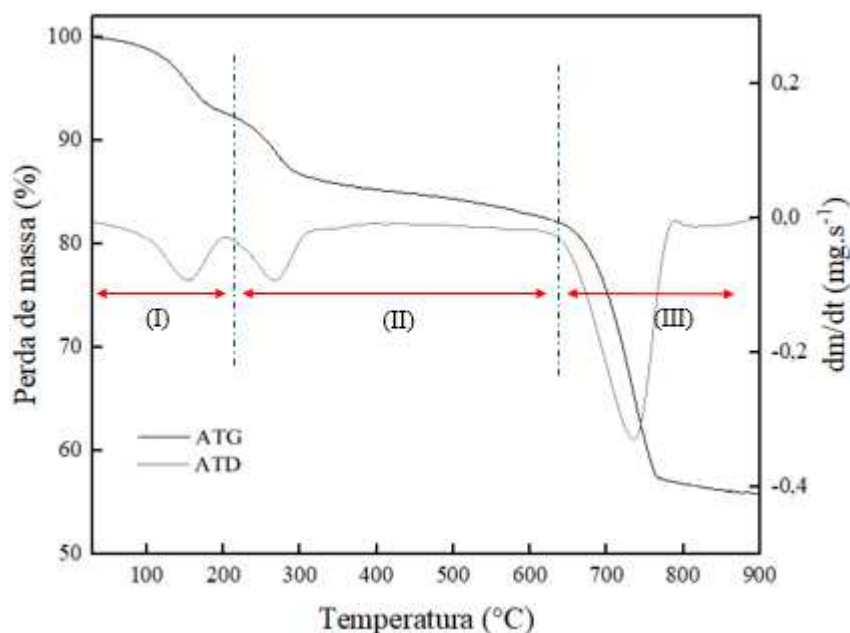


Figura 4.4 – Curvas relativas à ATG e à ATD para a hidrocalumita não calcinada (HC000) a 10°C/min.

No primeiro estágio, a perda de massa da hidrocalumita ocorreu entre a temperatura inicial de 30°C até aproximadamente 200°C. Essa faixa é atribuída à remoção das moléculas de água adsorvidas na superfície ou na região interlamelar da estrutura do catalisador. Esta etapa, no entanto, não compromete a sua estrutura organizada em camadas que é uma característica típica das hidrocalumita (LÓPEZ-SALINAS *et al.*, 1996).

A segunda etapa da decomposição térmica foi observada entre as temperaturas de 200 e 615°C e significou uma perda de massa de cerca de 10%. Nesse caso, pode-se relacionar o pico endotérmico máximo na temperatura de 267°C à evaporação das moléculas de água pela desidroxilação parcial dos grupos OH ligados aos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  presentes nas camadas hexagonais do hidróxido de Ca-Al. Esse fenômeno que pode ocorrer em temperaturas superiores a 250°C promove o colapso da estrutura original da hidrocalumita e garante a formação dos óxidos mistos (LÓPEZ-SALINAS *et al.*, 1996; GUO e TIAN, 2014). Além disso, é nessa fase que ocorre a eliminação do ânion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), remanescente da etapa de lavagem após a precipitação, também devido à perda de água intercalada nas camadas interlamelares. Segundo López-Salinas *et al.* (1996), esse processo ocorre pela perda de duas moléculas de água e um ânion nitrato, conforme exemplificado na Equação 4.1.



A maior fração mássica (cerca de 25%) foi perdida no terceiro estágio de decomposição térmica que foi observado a partir de 615°C. Nessa etapa, pode-se perceber um pico endotérmico centrado a 735°C e a formação de um pequeno pico exotérmico, centrado em 788°C. Esses picos podem ser associados, respectivamente, à descarbonatação e à recristalização da amostra nas fases maienita ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) e óxido de cálcio (CaO) (ZHENG *et al.*, 2015). A presença de uma etapa de descarbonatação sugere que os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  presentes na região interlamelar são eliminados na forma de  $\text{CO}_2$ , durante o processo de decomposição térmica (TÓTH *et al.*, 2014).

#### 4.2.2 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 4.5 é mostrado o difratograma da hidrocalumita não calcinada (HC000) sintetizada pelo método da co-precipitação.

A amostra não calcinada apresentou picos de difração característicos da hidrocalumita ( $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (JCPDS 31-0245) (LÓPEZ-SLAINAS *et al.*, 1996; FAHAMI *et al.*, 2017) e além disso, observou-se reflexões nítidas da fase cristalina calcita (JCPDS 47-1743), que é um polimorfo de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

Guo e Tian (2013) relataram que os hidróxidos de Ca-Al apresentam como características principais picos mais intensos com menores largura na meia altura em baixos valores de angulação ( $2\theta$ ), ao passo que em maiores valores de  $2\theta$  os picos apresentam-se menos intensos e com bandas mais largas. Essa característica pode ser verificada no difratograma obtido para a amostra HC000, exceto pela forma do pico localizado em aproximadamente  $12^\circ$ , que corresponderia ao plano cristalográfico (002), que apresentou uma largura a meia altura maior que a esperada quando comparada ao padrão.

Essa deformação pode estar associada à fase amorfa que impediu a formação de uma estrutura cristalina mais definida do precursor hidrocalumita. No entanto, a presença de outros picos, na maioria mais finos, tendem a indicar que a hidrocalumita sintetizada possui uma estrutura lamelar bastante cristalina. O pico de maior intensidade em  $29,52^\circ$  corresponde à calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e indica uma fase altamente cristalina quando comparada as outras fases identificadas pela análise de difração de raios-x. Outros picos de calcita, porém menos intensos, também foram observados em  $43,6^\circ$ ,  $47,68^\circ$  e  $48,89^\circ$ .

A presença da fase cristalina calcita na amostra não calcinada pode ser explicada pela absorção de  $\text{CO}_2$  durante o processo de síntese ou estocagem da hidrocalumita (ZHENG *et al.*, 2015; PÉREZ-BARRADO *et al.*, 2015). Além disso, o uso da solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agente precipitante pode ter favorecido a incorporação de ânions  $\text{CO}_3^{2-}$  junto aos cátions ( $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ ) na camada interlamelar do hidróxido de Ca-Al. Esse resultado corrobora com os reportados por Sánchez-Cantú *et al.* (2013) que explicaram a formação das fases cristalinas de  $\text{CaCO}_3$  em termos da alta basicidade dos compostos do tipo hidrocalumita, os quais sofrem carbonatação ao reagir com  $\text{CO}_2$  atmosférico.

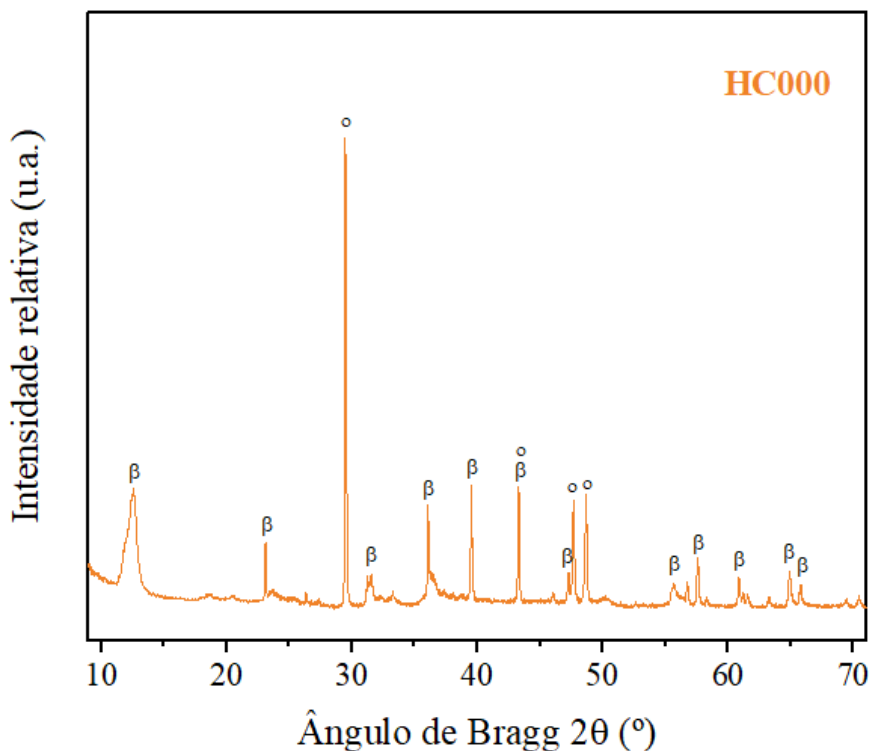


Figura 4.5 - Difratograma da amostra de precursor hidrocalumita não calcinada (HC000).  $\beta$ : hidrocalumita ( $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); o: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

#### 4.2.2.1 Análise do efeito da calcinação na formação das fases dos óxidos mistos derivados de hidrocalumita

Na Figura 4.6 são apresentados os difratogramas de raio-x das amostras de hidrocalumita calcinadas nas temperaturas de 550°C, 700°C e 850°C por 4 h sob fluxo de ar sintético. No difratograma da amostra calcinada a 550°C (HC550), foi possível observar que, além dos picos correspondentes à estrutura cristalina da calcita, havia a difração de um pico de maienita ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , JCPDS 09-0413) em 57,56°. Ademais, a estrutura cristalina da hidrocalumita manteve-se, mesmo após o tratamento térmico.

Apesar de a análise de degradação térmica (seção 4.2.1) ter mostrado uma etapa de desidroxilação quando o precursor de Ca-Al foi submetido a temperaturas entre 267°C e 615°C, as informações apresentadas pelo difratograma (Figura 4.6) revelam que a quebra da estrutura hexagonal ainda não foi completa a 550°C. Esse fenômeno pode ser explicado pela baixa taxa de aquecimento utilizada durante o processo de calcinação (2°C/min), que conferiu maior resistência à estrutura lamelar e impactou diretamente na formação dos óxidos mistos.

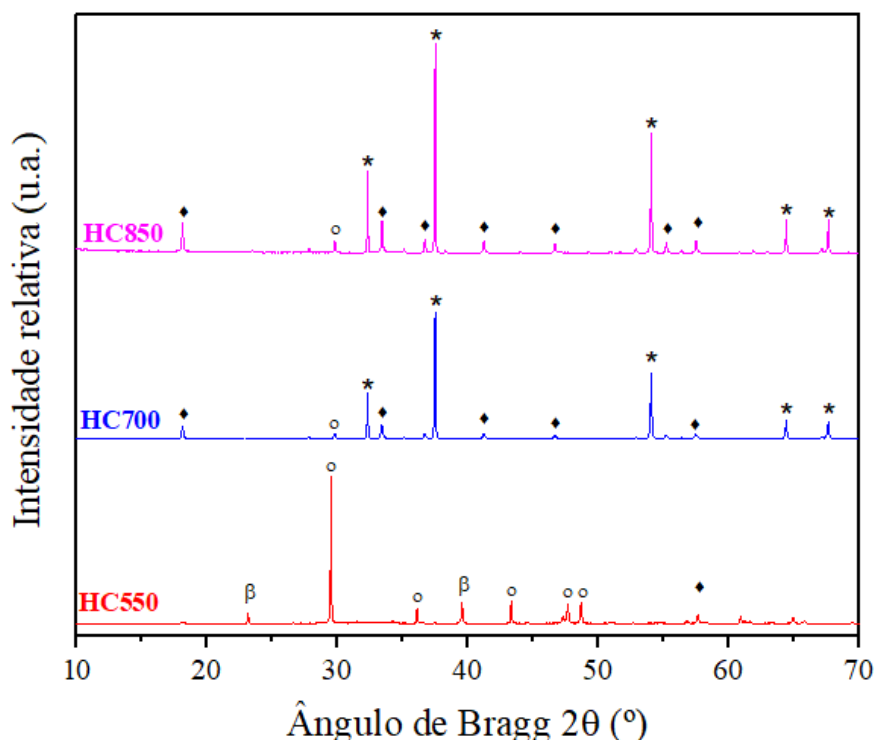


Figura 4.6 - Difratomogramas das amostras de hidrocalumita calcinadas nas temperaturas de 550°C (HC550), 700°C (HC700) e 850°C (HC850).  $\beta$ : hidrocalumita ( $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );  $\circ$ : calcita ( $\text{CaCO}_3$ ); \*: óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ );  $\blacklozenge$ : maienita ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ).

Os difratogramas das amostras calcinadas a 700°C (HC700) e 850°C (HC850) revelam a completa destruição da estrutura cristalina da hidrocalumita. Comportamento semelhante foi encontrado por Rossi *et al.* (2019). Além disso, observou-se que para essas temperaturas, houve o desaparecimento dos picos relativos à fase calcita identificados entre 36,14° e 48,72° e a redução da intensidade do pico reportado em 29,52°. Este fenômeno pode ser explicado, pois em temperaturas superiores a 700°C o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) começa a se converter em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) (VIEILLE *et al.*, 2003). Além disso, as análises de ATG-ATD (Figura 4.4) concordam com esse resultado, visto que a descarbonatação da amostra ocorreu a temperaturas acima de 615°C.

Os picos de difração relativos às fases cristalina maienita (JCPDS 09-0413) e óxido de cálcio (JCPDS 48-1467) identificados nos difratogramas das amostras HC700 e HC850 também foram observados por Pérez-Barrado *et al.* (2015) e Rossi *et al.* (2019).

O incremento da temperatura de calcinação de 700°C para 850°C provocou aumento dos picos de  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  e de  $\text{CaO}$ , o que indicaria maior cristalinidade à amostra calcinada a

850°C quando comparada àquela calcinada a 700°C. Calculando-se o tamanho médio do cristalito (Equação 3.9) para a fase CaO observada em  $2\theta = 37,5^\circ$  (pico de maior intensidade) nos difratogramas de HC700 e HC850, obteve-se respectivamente  $L = 91$  nm e  $L = 114$  nm, o que confirma a alta cristalinidade das amostras. No entanto, devido à proximidade dos valores encontrados com o erro do equipamento, não é possível afirmar com acurácia qual dentre as amostras é a mais cristalina, embora diante da intensidade dos picos a tendência para tal fenômeno ocorra para o catalisador HC850 em detrimento ao HC700. Rossi *et al.* (2019) também identificaram que a cristalinidade do material aumentou com o aumento da temperatura de calcinação.

#### 4.2.3 Área Específica (BET), Volume de poros (BJH) e Diâmetro de poros ( $D_p$ )

Os resultados das análises texturais, obtidas através de fisissorção de  $N_2$ , da hidrocalumita não calcinada e dos óxidos mistos obtidos pela calcinação nas temperaturas de 550°C, 700°C e 850°C são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Área superficial específica (BET), volume e diâmetro de poros (BJH) para hidrocalumita não calcinada e calcinados a 550°C, 700°C e 850°C.

Catalisador	$a_s$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p$ (Å)
HC000	23	0,048	42
HC550	17	0,017	20
HC700	11	0,021	17
HC850	8	0,023	19

Os maiores valores de área superficial específica (23  $m^2/g$ ) e volume de poros (0,048  $cm^3/g$ ) foram encontrados para a amostra de hidrocalumita não calcinada (HC000) com resultados análogos de área BET (2 – 18  $m^2/g$ ) aos observados por Pérez-Barrado *et al.* (2013). A calcinação foi responsável por diminuir a área específica dos óxidos mistos formados, possivelmente devido à remoção dos ânions presentes nas camadas interlamelares. Zheng *et al.* (2015) observaram resultados semelhantes e perceberam que o aumento da temperatura de calcinação provocou a diminuição da área BET devido à sinterização do material e ao crescimento do cristal. De fato, as amostras com menores valores de áreas superficial específica (HC700 e HC850) foram aquelas que apresentaram maiores cristalinidade conforme discutido na seção 4.2.2.1.

Quanto ao diâmetro médio de poros, observou-se que as amostras que apresentaram menores valores (17 Å para HC700 e 19 Å para HC850) foram também aquelas que possuem a maior cristalinidade. A mesma tendência foi observada por Pérez-Barrado *et al.* (2013) que anunciaram que as hidrocalumitas mais cristalinas possuem menor área BET e, conseqüentemente, menores diâmetros médio de poros.

De acordo com a classificação da IUPAC, sólidos que contém diâmetro entre 20 e 500 Å são denominados mesoporosos e os que apresentam diâmetros de poros menores que 20 Å são designados microporosos (NAIK e GHOSH, 2009). Nesse sentido, a hidrocalumita não calcinada e a amostra de HC550 são classificadas como mesoporosas uma vez que apresentaram diâmetro médio de poros iguais a 42 Å e 20 Å, respectivamente. A proximidade entre os valores de diâmetro médio de poros para as amostras de HC700 ( $D_p = 17 \text{ Å}$ ) e HC850 ( $D_p = 19 \text{ Å}$ ) com o limite de 20 Å estabelecido pela IUPAC, permitiu que tais materiais sejam também classificados como mesoporosos.

As isotermas de adsorção/dessorção (Figuras B.1 a B.4 – Apêndice B) das amostras não calcinada e calcinadas estão em correspondência com a classificação do tipo IV, segundo a IUPAC. No entanto, apesar desse tipo de isoterma ser característico de materiais mesoporosos, a presença de histerese do tipo H3 em todos os precursores catalíticos pode contribuir com o fato de que não é muito correto utilizar isotermas como forma de determinar a distribuição de tamanho ou volume de poros (AMGARTEN, 2006). Esse fenômeno pode ser evidenciado, uma vez que os materiais que apresentaram característica microporosa (com diâmetros médios de poros um pouco menor à 20 Å) apresentaram o mesmo tipo de isotermas de adsorção/dessorção que os materiais classificados como mesoporosos.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do catalisador

Para avaliar a estrutura morfológica dos catalisadores foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas para o catalisador antes e após as calcinações estão apresentadas na Figura 4.7.



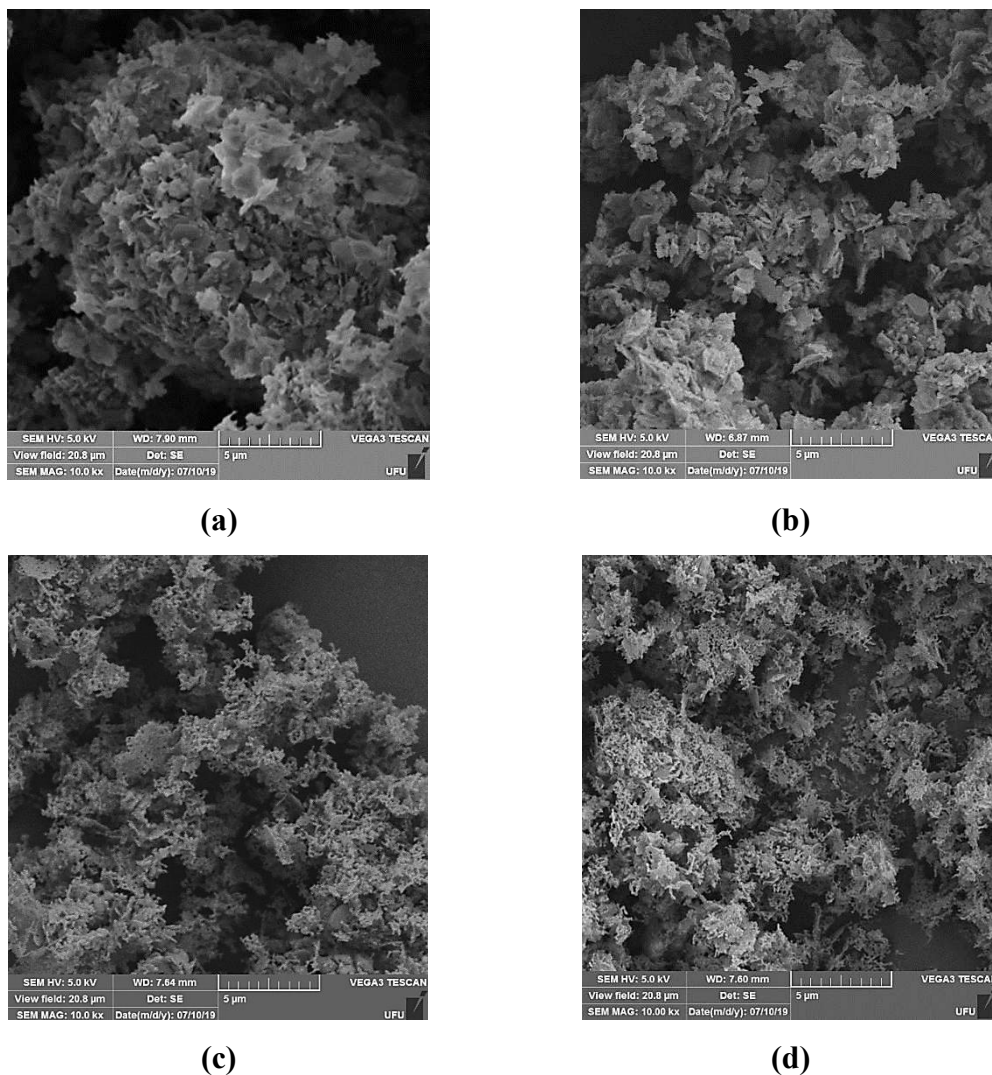


Figura 4.7 – Imagens de MEV obtidas para (a) hidrocalumita não calcinada e óxidos mistos de hidrocalumita calcinados a (b) 550°C, (c) 700°C e (d) 850°C.

Com base nas imagens de microscopia, constata-se que a ativação dos óxidos mistos de hidrocalumita via tratamento térmico causou um efeito importante na estrutura do catalisador. A estrutura original, em camadas, dos hidróxidos duplo lamelares é perdida no processo de calcinação, mas quando tratados termicamente a temperaturas abaixo de 500°C, pode ser completamente recuperada sob condições de reidratação (SIPOS e PÁLINKÓ, 2018). Esse efeito de reconstrução foi nomeado por Miyata (1980) de “efeito memória”.

A imagem da Figura 4.7a (hidrocalumita não calcinada) mostra a típica estrutura das hidrocalumitas, onde se observa a formação das lamelas. Após o processo de calcinação a 550°C por 4 h é possível perceber a diminuição dos espaços lamelares (Figura 4.7b) e nota-se

a formação de uma estrutura planar de menor área, mais cristalina e um pouco mais desordenada que a do catalisador sem calcinar.

O tratamento térmico a temperaturas mais elevadas proporcionou o colapso das camadas lamelares e a formação de pequenos poros (Figura 4.7c e 4.7d). A atividade catalítica dos óxidos mistos geralmente aumenta quando ocorre a quebra das camadas devido aos defeitos que se formam na nova estrutura (SIPOS e PÁLINKÓ, 2018). Além disso, a semelhança entre essas duas imagens confirma os dados do difratograma (Figura 4.6), uma vez que as fases encontradas nos precursores de hidrocalumita calcinados a 700 e 850°C foram muito similares e mostraram a presença de materiais altamente cristalinos.

### **4.3 MICROPÍRÓLISE DA MICROALGA *SPIRULINA PLATENSIS***

Na Figura 4.8 são mostrados os cromatogramas extraídos dos experimentos de micropirólise não catalítica de *Spirulina platensis* realizados nas temperaturas de 450°C, 550°C, 650°C e 750°C. Com base na imagem dos cromatogramas observa-se que o incremento de temperatura de pirólise pode ter favorecido a formação e a variedade de alguns compostos. Além disso, nas condições de temperatura de 650°C e 750°C houve uma tendência à formação de compostos semelhantes, visto a similaridade entre os cromatogramas cujas fases foram eluídas em tempos de retenção similares.

Os efeitos da temperatura e do uso dos óxidos mistos de hidrocalumita, nos testes de micropirólise da *Spirulina platensis* serão avaliados com mais detalhes nas próximas seções. Os resultados foram registrados a partir das áreas relativas aos picos de cada composto identificado nos cromatogramas.

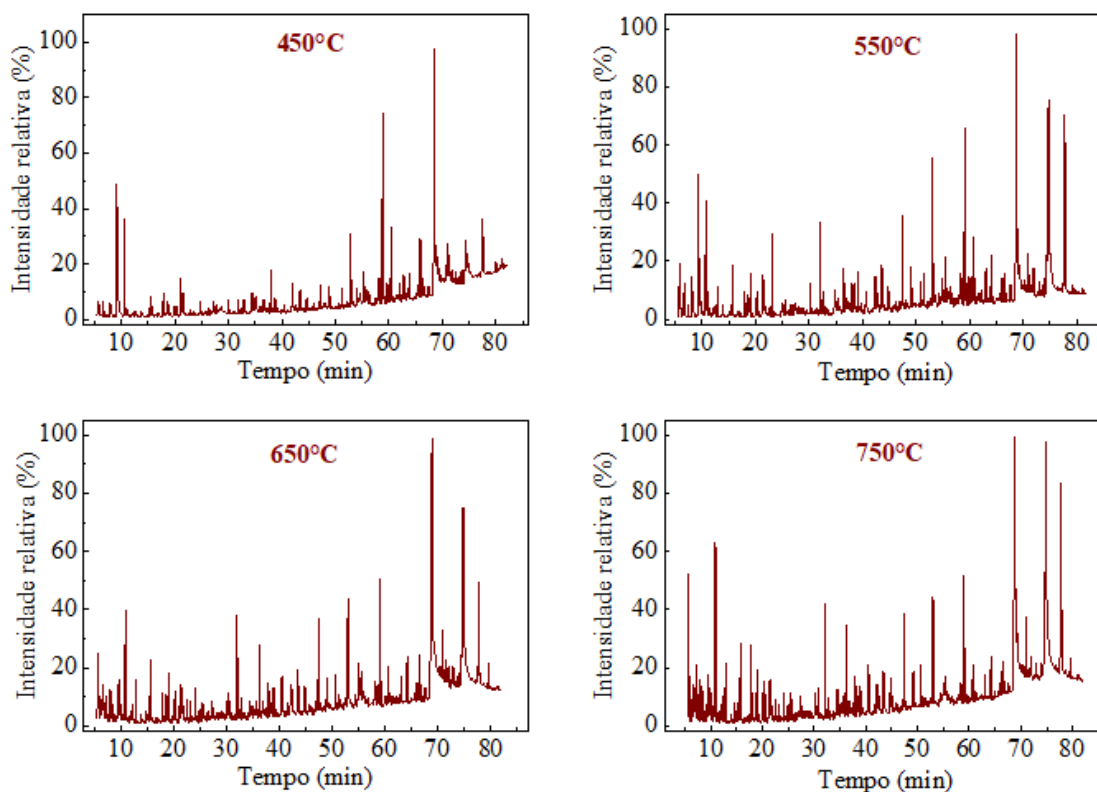


Figura 4.8 - Cromatogramas para a micropirólise não catalítica da microalga *Spirulina platensis* realizada em quatro temperaturas.

#### 4.3.1 Efeito da temperatura de pirólise

Os efeitos de temperatura na pirólise não catalítica da *Spirulina platensis* foram investigados com o intuito de avaliar a formação dos principais produtos como, hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos nitrogenados. Na Figura 4.9 é mostrado o comportamento dos grupos de compostos avaliados, nas diferentes temperaturas de pirólise.

Embora os resultados revelem altos teores de compostos oxigenados e quantidades entre 20 e 27% de compostos nitrogenados, a presença de hidrocarbonetos na composição dos produtos da pirólise, faz com que a *Spirulina platensis* seja uma biomassa promissora na geração de biocombustíveis de alta qualidade.

Um incremento de 300°C na temperatura de pirólise refletiu positivamente no aumento da quantidade de hidrocarbonetos aromáticos, pois, a 450°C não foram constatados nenhum tipo de hidrocarboneto aromático na composição do produto, mas a 750°C seu teor foi de 9,35%. Apesar do acréscimo na quantidade de hidrocarbonetos aromáticos, observa-se que o

aumento de temperatura não representou uma tendência significativa nos teores de hidrocarbonetos alifáticos, que se formam principalmente pela degradação dos lipídios presentes na biomassa de *Spirulina platensis* (JAFARIAN e TAVASOLI, 2018).

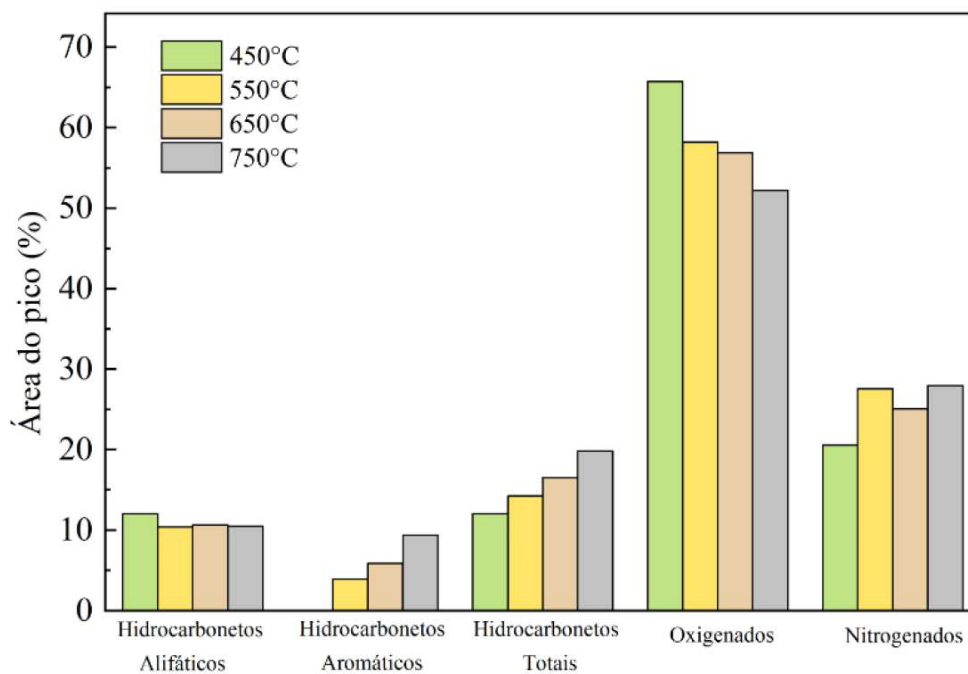


Figura 4.9 - Efeito da temperatura na formação dos principais compostos identificados na micropirólise não catalítica de *Spirulina platensis*.

Os experimentos realizados em temperaturas mais elevadas contribuíram para o aumento da quantidade de hidrocarbonetos totais no bio-óleo. Gang *et al.* (2017) também observaram um acréscimo na quantidade de hidrocarbonetos com o incremento da temperatura na pirólise da microalga *Desmodesmus sp.* Possivelmente, em temperaturas superiores a 500°C ocorrem as reações de descarboxilação e a formação de gases não condensáveis, como CO<sub>2</sub>, que promove a conversão de alguns compostos oxigenados em outros produtos, por meio do processo de desoxigenação. Contudo, as temperaturas mais altas geralmente provocam um declínio no rendimento de líquido (YANG *et al.*, 2014).

A produção dos compostos oxigenados foi reduzida conforme o aumento da temperatura. A mesma tendência foi observada por Andrade *et al.* (2018a) ao estudarem a pirólise da microalga *Chlamidomonas reinhardtii*, bem como Na *et al.* (2015) que avaliaram a pirólise de *Chlorella sp.*, que atribuíram este comportamento às reações de desoxigenação que

ocorrem nos ácidos carboxílicos, que favorecem a produção de hidrocarbonetos. Tal fato, portanto, corrobora com o acréscimo de hidrocarbonetos e declínio no percentual de compostos oxigenados, verificado nesse estudo.

Embora as microalgas sejam ricas em proteínas e clorofila, que quando degradadas são convertidas em nitrilas, amidas, aminas, pirroles e indoles (WANG *et al.*, 2018), as porcentagens de compostos nitrogenados no bio-óleo mostraram-se inferiores às dos compostos oxigenados. Observa-se também que o aumento da temperatura não induziu a nenhuma tendência clara quanto aos teores de nitrogenados no produto da pirólise. Este resultado contrariou aqueles encontrados por Chagas *et al.* (2016), que ao estudarem a pirólise da *Spirulina platensis*, encontraram quantidades de compostos nitrogenados superiores às observadas nesse trabalho e que diminuíram conforme o aumento da temperatura. Essa diferença pode ser relacionada à composição química das duas biomassas, uma vez que o teor de proteínas registrado na microalga utilizada pelos autores foi aproximadamente 20% superior ao da biomassa aqui estudada.

De modo geral, os resultados mostram que o bio-óleo de *Spirulina* contém uma alta proporção de compostos oxigenados, que conferem baixa estabilidade e alta reatividade ao produto, podendo torná-lo menos competitivo ao mercado de combustíveis e químicos. Diante disso, a fim de melhorar a qualidade do bio-óleo foi avaliado o uso de óxidos mistos de hidrocalumita como catalisadores das reações de pirólise. Os resultados de micropirólise considerando o efeito do catalisador são apresentados na seção a seguir.

#### 4.3.2 Efeito do catalisador

A micropirólise catalítica *ex situ* da microalga *Spirulina platensis* foi avaliada com a utilização dos óxidos mistos de hidrocalumita calcinados em três temperaturas diferentes (550°C, 700°C e 850°C). De acordo com a Figura 4.10, a aplicação dos precursores de hidrocalumita melhorou a seletividade para a conversão de hidrocarbonetos aromáticos mediante aumento de temperatura.

Na pirólise de microalgas, os hidrocarbonetos encontrados no bio-óleo são obtidos pelas reações de descarboxilação devido à degradação dos ácidos graxos (grupo dos ácidos carboxílicos) provenientes da decomposição de lipídios (LEE *et al.*, 2019). Provavelmente, essa tenha sido a rota de conversão promovida pelos óxidos mistos de hidrocalumita, que resultou

em um produto líquido com maiores quantidade de hidrocarbonetos aromáticos e menores quantidades de compostos oxigenados.

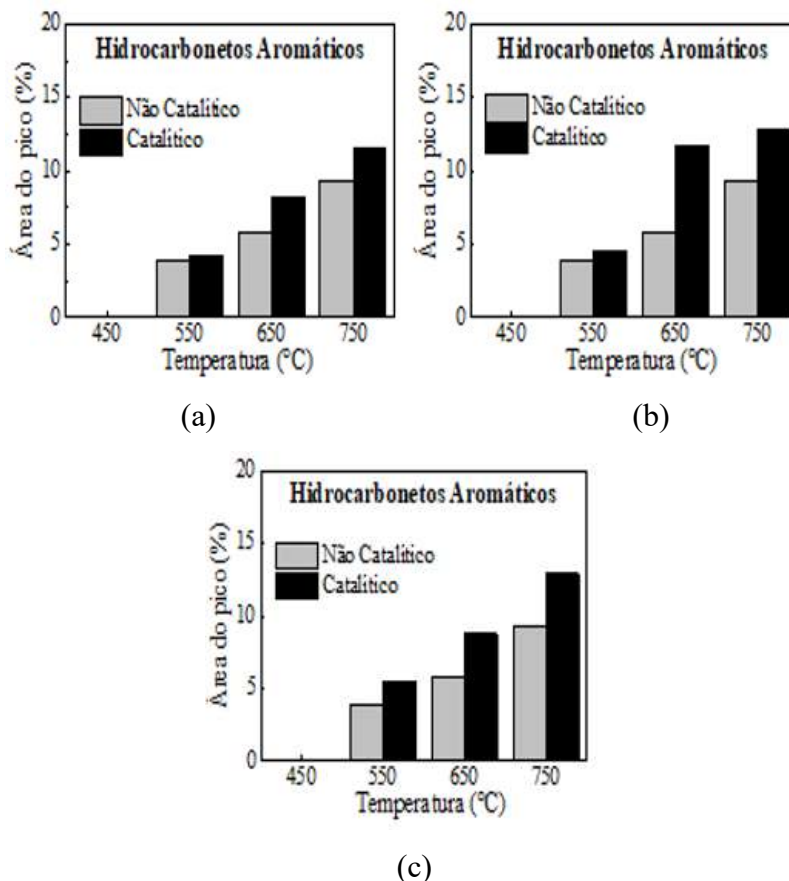


Figura 4.10 - Porcentagens semi-quantificadas (% de área) de hidrocarbonetos aromáticos na micropirólise não catalítica e catalítica com o uso dos catalisadores calcinados a (a) 550°C (b) 700°C e (c) 850°C.

Embora a tendência tenha sido a mesma para todos os casos estudados, observou-se que o maior incremento na quantidade de hidrocarbonetos aromáticos (de 5,87% para 11,69%) ocorreu para a temperatura de pirólise de 650°C com a aplicação do precursor de hidrocalumita calcinado a 700°C (HC700). Na Tabela A.1 (Apêndice A) são apresentados todos os valores de rendimentos obtidos para os experimentos de micropirólise.

Dentre todos os experimentos, em nenhum caso houve a formação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, cuja queima aumenta o teor de poluentes atmosféricos (KELKAR *et al.*, 2015). Dessa forma, o uso dos óxidos mistos de Ca-Al seriam uma boa opção em vias de obtenção de hidrocarbonetos aromáticos com o intuito de promover o aumento da octanagem

do produto líquido. Na Tabela A.2 (Apêndice A) são mostrados os principais compostos orgânicos observados no bio-óleo.

Em geral, percebe-se uma grande similaridade entre os valores de rendimentos dos produtos obtidos após o uso dos óxidos mistos de hidrocalumita calcinados a 700°C e 850°C (HC850). Tal fato pode ser justificado, pois as fases cristalinas presentes em ambos os catalisadores (HC700 e HC850) foram as mesmas (CaO e  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ), variando apenas pelo tamanho dos cristais, conforme já destacado na Figura 4.6.

A Figura Figura 4.4.11 mostra que os compostos oxigenados diminuíram com a presença do catalisador em todos os ensaios avaliados. Além disso, nota-se que o decréscimo mais significativo ocorreu para as maiores temperaturas de pirólise associada ao catalisador HC700 (Figura 4.11b).

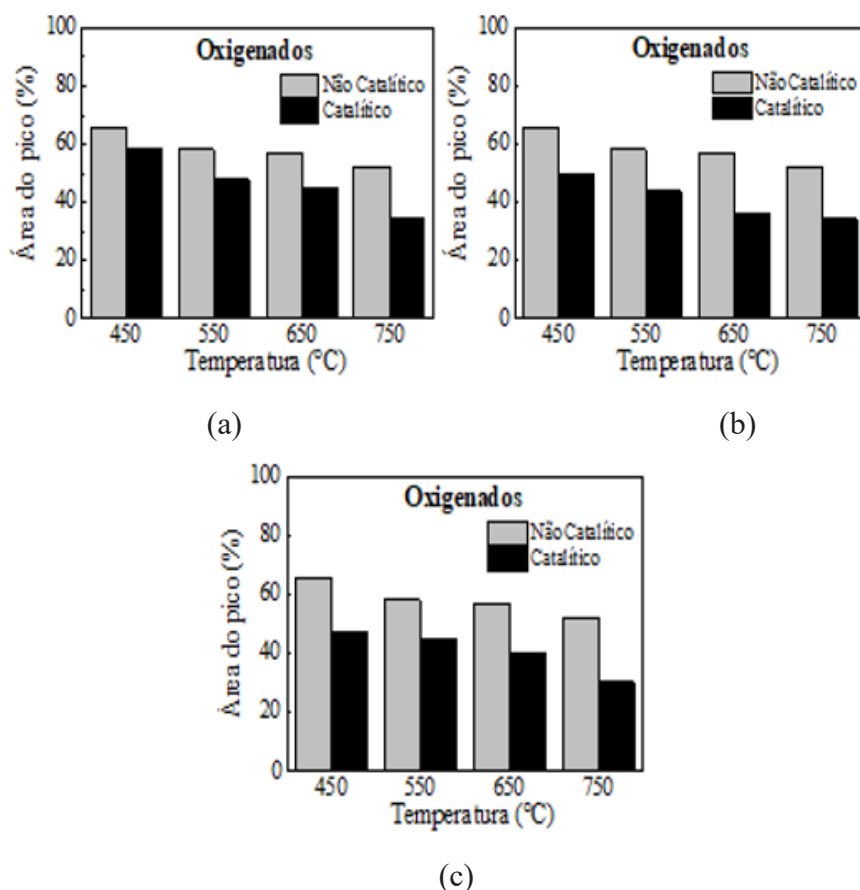


Figura 4.11 - Porcentagens semi-quantificadas (% de área) de compostos oxigenados na micropirólise não catalítica e catalítica com o uso dos catalisadores calcinados a (a) 550°C (b) 700°C e (c) 850°C.

Nesse caso, o uso dos óxidos mistos derivados de hidrocalumita, calcinados à 700°C, favorecem a redução de 20,00% no teor de oxigenados na temperatura de pirólise de 650°C. Este fenômeno pode ter acontecido devido à presença de CaO na composição desse catalisador, visto que a aplicação desse óxido pode contribuir para a redução dos teores de ácidos carboxílicos pelas reações de descarboxilação (SUN *et al.*, 2015). De fato, com base na Figura 4.12 é possível perceber o decréscimo significativo na quantidade de ácidos carboxílicos, no vapor pirolítico, após a aplicação do catalisador HC700, cuja diminuição mais expressiva (30,0%) também ocorreu para a temperatura de pirólise de 650°C.

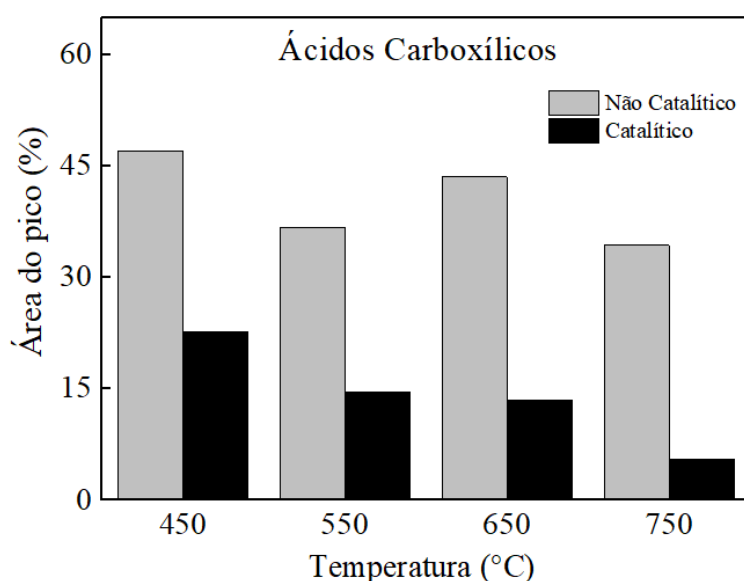


Figura 4.12 - Porcentagens semi-quantificadas (% de área) de ácidos carboxílicos na micropirólise não catalítica e catalítica com o uso do catalisador calcinado a 700°C.

Com relação aos compostos nitrogenados, a Figura 4.13 mostra que os rendimentos aumentaram com a presença do catalisador. Este fato prova que os óxidos mistos derivados de hidrocalumita foram seletivos quanto à formação dos produtos e a rota catalítica foi mais favorável à remoção de oxigenados. A presença de ácidos carboxílicos (Tabela A.2 – Apêndice A) pode ter inibido a remoção de compostos nitrogenados e favorecido a atividade catalítica para a remoção dos compostos oxigenados (PRADO *et al.*, 2017).



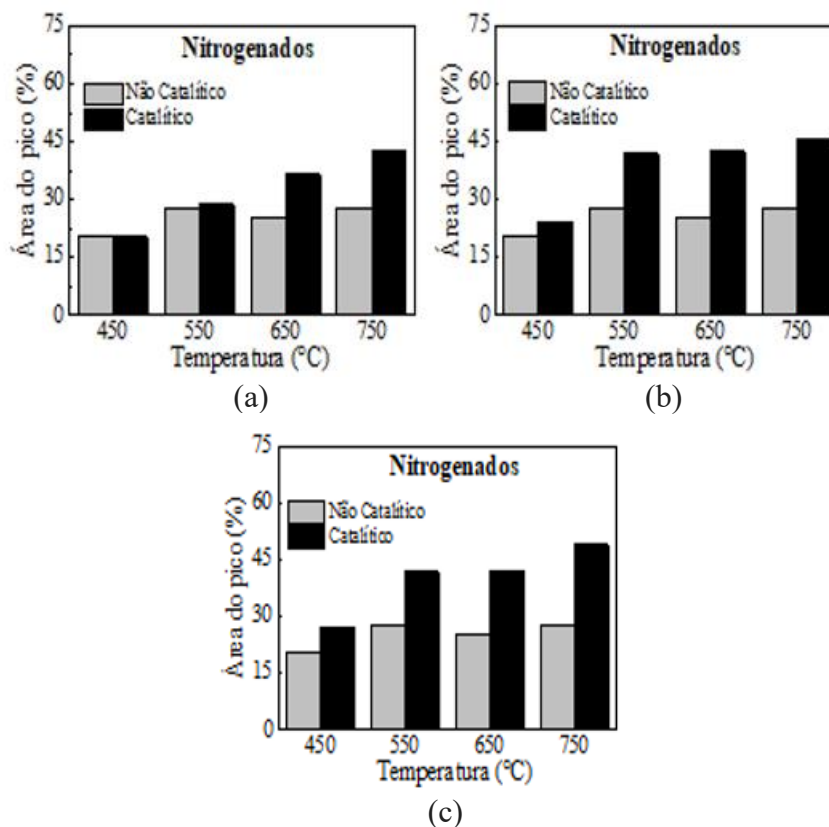


Figura 4.13 - Porcentagens semi-quantificadas (% de área) de compostos nitrogenados na micropirólise não catalítica e catalítica com o uso dos catalisadores calcinados a (a) 550°C (b) 700°C e (c) 850°C.

## 4.4 PIRÓLISE SOLAR CATALÍTICA *EX SITU* DA *SPIRULINA PLATENSIS*

### 4.4.1 Rendimento dos produtos da pirólise

Os rendimentos dos produtos sólido, líquido e gás conforme representados na Figura 4.14 foram obtidos a partir dos experimentos realizados segundo a Matriz de Planejamento (Tabela 3.2- seção 3.5.3). Nos testes catalíticos, foi utilizado o precursor de hidrocalumita calcinado a 700°C (HC700), haja vista seu grande potencial na remoção de compostos oxigenados e incremento da quantidade de hidrocarbonetos aromáticos, como foi observado nos resultados descritos para a micropirólise catalítica (seção 4.3.2).

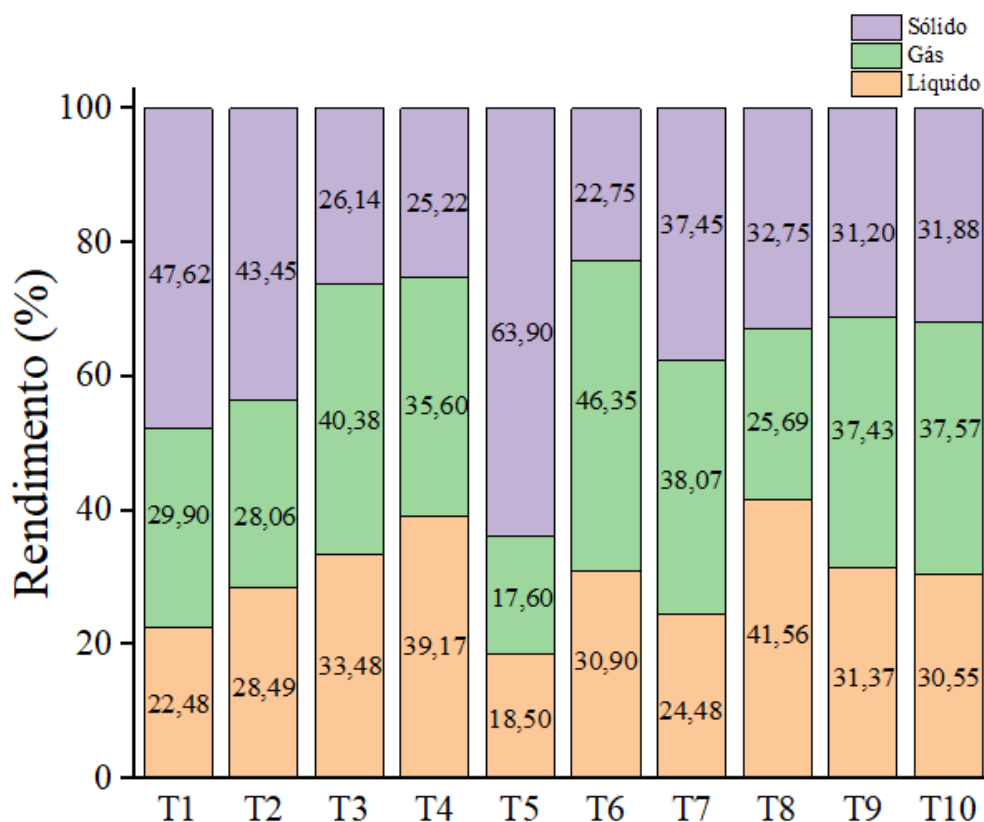


Figura 4.14 – Rendimento dos produtos sólido, líquido e gasoso da pirólise solar catalítica da microalga *Spirulina plantéis* com o uso do catalisador HC700.

No geral, os resultados indicam rendimentos de sólidos inferiores aos rendimentos de líquido e gás. Via de regra, o aumento da temperatura ocasiona menores rendimentos de bio-carvão (SALEHI *et al.*, 2009). Dessa forma, a temperatura de operação de 600°C, aplicada aos testes solares que compõem essa dissertação, pode ter sido uma das causas para obtenção de menores rendimentos de sólido. Ademais, a influência da variável tempo também deve ser considerada ao avaliar o rendimento de sólidos. Ao comparar os rendimentos de bio-carvão para os testes T5 (2,27 min) e T6 (27,73 min), observa-se que o acréscimo de 25 minutos no tempo de reação de T5 para T6 garantiu um rendimento de sólido 41,00 % menor de T6 em relação a T5.

Com relação ao rendimento de bio-óleo, o valor médio encontrado (30,10%) foi superior ao obtido em outros trabalhos que avaliaram a pirólise catalítica de microalgas. Aysu *et al.* (2017) estudaram a pirólise catalítica em leito fixo da microalga *Pavlova* e obtiveram o máximo rendimento de líquido de 22,55%. Os maiores rendimentos de líquido foram obtidos nos testes 4 e 8. É válido ressaltar que esses experimentos foram realizados com frações mássicas de

catalisador igual ou superior a 50,00%. Pode-se então afirmar, que embora o leito catalítico tenha sido maior, nessas duas situações, a percolação dos vapores não foi prejudicada. Esse fator pode ser justificado, pois em ambos os casos, o rendimento de gás não condensável manteve-se inferior à quantidade de bio-óleo recuperada.

Os rendimentos de gás alcançados nesse estudo foram, no geral, maiores que os reportados por outros autores. As razões podem estar relacionadas à temperatura, visto que temperaturas mais elevadas podem contribuir para a maior formação de gases não condensáveis (ZENG *et al.*, 2019).

No sistema *in situ*, como o catalisador é misturado diretamente à biomassa, a quantidade inicial total de massa dentro do reator de pirólise será sempre maior do que no sistema *ex situ*. Dessa forma, uma maior carga mássica dentro do reator pode se tornar uma barreira para a saída dos vapores, dificultando a transferência de massa e aumentando o seu tempo de residência dentro do sistema. Esse fenômeno pode favorecer as reações de repolimerização e, conseqüentemente, levar a uma maior formação de sólido no sistema *in situ* (KAN *et al.*, 2016).

A partir dos resultados experimentais de rendimento de sólido ( $R_S$ ), líquido ( $R_L$ ) e gás ( $R_G$ ), ajustou-se as equações de regressão com o intuito de prever os rendimentos desses produtos em função das duas variáveis independentes estudadas na forma codificada (Eqs 3.10a e 3.10b): tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ). As equações 4.2, 4.3 e 4.4 representam as Equações de Regressão em sua forma matricial.

$$R_S = 32,54 + (-12,25 \quad -1,47) \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 4,63 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

$$R_L = 30,95 + (4,91 \quad 4,49) \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -2,63 & 0 \\ 0 & 1,56 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

$$R_G = 37,49 + (7,34 \quad -3,01) \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -2,37 & 0 \\ 0 & -2,42 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

Os coeficientes de correlação quadrática ( $R^2$ ) dessas equações foram 0,946, 0,933 e 0,861, respectivamente. Os parâmetros das equações foram estatisticamente significativos e a

análise estatística dos dados indicou que os resíduos foram aleatórios e independentemente distribuídos com média zero e variância constante.

Observa-se nestas equações que os efeitos de interação entre as variáveis  $X_1$  (tempo de reação) e  $X_2$  (porcentagem de catalisador) não foram significativos em nenhum dos casos avaliados. No entanto, observa-se que o efeito do tempo foi relevante quanto à distribuição de todos os produtos. Por outro lado, a porcentagem de catalisador exerceu maior influência no rendimento de líquido em comparação aos outros rendimentos. O efeito positivo de  $X_2$  como observado na Equação 4.3 beneficia a formação de bio-óleo e seu efeito negativo, aparente nas Equações 4.2 e 4.4, indica uma contribuição para o desfavorecimento da produção de bio-carvão e gás.

A técnica de superfície de resposta foi usada para analisar o comportamento dos produtos sólido, líquido e gás da pirólise solar de *Spirulina platensis*, em função das variáveis independentes ( $X_1$  e  $X_2$ ). Os resultados são discutidos nas seções a seguir.

#### **4.4.2 Efeito das variáveis independentes no rendimento de sólidos**

A superfície de resposta apresentada na Figura 4.15 mostra a influência do tempo de reação ( $X_1$ ) e da porcentagem de catalisador ( $X_2$ ) no rendimento de sólidos obtidos pela pirólise solar da *Spirulina platensis*.

É possível observar que os menores rendimentos de bio-carvão foram alcançados em tempos de reação mais longos, pelo efeito da maior degradação da biomassa. Por consequência, tempos mais curtos garantiram uma maior quantidade de produto sólido. Apesar de tempos prolongados facilitarem a ocorrência de reações secundárias, é necessário o estabelecimento de um tempo mínimo capaz de promover a degradação da matéria-prima para a geração dos vapores pirolíticos (GUEDES *et al.*, 2018).

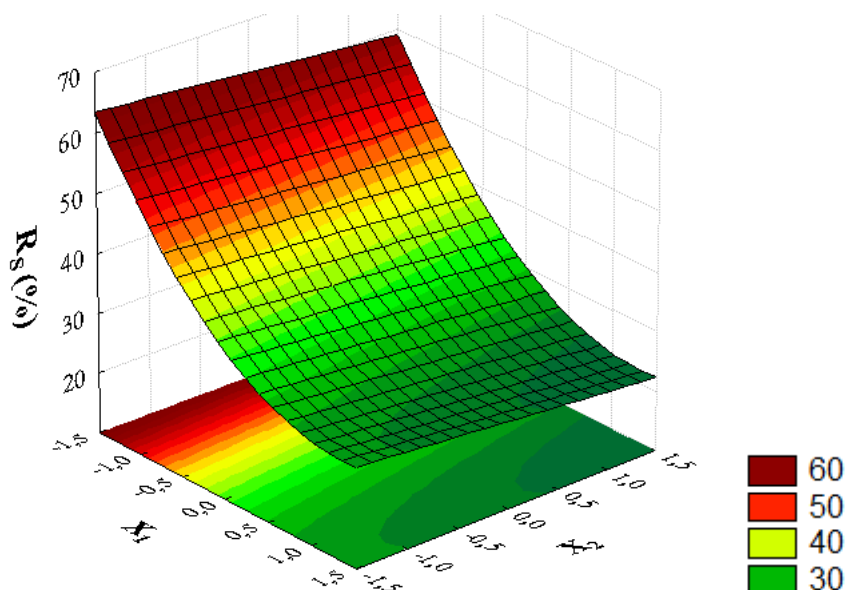


Figura 4.15 – Superfície de resposta para o rendimento de sólido em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ )

Para um mesmo tempo de reação foi possível observar que o aumento da quantidade de catalisador contribuiu de forma sutil na redução da quantidade de sólido (Equação 4.2). Todavia, o efeito de  $X_2$  foi cerca de oito vezes menor que o efeito de  $X_1$  sobre o rendimento de bio-carvão, confirmando a maior influência do tempo de reação na formação do produto sólido. Rossi (2020) avaliou a hidropirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* e observou a ocorrência do mesmo fenômeno, atribuindo esse resultado à configuração *ex situ*. A aplicação da configuração *ex situ*, provavelmente favoreceu a degradação da biomassa e possibilitou a obtenção de menores frações mássicas de carvão. Barbosa *et al.* (2020) estudaram a pirólise solar catalítica *in situ* da *Spirulina platensis* e obtiveram um rendimento de sólido 10% superior ao encontrado nesse trabalho.

#### 4.4.3 Efeito das variáveis independentes no rendimento de líquido

Os rendimentos de bio-óleo em função das variáveis tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ), estudadas na pirólise solar da *Spirulina platensis*, são apresentadas na Figura 4.16.

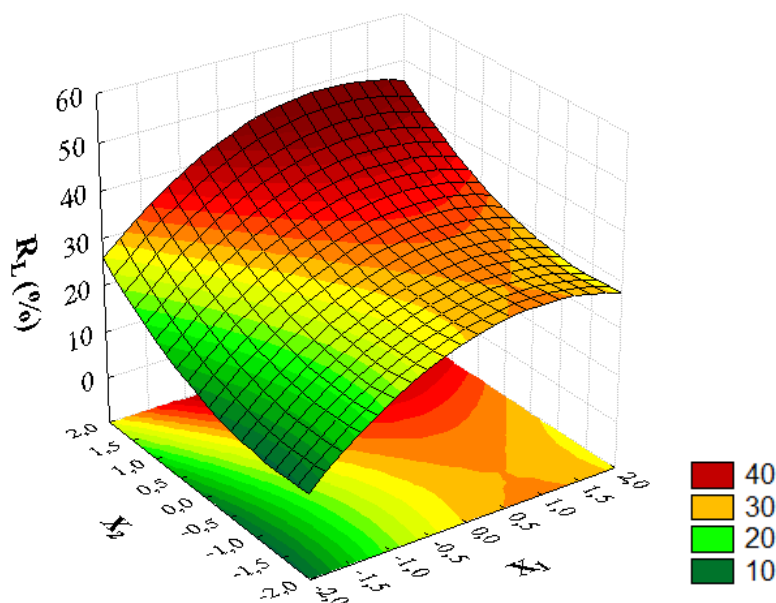


Figura 4.16 – Superfície de resposta para o rendimento de líquido em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e percentagem de catalisador ( $X_2$ ).

A partir dos resultados mostrados na superfície de resposta, constata-se que maiores porcentagens de catalisador favoreceram as reações de condensação e, portanto, possibilitaram maiores rendimentos de líquido. O aumento do leito catalítico garantiu um tempo de residência suficiente e capaz de promover as reações de recombinação de algumas moléculas presentes no vapor. Segundo XIE *et al.* (2015) essas reações podem incluir processos de alquilação, aromatização e isomerização e contribuem para a formação de compostos condensáveis.

Ademais, o tempo de reação apresentou uma influência tão importante quanto a porcentagem de catalisador, no rendimento do líquido, conforme observado na Equação 4.3. Além disso, os valores intermediários de  $X_1$  garantiram os melhores resultados quanto à formação desse produto. Nesse contexto, destaca-se o maior rendimento de líquido (41,56%) obtido nos experimentos realizados nesse trabalho, foi verificado na condição de  $X_1 = 0,00$  (Teste 8, Figura 4.14). No entanto, após a região de  $X_1 = 1,00$  o rendimento de líquido tende a diminuir à medida que o tempo aumenta. O mesmo fenômeno foi observado por Barbosa (2020) que estudou a influência do tempo de reação na pirólise solar *ex situ* da microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. Apesar de alguns estudos indicarem que o aumento do tempo de reação pode majorar o rendimento de bio-óleo, tempos muito longos contribuem para a ocorrência de reações secundárias de craqueamento térmico, carbonização e gaseificação que

são responsáveis pelo aumento do rendimento de gás e desfavorecimento do rendimento de líquido (GUEDES *et al.*, 2018).

Adicionalmente, tempos entre 15 min ( $X_1 = 0,00$ ) e 24 min ( $X_1 = 1,00$ ) apresentaram-se eficazes na degradação da biomassa e podem ter evitado a desativação do catalisador, garantindo os máximos rendimentos de bio-óleo. A atividade catalítica pode ser reduzida ao longo do tempo devido à deposição de coque sobre as superfícies do catalisador, bloqueando os poros e diminuindo a atividade nos sítios catalíticos (SERIO *et al.*, 2012).

#### 4.4.4 Efeito das variáveis independentes no rendimento de gás

Na Figura 4.17 é apresentada a superfície de resposta cujos rendimentos de gás da pirólise solar de *Spirulina platensis* podem ser observados em função do tempo reação ( $X_1$ ) e da porcentagem de catalisador ( $X_2$ ).

Pela superfície de resposta é possível inferir que menores tempos de reação contribuíram para que menos quantidade de gás fosse produzida. Menores tempos de reação impediram que os vapores da pirólise sofressem reações secundárias de craqueamento térmico que resultariam na maior formação de gás.

Ademais, confrontando o rendimento de gás com a produção de bio-carvão (Figura 4.15), observa-se que os maiores tempos de reação contribuíram para a formação de gás em detrimento de sólido. Conforme discutido anteriormente, a *Spirulina platensis* apresentou alto teor de carboidratos (item 4.1.2) que em geral tendem a ser menos termoestáveis que outros compostos como os lipídios (presentes em menor quantidade), degradando-se em temperaturas mais baixas em comparação a outros componentes presentes na microalga (FIGUEIRA *et al.*, 2015). Além disso, baixos tempos de reação são suficientes para a decomposição dos carboidratos e conseqüentemente de uma grande fração da biomassa (ANDRADE *et al.*, 2020). O incremento no rendimento de gases não condensáveis sob condições de maiores tempos de reação na pirólise, também foi verificado por Miandad *et al.* (2016) na pirólise de poliestireno em leito fixo.

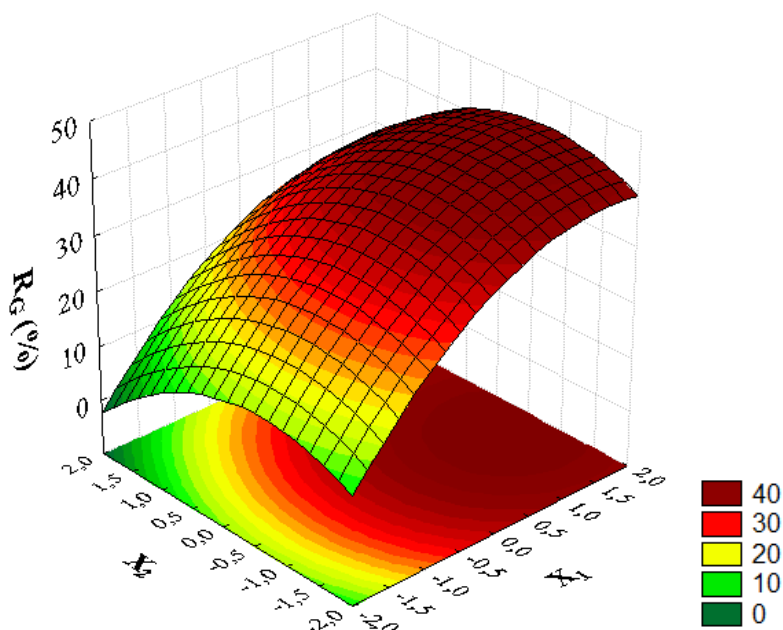


Figura 4.17 – Superfície de resposta para o rendimento de gás em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e percentagem de catalisador ( $X_2$ )

Embora o tempo de reação tenha sido a variável que apresentou o efeito mais significativo no rendimento de gás, a variação da percentagem de catalisador também afetou a formação desse produto. Maiores percentagens de catalisador asseguraram uma queda no rendimento de gás, quando foi considerado um tempo de reação constante. Tendo em vista o aumento da quantidade de bio-óleo nessas mesmas condições (Figura 4.16) pode-se inferir que ao aumentar a percentagem de catalisador, fixando-se o tempo de reação, houve um favorecimento das reações de condensação em detrimento às de craqueamento térmico.

#### 4.4.5 Verificação da metodologia e otimização do rendimento

Embora um dos principais objetivos dos estudos de pirólise rápida seja majorar a produção de bio-óleo, poucos são aqueles que investigam as condições experimentais ótimas, capazes de produzir os melhores rendimentos do produto. Diante disso, partindo-se da técnica de otimização de Evolução Diferencial (PRICE e STORN, 1997) combinada às Equações de Regressão (Equações 4.2, 4.3 e 4.4) obtidas nesse estudo, verificou-se quais seriam as melhores condições das variáveis tempo de reação ( $X_1$ ) e percentagem de catalisador ( $X_2$ ) que maximizam o rendimento de líquido na pirólise solar catalítica *ex situ* da *Spirulina platensis*.



Na Tabela 4.4 são apresentados os resultados preditos pelo estudo de otimização e os rendimentos calculados a partir dos valores ótimos encontrados para as variáveis independentes. Além disso, um teste confirmatório experimental de pirólise solar foi realizado nas condições otimizadas com o intuito de validar a metodologia utilizada no estudo de otimização. Os dados obtidos experimentalmente também estão reportados na Tabela 4.4.

Ao comparar os rendimentos calculados via otimização com os perfis mostrados pelas superfícies de resposta (Figura 4.15, 4.16 e 4.17) observa-se uma concordância entre os resultados. De maneira geral, pelas Figuras é possível perceber que maiores frações de catalisador ( $\alpha = +1,41$ ) propiciaram maior rendimento de líquido.

Com relação ao tempo de reação a região capaz de maximizar o rendimento de líquido deu-se em torno dos valores de  $X_1 = 1,00$ . Nesse contexto, maiores tempos foram satisfatórios para minimizar a produção de bio-carvão e quando associado as máximas quantidades de catalisador forneceu os maiores valores de rendimento de líquido combinados com quantidades intermediárias de gás. Dessa forma, os níveis calculados pela otimização para tempo de reação e porcentagem de catalisador foram plausíveis à maximização do rendimento de bio-óleo e minimização dos rendimentos de sólido e gás.

Tabela 4.4 – Resultados de otimização para os rendimentos de produtos obtidos pelo algoritmo de Evolução Diferencial e teste solar experimental

<b>Condições ótimas</b>			
<b>Valores codificados</b>		<b>Valores decodificados</b>	
$X_1$	+0,93	<b>tempo (min)</b>	23,37
$X_2$	+1,41	<b>(%) catalisador</b>	58,58
<b>Rendimentos</b>			
<b>Calculado (%)</b>		<b>Experimental (%)</b>	
$R_S$	23,08	$R_S$	25,17
$R_L$	42,68	$R_L$	43,39
$R_G$	33,21	$R_G$	31,44
<b>Erro (%)</b>			
	$R_S$		8,30
	$R_L$		1,64
	$R_G$		5,63

Ainda pelos dados apresentados na Tabela 4.4, nota-se que os resultados obtidos experimentalmente tiveram boa similaridade com os valores preditos pelas Equações de Regressão. Nesse caso, o erro calculado para o rendimento de líquido foi inferior a 2,00% e o valor experimental obtido (43,39%) foi o maior valor encontrado dentre todos experimentos realizados nessa dissertação.

#### 4.4.6 Caracterização do bio-óleo

##### 4.4.6.1 Espectroscopia de Infravermelho do bio-óleo

Na Figura 4.18 podem ser observados os espectros de infravermelho referentes aos bio-óleos obtidos nos testes de pirólise solar da *Spirulina platensis*, segundo a Matriz de Planejamento (Tabela 3.2). O espectro relativo ao bio-óleo formado pelas condições ótimas de  $X_1$  e  $X_2$ , também está reportado na Figura 4.8 e está descrito como TOT.

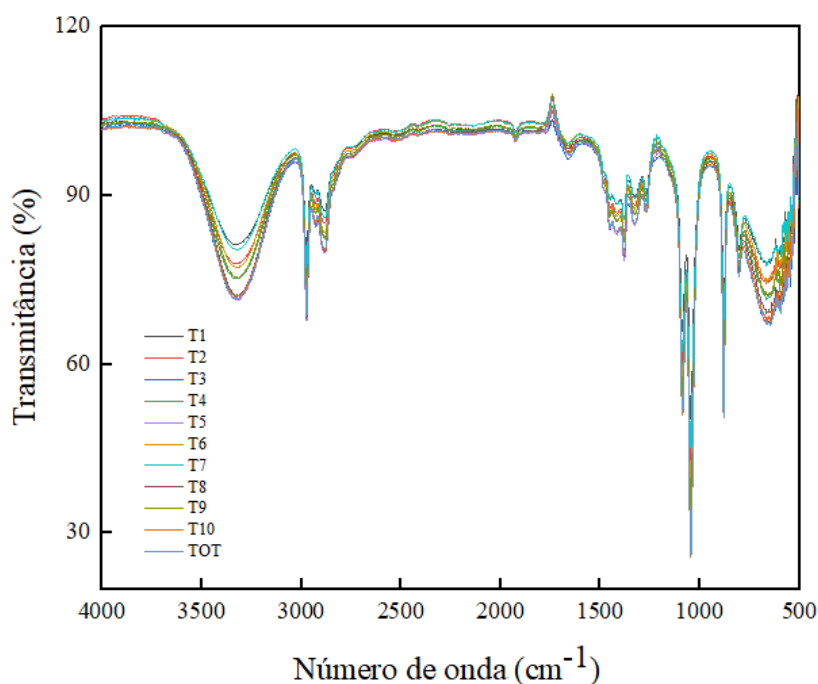


Figura 4.18 - Espectros de infravermelho do bio-óleo de *Spirulina platensis*.

A presença de picos em um mesmo número de onda, observada em todas as amostras de bio-óleo, garantem que os produtos líquidos da pirólise solar da microalga *Spirulina platensis*, apresentaram os mesmos grupos funcionais. A banda de absorção compreendida entre 3055 e 3745  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza a formação de compostos oxigenados (associados à vibração de

ligações O-H). Além disso, os picos descritos na região entre 975 e 1215  $\text{cm}^{-1}$  ocorreram principalmente devido as vibrações C-O que também designam a presença de compostos oxigenados como álcoois, fenóis e ésteres (ABOULKAS *et al.*, 2017).

A presença de grupos metil ( $-\text{CH}_3$ ) e metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), relacionados aos hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e alcenos) encontrados no bio-óleo, é indicada pelo intenso pico caracterizado pelas vibrações do tipo C-H entre 2840 e 3005  $\text{cm}^{-1}$  e pelas vibrações de deformação da ligação C-H nos números de onda entre 1235 e 1475  $\text{cm}^{-1}$  (FRANCAVILLA *et al.*, 2015). Além disso, o pequeno pico com absorção no número de onda de 1659  $\text{cm}^{-1}$  é relativo aos estiramentos de ligação do tipo C=C oriundos da presença de olefinas que configuram a formação de alcenos (ABOULKAS *et al.*, 2017; LI *et al.*; 2017).

Os picos compreendidos entre os números de onda de 793 e 885  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos aos estiramentos de vibrações aromáticas (FERREIRA *et al.*, 2014, ABOULKAS *et al.*; 2017). Portanto, este resultado indica a presença de compostos aromáticos no bio-óleo obtido pela pirólise solar da microalga *Spirulina platensis*.

#### 4.4.6.2 Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS)

As amostras de bio-óleo obtidas dos experimentos realizados segundo o Planejamento Experimental (Tabela 3.2 - Condições do Planejamento Composto Central ( $\alpha = 1,41$ )) foram analisadas por técnica analítica de GC/MS e a fração dos compostos identificados foram quantificadas de acordo com a área de cada pico cromatográfico (Figura 4.19). Os compostos foram classificados em hidrocarbonetos, compostos oxigenados e nitrogenados e aqueles que não pertenciam a nenhum desses grupos funcionais foram designados como outros compostos.

Os compostos oxigenados representam a somatória de álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres, éteres, fenóis e furanos que foram observados nas amostras de bio-óleo. Segundo Wang *et al.* (2017), a degradação dos carboidratos presentes na estrutura da microalga contribui para a formação de ácidos, fenóis e furanos no produto líquido obtido. Além disso, a estrutura básica dos monossacarídeos presentes na biomassa, também favorecem a produção de compostos oxigenados durante o processo de pirólise (LI *et al.*, 2019).

Pelos resultados da Figura 4.19 percebe-se que os testes 1 e 7, realizados com menor ou nenhuma quantidade de catalisador, foram os que apresentaram bio-óleo com maiores concentrações de compostos oxigenados (T1 = 51,20% e T7 = 41,18%) e conseqüentemente também tiveram as menores frações de hidrocarbonetos (T1 = 24,93% e T7 = 25,84%). Por

outro lado, maiores frações mássicas de catalisador foram determinantes para majorar o teor de hidrocarbonetos e diminuir a quantidade de compostos oxigenados.

Para Chen *et al.* (2017), durante a pirólise a degradação de lipídeos podem induzir à formação de ácidos carboxílicos, mas também podem levar à formação de hidrocarbonetos derivados dos ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis. Nesse contexto, provavelmente os óxidos mistos derivados de hidrocalumita tenham favorecido a rota de reação que contribui com a produção dos hidrocarbonetos, visto que ao comparar os resultados dos testes 7 (sem a presença de catalisador, i.e.  $X_2 = -1,41$ ) e 8 (porcentagem de catalisador de 58,58% ou  $X_2 = 1,41$ ) a quantidade de hidrocarbonetos identificados passou de 25,84% para 49,98% enquanto o teor de compostos oxigenados foi reduzido de 41,18% para 19,55%.

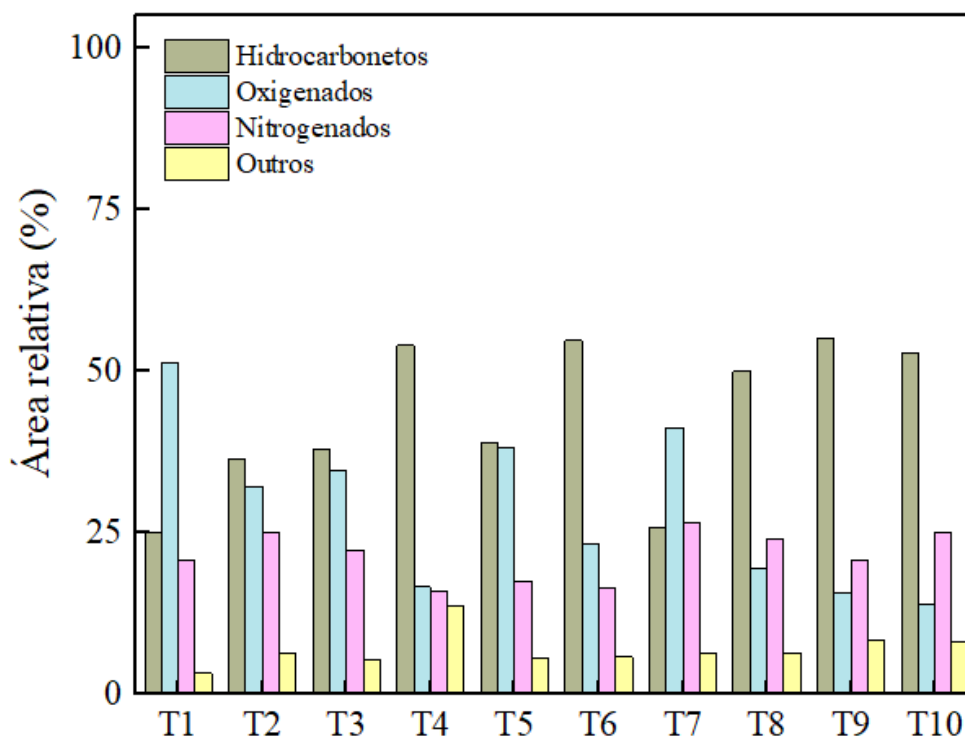


Figura 4.19 – Porcentagens de área relativa aos picos cromatográficos dos compostos presentes no bio-óleo.

Navarro *et al.* (2018) relataram que catalisadores básicos são capazes de alterar a rota de reação promovendo a diminuição de compostos oxigenados pela remoção de cetonas e ácidos carboxílicos. Isto indica que, no caso da *Spirulina platensis*, os ácidos carboxílicos

podem ter interagido com os sítios básicos do catalisador bifuncional, como é caso dos óxidos mistos derivados de hidrocalumita, facilitando a conversão de oxigenados em hidrocarbonetos.

Embora a quantidade de hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa, tenha sido superior à de hidrocarbonetos aromáticos, a variedade de hidrocarbonetos aromáticos identificados na pirólise solar desta microalga foi muito superior à observada na pirólise analítica. É importante ressaltar que a presença de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos no bio-óleo (Tabelas A.3 e A.4 – Apêndice A) são fundamentais para sua aplicação como aditivo de gasolina (MULEY *et al.*, 2016).

Andrade *et al.* (2020) no estudo da pirólise catalítica *in situ* de *Spirulina platensis* a partir de óxidos mistos de hidrotalcita verificaram que o máximo rendimento de hidrocarboneto (cerca de 27,00%) foi obtido para o teste em que foi utilizada a maior quantidade de catalisador, proposta no planejamento experimental. Ademais, para o mesmo teste foi reportada a menor quantidade de compostos oxigenados (cerca de 45,00%) dentre todos os experimentos realizados pelos autores.

Observando-se os resultados apresentados na Figura 4.19, percebe-se que no teste 9 (ponto central), obteve-se o máximo rendimento de hidrocarbonetos (55,14%) associado a uma das menores quantidades de oxigenados (15,78%). A presença de resultados significativamente mais expressivos do que os reportados por Andrade *et al.* (2020) justifica a aplicação de óxidos mistos de hidrocalumita na pirólise solar *ex situ* de *Spirulina platensis* em detrimento ao sistema *in situ* com catalisadores de óxidos mistos de hidrotalcita, estudado pelos autores.

De maneira geral, os compostos nitrogenados foram identificados em menores quantidades que os oxigenados e seus percentuais estiveram entre 15,00 e 27,00%. A degradação das proteínas de microalgas é responsável pela formação de compostos nitrogenados, tais como, aminas, amidas e indol, e hidrocarbonetos aromáticos (WANG *et al.*, 2013).

De posse dos resultados experimentais de rendimento de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos nitrogenados, ajustou-se as equações de regressão para predizer os rendimentos desses compostos no bio-óleo em função das duas variáveis independentes estudadas na forma codificada: tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ). As equações 4.5, 4.6 e 4.7 representam as Equações de Regressão em sua forma matricial.

$$\%_{\text{Hidrocarbonetos}} = 54,03 + (6,59 \quad 7,73) \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -4,62 & 0 \\ 0 & -9,08 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

$$\%_{\text{Oxigenados}} = 14,90 + (-6,64 \quad -8,45) \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 8,63 & 0 \\ 0 & 8,51 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

$$\%_{\text{Nitrogenados}} = 22,90 + (-1,15 \quad 0) \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -3,03 & -1,36 \\ -1,36 & 1,17 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

A metodologia da Superfície de Resposta foi utilizada para avaliar o efeito das variáveis na geração das três classes de compostos (hidrocarbonetos, oxigenados e nitrogenados). Para construção das superfícies de respostas as Equações 4.5, 4.6 e 4.7 foram utilizadas. Essas equações foram utilizadas para a prever a concentração relativa de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e nitrogenados, respectivamente e foram obtidas para um nível de significância dos parâmetros de 0,10, com coeficientes quadráticos ( $R^2$ ) de 0,957 para hidrocarbonetos, 0,970 para oxigenados e 0,871 para compostos nitrogenados. Os resultados serão discutidos nas seções a seguir.

#### 4.4.6.3 Efeito das variáveis independentes na composição do bio-óleo

As superfícies de resposta apresentadas nas Figura 4.20 (a) e (b) mostram a influência do tempo de reação ( $X_1$ ) e da porcentagem de catalisador ( $X_2$ ) na formação de hidrocarbonetos e compostos oxigenados presentes no bio-óleo da pirólise solar da *Spirulina platensis*.

A partir dos resultados mostrados na Figura 4.20 (a), constata-se que maiores porcentagens de catalisador ( $X_2$ ) favoreceram a formação de hidrocarbonetos no bio-óleo. Nesse caso, o aumento do leito catalítico aumentou o contato entre os vapores de pirólise e os óxidos mistos derivados de hidrocalumita e pode ter sido responsável pelo favorecimento das reações de formação de hidrocarbonetos pela degradação dos ácidos graxos, visto que o tempo de residência entre os gases condensáveis e o catalisador foi suficiente para promover tais reações. Entretanto, existe uma região de máximo, em que a partir dela há uma diminuição dos hidrocarbonetos. Gopakumara e Ayalur (2012) ao estudarem a pirólise catalítica de microalga, também observaram que a quantidade de hidrocarbonetos presentes no bio-óleo aumentou com o aumento da massa de catalisador.

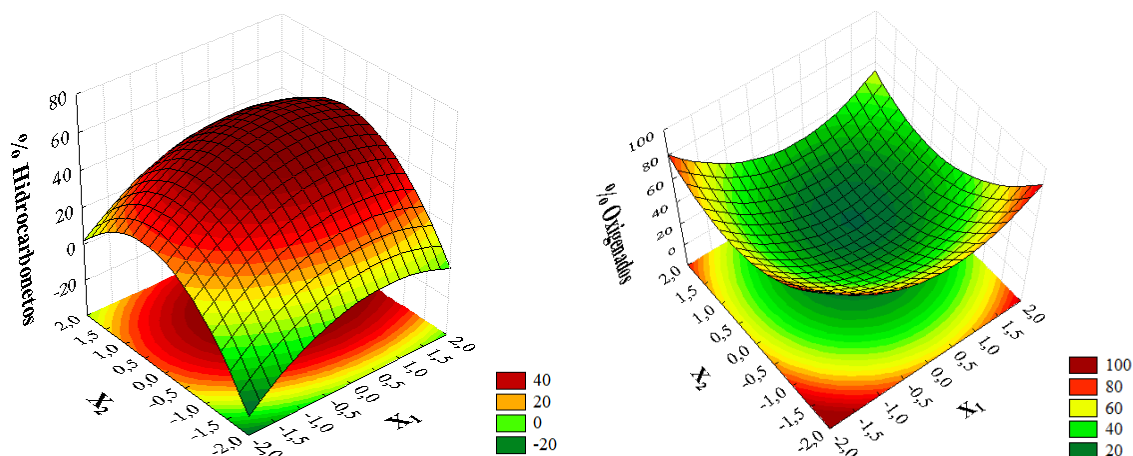


Figura 4.20 - Superfície de resposta para o rendimento de hidrocarbonetos (a) e compostos oxigenados (b) em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ).

Quando a pirólise ocorre sob condições de tempos de reação muito longos, podem ocorrer a formação de coque e o envenenamento dos sítios ativos do catalisador levando à desativação catalítica e conseqüentemente à menores formações de hidrocarbonetos (MULEY *et al.*, 2016). No entanto, pela Figura 4.20 (a), percebe-se que maiores rendimentos de hidrocarbonetos foram observados quando maiores tempos de reação ( $X_1$ ) foram aplicados. Esse fenômeno provavelmente ocorreu devido à capacidade restritiva dos precursores de hidrocalumita à formação de coque (como já foi mencionado nessa dissertação) além disso, os tempos de reação estabelecidos nesse planejamento experimental foram suficientemente longos e capazes de resultar em uma menor formação de coque e promover a produção de elevados níveis de hidrocarbonetos.

Ao comparar as Figura 4.20 (a) e (b), nota-se que a região que apresentou altos teores de hidrocarbonetos, coincide com aquela em que baixas quantidades de oxigenados foram reportadas. Essa característica corrobora com os resultados discutidos anteriormente (item 4.4.6.2) e que de fato o catalisador pode ter contribuído para as rotas de reações de desoxigenação (descarboxilação, hidródeoxigenação e descarbonilação) favorecendo a conversão dos compostos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos e cetonas a hidrocarbonetos. Esse fato endossa a constatação de que os compostos oxigenados podem ser convertidos a hidrocarbonetos dependendo das condições de processo e que a metodologia

estabelecida apresentou condições favoráveis à obtenção de um produto líquido de boa qualidade.

O teor de compostos nitrogenados presentes no bio-óleo obtido pela pirólise solar da *Spirulina platensis*, em função das variáveis tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ), são apresentados na Figura 4.21. Nota-se que as condições que possibilitaram as menores formações de compostos nitrogenados foram baixas porcentagens de catalisador ( $X_2$ ) associados a baixos tempos de reação ( $X_1$ ).

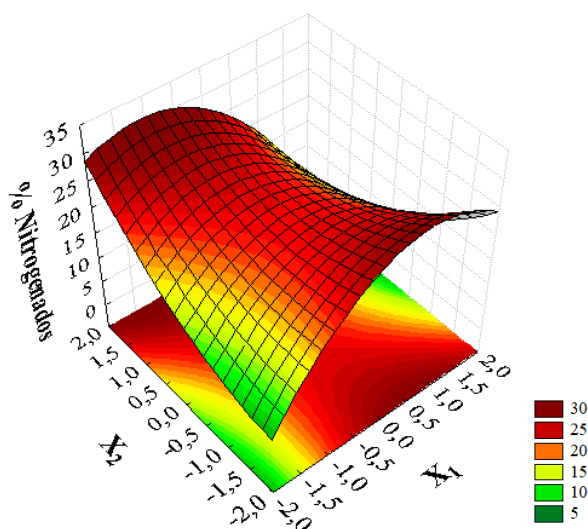


Figura 4.21 - Superfície de resposta para o rendimento de compostos nitrogenados em função do tempo de reação ( $X_1$ ) e porcentagem de catalisador ( $X_2$ ).

Embora o uso do catalisador tenha favorecido as reações de desoxigenação em detrimento às de desnitrogenação, é importante ressaltar que a depender do tempo de reação e da quantidade de catalisador aplicada, os compostos nitrogenados podem ser convertidos a hidrocarbonetos. De acordo com Chagas *et al.* (2016), o efeito catalítico sobre os compostos nitrogenados heterocíclicos, oriundos das proteínas presentes na composição das microalgas, podem ser responsáveis pela formação de hidrocarbonetos.

Os resultados desse trabalho mostram que os óxidos mistos derivados de hidrocalumita apresentam um bom potencial de aplicação para o processo de pirólise da microalga *Spirulina platensis*, uma vez que sua adição pode contribuir para diminuir o tempo de reação e melhorar a composição do bio-óleo. Os dados obtidos na pirólise solar catalítica estão de acordo com os



obtidos na micropirólise catalítica, na qual os precursores de hidrocalumita apresentaram um ótimo desempenho para remoção de compostos oxigenados.

#### 4.4.7 Caracterização do bio-carvão

##### 4.4.7.1 Análises Imediatas e Poder Calorífico Superior (PCS)

Os resultados encontrados para as análises imediatas e para o poder calorífico superior dos bio-carvões obtidos nos testes T5 e T6 (pontos axiais) e no teste 10 (ponto central), do planejamento experimental, estão apresentados na Tabela 4.5.

Os resultados para os teores de umidade mostram que os bio-carvões avaliados apresentaram valores não muito distintos, porém significativamente menores do que o valor observado para a biomassa *in natura* (Tabela 4.1) Ainda, é importante ressaltar que o maior teor de umidade (3,56%) encontrado para a amostra T5, corrobora com o fato de que nessa condição a degradação da microalga não foi completa (conforme discutido no item 4.4.2) e, portanto, o valor de umidade distanciou-se um pouco mais dos demais.

Os teores de cinzas obtidos nos testes T6 e T10 foram semelhantes e apresentaram aumento médio de aproximadamente 7,00% em relação aquele observado no T5, que corresponde ao experimento em que foi aplicado o menor tempo de reação. Nesse sentido, nota-se que o conteúdo de cinzas presente no bio-carvão aumentou de 14,27% para 22,28% quando o tempo de reação foi alterado de 2,27 min (T5) para 27,73 min (T6). O acréscimo na quantidade de cinzas dentro do reator era esperado quando o processo ocorre em tempos de reação mais prolongados, uma vez que as cinzas produzidas durante a pirólise permanecem no resíduo sólido e se acumulam ao longo do tempo dentro do reator (RONSSE *et al.*, 2013).

Tabela 4.5 - Análises imediatas e poder calorífico dos bio-carvões obtidos pela pirólise solar catalítica *ex situ* de *Spirulina platensis*.

Teste	Umidade (%)	Voláteis	Cinzas	Carbono Fixo	PCS (MJ/kg)
T5	3,56 ± 0,01	16,83 ± 0,47	14,27 ± 0,38	68,90	18,80 ± 0,06
T6	2,34 ± 0,18	25,21 ± 0,24	22,28 ± 0,39	52,51	20,36 ± 0,16
T10	2,46 ± 0,14	27,91 ± 0,20	20,86 ± 0,24	51,23	21,75 ± 0,04

O poder calorífico superior dos bio-carvões avaliados está dentro da faixa de valores encontrada para carvões de microalga (7,6 – 23,0 MJ/kg) (YU *et al.*, 2017). Além disso, o bom conteúdo de carbono fixo presente no resíduo sólido, eleva o teor do elemento carbono na composição elementar do material, e esse fator associado ao alto teor de PCS pode lhe garantir boa aceitação no mercado de combustíveis sólidos renováveis.

#### 4.4.7.2 Espectroscopia de Infravermelho

Na Figura 4.22 é apresentado o espectro de infravermelho do produto sólido (bio-carvão) obtido nas condições do T10 (ponto central) da pirólise solar da *Spirulina platensis* e também o espectro referente à microalga seca *in natura*. Mudanças notáveis são observadas para os espectros do bio-carvão obtido no teste 10 ( $X_1 = 0,00$  e  $X_2 = 0,00$ ) em comparação com a biomassa, o que indicou uma conversão eficaz da microalga sob as condições de pirólise solar estudada. Análises dos produtos sólidos obtidos nas condições experimentais dos testes T6, T7 e T8 também foram realizadas (Figura B.5 - Apêndice B) e seus espectros apresentaram comportamento semelhante ao encontrados para o ponto central. Em contrapartida o espectro de infravermelho observado para o teste T5 (mínimo tempo de reação) apresenta picos com intensidades próximas aos vistos para a *Spirulina platensis* seca *in natura*, este fenômeno aponta para o fato de que tempos de reação muito baixos não são suficientes para degradar toda a biomassa e conversão completa da microalga em produtos pirolíticos.

Como relatado anteriormente no item 4.1.4, os principais picos de absorção observados a partir do espectro da microalga *in natura* foram identificados nos comprimentos de onda  $3416\text{ cm}^{-1}$  (associado as vibrações de ligação O-H),  $1652\text{ cm}^{-1}$  (relativo ao grupo amida I: C=O),  $1544\text{ cm}^{-1}$  (grupo amida II: C-N e N-H),  $1470\text{ cm}^{-1}$  (referente as ligações do tipo C-H) e em  $1240\text{ cm}^{-1}$  (associado as ligações de grupos C-O).

Comparando-se o espectro para a microalga seca *in natura* com aquele do carvão de T10, percebe-se uma significativa redução da banda correspondente às ligações O-H ( $3080 - 3640\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro do bio-carvão. Possivelmente, este fenômeno correu devido as reações de desidratação que ocorreram na biomassa de microalga durante a pirólise (ABOULKAS *et al.*, 2017). Nesse contexto, a redução dos grupos OH são importantes na formação de poros na superfície do carvão, devido ao desenvolvimento de estruturas de anéis condensáveis (WANG *et al.*, 2014).

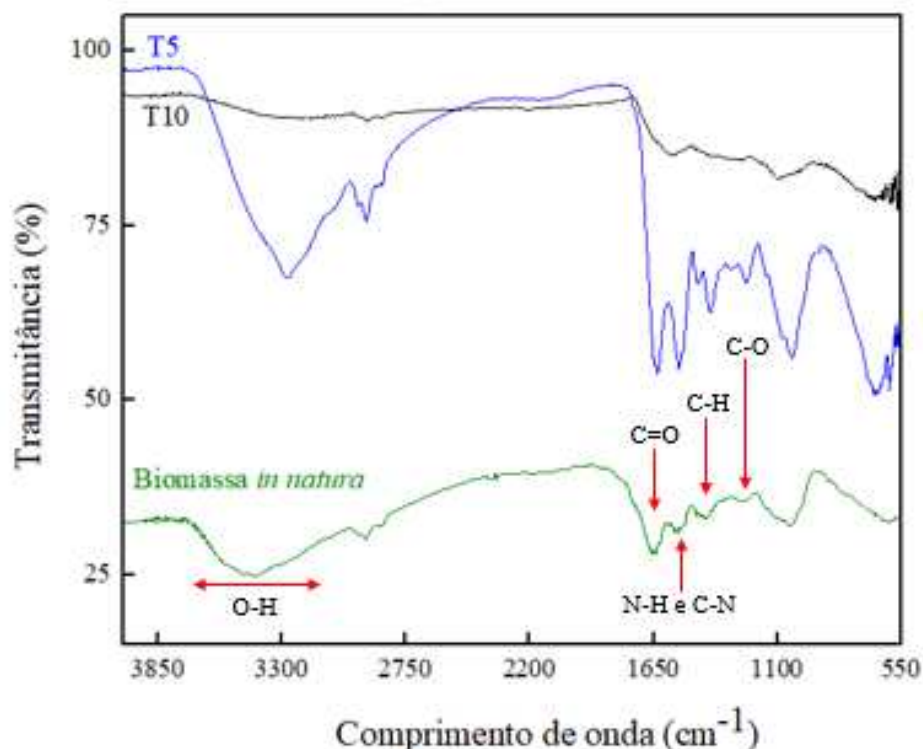


Figura 4.22 - Espectros de infravermelho do bio-carvão obtidos nos testes T5 e T10 e da *Spirulina platensis*.

O espectro do bio-carvão referente ao teste 10, apresenta um decréscimo significativo quanto aos picos relacionados aos grupos amida I e II e também quanto às vibrações de ligação do tipo C-O-C e C-O-P (região entre 1180 e 970  $\text{cm}^{-1}$ ) que garantem uma pequena quantidade de compostos nitrogenados e oxigenados retido no sólido formado. Resultados semelhantes foram encontrados por Li *et al.* (2017) que observaram a redução dos picos relativos aos grupos amida nos carvões formados pela pirólise da microalga *Tetraselmis suecica*.

O pico que se relaciona ao estiramento aromático devido a ligação C-H no número de onda de 1470  $\text{cm}^{-1}$  apresentou uma diminuição relativamente menor àquelas observadas nas vibrações que caracterizam a retenção de conteúdo oxigenado ou nitrogenado. Dessa forma, o espectro do bio-carvão confirma que este produto é formado por átomos de carbono dispostos em ligações aromáticas. Ao estudar a pirólise de resíduos de microalgas em leito fixo, Aboulkas *et al.* (2017) observaram resultados semelhantes quanto à presença dos grupos funcionais alquila (C-H) no espectro do carvão obtido.

#### 4.4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens mostradas na Figura 4.23 apresentam as microscopias dos carvões obtidos nos testes T5, T6 (pontos axiais) e T10 (ponto central) do planejamento de experimentos.

Nota-se, pelas imagens, que há uma diferença morfológica entre os bio-carvões avaliados. Observa-se que o material sólido obtido no teste 6 (Figura 4.23 b), cujo tempo de reação (27,73 min) foi o maior dentre todos os tempos avaliados no planejamento experimental, apresentou uma estrutura mais irregular e mais quebradiça que os demais. Em contrapartida, o carvão formado a partir do teste 5 (tempo de reação igual a 2,27 min) (Figura 4.23 a) apresentou características físicas muito semelhantes àquelas observadas para a microalga *in natura* (Figura 4.3). Esse fenômeno ocorre uma vez que maiores tempos de reação são capazes de promover maior degradação da biomassa, e, portanto, conduzem à formação de um produto sólido mais fragmentado.

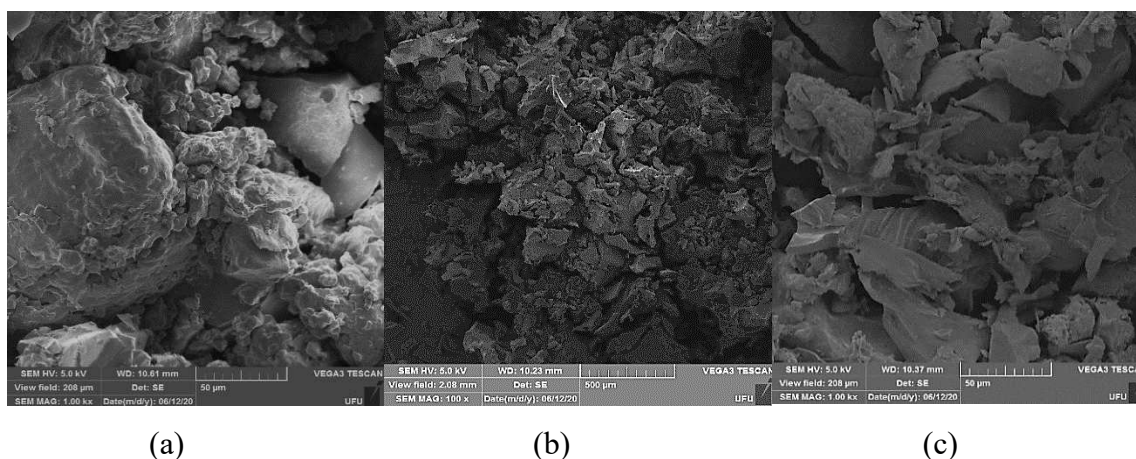


Figura 4.23 – Imagens microscópicas dos bio-carvões obtidos da pirólise solar de *Spirulina platensis* (a) T5 (b) T6 e (c) T10.

Foi observada na análise dos resultados uma certa quantidade de espaços vazios e maior porosidade na superfície do bio-carvão, quando comparado à microalga seca *in natura*. Segundo Aboulkas *et al.* (2017), isso pode ocorrer, pois o tratamento térmico aumenta a porosidade do carvão devido à perda de massa pela eliminação dos compostos voláteis, que se desprendem da estrutura da microalga. Além disso, isso pode garantir, ao produto sólido, uma área superficial específica mais alta que a da matéria-prima.

# Capítulo 5

## CONCLUSÕES

---

A pirólise catalítica *ex situ* da microalga *Spirulina platensis* foi estudada com o intuito de avaliar a composição dos produtos e as melhores condições experimentais para obtenção de bio-óleo. Para isso, estudou-se a pirólise catalítica em duas etapas: a micropirólise catalítica *ex situ* para verificar os efeitos das temperaturas de reação e de calcinação dos precursores de hidrocalumita na composição química do bio-óleo e também a pirólise solar catalítica *ex situ* para investigar os efeitos das variáveis tempo de reação e porcentagem de catalisador nos rendimentos dos produtos e na composição química do bio-óleo.

Pelos testes de pirólise analítica, percebeu-se que a temperatura de reação exerceu forte influência na composição do bio-óleo e, além disso, houve forte atuação da temperatura de calcinação na seletividade dos óxidos mistos de hidrocalumita. O aumento da temperatura de pirólise contribuiu para a diminuição da quantidade de compostos oxigenados e favoreceu a formação de hidrocarbonetos. Por outro lado, a presença dos catalisadores garantiu uma redução ainda mais expressiva dos oxigenados através da remoção de ácidos carboxílicos e provocou o aumento de hidrocarbonetos aromáticos, provavelmente pela ocorrência de reações de descarboxilação. Ainda com relação ao estudo de micropirólise, o uso do catalisador calcinado a 700°C (HC700), na pirólise à 650°C, garantiu uma redução de 20,41% na quantidade de compostos oxigenados, se comparado ao ensaio realizado sem catalisador, na mesma temperatura de reação. Nessa mesma condição experimental, observou-se que a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos passou de 5,87% para 11,69%. Esse comportamento embasou o uso desse catalisador na pirólise solar. Dessa forma, os resultados de micropirólise serviram de base para as escolhas de algumas condições operacionais da pirólise solar.

Nos experimentos de pirólise solar, observou-se uma forte influência do tempo de reação no rendimento dos sólidos e de gás. Menores rendimentos de carvão foram atingidos quando maiores tempos de reação foram aplicados e maiores frações de gases não condensáveis foram obtidas nessa mesma condição. Embora tempos de reação muito longos tenham favorecido a produção de gás, o uso dos óxidos mistos derivados de hidrocalumita possibilitou a redução da quantidade de produto gasoso e aumentou a produção de líquido (principal produto da pirólise), evitando as reações de craqueamento térmico.

Os máximos rendimentos de líquido, foram obtidos nas condições de máxima porcentagem de catalisador (58,58%) associados a tempos de reação não muito elevados (15 min). O teste experimental realizado com as condições ótimas ( $X_1 = 0,93$  e  $X_2 = 1,41$ ) previstas pelo algoritmo de Evolução Diferencial gerou um rendimento máximo de bio-óleo de 43,39%, que é considerado alto em se tratando de rendimento de bio-óleo de microalgas.

O produto líquido obtido pelos testes solares apresentou compostos altamente desejáveis como hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa e hidrocarbonetos aromáticos bastante utilizados como químicos de interesse comercial. A formação desses compostos foi favorecida quando tempos de reação mais longos foram associados a maiores frações de catalisadores, demonstrando atuação positiva dos óxidos mistos de hidrocalumita na restrição à formação de coque, mesmo quando o processo aconteceu com tempos de reação superiores a 15 min ( $X_1 = 0,00$ ). Além disso, a menor quantidade de compostos oxigenados foi observada na mesma faixa experimental que maximizou a quantidade de hidrocarbonetos (55,14%). Esse resultado, confirma uma boa eficiência do catalisador quanto ao aumento da quantidade de hidrocarbonetos e redução do teor de oxigenados no bio-óleo obtido pela pirólise solar de *Spirulina platensis*.

As caracterizações do produto sólido demonstraram que o alto teor de poder calorífico superior associado à boa quantidade de carbono podem contribuir para a utilização do bio-carvão no mercado de combustíveis sólidos renováveis, como uso de carvão ativado.

Diante do exposto, o estudo da pirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Spirulina platensis* com o uso de precursores de hidrocalumita pode contribuir com os avanços da aplicação dos processos termoquímicos que empregam energias renováveis e utilização de catalisadores alternativos aos tradicionais. Considerado um processo bastante flexível, outros parâmetros ligados à pirólise solar ainda podem ser avaliados com o intuito de intensificar a progressão tecnológica e econômica desse método.

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

- realizar a pirólise *in situ* comparando com as informações *ex situ* e avaliar as possíveis diferenças quanto às rotas de atuação catalítica;
- estudar a força ácido-base dos sítios do catalisador e verificar qual a sua influência na formação dos compostos químicos presentes no bio-óleo;

- utilizar biomassas de origem lignocelulósicas com os óxidos mistos derivados de hidrocalumita, a fim de avaliar outras rotas de atuação desses catalisadores no *upgrading* do bio-óleo gerado a partir da pirólise de outra biomassa;
- avaliar o efeito da temperatura de calcinação do catalisador, na formação dos produtos e composição do bio-óleo na pirólise solar;
- investigar o uso de leitos catalíticos sequenciais que contenham catalisadores de caráter distintos e/ou complementares;
- estudar a aplicação de um gás inerte capaz de facilitar o arraste dos vapores pirolíticos ao sistema de condensação como forma de verificar sua influência no rendimento dos produtos;
- estudar o fracionamento do bio-óleo de microalgas como forma de investigar o conteúdo da fase aquosa e orgânica no intuito de utilizar os principais compostos extraídos na indústria de químicos e produtos de alta pureza.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- ABDIN EL SHERIF, S.A.; CLEMENT, G. Spirulina sp. Food Algae. Discovery of natural lakes at wadi el natrun in the Arab Republic of Egypt. **Revue de L'Institut Français du Petroile et Annales des combustibles liquides**, v. 37, p 123 – 130, 1982. <https://doi.org/10.2516/ogst:19822007>
- ABOULKAS, A.; HAMMANI, H.; ACHABY, M. E.; BILAL, E.; BARAKAT, A.; EL HARFI, K. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresour Technol.** v. 243, p. 400 – 408, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.098>
- ADAMAKIS, I-D.; LAZARIDIS, P. A.; TERZOPOULOU, E.; TOROFIAS, S.; VALARI, M.; KALAITZI. P.; ROUSONIKOLOS, V.; GKOUTZIKOSTAS, D.; ZOUBOULIS, A.; ZALIDIS, G.; TRIANTAFYLLIDIS, K. S. Cultivation, characterization, and properties of Chlorella vulgaris microalgae with diferent lipid contents and effect on fast pyrolysis oil composition. **Environmental Science and pollution research**. v. 25, p. 23018-23032, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2368-5>
- AHMAD, M. S.; MEHMOOD, M. A.; AL AYED, O. S.; YE, G.; LUO, H.; IBRAHIM, M.; RASHID, U.; NEHDI, I. A.; QADIR, G.; Kinetic analyses and pyrolytic behavior of Para grass (*Urochloa mutica*) for its bioenergy potential. **Bioresource Technology**. v. 224, p. 708-713, 2017. <https://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.090>
- AMARAL, F. C. S.; TAVARES, S. R. L. Determinação do teor de fibra de cana-de-açúcar em diferentes biomassas visando o processamento de resíduos para a produção de biocombustíveis sólidos e biomassa energética. In: Congresso Internacional de Bioenergia, 9., São Paulo. Anais: Paraná: Porths Eventos, 2014. <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/996817/3/285SilvioTavares317.pdf> acesso em 23/08/2020
- AMGARTEN, D. R. **Determinação do volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/250692>



- AMIN, S. Review on biofuel oil gas production processes from microalgae. **Energy Conversion and Management**. v. 50(7), p. 1834-1840, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.03.001>
- ANDRADE, L. A. Pirólise solar catalítica de microalgas. 2018. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2018. <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.792>
- 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 green microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Renewable Energy**. v. 119, p. 731-740, 2018a. <http://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.056>
- ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Catalytic solar pyrolysis of microalgae *Chlamydomonas*. **Solar Energy**. v. 173, p. 928-938, 2018b. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.035>
- ANDRADE, L. A.; BARBOSA, J. M.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. A comparative study of the behavior of *Chlamydomonas reinhardtii* and *Spirulina platensis* in solar catalytic pyrolysis. **Int J Energy Res**. p. 1-15, 2020. <https://doi.org/10.1002/er.5289>
- ANDREEV, V.M.; VLASOY, A.S.; KHVOSTIKOV, V. P.; KHVOSTIKOVA, O. A.; GAZARYAN, P. Y.; SAND-CHIKOV, N. A. Solar thermophotovoltaic converter with Fresnel lens and GaSb cells. In: **Proceeding of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion**. Hawaii, USA. p. 644-7, 2006. <https://doi.org/10.1109/WCPEC.2006.279537>
- ANTAL, M. J. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 1—Carbohydrate Pyrolysis. In: Böer K.W., Duffie J.A. (eds) **Advances in Solar Energy**. Springer, Boston, MA, 1983. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8992-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8992-7_3)
- AUTHIER, O.; FERRER, M.; MAUVIEL, G.; KHALFI, A. E.; LÉDÉ, J. Wood fast pyrolysis: Compararison of Lagrangian and Eulerian model approaches with experimental measurements. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. v. 48, p. 4796-4809, 2009. <https://doi.org/10.1021/ie801854c>
- AYSU, T.; OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M.; SANNA, A. Effects of titania based catalysts on in-situ pyrolysis of Pavlova microalgae. **Fuel Process. Technol.** v.166, p. 291-298, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.05.001>

- AZIZI, K.; MORAVEJI, M.; NAJAFABADIM H. Characteristics and kinetics study of simultaneous pyrolysis of microalgae *Chorella vulgaris*, wood and polypropylene through TGA. **Bioresour Technol.** v. 243, p. 481-491, 2017. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.155>
- BABICH, M.; HULST, L.; LEFFERTS, J.A.; MOULIJN, P.O.; CONNORB, K.; SESHAN, V.I. Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. **Biomass and Bioenergy** v.35 p.3199–3207, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.043>
- BABU, A. G; WU, X.; KABRA, A. N.; KIM, D.P. Cultivation of an indigenous *Chlorella sorokiniana* with phytohormones for biomass and lipid production under N-limitation. **Algal Res.** v. 23, p.178–185, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.02.004>
- BARBOSA, J. M. Pirólise Catalítica Ex Situ da Microalga *Chlamydomonas reinhardtii*. 2020. 131f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2020. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2020.217>
- BARBOSA, J. M.; ANDRADE, L. A.; VIEIRA, L. G. M.; BARROZO, M. A. S. Multi-response optimization of bio-oil production from catalytic solar pyrolysis of *Spirulina platensis*. **Journal of the Energy Institute.** *in press*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.12.001>
- BASU, P. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. **Academic Press, Elsevier**, p. 27-63, 2010. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374988-8.00002-7>
- BEN (2019) – Balanço energético nacional, 2019. <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-377/topico470/Relatório%20S%C3%ADntese%20BEN%202019%20Ano%20Base%202018.pdf> acesso: 20/08/2019
- BOATENG, A.A. Pyrolysis of biomass for fuel & Chemicals. ARS-USDA. **Curso de pirólise (Embrapa-agroenergia)** Brasília –DF 78p.,2014.
- BOUTIN, O.; FERRER, M.; LÉDÉ, J. Radiant flash pyrolysis of cellulose – Evidence for the formation of short life time intermediate liquid species. v. 47(1), p. 13-31, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00088-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00088-6)
- BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and**

- Sustainable Energy Reviews.** v. 14(2), p. 557-577, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>
- BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy.** v. 38, p. 68-94, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- BUI, H. H.; TRAN, K. Q.; CHEN, W. H. Pyrolysis of microalgae residues – A Kinetic study. **Bioresourse Technology,** v. 199, p. 362-366, 2015.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.069>
- CAMPOS-MOLINA, M. J.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MORENO-TOST, R.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; BRUQUE-GÁMEZ, S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Base catalysts derived from hydrocalumite for the transesterification of sunflower oil. **Energy & Fuels,** v.24, p 979-984, 2010. <https://doi.org/10.1021/ef9009394>
- CARRIER, M.; JOUBERT, J.; DANJE, S.; HUGO, T.; GORGENS, J.; KNOETZE, JH. Impacto f the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. **Bioresour Technol,** v. 150, p. 129-138, 2013.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.134>
- CAVANI, F.; TRIFFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications. **Catalysis Today.** v.11, n.2, p.173-186, 1991.  
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- ÇENGEL, Y. A. **Transferência de Calor e Massa: Uma Abordagem Prática,** São Paulo, 3ª Edição, 928p. McGraw-Hill, 2009.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.076>
- 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. **Bioresourse Technology** v. 245, p. 860–868, 2017.  
<https://10.1016/j.biortech.2017.09.022>
- COHEN, Z. The chemicals of *Spirulina*. In: VONSHAK, A. ***Spirulina platensis (Arthrospira) physiology, cell-biology and biotechnology.*** London: Taylor & Francis, 233

- p. 1997. Disponível em: <http://www.bashanfoundation.org/contributions/Vonshak-A/1997-Vonshak-S.pdf>
- COLLA, L. M.; REINEHR, C. O.; REICHERT, C., COSTA, J. A. V. Production of biomass and nutraceutical compounds by *Spirulina platensis* under different temperature and nitrogen regimes. **Bioresource Technology**. v. 98(7), p. 1489-1493, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.09.030>
- CORMA, A.; HUBER, G. W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst. **Journal of Catalysis**. v. 247(2), p. 307-327, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.01.023>
- COURTNEY, F.; CZARENACROFCHECK, M. C.; RODNEY, A. J. S.; SAM, L. SR. Novel Approaches to Catalytic Upgrading of Bio-Oil Paper number 066035, **ASAE Annual Meeting**, 2006. <https://doi.org/10.13031/2013.21981>
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*. v. 21, p. 300-311, 1998. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300011>
- DA SILVA, N. C. Uso de metodologias alternativas na secagem de diferentes materiais visando a preservação de compostos bioativos. 2019. 209 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.2066>
- DASGUPTA, C. N.; JOSE GILBERT, J.; LINDBLAD, P.; HEIDORN, T.; BORGVANG, S. A.; SKJANES, K.; DAS, D. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35(19), p. 10218-10238, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.029>
- DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planet's future energy needs. **Energy Conversion and Management**, v.50(9), p. 2239-2249, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.05.010>
- DONG, T.; WANG, J.; MIAO, C.; ZHENG, Y.; CHEN, S. Two-step in situ biodiesel production from microalgae with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**. v. 136, p.8-15, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.105>

- DU, Z.; MA, X.; LI, Y.; CHEN, P.; LIU, Y.; LIN, X. Production of aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis of microalgae with zeolites: catalyst screening in a pyroprobe. **Bioresource Technology**. v.139, p.397-401, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.053>
- ENCINAR, J. M.; GONZÁLEZ, J. F.; GONZÁLEZ, J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. Product yields and compositions. **Fuel Processing Technology**. v. 68(3), p. 209-222, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(00\)00125-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00125-9)
- FABBRI, D.; ADAMIANO, A.; FALINI, G.; DE MARCO, R.; MANCINI, I. Analytical pyrolysis of dipeptides containing proline and amino acids with polar side chains. Novel 2,5-diketopiperazine markers in the pyrolysates of proteins. **J Anal Appl Pyrol.** v.295, p.145–55, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.001>
- FAHAMI, A.; BEALL, G. W.; ENAYATPOUR, S.; TAVANGARIAN, F.; FAHAMI, M. Rapid preparation of nano hexagonal-shaped hydrocalumite via one-pot mechanochemistry method. **Applied Clay Science**. v. 136, p. 90-95, 2017. <https://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.014>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.200>
- FERREIRA, A.F.; AP SOARES DIAS, A.P.; SILVA, C.M.; COSTA.M. Bio-oil and bio-char characterization from microalgal biomass. **MEFTE Porto**, Portugal p.99-104, 2014.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.059>
- FOX, R. D. ***Spirulina* production & potential**. Paris: Edisud, 232f. 1996. <https://daphniaculture.com/product/spirulina-arthrospira-platensis-dried-algae-powder/> (acesso 13/10/2019).
- FRANCAVILLA, M.; MANARA, P.; KAMATEROU, P.; MONTELEONE, M.; ZABANIOTOU, A. Cascade approach of red macroalgae *Gracilaria gracilis* sustainable valorization by extraction of phycobiliproteins and pyrolysis of residue. **Bioresour. Technol.** v. 184, p. 305-313, 2015.

- FURIMSKY, E., MASSOTH, F. E., Hydrodenitrogenation of petroleum. **Catalysis Reviews: Science & Engineering** v. 47, n. 3, p. 297 – 489, 2005. <https://doi.org/10.1081/CR-200057492>
- GAGRAI, M. K.; DAS, C.; GOLDBERGER, A. K. Non-ideal metal binding model for Cr(III) sorption using *Spirulina platensis* biomass: experimental and theoretical approach. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 91, p. 1904-1912, 2013. <https://doi.org/10.1002/cjce.21772>
- GAI, C.; LIU, Z.; HAN, G.; PENG, N.; FAN, A. Combustion behavior and kinetics of low-lipid microalgae via thermogravimetric analysis. **Bioresour Technol.** v. 181, p. 148-154, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.045>
- GAMLIEL, D. P.; DU, S.; BOLLAS, G. M.; VALLA, J. A. Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of miscanthus × giganteus using a PyGC-MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor. **Bioresour Technol.** v. 191, p. 187–196, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.129>.
- GANG, L.; SHUNAN, X.; FANG, J.; YUGUANG, Z.; ZHIGANG, H. Thermal cracking products and bio-oil production from microalgae *Desmodesmus* sp. **Int. J. Agric. and Biol. Eng.** v. 10(4), p. 198-206, 2017. <https://doi.org/10.25165/j.ijabe.20171004-3348>
- GHOSH, T. K.; PRELAS, M. A. Energy Resources and Systems, **Renewable Resources**. v. 2, London, New York: Springer, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1402-1>
- GLADUE, R. Heterotrophic microalgae production: potential for application to aquaculture feeds. In Fulks W, Main KL (eds), Rotifer and Microalgae Culture Systems. **Proceedings of a U.S.-Asia Workshop**. The Oceanic Institute, Honolulu. p. 275–286, 1991.
- GOPAKUMAR, S. T.; ADHIKARI, S.; CHATTANATHAN, S. A.; GUPTA, R. B. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using HZSM-5 catalyst. **Bioresour Technol.** v. 118, p. 150-157, 2012. <https://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.080>
- GRIMA, E. M.; ACIE, F. G.; MEDINA, A. R.; CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass. **Biotechnology Advances**. v. 20(7-8), p. 491-515, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(02\)00050-2](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(02)00050-2)
- GUEDES, R. E.; LUNA, A. S.; TORRES, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** v.129, p. 134–149, 2018. <https://doi.org/10.106/j.rser.2017.05.178>

- GUO, Q.; TIAN, J. Removal of fluoride and arsenate from aqueous solution by hydrocalumite via precipitation and anion exchange. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 121–131, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.025>.
- GUO, X.; ZHENG, Y.; ZHANG, B.; CHEN, J. Analysis of coke precursor on catalyst and study on regeneration of catalyst in upgrading of bio-oil. *Biomass and Bioenergy*. v. 33(10), p. 1469-1473, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.07.002>
- HE, J.; WEI, M.; LI, B.; KANG, Y.; EVANS, D. G.; DUAN, X.; Preparation of Layered Double Hydroxides. In: Duan X.; Evans D. G. (eds) *Layered Double Hydroxides Structure and Bonding*. v. 119, p. 89-119, Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/430\\_006](https://doi.org/10.1007/430_006)
- HIJAZI, A.; BOYADJIAN, C.; AHMAD, M. N.; ZEAITER, J. Solar pyrolysis of waste rubber tires using photoactive catalysts. **Waste Management**. v. 77, p. 10-21, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.044>
- HO, S. H.; HUANG, S. W.; CHEN, C. Y.; HASUNUMA, T.; KONDO, A.; CHANG, J. S. Bioethanol production using carbohydrate-rich microalgae biomass as feedstock. **Bioresource Technology**. v. 135, p. 191-198, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.015>
- HOPKINS, M. W.; DEJENGA, C.; JR, M. J. A. The flash pyrolysis of cellulosic materials using concentrated visible light. **Solar Energy**. v. 32, p. 547-551, 1984. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(84\)90269-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(84)90269-X)  
<https://amonratechnology.wordpress.com/2015/10/15/diferentes-medios-para-la-creacion-de-algas/>
- HUANG, G. H.; CHEN, F.; WEI, D.; ZHANG, X. W.; CHEN, G. Biodiesel production by microalgal biotechnology. **Applied Energy**. v. 87(1), p.38-46, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.06.016>
- HUANG, J.; LONG, W.; AGRAWAL, P. K.; JONES, C. W. Effects of acidity on the conversion of the model bio-oil ketone cyclopentanone on H-Y zeolites. **Journal of Physical Chemistry C**. v. 113(38), p.16702-16710, 2009. <https://doi.org/10.1021/jp905661w>
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts and engineering. **Chemical Reviews**. v. 106(9), p. 4044-4098, 2006a. <https://doi.org/10.1021/cr068360d>

- IEA, **World Energy Outlook**, 2016: IEA
- IEA, **World Energy Outlook**, 2018: IEA
- IMRAN, A.; BRAMER, E.A.; SESHAN, K.; BREAM, G. Catalytic Flash Pyrolysis of Biomass Using Different Types of Zeolite and Online Vapor Fractionation. **Energies** v.9, p.187-204, 2016. <https://doi.org/10.3390/en9030187>
- JAFARIAN, S.; TAVASOLI, A. A comparative study on the quality of bioproducts derived from catalytic pyrolysis of green microalgae *Spirulina (Arthrospira) platensis* over transition metals supported on HMS-ZSM5 composite. **Internatinal Journal of Hydrogen Energy**. v. 43, p. 19902-19917, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.171>
- JOHNSON, M. B.; WEN, Z. Production of biodiesel fuel from the microalga *schizochytrium limacinum* by direct transesterification of algal biomass. **Energy and Fuels**. v. 23(10), p.5179-5183, 2009. <https://doi.org/10.1021/ef900704h>
- KALOGIROU, S. A. Solar thermal collectors applications. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 30(3), p. 231-295, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2004.02.001>
- KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable Sustainable Ernergy Review**. v. 57, p. 1126-1140, 2016.
- KEBELMANN, K.; HORNING, A.; KARSTEN, U.; GRIFFITHS, G. Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components. **Biomass Bioenergy**. v.49, p 38-48, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.006>.
- KELKAR, S.; SAFFRON, C. M.; ANDREASSI, K.; LI, Z.; MURKUTE, A.; MILLER, D. J.; PINNAVAIA, T. J.; KRIEGEL, R. M.; A survey of catalysts for aromatics from fast pyrsolysis of biomass. **Appl. Catal. B**. v. 174, p. 85-95, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.020>
- KERSTEN, S.R.A.; VAN SWAAIJ, W.P.; LEFFERTS, L.; SESHAN, K. Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production. Chapter 6. Options for Catalysis in the thermochemical conversion of biomass into fuels. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA v.01 p. 119-145, 2007.



- KIM, K. H.; CHOI, I. S.; KIM, H. M.; WI, S. G.; BAE, H. J. Bioethanol production from the nutrient stress-induced microalga *Chlorella vulgaris* by enzymatic hydrolysis and immobilized yeast fermentation. **Bioresource Technology**. v. 153, p. 47-54, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.059>
- KLASS, D. L. **Biomass for renewable energy, fuels and chemicals**. Capítulo 2, p. 29-50, Academic Press, 1998.
- LÉDÉ, J. Solar thermochemical conversion of biomass. **Solar Energy**. v. 65, p. 3-13, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00109-1](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00109-1)
- LEE, J.; KWON, E. E.; PARK, Y. K. Recent advances in the catalytic pyrolysis of microalgae. **Catalysis Today**, *in press* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.010>
- LEUTZ, R.; SUZUKI, A. **Nonimaging Fresnel Lenses: Design and Performance of Solar Concentrators**, Heidelberg: Springer Verlag, v. 83, 274p., 2001. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-45290-47>
- LI, B.; OU, L.; DANG, Q.; MEYER, P.; JONES, S.; BROWN, R.; WRIGHT, M. Technoeconomic and uncertainty analysis of in situ and ex situ fast pyrolysis for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 49–56, 2015. <https://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. <https://doi.org/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 oxygenous and nitrogenous compounds. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 108, p. 481–497, 2019. <https://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. <https://doi.org/10.1021/ef300180r>.
- LI, Y.; HORSMAN, M.; WANG, B.; WU, N.; LAN, C. Q. Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid accumulation of green alga *Neochloris oleoabundans*. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 81(4), p. 629-636, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1681-1>

- LINARES, C. F.; OCANTO, F.; BRETTO, P.; MONSALVE, M. Study of as-synthesized and calcined hydrocalumite as possible antacid agents. **Bulletin of Materials Science**. v. 37, p. 941-944, 2014. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0029-y>
- LOBATO, F. S. Otimização multi-objetivo para o projeto de sistemas de engenharia. 2008. 184f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2008. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/14677>
- LÓPEZ-SALINAS, E.; SERRANO, M. E. L.; JÁCOME, M. A. C.; SECORA, I. S. Characterization of Synthetic Hydrocalumite-Type  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ : Effect of the Calcination Temperature. **Journal of Porous Materials**. v. 2, p. 291-297, 1996. <https://doi.org/10.1007/BF00489810>
- MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 14(1), p. 217-232, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.020>
- MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology**. v. 83, p. 47-54, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/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 Chem.** v.14, p.1284–1288, 2012. <https://doi.org/10.1039/c2gc35184f>
- MIANDAD, R.; NIZAMI, A. S.; REHAN, M. Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil. **Waste Management**. v. 58, p.250-259, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.023>
- MIAO, X.; WU, Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of *Chlorella protothecoides*. **J. Biotechnol.** 110, p. 85–93, 2004b. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.01.013>
- MIAO, X.; WU, Q.; YANG, C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 71(2), p.855-863, 2004a. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2003.11.004>
- MISHRA, R. K.; MOHANTY, K. Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis. **Bioresource Technology**. v. 251, p. 63-74, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>

- MONTES D'OCA, M. G.; VIÊGAS, C. V.; LEMÕES, J. S.; MIYASAKI, E. K.; MORÓN-VILLARREYES, J. A.; PRIMEL, E. G.; ABREU, P. C. Production of FAMES from several microalgal lipidic extracts and direct transesterification of *Chorella purenoidosa*. **Biomass and Bioenergy**. v.35, p.1533-1538, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.047>
- MORALES, S.; MIRANDA, R.; BUSTOS, D.; CAZARES, T.; TRAN, H. Solar biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemical commodities. *J Anal. Appl. Pyrolysis*. v. 109, p. 66-78, 2014. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.07.012>
- MORTENSEN, P. M.; GRUNWALDT, J. D.; JENSEN, P. A.; KNUDSEN, K. G.; JENSEN, A. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis A: General**. v. 407(1-2), p. 1-19, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
- MUHAMMAD, Y.; MOHD, W.; WAN, A.; AZIZ, A. R. A. Journal of Environmental Chemical Engineering Solid acid-catalyzed biodiesel production from microalgal oil - The dual advantage. **Biochemical Pharmacology**. v. 1(3), p. 113-121, 2013.
- 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. <https://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. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.03.088>
- NAIK, B.; GHOSH, N, P. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. **Recent Patents on Nanotechnology**. v. 3, p.213 - 224, 2009. <https://doi.org/10.2174/187221009789177768>
- 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. <https://10.1016/j.jaap.2018.07.001>
- NIA, M. H.; NEJAD, A. A.; GOUDARZI, A. M.; VALIZADEH, M.; SAMADIAN, P. Cogeneration solar system using thermoelectric module and Fresnel lens. **Energy**

- Conversion and Management.** v. 84, p. 305-310, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.041>
- NOROUZI, O.; TAVASOLI, A.; JAFARIAN, S.; ESMAILPOUR, S. Catalytic upgrading of bio-products derived from pyrolysis of red macroalgae *Gracilaria gracilis* with a promising novel micro/mesoporous catalyst. **Bioresour Technol**, v. 243, p. 1-8, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.072>
- OMAIS, B.; CREPIER, J.; CHARON, N.; COURTIADÉ, M.; QUIGNARD, A.; THIEBAUT, D. Oxygen speciation in upgraded fast pyrolysis bio-oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Analyst*. v. 138, p. 2258-2268, 2013. <https://doi.org/10.1039/C2AN35597C>
- PEACOCKE, G. V. C.; BRIDGWATER, A. V. Ablative plate pyrolysis of biomass for liquids. **Biomass and Bioenergy**. v. 7(1-6), p. 147-154, 1994. [https://doi.org/10.1016/0961-9534\(94\)00054-W](https://doi.org/10.1016/0961-9534(94)00054-W)
- PÉREZ-BARRADO, E.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; CESTEROS, Y.; DÍAZ, F.; PALLARÈS, J.; MARSAL, L. F.; SALAGRE, P. Fast aging treatment for the synthesis of hydrocalumites using microwaves. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 313-319, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.05006>.
- PÉREZ-BARRADO, E.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; LLORCA, J.; CESTEROS, Y.; FRANCESC, D.; PALLARÈS, J.; MARSAL, L. F.; SALAGRE, P. Influence of acid-base properties of calcined MgAl and CaAl layered double hydroxides on the catalytic glycerol etherification to short-chain polyglycerols. **Chemical Engineering Journal**. v. 264, p. 547-556, 2015. <https://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.117>
- PHUNKAN, M. M.; CHUTIA, R. S.; KONWAR, B. K.; KATAKI, R. Microalgae *Chlorella* as a potential bio-energy feedstock. *Applied Energy*. v. 88, p. 3307-3312, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.11.026>
- POZZOBON, V.; SALVADOR, S.; BÉZIAN, J. J.; EL-HAFI, M.; LE MAOULT, Y.; FLAMANT, G. Radiative pyrolysis of wet wood under intermediate heat flux: Experiments and modelling. v. 128, p. 319-330, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.007>
- PRADO, G.H.C.; RAO, Y.; KLERK, A. Nitrogen Removal from Oil: A Review. **Energy Fuels**. v. 31 p. 14-36, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>

- PRADO, G.O. Concepção e Avaliação de Concentradores Solares do Tipo Disco e Lente de Fresnel para Dessalinização de Água. 2015. 147f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFU, Uberlândia 2015. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15090>
- Pyrolysis**. v. 97, p. 39–48, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.011>
- RADLEIN, D. The Past and Future of Fast Pyrolysis for The Production of Bio-Oil. **Symposium on thermal and catalytic sciences for biofuels and bio-based products**. USA, September, v.52, p.21-23, 2010.
- RICHMOND A. Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology. **Blackwell Science Ltd**, 2004.
- 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. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12018>
- ROSSI, R. A. S. Hidropirólise solar da microalga *Chlamydomonas reinhardtii* combinada com o precursor catalítico tipo hidrotalcita. 2020. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2019.2008>
- ROSSI, T. M.; CAMPOS, J. C.; SOUZA, M. M. V. M. An evaluation of calcined hydrocalumite as carbon dioxide adsorbent using thermogravimetric analysis. **Applied Clay Science**. v. 182, 105252, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105252>
- ROTHWELL, N. C. The Principles of Infrared. <https://www.drc.co.uk/DRC/TECHDOCS/infraRed.aspx2007>. Acesso em 03/11/2019
- ROUSSELOT, I.; TAVIOT-GUÉHO, C.; LEROUX, F.; LÉONE, P.; PALVADEAU, P.; BESSE, J-P. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: Investigation of the series  $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{3+}$ :  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Sc}^{3+}$ ) by x-ray powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 144, p. 137–144, 2002. <https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9635>
- ROY, P.; GORETTY, D. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.77, p.59-69, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.136>

- SABER, M.; NAKHSHINIEV, B.; YOSHIKAWA, K. A review of production and upgrading of algal bio-oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 58, p. 918-930, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
- SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDING, T. Bio-oil from Sawdust: pyrolysis of fixed-bed system. **Energy & Fuels**, 23(7), p. 3767-3772, 2009. <https://doi.org/10.1021/ef900112b>
- SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; TEPALE-OCHOA, N.; GONZÁLEZ-CORONEL, V. J.; RAMOS-CASSELIS, M. E.; MACHORRO-AGUIRRE, D.; VALENTE, J. S. Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol. **Fuel**, v. 110, p. 23-31, 2013. <https://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.078>
- SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; TEPALE-OCHOA, N.; GONZÁLEZ-CORONEL, V. J.; RAMOS-CASSELIS, M. E.; MACHORRO-AGUIRRE, D.; VALENTE, J. S. Green synthesis of hydrocalumite-type compounds and their evaluation in the transesterification of castor bean oil and methanol. **Fuel**, v. 110, p. 23-31, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.078>
- SECCHI, A. R. Otimização de Processos: Apostila: Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 165p, 2001.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.013>
- SIERRA, C.; VÁZQUEZ, A. J. High solar energy concentration with a Fresnel lens. **Journal of Materials Science**. v.40, p.1339–1343, 2005a. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-0562-6>
- SIERRA, C.; VÁZQUEZ, A. J. NiAl coatings on carbon steel by self-propagating high-temperature synthesis assisted with concentrated solar energy: mass influence on adherence and porosity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**. v.86, p. 33–42, 2005b. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.06.003>
- SILVA, C. V. Caracterização do bio-óleo produzido por pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2013. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/17383>

- SILVA, D. O. Otimização da separação sólido-líquido em hidrociclones mediante modificações geométricas. 2012. 189f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2012. <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15061>
- SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. As-prepared and intercalated layered double hydroxides of the hydrocalumite type as efficient catalysts in various reactions. **Catalysis Today**. v. 306, p. 32-41, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.004>
- STORN, R.; PRICE, K. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for global Optimization over Continuous Spaces. **Journal of Global Optimization**. v.11, n.4, p. 341-359, 1997. <https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>
- SUN, L.; ZHANG, X.; CHEN, L.; ZHAO, B.; YANG, S.; XIE, X. Comparison of catalytic fast pyrolysis of biomass to aromatic hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts. **J Anal Appl Pyrolysis**. v. 123, p. 278-283, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.015>
- TICHIT, D.; LHOUTY, M.H.; GUIDA, A.; CHICHE, B.H.; FIGUERAS, F.; AUROUX, A.; BARTALINI, D.; GARRONE, E. Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites. **Journal of Catalysis**. v.151, n.1, p.50-59, 1995. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1007>
- TÓTH, V.; SPICZKI, M.; PALLAGI, A.; KUKOVECZ, A.; KÓNYA, Z.; SIPOS, P.; PÁLINKÓ, I. Synthesis and properties of Ca-Al-layered double hydroxides of hydrocalumite-type. **Chemical papers**. v. 68 (5), p. 633-637, 2014. <https://doi.org/10.2478/s11696-0,13-0500-z>
- TRONTO, J.; BORDONAL, A. C.; NAAL, Z.; VALIM, J. B. Conducting Polymers/Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites. **Materials Science – Advanced Topics**. p.3 – 32, 2013. <https://doi.org/10.5772/54803>
- VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 53-71, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00038-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00038-8)
- VERGARA-FERNANDES, A.; VARGAS, G.; ALARCON, N.; VELASCO, A. Evaluation of marine algae as a source of biogas in a two-stage anaerobic reactor system. **Biomass & Bioenergy**. v. 32, p. 338-344, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.10.005>
- VIEILLE, L.; ROUSSELOT, I.; LEROUX, F.; BESSE, J. P.; TAVIOT-GUÉHO, C. Hydrocalumite and its polymer derivatives. 1. Reversible thermal behaviour of Friedel's

- salt: a direct observation by means of high-temperature in situ powder X-ray diffraction. **Chemistry of Materials**. v. 15 (23), p. 4361-4368, 2003.
- WANG, B.; LI, Y.; WU, N.; LAN, C. Q. CO<sub>2</sub> bio-mitigation using microalgae. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v. 79(5), p-707-718, 2008. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1518-y>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.097>
- WANG, S.; UZOEJINWA, B. B.; ABOMOHRA, 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. **J. Anal. and Appl. Pyrolysis**. v. 135, p. 340-349, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jap.2018.08.019>
- WANG, X.; TANG, X.; YANG, X. Pyrolysis mechanism of microalgae *Nannochloropsis* sp. based on model compounds and their interaction. **Conversion and Management**. v.140, p. 203–210, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.058>
- WEEMAES, C.A.; VEERLEOOMS, A.M.; LOEY, V.; HENDRICKX, M.E. Kinetics of Chlorophyll Degradation and Color Loss in Heated Broccoli Juice. **J. Agric. Food Chem.** v.47, p.2404–2409, 1999. <https://doi.org/10.1021/jf980663o>
- WHITE, J.E.; CATALLO, J.W.; LEGENDRE, B.L.; Biomass Pyrolysis Kinetics: A WILLIAMS, J.A. Keys to Bioreactor selection. CEP Magazine. v.4, p. 34–41, 2002.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.020>.
- XIE, Y.; ZENG, K.; FLAMANT, G.; YANG, H.; LIU, N.; HE, X.; YANG, X.; NZIHOU, A.; CHEN, H. Solar pyrolysis of cotton stalk in molten salt for bio-fuel production. **Energy**. v. 179, p. 1124 – 1132, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.055>
- XU, Q.; MA, X.; YU, Z.; CAI, Z. A kinetic study on the effects of alkaline earth and alkali metal compounds for catalytic pyrolysis of microalgae using thermogravimetry. **Applied Thermal Engineering**. v. 73(1-5), p. 357-361, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.07.068>



- YADAV, D.; BANERJEE, R. A review of solar thermochemical processes. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v.54, p.497–532, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.026>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.012>
- YANG, X.; ZHANG, R.; FU, J.; GEN, S.; CHEN, J.J.Y.; SUN, P. Pyrolysis kinetic and product analysis of different microalgal biomass by distributed activation energy model and pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry. **Bioresour. Technol.** v.163, p. 335-342, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.040>
- YUAN, T.; TAHMASEBI, A.; YU, J. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and fixed-bed reactor. **Bioresour Technol.** v. 175, p.333-341, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.108>
- ZEAITER, J.; AHMAD, M.N.; ROONEY, D.; SAMNEH, B.; SHAMMAS, E.; 2015. Design of an automated solar concentrator for the pyrolysis of scrap rubber. **Energy Convers. Manage.** v. 101, p.118–125, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.019>
- ZENG, K.; GAUTHIER, D.; LI, R.; FLAMANT, G. Solar pyrolysis of beech wood: effects of pyrolysis parameters on the product distribution and gas product composition. **Energy.** v. 93, part 2, p. 1648-1657, 2015a. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.10.008>
- ZENG, K.; GAUTHIER, D.; LU, J.; FLAMANT, G. Parametric study and process optimization for solar pyrolysis of beech wood. **Energy Convers. Manage.** v.106, p.987–998, 2015b. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.10.039>
- ZENG, K.; GAUTHIER, D.; SORIA, J.; MAZZA, B.; FLAMANT, G. Solar pyrolysis of carbonaceous feedstocks: A review. **Solar Energy** v.156(1) p.73-92, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.033>
- ZENG, K.; LI, R.; MINH, D. P.; WEISS-HORTALA, E.; NZIHO, A.; HE, X.; FLAMANT, GILLES. Solar pyrolysis of heavy metal contaminated biomass for gas fuel production. **Energy.** v. 187, 116016, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116016>
- ZHANG, Q.; CHANG, J.; WANG, T.; XU, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. **Energy Conversion and Management.** v. 48(1), p. 87-92, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>

ZHENG, L.; XIA, S.; LU, X.; HOU, Z. Transesterification of glycerol with dimethyl carbonate over calcined Ca-Al hydrocalumite. *Chine Journal of Catalysis*. v. 36 (10), p. 1759-1765, 2015. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60615-9](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60615-9)

# APÊNDICE A





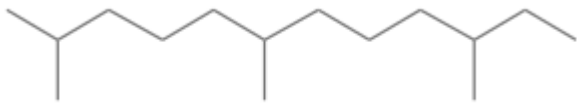
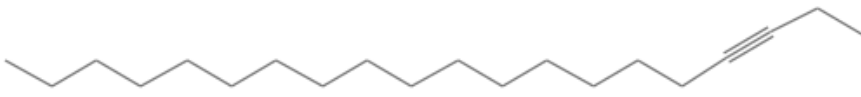
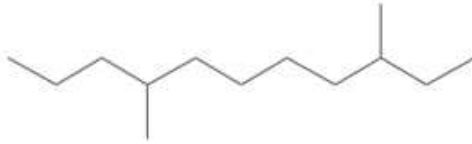

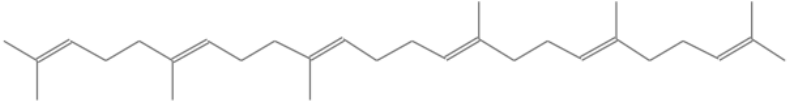
**Tabela A.1** – Rendimento dos principais compostos obtidos a partir da micropirólise não catalítica e catalítica *ex situ* da microalga *Spirulina platensis*.

Temperatura de Pirólise (°C)	Hidrocarboneto Alifático (%)	Hidrocarboneto Aromático (%)	Oxigenados (%)	Nitrogenados (%)	Outros compostos (%)
<b>Pirólise não catalítica</b>					
450	12,05	0	65,71	20,56	1,68
550	10,39	3,88	58,19	27,54	0
650	10,64	5,87	56,88	25,05	1,56
750	10,48	9,35	52,23	27,94	0
<b>Pirólise catalítica com catalisador calcinado a 550°C</b>					
450	21,32	0	58,37	20,31	0
550	16,08	4,27	47,93	28,82	2,9
650	8,15	8,26	44,95	38,61	0
750	6,07	11,51	39,56	42,86	0
<b>Pirólise catalítica com catalisador calcinado a 7000°C</b>					
450	25,77	0	49,62	24,21	0,4
550	9,92	4,56	43,77	41,75	0
650	8,95	11,69	36,47	42,89	0
750	7,31	12,78	34,46	45,45	0
<b>Pirólise catalítica com catalisador calcinado a 850°C</b>					
450	25,9	0	47,04	27,06	0
550	7,5	5,49	45,23	41,78	0
650	8,57	8,77	40,32	42,34	0
750	7,54	12,9	30,51	49,05	0


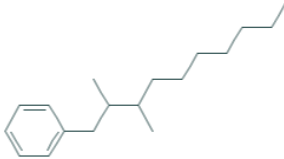
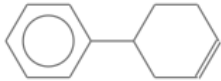
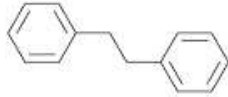
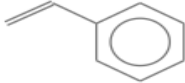

**Tabela A.2** – Principais compostos obtidos durante micropirólise não catalítica e catalítica *ex situ* da microalga *Spirulina platensis*.

<b>Hidrocarbonetos Alifáticos</b>	<b>Hidrocarbonetos Aromáticos</b>	<b>Compostos Oxigenados</b>	<b>Compostos Nitrogenados</b>
1-Dodeceno	d-Limoneno	1,3 - Ciclopentenodiona	Acetamida
1-Hepteno	Estireno	1 - Hexadecanol	1 – Cianoacetil-piperidina
1-Trideceno	Etilbenzeno	1 – Hidróxi – 2 - propanona	3-Metilbutanonitrila
1,7-Octadieno	o-Xileno	2 - Furametanol	4-Metilpentanitrila
3,7,11,15-Tetrametil-2-hexadeceno	Tolueno	2 - Heptadecanona	5-Hidróxipentamida
3,7,11-Trimetil-2,4-dodecadieno		2 – Metilpropanal	Benzenopropanonitrila
3-Hexadeceno		2,3 - Butenodiona	Butanamida
Eicosano		3 – Metóxi – 2 - metilfenol	Hexadecanamida
Heneicosano		Ácido acético	Hexanamida
Heptadecano		Ácido oleico	Indol
Pentadecano		Fenol	Pirrol
		Glicerina	
		N-ácido hexadecanóico	
		N-ácido octadecanóico	
		p -Cresol	

**Tabela A.3** – Principais hidrocarbonetos alifáticos de cadeia longa identificados no bio-óleo obtido pela pirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Spirulina platensis*.

Alifáticos	Fórmula Molecular	Fórmula estrutural
Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	
Pentadecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	
Hexadecano	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	
Octadecano	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	
2,6,10-Trimetil-dodecano	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	
3 - Eicosino	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub>	
3,8 - Dimetil-undecano	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	
1 - Dodeceno	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	
Esqualeno	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	

**Tabela A.4.** – Principais hidrocarbonetos aromáticos identificados no bio-óleo obtido pela pirólise solar catalítica *ex situ* da microalga *Spirulina platensis*.

Aromáticos	Fórmula Molecular	Fórmula estrutural
2 – etenil-naftaleno	$C_{12}H_{10}$	
2,3-Dimetildecil-benzeno	$C_{18}H_{30}$	
3 – Ciclohexen-1-il-benzeno	$C_{12}H_{14}$	
Bibenzil	$(C_6H_5CH_2)_2$	
Estireno	$C_6H_5CHCH_2$	
Tolueno	$C_7H_8$	

# APÊNDICE B

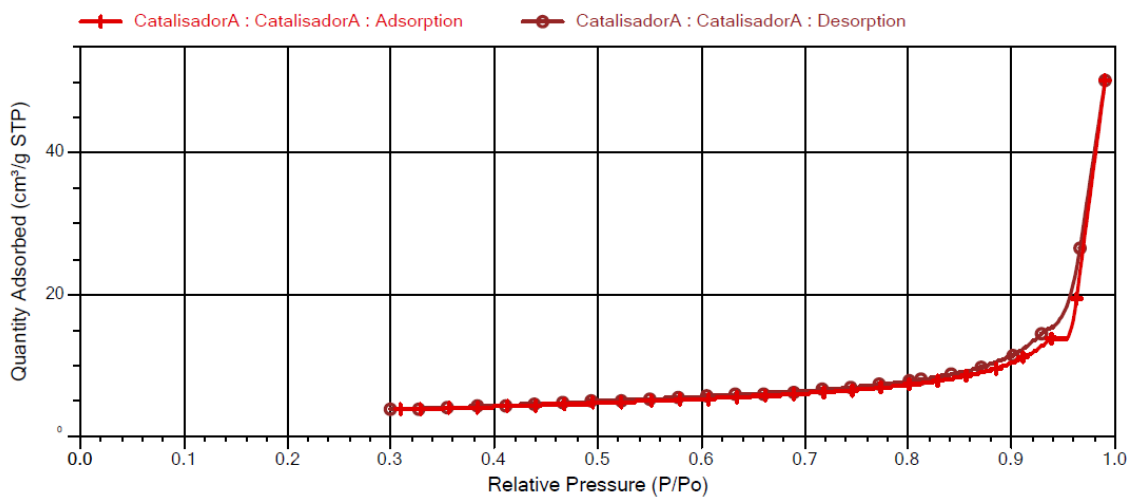


Figura B.1 – Isoterma de adsorção do precursor de hidrocalumita não calcinado.

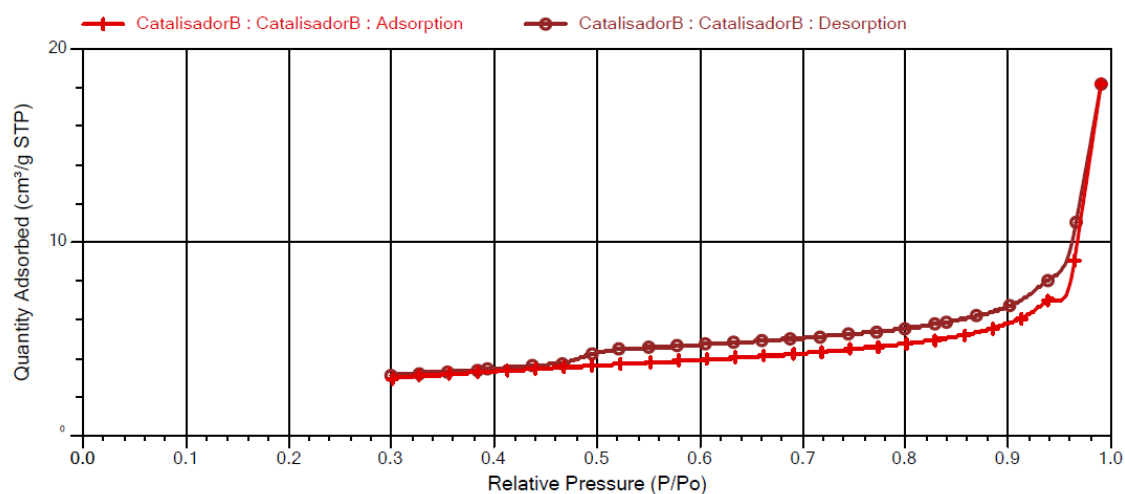


Figura B.2 – Isoterma de adsorção do precursor de hidrocalumita calcinado a 550°C (HC550).

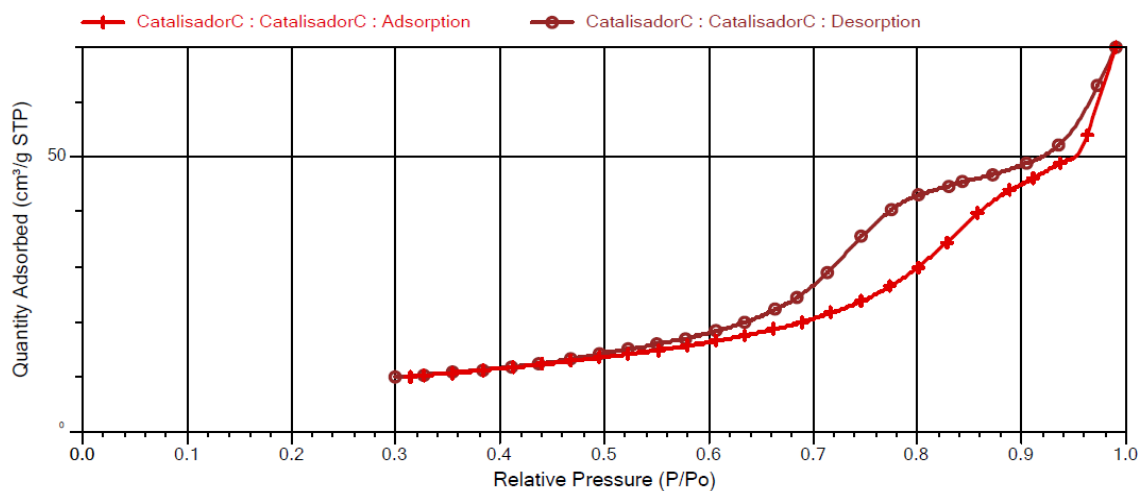


Figura B.3 – Isoterma de adsorção do precursor de hidrocalumita calcinado a 700°C (HC700).

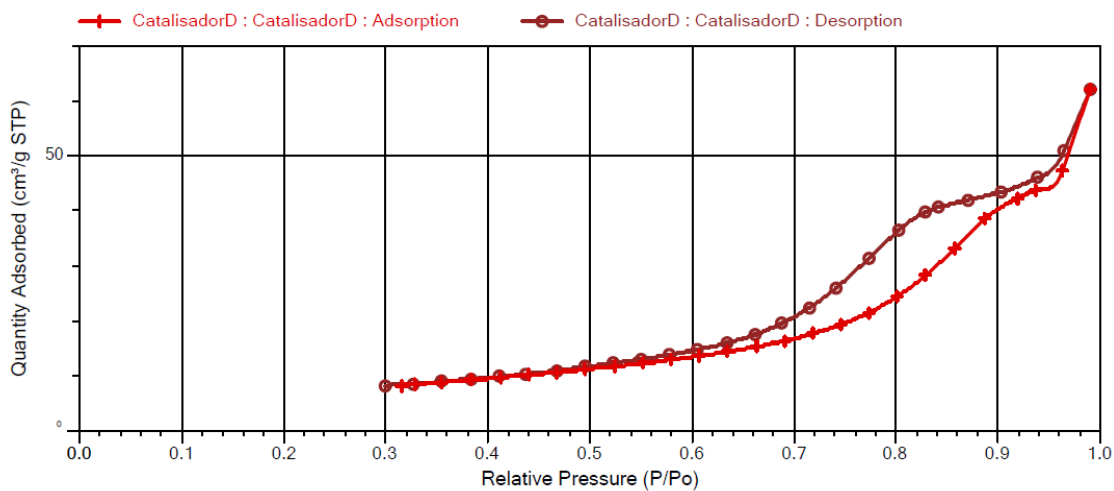


Figura B.4 – Isoterma de adsorção do precursor de hidrocalumita calcinado a 850°C (HC850).



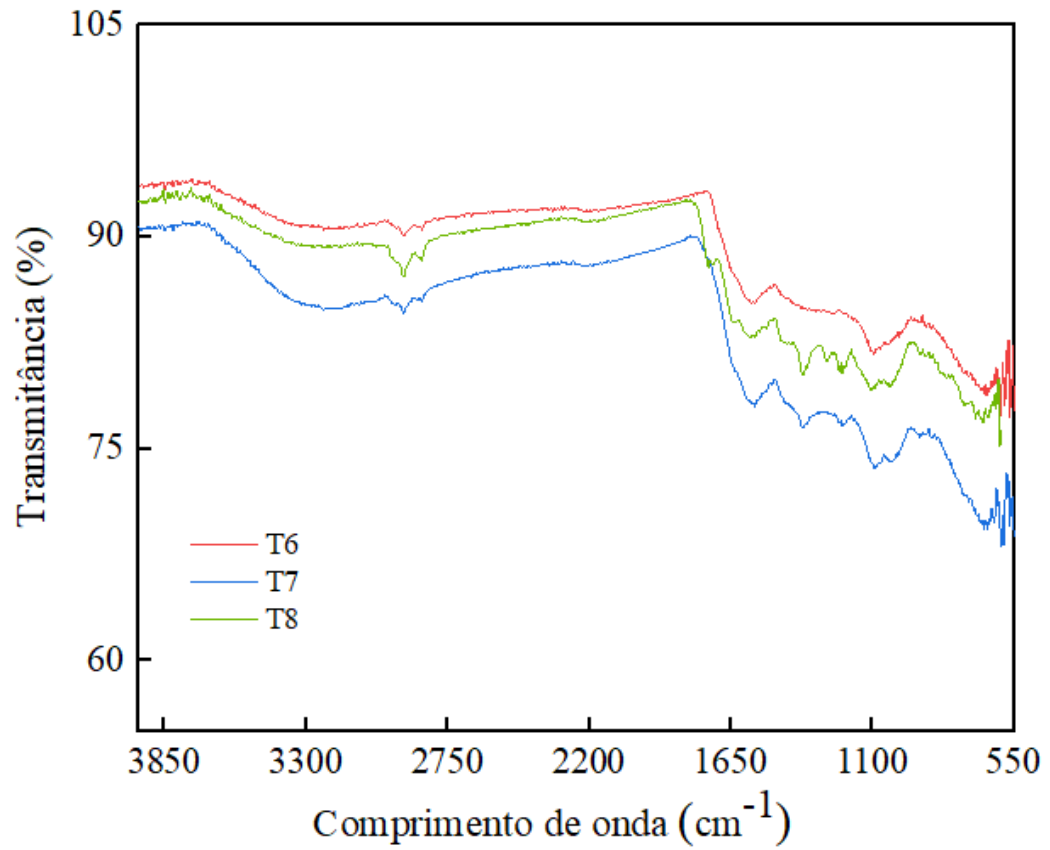


Figura B.5 – Espectros de infravermelho dos carvões obtidos nos testes solares para os pontos T6, T7 e T8.