



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Estudo sobre a pirólise de microalgas

Carlos Roberto Rodrigues Veloso

Uberlândia – MG

2017



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Estudo sobre a pirólise de microalgas

Carlos Roberto Rodrigues Veloso

Monografia de graduação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Química

Uberlândia – MG

2017

FICHA CATALOGRÁFICA

V658o Veloso, Carlos Roberto Rodrigues
Estudo sobre pirólise de microalgas /
Carlos Roberto Rodrigues Veloso. - Uberlândia, 2017.
32f. : il.
Orientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.
Monografia (Trabalho de conclusão de curso) – Universidade Federal de
Uberlândia, Curso de Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Pirólise. 2. Microalgas. I. Barrozo, Marcos Antonio de Souza. II.
Universidade Federal de Uberlândia. Curso de Graduação em Engenharia
Química. III. Título.

CDU: 66.066

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA MONOGRAFIA DA DISCIPLINA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE CARLOS ROBERTO RODRIGUES
VELOSO APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, EM
18/12/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Marcos Antônio de Souza Barrozo
Orientador (FEQ/UFU)

Msc. Laiane Alves Andrade
FEQ/UFU

Msc. Janaína Miranda Barbosa
FEQ/UFU

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 - PIRÓLISE	2
2.1.1 - Influência dos parâmetros nos produtos da pirólise.....	3
2.1.1.1 - Temperatura do reator	3
2.1.1.2 - Taxa de aquecimento.....	3
2.1.1.3 - Tempo de residência dos vapores	3
2.1.1.4 - Tamanho da partícula.....	4
2.1.1.5 - Presença de catalisadores	4
2.1.2 - Pirólise solar.....	4

2.2 - MICROALGAS COMO FONTE DE BIO-ÓLEO	5
2.3 - SPIRULINA.....	6
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	7
3.1 - MATERIAIS DA PIRÓLISE.....	7
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DA SPIRULINA.....	8
3.2.1 - Lipídios	8
3.2.2 - Proteínas.....	9
3.2.3 - Cinzas.....	9
3.2.4 - Carboidratos	10
3.2.5 - Análise imediata.....	10
3.2.6 - Teor de umidade.....	10
3.2.7 - Teor de voláteis	10
3.2.8 - Carbono fixo.....	10
3.2.9 - Análise elementar.....	11
3.2.10 - Infravermelho	11
3.2.11 - Poder calorífico superior	11
3.2.12 - Análise termogravimétrica	11
3.2.13 - Determinação da cinética de degradação térmica	11
3.3 - PIRÓLISE SOLAR	12

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	13
4.1 - CARACTERIZAÇÃO DA SPIRULINA.....	13
4.1.1 - Análise imediata.....	13
4.1.2 - Composição química.....	14
4.1.3 - Análise elementar.....	14
4.1.4 - Infravermelho.....	15
4.1.5 - Análise termogravimétrica.....	16
4.1.6 - Determinação da cinética de degradação química.....	17
4.2 - PIRÓLISE SOLAR.....	18
4.2.1 - Líquidos.....	18
4.2.2 - Sólidos.....	20
4.2.3 - Gases não condensáveis.....	21
4.2.4 - Oxigenados.....	23
5. CONCLUSÃO.....	25
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1 – Esquema do paraboloide utilizado para a realização da pirólise.....	8
Figura 4. 1- Dados do teste infravermelho.	15
Figura 4. 2 - Curvas da análise termogravimétrica.....	16
Figura 4. 3 - Gráfico da derivada da perda de massa por tempo.	16
Figura 4. 4 – Histograma do rendimento de líquidos para cada teste.....	19
Figura 4. 5 – Histograma do rendimento de sólidos para cada teste.	20
Figura 4. 6 – Histograma de rendimento de gases não condensáveis.	22
Figura 4. 7 – Histograma da produção de 3-metil-butan-1-ol	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1 - Valores codificados e decodificados do planejamento 2^k	12
Tabela 4. 1 - Análise imediata da Spirulina.....	13
Tabela 4. 2 - Análise da composição química da Spirulina.....	14
Tabela 4. 3 - Análise elementar da Spirulina.....	14
Tabela 4. 4 - Valores de Energia de Ativação do modelo de Ozawa	17
Tabela 4. 5 - Variáveis estatísticas que apresentaram influência na produção de líquidos, utilizando intervalo de confiança de 90%.....	19
Tabela 4. 6 - Variáveis estatísticas que apresentaram influência na produção de sólidos, utilizando intervalo de confiança de 90%.....	21
Tabela 4. 7 - Variáveis estatísticas que apresentaram influência na produção de gases não condensáveis utilizando intervalo de confiança de 90%.	22
Tabela 4. 8 - Variáveis estatísticas que apresentaram influência na produção de oxigenados utilizando intervalo de confiança de 90%.....	24

RESUMO

O presente trabalho investigou a pirólise de microalgas, com enfoque no estudo da influência de parâmetros da pirólise solar da microalga *Spirulina platensis*. Foi feita uma caracterização da microalga, análise química, imediata e elementar, bem como análise termogravimétrica e infravermelho. Com a utilização de um paraboloide espelhado, acoplado a um sistema de rastreamento solar, um reator era direcionado para a mancha focal formada, onde as reações de pirólise se processavam. O catalisador utilizado foi a hidrotalcita. Os vapores eram retirados do reator com o auxílio de uma bomba de vácuo e levados a um sistema de condicionamento, onde parte dos vapores se condensava. A partir de dados de massa de sólidos, líquidos, gases e composição de oxigenados do bio-óleo formado, foi possível avaliar a influência de alguns parâmetros: massa de biomassa, tempo de reação e porcentagem de catalisador. Para isso, um planejamento fatorial 2^3 foi proposto. Neste planejamento, a massa variou entre 2,5 e 5 gramas, o tempo de reação variou entre 10 e 30 minutos e a porcentagem de catalisador variou entre 6,9 e 40,2%. A análise termogravimétrica mostrou o comportamento da *Spirulina* em diferentes taxas de aquecimento, podendo-se observar regiões de degradação de proteínas, carboidratos e lipídios. O infravermelho mostrou vibrações de grupos amida, carboidratos, nitrila e grupos amina. Os estudos, feitos no software Statistica®, indicaram que o líquido produzido é influenciado negativamente pela quantidade de biomassa utilizada. A hipótese para este comportamento é que a biomassa dificulta a percolação dos vapores, favorecendo reações de repolimerização. Esta hipótese é reafirmada pela influência positiva da massa de biomassa na quantidade de sólidos formados. A porcentagem de catalisador também foi um parâmetro de influência positiva na produção de sólidos. Os gases são influenciados negativamente pelo catalisador. Estes fatores levam à hipótese de que o catalisador está favorecendo reações que formam sólidos. A produção de oxigenados foi influenciada positivamente pelo tempo e não foi influenciada significativamente pela massa da biomassa.

ABSTRACT

This work investigated microalgae pyrolysis, with an approach in the influence of parameters in solar pyrolysis of microalga *Spirulina platensis*. First, it was conducted a description of the microalga, with chemical, immediate and element analysis, as well as thermogravimetric and infrared analysis. Using a mirrored paraboloid, attached to a solar tracking system, a reactor was placed in the focal spot formed, where the pyrolysis reaction occurred. The catalyst used was the hydrotalcite. The steam was removed from the reactor with the help from a vacuum pump and taken to a conditioning system, where part of the steam was conditioned. With the solid, liquid, gas masses and oxygen products from the bio-oil data, the influence of some parameters, biomass mass, reaction time and catalyst fraction, was evaluated. A factorial 2^k was planned to evaluation of the parameters. The mass varied between 2.5 to 5g, the reaction time varied between 10 and 30 minutes and the catalyst fraction varied between 6.9 and 40.2%. The TGA analysis showed the behavior of *Spirulina* in different heating rates, showing protein, carbohydrate and lipid degradation regions. The infrared showed vibration from amide bondage, as well as carbohydrates, nitrile and amine. The studies, made in the software Statistica®, showed that the liquid yield was negatively influenced by the biomass amount used. The hypothesis for this behavior is that the biomass hinders the steam removal favoring the repolymerization reactions. This hypothesis is reaffirmed by the positive influence of the biomass amount in solid yield. Gases and liquid yields were negatively influenced by the catalyst fraction, whereas solid yield was positively influenced. These data brings the hypothesis of catalyst hydrotalcite is favoring solid-product reactions. The oxygen-rich bio-oil was positively influenced by reaction time and was not significantly influenced by biomass amount.

1. INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais oriundos de queima de combustíveis fósseis, em aliança com seus preços crescentes, têm incentivado a busca por novas tecnologias que sejam capazes de substituir as fontes de energia atuais. O uso de biocombustíveis tem sido amplamente divulgado. Estes combustíveis são advindos de matérias primas naturais, geralmente oriundos de resíduos da agricultura, material sólido de efluentes e resíduos florestais. Estes materiais passam por um processo de transformação gerando produtos ricos em cadeias carbônicas com alto teor energético. Estes processos são estudados de acordo com sua disponibilidade, limites tecnológicos e benefícios econômicos e ambientais. Dentre esses processos, a pirólise apresenta-se como alternativa promissora. A pirólise é uma transformação que consiste em uma reação de decomposição sem presença de oxigênio, que converte biomassa em bio-óleo, biocarvão e biogás (ROY; DIAS, 2017).

A pirólise é muito bem vista por dar destino a materiais, resíduos e subprodutos menos utilizáveis na indústria química. De forma geral, todos os subprodutos gerados no processo de pirólise podem ser destinados a aplicações específicas, tornando o processo economicamente atrativo (ROY; DIAS, 2017). Além disso, a pirólise pode ser conduzida em presença de catalisadores, que podem remover o nitrogênio e o oxigênio do bio-óleo produzido (CHAGAS *et al.*, 2016). Óleos oxigenados são pouco estáveis e podem levar a um bio-óleo de menor qualidade (ANDRADE, 2015).

Uma fonte alternativa de conversão de energia pode ser a pirólise solar, uma vez que esta técnica não utiliza energia elétrica ou consome parte do seu próprio material. Assim, ela pode converter energia solar, uma energia limpa e renovável em energia armazenável e transportável (ANDRADE, 2015).

O sol é uma das mais promissoras fontes de energia para a utilização humana. Os principais estudos que se têm feito sobre essa energia são em relação ao uso em geração elétrica. Entretanto, a energia solar também pode ser uma fonte de transformação energética para produção de biocombustíveis (ZENG *et al.*, 2017).

Um material muito promissor para a produção de biocombustível é o bio-óleo obtido a partir da microalga. As microalgas são microrganismos procariontes ou eucariontes fotossintéticos que podem ser criados em condições precárias, devido a sua simplicidade celular (MATA *et al.*, 2010).

BARREIRO *et al.*, (2013) reportaram que esses microrganismos fotossintéticos são uma ótima fonte de materiais para pirólise, pois possuem alta eficiência fotossintética, altas taxas de crescimento e usam menor área de cultivo para mesma produção, se comparada com biomassa terrestre. As microalgas possuem necessidades básicas de crescimento (água, luz, nutrientes e uma fonte de carbono) e são constituídas basicamente de lipídios, proteínas e carboidratos.

De maneira geral as algas possuem diferentes características químicas. De acordo com WANG *et al.* (2017), as diferenças entre as composições levam a diferentes produtos de pirólise. Dentre as microalgas, a *Spirulina platensis* destaca-se pelo seu alto nível energético.

A *Spirulina* é tratada com grande potencial energético devido a sua pequena quantidade de lipídios, em torno de 5 e 6% e grande quantidade proteica, em torno de 55 a 70% em base seca (HABIB *et al.*, 2008; CHAGAS *et al.*, 2016), que leva à produção de bio-óleos nitrogenados, em detrimento de bio-óleos oxigenados, que são mais instáveis que os nitrogenados (ANDRADE, 2015).

Tendo visto o que foi exposto, o objetivo do trabalho, a partir da pirólise, feita nos horários estabelecidos, teve como finalidade observar a influência dos parâmetros massa de biomassa (x_1), tempo de reação (x_2), massa de catalisador (x_3), assim como as suas interações dois a dois, na produção de líquidos, sólidos e gases não condensáveis, na pirólise solar da *Spirulina platensis*. Observou-se, também, a influência dos parâmetros para produção de produtos oxigenados. Para tal, utilizou-se um planejamento fatorial 2^k , com $k = 3$.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Pirólise

A pirólise é um processo termoquímico para conversão de biomassa em energia armazenável (BARREIRO *et al.*, 2013; KAN *et al.*, 2016) através da quebra térmica de biomassa seca na ausência de oxigênio, ou na presença muito pequena para uma combustão completa (ANDRADE, 2015). O material é transformado em bio-óleo, biocarvão e gases. A pirólise possui vários parâmetros importantes para sua caracterização: a taxa de aquecimento do material, o tempo de residência dos gases formados, temperatura de reação (ANDRADE, 2015), presença de catalisadores (CHAGAS *et al.*, 2016) e tamanho da partícula (ANDRADE,

2015; KAN *et al.*, 2016). A depender destes parâmetros, os produtos terão características diferentes (ANDRADE, 2015; KAN *et al.*, 2016).

2.1.1. Influência dos parâmetros nos produtos da pirólise

2.1.1.1. Temperatura do reator

Em baixas temperaturas, a pirólise favorece a produção de carvão (ANDRADE, 2015; KAN *et al.*, 2016). À medida que se aumenta a temperatura, há uma maior produção de bio-óleo. A temperatura ótima de produção de bio-óleo gira em torno de 400 a 550 °C. A 550 °C, a produção de hidrocarbonetos atinge seu máximo e acima desta temperatura, começa a ser favorecida a formação de gases, devido à conversão do óleo em vapores (KAN *et al.*, 2016). Para a *Spirulina*, em temperaturas acima de 550 °C, há menor produção de compostos nitrogenados e oxigenados, além de cadeias aromáticas e fenóis. A temperatura de 450 °C é a temperatura onde há melhor conversão de compostos nitrogenados com a *Spirulina* (CHAGAS *et al.*, 2016). Em temperaturas acima de 700°C, o bio-óleo passa por um processo de descarboxilação e desidratação, deixando o óleo mais rico em compostos aromáticos policíclicos (KAN *et al.*, 2016).

2.1.1.2. Taxa de aquecimento

Assim como outros parâmetros, as taxas de aquecimento influenciam os produtos finais a serem formados na pirólise. Taxas de aquecimento baixas favorecem a repolimerização, o que faz com que haja aumento da produção de biocarvão. A produção de bio-óleo é aprimorada com o aumento da taxa de aquecimento, graças à redução de limitação de transferência de calor e massa, além de pouco tempo para reações secundárias (KAN *et al.*, 2016; ROY; DIAS, 2017).

2.1.1.3. Tempo de residência dos vapores

Tempos de residência baixos beneficiam a produção de bio-óleo, pois, ao se retirar os vapores do reator a altas temperaturas, ocorre um choque térmico que minimiza reações secundárias (KAN *et al.*, 2016; ANDRADE, 2015). CHAGAS *et al.* (2016) perceberam que

para a *Spirulina*, em tempos de residência de 30 segundos, produziu-se mais hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, fenóis, além de compostos nitrogenados, se comparado ao tempo de residência de 20 segundos. Os compostos oxigenados foram pouco afetados pelo parâmetro.

2.1.1.4. Tamanho da partícula

O tamanho da partícula afeta os produtos da reação. Em geral, com pequenas partículas, a temperatura e a transferência de massa e calor são mais uniformes. Isso favorece a produção de bio-óleo, pois restringe a formação de carvão e o craqueamento dos vapores. A diminuição do tamanho das partículas é significativa, uma vez que materiais orgânicos são pobres condutores de calor e a variação da temperatura no espaço afeta o mecanismo de pirólise. Porém, deve-se estar atento ao custo para a redução do tamanho das partículas a serem pirolisadas, pois pode encarecer muito o processo de pirólise (KAN *et al.*, 2016; ANDRADE, 2015).

2.1.1.5. Presença de catalisadores

Catalisadores são importantes para o processo, pois podem transformar materiais oxigenados e nitrogenados em hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos (THANGALAZHY-GOPAKUMAR *et al.*, 2012). CHAGAS *et al.* (2016), utilizando catalisadores ácidos do tipo zeólito, notaram que, para a *Spirulina*, a produção de hidrocarbonetos aromáticos cresceu com o aumento da razão catalítica, o que não aconteceu com os hidrocarbonetos não aromáticos. Os compostos nitrogenados e fenóis foram levemente reduzidos com o aumento da razão de catalisador/biomassa. CHAGAS *et al.* (2016) também notaram que os catalisadores aumentaram a produção dos hidrocarbonetos e nitrogenados e reduziram a produção de fenóis. Perceberam uma boa atuação do catalisador H-ZSM5 23 (zeólita) para remoção do oxigênio.

O catalisador utilizado neste trabalho foi a hidrotalcita. É um catalisador bastante utilizado em aplicações industriais diversas, especialmente para troca iônica, e possui alta área superficial (CAVANI *et al.*, 1991).

2.1.2. Pirólise solar

Dentre as fontes energéticas para produção de biocombustível através da pirólise, a energia solar está entre as mais importantes. A utilização de energia elétrica na pirólise pode levar a maior gasto do que ganho com o biocombustível (BARREIRO *et al.*, 2013). Contudo, como a utilização da energia solar não depende de consumo de energia elétrica, esta pode ser uma fonte economicamente interessante para o processo de pirólise.

O Sol é uma fonte importante de energia, por irradiar em torno de 63 MW/m², entretanto faz-se necessário concentrar a energia, pois devido à curvatura da Terra e a distância entre o planeta e a estrela, a irradiação que chega à superfície terrestre é de apenas 1 kW/m² (ANDRADE *et al.*, 2016).

A pirólise solar gera algumas vantagens interessantes no processo, se comparada às pirólises convencionais:

- A pirólise solar gera um ponto focal praticamente instantâneo dentro do reator, fazendo com que o processo de inicialização e finalização da reação seja rápido (ZENG *et al.*, 2017);
- Se comparado com a pirólise autotérmica, não existe a necessidade de queima de uma fração da biomassa para se alcançar a temperatura da reação. Essa ação diminui a quantidade de produtos ao final da pirólise, além de poluir os vapores produzidos com gases de combustão. (ZENG *et al.*, 2016).
- A própria energia solar fornece a entalpia necessária para iniciar a reação. Como não é necessário queimar a quantidade inicial de matéria-prima, pelo menos a mesma quantidade de energia solar pode ser mantida nesta matéria-prima, evitando perdas de energia (ZENG *et al.*, 2017).
- Os produtos voláteis formados, ao sair do foco solar, passam por um choque térmico imediatamente e são rapidamente resfriados, reduzindo a quantidade de material que passa por reações secundárias. Esse efeito de queda brusca de temperatura é vantajoso para maior produção e qualidade dos bio-óleos em pirólises a temperaturas de 500°C. (ZENG *et al.*, 2017; LÉDÉ, 1999).

2.2. Microalgas como fonte de bio-óleo

A principal fonte de matéria-prima para produção de bio-óleo é a matéria agroindustrial, que é muito utilizada para o consumo alimentar. O desvio de parte desse alimento para

produção de bio-óleo pode gerar aumento de seus preços e do óleo formado a partir deles, reduzindo sua competitividade. Além disso, um sério problema é o uso da terra, pois haveria conflito para cultivo de grãos para produção de bio-óleo ou para produção alimentar. Este fato também geraria impacto na biodiversidade (MATA *et al.*, 2010), especialmente no Brasil, um país altamente exportador de produtos agropecuários e com diversificadas riquezas naturais.

Sendo assim, vê-se a necessidade de uma matéria-prima alternativa para a produção do bio-óleo. As microalgas têm sido reconhecidas recentemente como uma possível fonte de energia (MATA *et al.*, 2010; CHAGAS *et al.*, 2016). Os materiais de segunda geração, caso das microalgas, reduzem a terra necessária para cultivo, uma vez que produzem mais energia por quantidade de área, se comparados com biomassa de primeira geração (MATA *et al.*, 2010).

Microalgas são microrganismos unicelulares ou de estrutura multicelular simples que crescem com bastante facilidade, podem crescer em água imprópria para consumo humano e necessitam de nutrientes simples. Estão entre as taxas de crescimento mais rápidas dos seres vivos fotossintéticos e, portanto, convertem energia solar em energia química (MATA *et al.*, 2010).

Se comparadas com biomassa terrestre, as microalgas possuem maior taxa de crescimento e produtividade, além de requerer menor área específica para transformação energética e para produção de biomassa (BARREIRO *et al.*, 2013; PATIL *et al.*, 2008). Além disso, elas podem ser utilizadas em processos industriais, para o tratamento de efluentes (removendo NH_4^+ , NO_3^- e PO_4^{3-} , utilizados como nutrientes das microalgas), pois podem remover o CO_2 do gás de chaminé por biofixação (MATA *et al.*, 2010; BUI *et al.*, 2015). As microalgas, ao contrário da biomassa terrestre, não possuem produção sazonal. Seu ciclo de crescimento se completa em poucos dias e não dependem das condições climáticas para seu crescimento. Portanto, podem ser colhidas durante o ano todo (CHAGAS *et al.*, 2016; PATIL *et al.*, 2008).

2.3. Spirulina

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

A *Spirulina*, de acordo com HABIB *et al.* (2008), contém altas quantidades de proteína, em torno de 55 a 70% em peso após a secagem, muito por conta da sua capacidade de assimilação do nitrogênio. As proteínas sintetizadas são completas, com todos os aminoácidos essenciais. Ela possui, também, quantidades consideráveis de ácidos graxos poli-insaturados, entre 1,5 e 6% de lipídios totais e possui vários pigmentos fotossintéticos. De forma geral, a composição comercial da *Spirulina* é de 60% de proteínas, 20% de carboidratos, 5% de gorduras, 7% de minerais e 3 a 6% de umidade (HABIB *et al.*, 2008).

Devido à sua baixa fração mássica de lipídios, a *Spirulina* possui melhor adaptação às condições de cultivo e possuem maior taxa de crescimento em efluentes, se comparada com microalgas com maior fração lipídica. Sua alta taxa proteica, em pirólises, gera mais produtos nitrogenados, se comparada com biomassa lignocelulósica (CHAGAS *et al.*, 2016).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais da pirólise

3.1.1. Spirulina

A microalga utilizada neste trabalho foi adquirida da empresa Brasil Vital, seca em estufa a 60°C por 24 horas e posteriormente triturada e peneirada em peneiras da série mesh Tyler. Para os testes e caracterização realizada, o passante da peneira de 80 mesh foi utilizado.

3.1.2. Catalisador

O catalisador utilizado foi a hidrotalcita, preparada através do método da coprecipitação descrito por Cavani *et al.* (1991).

3.1.3. Equipamento experimental para a dinâmica de aquecimento do corpo de prova

O equipamento utilizado para os experimentos foi um paraboloide espelhado acoplado a um sistema de rastreamento solar em dois eixos (alto-azimutal), sob um tripé. O equipamento

foi direcionado para o norte geográfico e ligado. Foram fornecidas para o sistema a data e a hora da realização do teste, bem como coordenadas para localização do sol. Um termopar foi acoplado na parte externa do reator, ao fundo, onde era lida a temperatura da reação. A Figura 3.1 revela mais detalhes do paraboloide utilizado nos testes.



Figura 3. 1 – Esquema do paraboloide utilizado para a realização da pirólise.

A radiação solar no momento foi medida utilizando um medidor de radiação *Instrutherm*, modelo MES-200, colocado ao lado do equipamento.

Acoplado ao sistema de concentração solar havia uma unidade condensadora, responsável pela coleta dos gases condensáveis formados durante o processo de reação.

3.2. Caracterização da Spirulina

3.2.1. Lipídios

A extração de lipídeos foi feita utilizando diclorometano como solvente orgânico. Conforme o procedimento descrito por Montes d'oca *et al.* (2011), utilizou-se um banho ultrassom para auxiliar no processo de lise da célula facilitando a extração dos lipídios. Foram utilizadas 0,5 g de biomassa previamente seca e adicionados 20 mL de diclorometano a mesma, sendo a mistura submetida ao ultrassom por 20min em temperatura ambiente. Na sequência a fase orgânica e a biomassa foram separadas por centrifugação a 2000rpm por

20min. Posteriormente a fase orgânica foi transferida para um balão de rotavaporador de peso conhecido e evaporada em rotavaporador giratório a 60°C para eliminação do diclorometano.

3.2.2. Proteínas

Uma massa de 200 a 250 ± 0,1 mg previamente seca foi colocada em papel manteiga foi inserido em um tubo de digestão. Para o branco, utilizou-se apenas o papel manteiga no tubo. Acrescentou-se aproximadamente 1 g de mistura digestora, bem como 4 mL de ácido sulfúrico concentrado. Para a digestão, colocou-se as amostras no bloco digestor e aqueceu-se até atingir a temperatura de 350°C. Após atingir a temperatura, cronometrou-se 2 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, o tubo digestor foi conectado ao equipamento de destilação Kjeldahl. Conectou-se um erlenmeyer com 20 mL de ácido bórico com indicador misto no condensador. 15 mL de NaOH 50% (v/v) foi acrescentado no copo dispensador e o equipamento foi ligado no modo n° 9 de aquecimento. Foram recolhidos aproximadamente 125 mL de condensado no erlenmeyer e titulados com HCl 0,06 M, sendo anotado o volume. A porcentagem de nitrogênio foi retirada a partir da Equação 3.1 abaixo.

$$\% N = \frac{(V_{amostra} - V_{branco})[L] \times 14 \left[\frac{g}{gmol} \right] \times 0,06 \left[\frac{gmol}{L} \right] \times f \times 100}{P}$$

(3.1)

O cálculo de proteínas foi feito a partir da Equação 3.2 abaixo:

$$\% \text{proteínas} = \%N \times \text{fator de conversão} \quad (3.2)$$

O fator de conversão utilizado foi de 6,25.

3.2.3. Cinzas

O teor de cinzas foi determinado através do método ASTM E1534-93, no qual a amostra foi aquecida em mufla a 700°C por 4 horas.

3.2.4. Carboidratos

Os carboidratos foram determinados pela diferença, de acordo com a Equação 3.3 abaixo.

$$\%carb = 100 - (\%lipídios + \%proteínas + \%cinzas) \quad (3.3)$$

3.2.5. Análise imediata

Possui a finalidade de quantificar o teor de umidade, o teor de cinzas e o teor de voláteis, submetendo o produto (biomassa, bio-óleo, carvão) a várias etapas, segundo as normas da AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM).

3.2.6. Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado pelo método da estufa, conforme a norma ASTM E871-82, modificada. 2,00±0,01 g de amostra foi inserida em cadinho, seco e tarado anteriormente. O cadinho com a amostra foi condicionado em estufa a 105±3 °C pelo período de tempo de 2 horas, resfriado em dessecador e pesado novamente, ao chegar à temperatura ambiente. Posteriormente, o conjunto foi colocado na estufa a 105±3 °C por mais uma hora, repetindo os procedimentos até que se atingisse a massa constante. O teor de umidade foi calculado como a diferença percentual da massa inicial e da massa final, após o processo.

3.2.7. Teor de voláteis

O teor de voláteis foi encontrado utilizando o método ASTM E872-82. A amostra foi colocada na mufla e submetida à temperatura de 950 °C por 7 minutos com cadinho com tampa.

3.2.8. Carbono fixo

Utilizando o método ASTM Standard D3172, a análise de carbono foi encontrada por diferença, utilizando as análises anteriores.

3.2.9. Análise elementar

Utilizando o equipamento CHNS/O 2400, da Perkin Elmer, os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram determinados. O oxigênio foi tomado por diferença, de acordo com a Equação 3.4 abaixo.

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S) \quad (3.4)$$

3.2.10. Infravermelho

A análise foi feita utilizando um espectrômetro de infravermelho Equinox 55, da Bruker, no Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Empregou-se como condições de determinação do espectro Pastilhas de KBr (1:100 m/m), 64 scans para o Número de Varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.11. Poder calorífico superior

Determinado através do método NBR 8633/NBR 11956, utilizando uma bomba calorimétrica IKAC2000.

3.2.12. Análise termogravimétrica

Avaliou-se a perda de massa em função da temperatura utilizando um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu DTG 60, com as seguintes condições de análise:

- Taxas de aquecimento de 5, 10, 20 e $30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;
- Atmosfera inerte: nitrogênio;
- Fluxo de gás: $50 \text{ mL}/\text{min}$;
- Massa de amostra: aproximadamente 10 mg ;
- Faixa de temperatura: 30 a 900°C .

3.2.13. Determinação da cinética de degradação térmica

Foi utilizado o modelo de Ozawa (OZAWA, 1965) para aproximação empírica do cálculo de energia de ativação da pirólise da *Spirulina*, utilizando os dados de termogravimetria, relacionando a taxa de aquecimento (β) com a energia de ativação, conforme a Equação 3.1 a seguir.

$$\ln \beta = -1,0518 \frac{1}{T} \frac{E_a}{R} + \ln \left(\frac{k_0 E_a}{R} \right) - \ln[g(\alpha)] + 5,3305 \quad (3.5)$$

3.3. Pirólise solar

A pirólise solar foi feita em horário pré-determinado, devido a condições de tempo da região: a radiação solar suficiente é alcançada somente entre os horários de 9:30h, até 14:00h. Além disso, à tarde, a quantidade de nuvens é maior, impedindo a operação da pirólise solar. O tempo de pirólise também é pré-determinado, em torno de até 30 minutos, para que se reduza a possibilidade de presença de nuvens durante a reação.

Foi feito um planejamento 2^k , para avaliar a influência de três variáveis ($k = 3$): massa de biomassa (x_1), tempo de reação (x_2) e massa de catalisador (x_3), de acordo com a Tabela 3.1 abaixo:

Tabela 3. 1 - Valores codificados e decodificados do planejamento 2^3

Teste	Codificado			Decodificado		
	x_1	x_2	x_3	m (g)	t (min)	%cat (m/m)
1	-1	-1	-1	2,5	10	6,9
2	-1	-1	1	2,5	10	40,2
3	-1	1	-1	2,5	30	6,9
4	-1	1	1	2,5	30	40,2
5	1	-1	-1	5	10	6,9
6	1	-1	1	5	10	40,2
7	1	1	-1	5	30	6,9
8	1	1	1	5	30	40,2

Os valores codificados foram decodificados utilizando as Equações 3.6, 3.7 e 3.8 abaixo.

$$x_1 = \frac{m[g]-3,75[g]}{1,25[g]} \quad (3.6)$$

$$x_2 = \frac{t[\text{min}]-20[\text{min}]}{10[\text{min}]} \quad (3.7)$$

$$x_3 = \frac{\%cat-23,55\%}{16,65\%} \quad (3.8)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da Spirulina

4.1.1. Análise imediata

Na análise imediata, observou-se os seguintes resultados dos testes realizados, mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1 - Análise imediata da *Spirulina*.

Análise imediata	
Umidade	6,68±0,08%
Voláteis	86,74±0,60%
Carbono fixo	6,0935%
Cinzas	7,170±0,597%
Poder Calorífico superior	18,77MJ/kg

Os dados obtidos pelos testes de análise imediata, se comparados com o trabalho de PENG *et al.* (2001), deram resultados diferentes: eles obtiveram teor de cinzas de 4,34±0,03%. A diferença pode estar baseada no cultivo da microalga, que pode alterar suas propriedades. O valor de poder calorífico superior (HHV) obtido por WANG *et al.* (2017) para a *Nannochloropsis* sp. foi de 20,5 MJ/kg.

4.1.2. Composição química

A Tabela 4.2 mostra o resultado da análise das composições químicas (lipídios, proteínas e carboidratos).

Tabela 4. 2 - Análise da composição química da *Spirulina*.

Composição química	Teor (%)
Lipídios	12,43±2,14%
Proteínas	52,90±0,87%
Carboidratos	27,4±3,607%

Percebeu-se um alto valor de proteínas, o que era esperado, já que a *Spirulina* é uma microalga que possui facilidade em assimilar o nitrogênio, que é a principal fonte dos aminoácidos (HABIB *et al.*, 2008). Este valor foi aproximadamente similar ao relatado por PENG *et al.* (2001) (61,44±0,31%). Em comparação com outras microalgas (MATA *et al.*, 2010), o valor de lipídios da *Spirulina* é considerado baixo, confirmando o que foi relatado por CHAGAS *et al.* (2016). Comparado com outras microalgas do trabalho de BUI *et al.* (2015), a *Spirulina* estudada neste trabalho possui uma quantidade superior de carboidratos.

4.1.3. Análise elementar

Os valores de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram obtidos no teste utilizando uma amostra de 2,252 mg. O valor de oxigênio foi tirado por balanço de massa. Os dados encontrados estão na Tabela 4.2 abaixo.

Tabela 4. 3 - Análise elementar da *Spirulina*.

Análise elementar	
Carbono	41,68% (m/m)
Hidrogênio	6,36% (m/m)
Nitrogênio	9,64% (m/m)

Continua

Continuação da Tabela 4.3

Enxofre	1,42% (m/m)
Oxigênio	40,9% (m/m)

Como se era esperado, a biomassa de *Spirulina* apresentou um alto teor de nitrogênio, de 9,64% em peso. Tal valor foi levemente superior ao da espécie *Nannochloropsis* sp., estudada por WANG *et al.* (2017). Esta diferença era esperada, uma vez que a *Spirulina* possui facilidade em assimilação de nitrogênio.

4.1.4. Infravermelho

Após o teste realizado no infravermelho, o resultado dos picos obtidos está na Figura 4.1 abaixo.

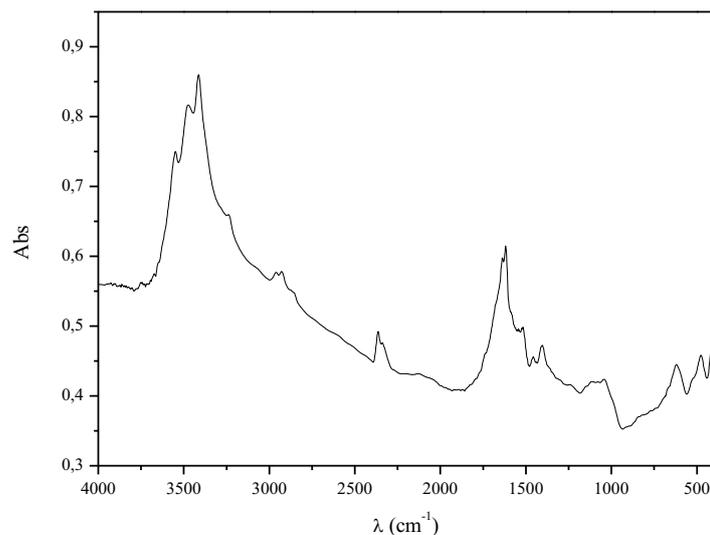


Figura 4. 1- Dados do teste infravermelho.

Os picos observados na faixa de aproximadamente 1650 cm^{-1} estão associados ao grupo amida I. Já os picos associados à banda de 1550 cm^{-1} estão ligados ao grupo amida II, que possuem ligações C=O e a combinação de ligações N-H e C-N. Os carboidratos podem ser identificados de 1200 cm^{-1} até a banda de 1000 cm^{-1} , que pode estar associada também a ácidos nucleicos (SHEKH *et al.*, 2015). A banda na faixa de 3500 cm^{-1} está relacionada à vibração N-H associada à presença de grupos amina (WEBSPECTRA). Os grupos

encontrados estão de acordo com a análise elementar, uma vez que foi encontrada boa parcela mássica de nitrogênio e oxigênio.

4.1.5. Análise termogravimétrica

A Figura 4.2 abaixo mostra o comportamento da massa para cada taxa de aquecimento, enquanto a velocidade de perda de massa pode ser vista de acordo com a Figura 4.3.

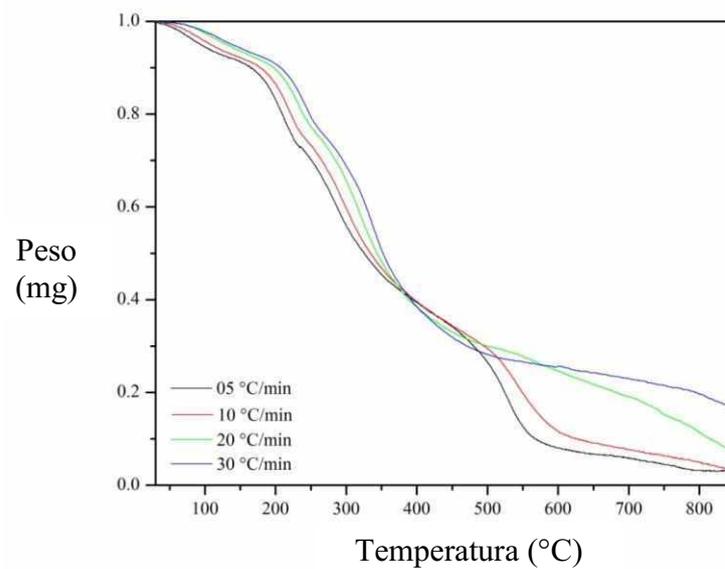


Figura 4. 2 - Curvas da análise termogravimétrica

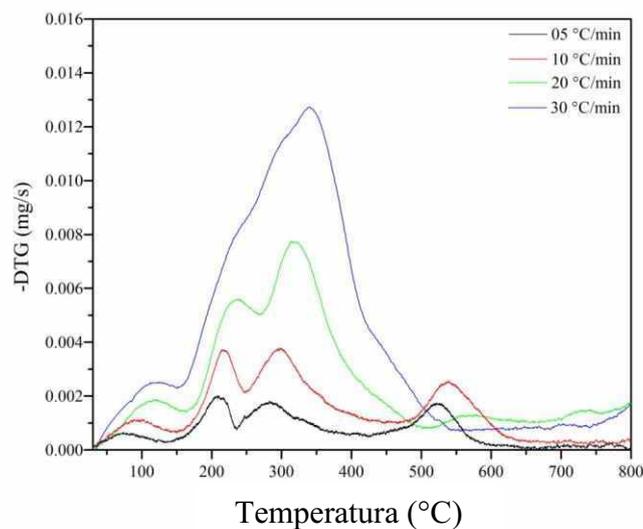


Figura 4. 3 - Gráfico da derivada da perda de massa por tempo.

De acordo com os gráficos de TG, há evaporação da umidade livre, até 100°C. A partir daí, percebe-se uma segunda região, até aproximadamente a temperatura de 220°C (a temperatura varia para cada taxa de aquecimento), onde há uma perda pequena de massa. Nesta área, se inicia a quebra de lipídios e proteínas (FIGUEIRA *et al.*, 2015). A partir da temperatura de 220°C, evidenciou-se uma queda maior da massa. Nesta região, entre as temperaturas de 220°C e 420°C, FIGUEIRA *et al.* (2015) mostram que há degradação de carboidratos e lipídios. Na terceira faixa de temperatura, entre 420°C e 550°C, ocorre a terceira região, que é a degradação final de ácidos graxos (NUNES *et al.*, 2016). Após a temperatura de 550°C, para menores taxas de aquecimento (10°C/min e 5°C/min), nota-se ainda mais um evento de decomposição resultante da degradação de metais voláteis e carbonatos (ROSS *et al.*, 2008) O pico da última degradação não é perceptível nas taxas de 20°C/min e 30°C/min porque em taxas maiores pode ocorrer uma sobreposição de picos, enquanto que, em baixas taxas de aquecimento, é possível fazer uma melhor distinção dos picos de degradação (ÂGUEDA *et al.*, 2009).

4.1.6. Determinação da cinética de degradação química

A Tabela 4.4 abaixo mostra a energia de ativação e a correlação quadrática das retas obtidas pelo modelo de Ozawa:

Tabela 4. 4 - Valores de Energia de Ativação do modelo de Ozawa

Conversão	R ²	E _a (kJ/mol)
0,1	0,9892	67,05
0,2	0,9877	88,69
0,3	0,9917	91,85
0,4	0,9908	113,34
0,5	0,9923	198,40
0,6	0,9939	-513,16
0,7	0,9953	-37,32

Continua

Continuação da Tabela 4.4

0,8	0,9768	40,23
0,9	0,5179	38,52

Excluindo-se os valores negativos, a média das energias de ativação é de 99,93 kJ/mol. De modo geral, os valores para a energia de ativação da *Spirulina* variam em uma faixa de 74,35 e 140,1 kJ/mol. Outras algas tiveram outros resultados, como a *Dunaliella tertiolecta*, que possui energia de ativação de 145,71 kJ/mol. A *Nannochloropsis gaditana* teve uma energia de ativação de 83,46 kJ/mol (FIGUEIRA et al., 2015).

Os valores encontrados de energia de ativação para algumas conversões foram negativos. Isso se deve ao fato de o modelo de Ozawa ser um modelo simplificado, podendo ser pouco adequado para descrever os últimos estágios da pirólise. Por isso, ele não leva em consideração a diferença de efeitos físicos, como a evaporação de água, com efeitos químicos, como a reação de pirólise (ANDRADE, 2015).

4.2. Pirólise solar

Os resultados da influência das variáveis x_1 (massa de biomassa), x_2 (tempo de reação) e x_3 (massa de catalisador), bem como suas interações dois a dois, foram estudados utilizando o software Statistica® são apresentados nas seções a seguir.

4.2.1. Líquidos

A Figura 4.4 a seguir mostra um histograma do rendimento de líquido para cada teste.

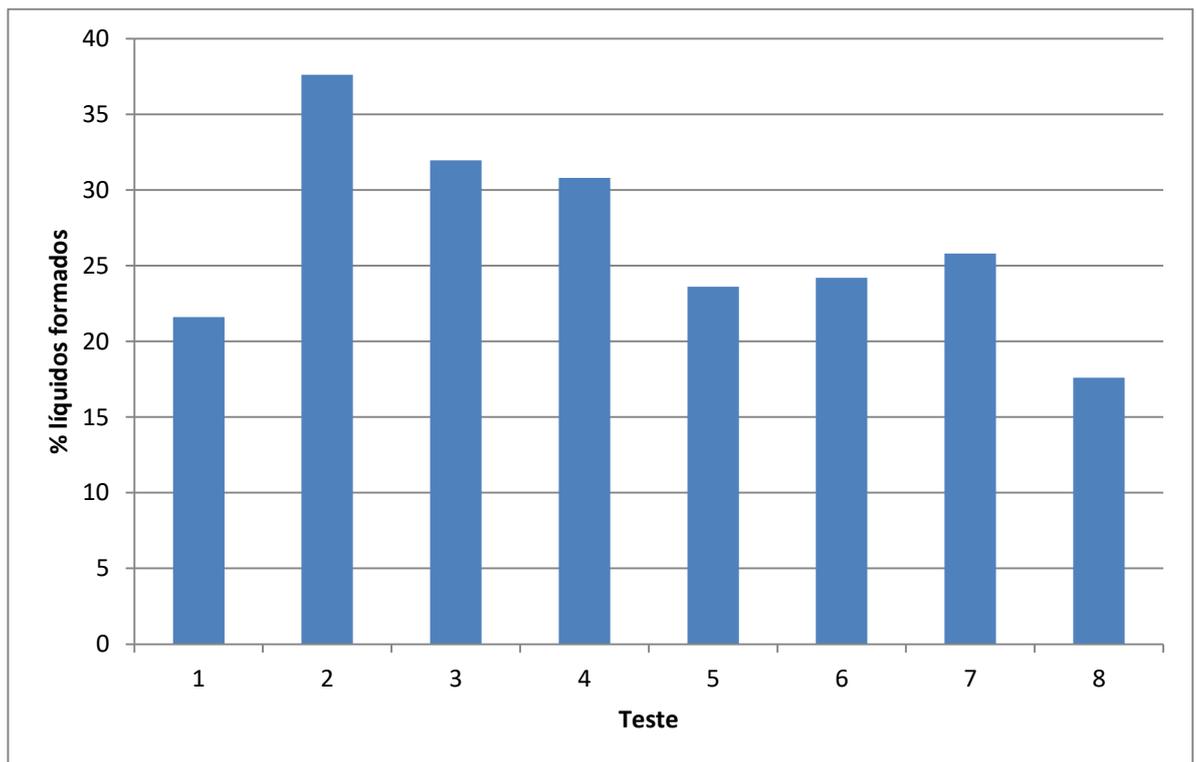


Figura 4. 4 – Histograma do rendimento de líquidos para cada teste.

O histograma acima mostra que o teste 8 foi o que produziu menor quantidade de líquidos, enquanto o teste 2 obteve a maior produção. Comparando as condições utilizadas nos dois testes, observou-se que o teste 2 utilizou menores massas de biomassa, bem como menor tempo de reação (2 gramas e 10 minutos) em relação ao teste 8 (5 gramas e 30 minutos). A massa de biomassa parece influenciar o processo, uma vez que houve uma queda no rendimento de líquidos no teste 8, quando a biomassa utilizada passa a ser de 5 gramas.

Tabela 4. 5 - Variáveis estatísticas que apresentaram influência na produção de líquidos, utilizando intervalo de confiança de 90%.

Variável	Efeito	P
Média/Intercessão	26,64	0,00
(1) x_1	-7,69	0,01
x_1-x_3	-5,61	0,03
x_2-x_3	-6,49	0,02

A partir da Tabela acima, percebe-se a influência dos parâmetros x_1 e das interações x_1-x_3 e x_2-x_3 . As três variáveis influenciaram negativamente a produção de líquidos. O parâmetro massa de biomassa (x_1) pode ter tal influência por se tornar uma barreira sólida para a retirada dos vapores do reator, dificultando sua percolação e aumentando o tempo de residência. De acordo com KAN *et al.* (2016), o aumento do tempo de residência favorece a repolimerização e reduz a produção, portanto, de líquidos. Outro fator que pode estar relacionado ao efeito da massa de biomassa é o fato da mancha focal não conseguir atingir a massa uniformemente, gerando pontos onde a reação não acontece na mesma taxa que na mancha focal. Assim, quanto maior a massa, maior a dificuldade de a reação ocorrer uniformemente.

4.2.2. Sólidos

A produção de sólidos para cada teste é apresentada na Figura 4.4 abaixo.

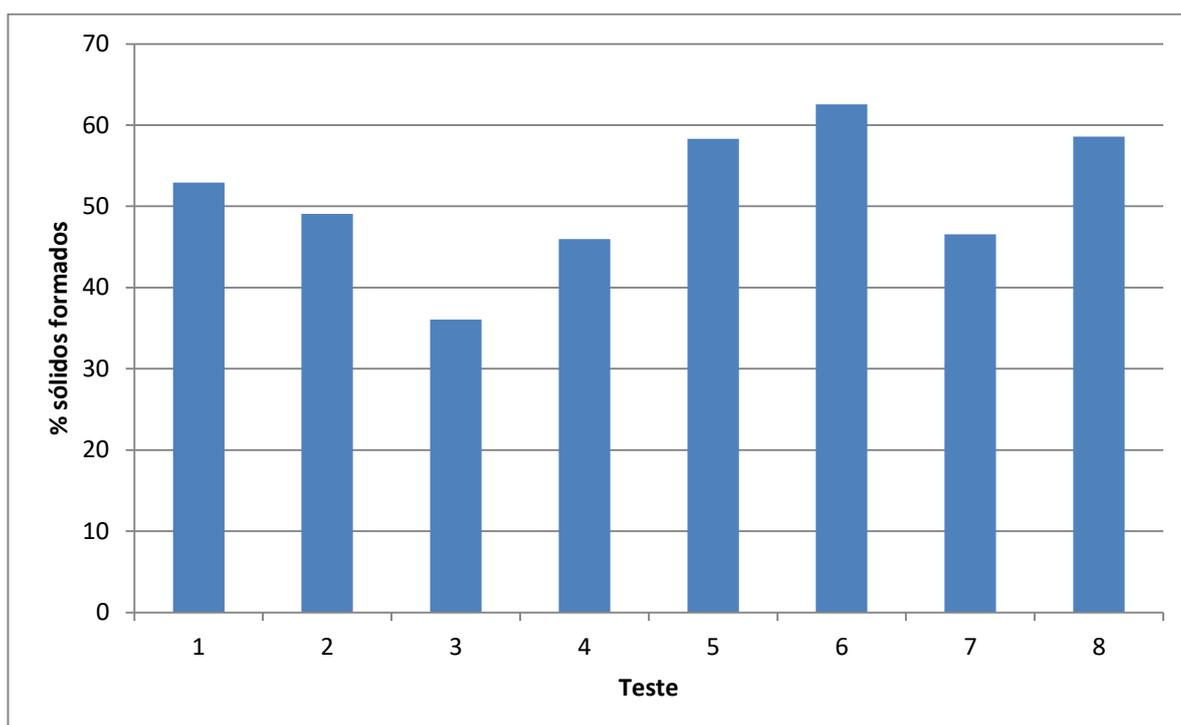


Figura 4. 5 – Histograma do rendimento de sólidos para cada teste.

A partir do histograma acima, destacam os testes 3, com menor produção de sólidos, e o teste 6, com a maior produção. Comparando os parâmetros deles, na Tabela 3.1, percebe-se que os três parâmetros alteraram de um teste para outro. No teste 3, os parâmetros são massa de biomassa (x_1) de 2,5g, tempo de reação (x_2) de 30 minutos e a porcentagem de catalisador (x_3) de 6,9%. Já no teste 6, a massa de biomassa (x_1) foi de 5g, o tempo de reação (x_2) foi de

10 minutos e a porcentagem de catalisador (x_3) foi de 40,2%. A Tabela 4.6 mostra o efeito e a significância dos parâmetros na produção de sólidos.

Tabela 4. 6 - Variáveis estatísticas que apresentaram influência na produção de sólidos, utilizando intervalo de confiança de 90%.

Variável	Efeito	P
Média/Intercessão	51,63	0,00
(1) x_1	11,24	0,01
(2) x_2	-8,17	0,03
(3) x_3	4,83	0,09
x_2-x_3	4,63	0,10

Ao contrário da produção de líquidos, a influência do parâmetro x_1 (massa de biomassa) na produção de sólidos é positiva, evidenciando que a maior quantidade de sólidos está relacionada à maior tendência à repolimerização. Já o parâmetro x_2 (tempo de reação) possui efeito negativo. O parâmetro x_3 (massa de catalisador) possui efeito positivo, o que significa que a maior quantidade de catalisador leva a maiores quantidades de sólidos. A hipótese levantada é que o catalisador favorece reações que formam produtos sólidos. Os efeitos estão de acordo com o mostrado no histograma, uma vez que o teste 6, que possuía maiores valores de x_1 e x_3 e menor valor de x_2 , teve maior produção de sólidos e ao se inverter os valores (teste 3), obtém-se o teste com menor produção de sólidos. Também se vê a influência da interação x_2-x_3 .

4.2.3. Gases não condensáveis

A Figura 4.6 mostra o histograma da produção de gases não condensáveis para cada teste realizado.

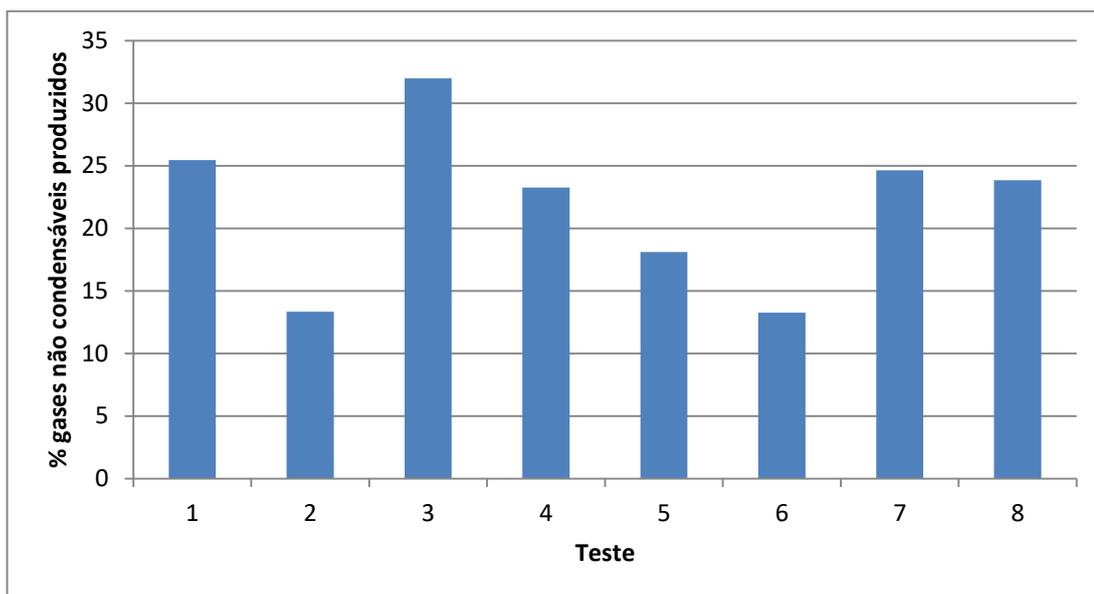


Figura 4. 6 – Histograma de rendimento de gases não condensáveis.

A partir do histograma dos gases, identifica-se o teste 2 como o de menor produção, enquanto o teste 3 foi o que teve maior produção gasosa. Ao analisar os parâmetros da Tabela 3.1, observa-se a diferença entre os testes: o teste 2 possui tempo de reação de 10 minutos, menor que o tempo do teste 3, de 30 minutos. Além disso, a massa de catalisador também é alterada. O teste 2 possui teor de 40,2% de massa de catalisador, enquanto o teste 3 possui 6,9% de catalisador. Isso indica que tempo e porcentagem de catalisador devem influenciar a produção de gases.

Tabela 4. 7 - Variáveis estatísticas que apresentaram influência na produção de gases não condensáveis utilizando intervalo de confiança de 90%.

Variável	Efeito	P
Média/Intercessão	21,73	0,00
(1) x_1	-3,55	0,00
(2) x_2	8,39	0,00
(3) x_3	-6,63	0,00
x_1-x_3	3,81	0,00
x_2-x_3	1,86	0,01

O parâmetro x_1 (massa de biomassa), novamente, aparece com efeito negativo na produção de gases não condensáveis. Este valor reforça a hipótese que os vapores produzidos na pirólise são reduzidos com o aumento da biomassa no reator, que oferece dificuldades para a retirada dos mesmos, favorecendo a repolimerização e reduzindo a quantidade de gases não condensáveis produzidos. Já o parâmetro x_2 pode ter efeito positivo por favorecer a quebra dos outros produtos em gases não condensáveis. O parâmetro x_3 (massa de catalisador) possui efeito negativo, aumentando mais a hipótese de que a hidrotalcita favorece a produção de sólidos em detrimento de líquidos e gases não condensáveis. É possível, também, perceber que há as interações x_1 - x_2 e x_2 - x_3 que também influenciam na quantidade de gases não condensáveis.

4.2.4. Oxigenados

Para a obtenção de oxigenados, elegeu-se um composto que esteve presente em grande quantidade em todas as análises de GC-MS obtidas nestes testes: o 3-metil-butan-1-ol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). Ele esteve presente em todas as análises feitas, com valor mínimo de 9,3% e valor máximo de 42,5% dos compostos formados. Vale lembrar que a formação de compostos oxigenados compromete a estabilidade do óleo gerado (ANDRADE, 2015). A Figura 4.7 remete ao gráfico de histogramas com a produção de 3-metil-butan-1-ol.

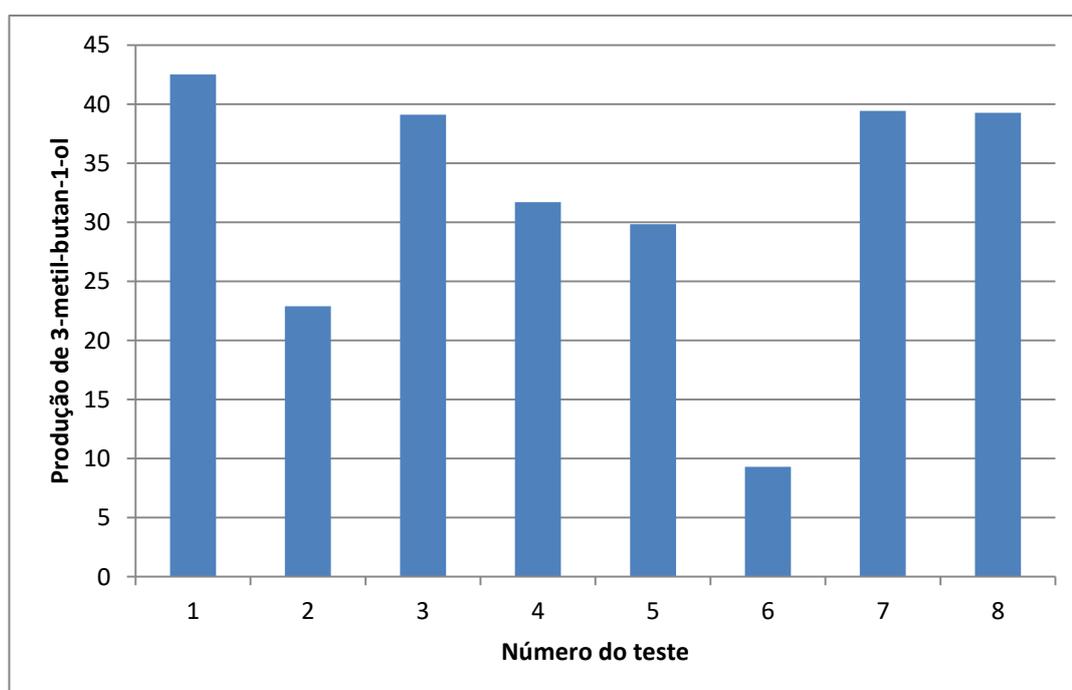


Figura 4. 7 – Histograma da produção de 3-metil-butan-1-ol

A partir deste gráfico, destaca-se dois testes, com relação à produção do composto oxigenado. O teste 1 obteve 42,5% de produção do álcool, enquanto o teste 6 obteve a menor produção de 3-metil-butan-1-ol. Ao consultar a Tabela 3.1, percebe-se que o tempo de reação não varia para os dois testes, mas a massa dobrou (2,5 g para o teste 1 e 5 g para o teste 6) e a quantidade de catalisador aumentou de 6,9% para 40,2%. É esperado que o catalisador reduza a quantidade de compostos oxigenados no bio-óleo. O tempo deve ter influência positiva na produção de oxigenados.

Tabela 4. 8 - Variáveis estatísticas que apresentaram influência na produção de oxigenados utilizando intervalo de confiança de 90%.

Variável	Efeito	P
Média/Intercessão	31,75	0,00
(2) x_2	11,24	0,03
(3) x_3	-11,92	0,03
x_1-x_2	8,55	0,07
x_2-x_3	8,14	0,08

Ao se analisar a Tabela acima, percebe-se que a variável x_1 não tem influência significativa sobre a produção de oxigenados. No entanto, a quantidade de oxigenados produzidos é afetada positivamente pelo parâmetro x_2 (tempo de reação), o que leva a crer que em tempos mais longos, a produção de oxigenados é favorecida, com os oxigenados provavelmente oriundos de grande quantidade de carboidratos presentes na *Spirulina*. O parâmetro x_3 (massa de catalisador) apresentou um comportamento esperado, que era o de reduzir a quantidade de compostos oxigenados nos produtos líquidos (CHAGAS *et al.*, 2016). Os testes que tinham massa de catalisador de 40,2% obtiveram menos produtos oxigenados do que os testes que tinham 6,9% de catalisador e os outros parâmetros iguais. Também se percebeu a influência das interações x_1-x_2 e x_2-x_3 .

5. CONCLUSÃO

Com a confecção do referente trabalho, percebeu-se que a Spirulina possui grande quantidade de proteínas, bem como baixas quantidades de lipídios, o que era esperado. Na análise elementar, destaca-se a quantidade de nitrogênio presente.

A análise em infravermelho permitiu encontrar quantidades significativas de grupos amida, revelando presença de oxigênio e nitrogênio, bem como grupos nitrila e amina. Também foi possível encontrar carboidratos.

A análise termogravimétrica permitiu avaliar melhor o comportamento da biomassa durante seu processo de decomposição térmica. Utilizando os dados da análise termogravimétrica, foi possível obter a energia de ativação da pirólise da Spirulina. O valor obtido foi de 99,3 kJ/mol.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÀGUEDA, A., LIODAKIS, S., PASTOR, E. Characterization of the thermal degradation and heat of combustion of *Pinus halepensis* needles treated with ammonium-polyphosphate based retardants. J Therm. Anal. Calorim. 98 (2009) 235. doi:10.1007/s10973-009-0134-0.

ANDRADE, L. A. Aproveitamento do caroço de manga: um estudo de viabilidade da pirólise usando energia solar. Dissertação de mestrado da Universidade Federal de Uberlândia (2015).

ANDRADE, L. A., VIEIRA, L. G M., BARROZO, M. A. S. A study on dynamic heating in solar dish concentrators. Renewable Energy. 87 (2016) 501-508.

BARREIRO, D. L., et al. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. Biomass and Bioenergy. 53 (2013) 113-127.

BUI, H.-H., TRAN, K.-Q., CHEN, W.-H. Pyrolysis of microalgae residues – A kinetic study. Bioresource Technology, 2015, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.069>

CAVANI, F., TRIFIRÓ, F., VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. Catalysis Today, 11 (1991) 173-301.

CHAGAS, B. M. E., et al. Catalytic pyrolysis-GC/MS of Spirulina: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. Fuel. 179 (2016) 124-134.

FIGUEIRA, C. E., MOREIRA JR., P. F., GIUDICI, R. Thermogravimetric Analysis of the Gasification of Microalgae *Chlorella Vulgaris*. *Bioresource Technology* (2015), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.059>

HABIB, M. A. B. et al. A review on culture, production and use of Spirulina as food for humans and feeds for domestic animals and fish. FAO Fisheries and Aquaculture Circular. No. 1034, FAO, Roma (2008).

KAN, T., STREZOV, V., EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 57 (2016) 1126-1140.

LÉDÉ, J. Solar thermochemical conversion of biomass. *Solar Energy*. 65 (1999) 3-13.

LIN, K. C., LIN, Y.-C., HSIAO, Y.-H. Microwave plasma studies of Spirulina algae pyrolysis with relevance to hydrogen production. *Energy*. 64 (2014) 567-574.

LIU, G. et al. Catalytic pyrolysis of amino acids: Comparison of aliphatic amino acid and cyclic amino acid. *Energy Conversion and Management*. 112 (2016) 220-225.

MATA, T. M., MARTINS, A. A., CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14 (2010) 217-232.

PATIL, V., TRAN, K.-Q., GILSERØD, H., R. Towards Sustainable Production of Biofuels from Microalgae. *International Journal of Molecular Sciences*. 9 (2008) 1188-1195.

ROSS, A. B., et al. Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behavior. *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6494-6504.

ROY, P., DIAS, G. Prospects for pyrolysis technologies in the bioenergy sector: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 77 (2017) 59-69.

SHEKH, A. Y., et al. Stress enhances poly-unsaturation rich lipid accumulation in *Chlorella* sp. and *Chlamidomonas* sp. *Biomass and Bioenergy*. 84 (2016) 59-66.

WANG, X., TANG, X., YANG, X. Pyrolysis mechanism of microalgae *Nannochloropsis* sp. based on model compounds and their interaction. *Energy Conversion and Management*. 140 (2017) 203-210.

ZENG, K., et al. Solar pyrolysis of carbonaceous feedstocks: A review. *Solar Energy*. 2017, <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.033>

