



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

KETLEY COSTA ROCHA ARRUDA

Engenharia Ambiental, PUCGO, 2016

**GERAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS DE INTERESSE VIA
PIRÓLISE LENTA DA MICROALGA *SPIRULINA PLATENSIS***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

GOIÂNIA

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Ketley Costa Rocha

3. Título do trabalho

GERAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS DE INTERESSE VIA PIRÓLISE LENTA DA MICROALGA SPIRULINA PLATENSIS

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);
 - b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.
- O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Professor do Magistério Superior**, em 09/03/2021, às 10:41, 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 **KETLEY COSTA ROCHA, Discente**, em 09/03/2021, às 10:55, 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://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1908665** e o código CRC **2023BF02**.

Referência: Processo nº 23070.007619/2021-50

SEI nº 1908665



KETLEY COSTA ROCHA ARRUDA

**GERAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS DE INTERESSE VIA
PIRÓLISE LENTA DA MICROALGA *SPIRULINA PLATENSIS***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em desenvolvimento de processos.

Orientadora: Dr^a. Indianara Conceição Ostroski
Coorientadora: Dr^a. Laiane Alves de Andrade

GOIÂNIA

2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Arruda, Ketley Costa Rocha
GERAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS DE INTERESSE VIA
PIRÓLISE LENTA DA MICROALGA SPIRULINA PLATENSIS
[manuscrito] / Ketley Costa Rocha Arruda. - 2021.
xvi, 79 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Indianara Conceição Ostroski; co orientadora Dra. Laiane Alves Andrade.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2021.

Bibliografia. Apêndice.
Inclui siglas, fotografias, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. química fina. 2. bio-óleo. 3. otimização. 4. adsorção. 5. extração. I. Ostroski, Indianara Conceição, orient. II. Título.

CDU 66.0



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 43 da sessão da Defesa de Mestrado de **Ketley Costa Rocha**, que confere o título de **Mestra em Engenharia Química**, na área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Aos **vinte e cinco de fevereiro de dois mil e vinte e um**, a partir da(s) **09h00m**, por **Videoconferência**, realizou-se a sessão pública da Defesa de Mestrado da discente **Ketley Costa Rocha** intitulada "**GERAÇÃO DE COMPOSTOS QUÍMICOS DE INTERESSE VIA PIRÓLISE LENTA DA MICROALGA SPIRULINA PLATENSIS**". Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, **Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski (IQ-UFG)**, com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Profª. Drª. **Laiane Alves de Andrade (UFMS)**, Profª. Drª. **Lidja Dahiane Menezes Santos Borél (UFLA)** e Prof. Dr. **Christian Gonçalves Alonso (IQ - UFG)**. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Defesa de Mestrado, tendo sido a candidata **aprovada** pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Profª. Drª. **Indianara Conceição Ostroski**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) **vinte e cinco de fevereiro de dois mil e vinte e um**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Indianara Conceição Ostroski, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2021, às 12:58, 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 **Christian Gonçalves Alonso, Professor do Magistério Superior**, em 25/02/2021, às 12:58, 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 **Lidja Dahiane Menezes Santos Borél, Usuário Externo**, em 01/03/2021, às 11:51, 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 01/03/2021, às 16:07, 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://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1900381** e o código CRC **946AA41E**.

Referência: Processo nº 23070.007619/2021-50

SEI nº 1900381

*Dedico este trabalho ao Senhor nosso Deus,
autor da vida e aos meus avós João Cardoso
e Maria Zuleide.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sempre me mostra que nada é impossível, que perante qualquer dificuldade quem acredita no Teu amor encontrará o caminho da superação.

Aos meus avós João Cardoso e Maria Zuleide por todo carinho e dedicação na minha criação. Vocês foram fundamentais para a formação da pessoa que sou. À minha mãezinha Jamiles que com seu amor me mostrou que as coisas mais simples da vida são belas. Aos meus tios James e Janes e todos os agregados por fazerem dos meus sonhos os seus sonhos. Vocês são os amores da minha vida.

Ao meu marido Luiz Fernando, pelo amor, companheirismo e paciência. Obrigada por trilhar essa jornada comigo e me incentivar a buscar novos conhecimentos. Te amo.

À minha orientadora Dr^a Indianara Conceição Ostroski, pela confiança, conselhos e paciência. A senhora é um exemplo de simplicidade, compreensão e competência. Me sinto muito orgulhosa em poder citá-la como uma das responsáveis pela minha formação acadêmica.

À minha coorientadora Dr^a Laiane Alves de Andrade, que desde o início dedicou seu tempo e conhecimento para me ensinar e me capacitar a realizar esse trabalho. Obrigada, pela orientação, dedicação, competência e profissionalismo que fez toda a diferença, sem você esse trabalho nunca teria sido possível.

Ao professor Dr Christian Gonçalves Alonso que disponibilizou seu laboratório para realização dos meus experimentos e também colaborou com a escrita do meu trabalho.

Aos meus companheiros de laboratório, Cristiane, Débora, Isabela, Gabriela, Lucas e Matheus por todo apoio e ajuda nos momentos de experimentos e pelos momentos de alegria e descontração durante as nossas longas jornadas na UFG.

Aos meus colegas de mestrado, Junnio, Pedro, Felipe, Camila e Beatriz pela amizade, apoio e ensinamento. Vocês foram muito parceiros, sem vocês eu jamais teria conseguido concluir as disciplinas obrigatórias.

À Embrapa Agroenergia pela realização das análises de CG-EM, possibilitando a continuação e conclusão desse trabalho, ao Laboratório Multiusuários do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia pela realização das análises de ASAP e à CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

Enfim, a todas que de alguma forma ajudaram e torceram para a realização desse trabalho.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”. (Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

As investigações sobre o uso da biomassa de microalga, convertida por meio do processo de pirólise, para substituição dos combustíveis fósseis tem aumentado nas últimas décadas. Entretanto, o bio-óleo contém compostos do tipo oxigenados e nitrogenados que impedem sua aplicação direta. Os compostos nitrogenados, embora sejam prejudiciais para o biocombustível, podem ser separados e aproveitados para outros fins, como na produção de química fina. Portanto, o potencial da biomassa da microalga *Spirulina platensis* foi avaliado para identificar as condições ótimas para a produção de compostos nitrogenados de alto valor agregado na fração líquida via pirólise lenta. Adicionalmente, métodos que propiciassem a separação de tais compostos foram investigados. Assim, neste trabalho, os efeitos das condições operacionais de carga de massa, temperatura e taxa de aquecimento sobre o rendimento líquido e a formação de compostos nitrogenados foram avaliados por meio de técnicas de Planejamento Composto Central e metodologia de Superfície Resposta. Um estudo de otimização foi realizado por meio da utilização da metodologia da Evolução Diferencial (DE) para determinar as condições operacionais que maximizavam o rendimento líquido. Após o processo de pirólise, as rotas de extração e adsorção foram avaliadas como processos potenciais para a separação de compostos nitrogenados. Os resultados experimentais indicaram que o bio-óleo produzido a partir da pirólise lenta da microalga *Spirulina platensis* é uma fonte promissora para a geração de compostos nitrogenados, com máximo de 90,64% dos compostos identificados por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) nas condições massa de 3,75 g, temperatura 450 °C e taxa de aquecimento de 1,7 °C min⁻¹. Os resultados mostraram que as condições operacionais, em especial a taxa de aquecimento, impactaram significativamente tanto no rendimento líquido quanto na formação desses compostos. A partir do teste experimental em condições ótimas (1,78 g, 556 °C e 10,48 °C min⁻¹) foi obtido um rendimento líquido máximo de 64,59%. Os valores experimentais mostraram boa concordância com os respectivos valores previstos, com erro inferior a 10%. O processo de extração com ácido fosfórico mostrou-se uma via promissora para separar seletivamente as classes de compostos, tendo permanecido compostos cíclicos na fase pesada e não cíclicos na fase leve. Enquanto que a adsorção utilizando o carvão ativado de casca de dendê tratado quimicamente com ácido fosfórico (FAAC) se mostrou favorável na separação seletiva dos compostos nitrogenados, em especial a classe das amidas.

Palavras-chave: química fina; bio-óleo; otimização; extração; adsorção.

ABSTRACT

Investigations on the use of microalgae biomass, converted by pyrolysis, to replace fossil fuels have increased over the past decade. However, bio-oil contains oxygenated and nitrogenous compounds that prevent its direct application. Although prejudicial to biofuel, nitrogenous compounds could be separated and used for other applications, such as in the production of fine chemicals. Therefore, the potential of the highly proteinaceous biomass *Spirulina platensis* was evaluated to identify the optimum conditions for the production of high added-value nitrogenous compounds in liquid fraction via slow pyrolysis. Thus, in this work, the effects of operational conditions mass load, temperature, and heating rate on the liquid yield and the formation of nitrogenous compounds were evaluated using Experimental Design and Response Surface Methodology (RSM) techniques. An optimization study was performed through the use of Differential Evolution methodology (DE) to determine the operating conditions that maximize the liquid yield. After the pyrolysis process, extraction and adsorption routes were evaluated as potential processes for the separation of nitrogenous compounds. The experimental results indicated that bio-oil produced from slow pyrolysis of *Spirulina platensis* is a promising source for the generation of nitrogenous compounds, with a maximum of 90.64% of the compounds identified by gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) at mass conditions of 3.75 g, temperature 450 °C and heating rate of 1.7 °C min⁻¹. The results showed that operating conditions, especially the heating rate, significantly impacted both the liquid yield and the formation of these compounds. From the experimental test at optimal conditions (1.78 g, 556 °C and 10.48 °C m⁻¹) a maximum liquid yield of 64.59% was obtained. The experimental values showed good agreement with the corresponding predicted values, with an error of less than 10%. The extraction with phosphoric acid showed to be a promising route to selectively separate the classes of compound, having remained cyclic compounds in the heavy phase and non-cyclic compounds in the light phase. While adsorption using activated carbon from coconut shell chemically treated with phosphoric acid (FAAC) was favorable in the selective separation of nitrogen compounds, especially the class of amides.

Keywords: fine chemistry; biooil; optimization; extraction; adsorption.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO	4
2.1 Microalgas	4
2.1.1 Spirulina	4
2.2 Pirólise	7
2.2.1. Características da biomassa que influenciam a pirólise	9
2.3 Bio-óleo	10
2.3.1 Bio-óleo para química fina	12
2.4 Processos de Separação	13
2.4.1. Extração líquido-líquido	13
2.4.2. Adsorção	14
2.5 Separação de compostos nitrogenados	17
2.5.1. Extração de compostos nitrogenados	17
2.5.2. Adsorção de compostos nitrogenados	18
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA	21
3.1. Matéria-prima e preparação de amostra	21
3.2. Processo de Pirólise	22
3.3. Planejamento Experimental do Processo de Pirólise	22
3.4. Rendimento dos Produtos	24
3.5. Otimização da fração líquida	25
3.6. Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de Massas (CG-EM)	26
3.7. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	26
3.8. Extração	27
3.9. Adsorção	27
3.9.1 Caracterização do adsorvente	28
3.9.1.1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ})	29

3.9.1.2.	Análise textural por isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ a 77 K.....	29
3.9.1.3.	Determinação dos grupos superficiais do carvão por Titulação de Boehm	29
3.9.1.4.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	31
3.9.2	Planejamento Experimental para o Processo de Adsorção.....	31
3.10.	Otimização do processo de adsorção.....	32
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS		33
4.1	Efeito das condições de pirólise no rendimento de líquido	33
4.1.1	Interação entre os parâmetros operacionais no rendimento de líquido	35
4.2	Otimização da pirólise	40
4.3	Análises de cromatografia a gás acoplada espectrometria de Massas (CG-EM)	42
4.4	Potenciais rotas de separação dos compostos nitrogenados	44
4.4.1	Extração	44
4.4.1.1.	Análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	46
4.4.2	Adsorção.....	48
4.4.2.1	Propriedades dos Carvões Ativados.....	48
4.4.2.1.1	Ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	48
4.4.2.1.2	Análise textural por adsorção/dessorção de N ₂	49
4.4.2.1.3	Método de Boehm.....	50
4.4.2.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	51
4.4.2.2	Adsorção com carvão ativado tratado quimicamente com ácido sulfúrico (SAAC)	52
4.4.2.3	Efeito das condições de adsorção sobre a separação de compostos nitrogenados	54
4.4.2.3.1.	Interação entre os parâmetros operacionais no processo de adsorção de compostos nitrogenados	55
4.4.2.4	Otimização processo de Adsorção	56
4.4.2.5	Adsorção com carvão ativado tratado quimicamente com ácido fosfórico (FAAC)	57

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO	61
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS	62
APÊNDICE A	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Microscopia da <i>Spirulina platensis</i> . Fonte: Koru, (2012).....	5
Figura 2.2: Diagrama esquemático das rotas de conversão da biomassa. Fonte: Adaptado de Mostafazadeh <i>et al.</i> (2018).	6
Figura 2.3: Esquema da adsorção e dessorção. Fonte: Adaptado de Worch (2012)	15
Figura 2.4: Mecanismo do processo de adsorção em adsorventes porosos. Fonte: adaptado de Karimi e Tavakkoli (2019).....	16
Figura 3.1: Unidade de pirólise	22
Figura 4.1: Interação entre massa e temperatura no rendimento de líquido.	35
Figura 4.2: Interação entre massa e taxa de aquecimento no rendimento de líquido.....	38
Figura 4.3: Interação entre temperatura e taxa de aquecimento no rendimento de líquido	39
Figura 4.4: Resultado da análise de CG-EM de antes e depois da extração com ácido fosfórico	45
Figura 4.5: Espectro na região do infravermelho do bio-óleo antes e depois da extração.....	47
Figura 4.6: Ponto de carga Zero (pH_{pcz}) dos adsorventes estudados	48
Figura 4.7: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o FAAC	49
Figura 4.8: Espectro na região do Infravermelho do carvão FAAC	52
Figura 4.9: Resultado da análise de CG-EM de antes e depois da adsorção com o carvão SAAC	53
Figura 4.10: Interação entre massa e temperatura na porcentagem de compostos nitrogenados residual no líquido após adsorção	56
Figura 4.11: Resultado da análise de CG-EM de antes e depois da adsorção com FAAC.....	58
Figura 4.12: (a) amostra após adsorção utilizando o carvão SAAC; (b) amostra após adsorção utilizando o carvão FAAC.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Classificação da pirólise de acordo com as condições operacionais	8
Tabela 3.1: Análise elementar, análise imediata, poder calorífico superior e composição química da <i>Spirulina platensis</i>	21
Tabela 3.2: Planejamento Composto Central dos experimentos de pirólise	24
Tabela 3.3: Caracterização do Carvão SAAC	28
Tabela 3.4: Planejamento Composto Central dos experimentos de adsorção	32
Tabela 4.1: Tabela ANOVA do modelo quadrático reduzido para rendimento de líquido	33
Tabela 4.2: Tabela ANOVA do modelo quadrático reduzido para rendimento de sólido	34
Tabela 4.3: Tabela ANOVA do modelo quadrático reduzido referente ao rendimento de gás	34
Tabela 4.4: Otimização do processo de pirólise para rendimento de líquido	40
Tabela 4.5: Porcentagem do rendimento de líquido e porcentagens relativa de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos nitrogenados dos ensaios de pirólise	42
Tabela 4.6: Propriedades texturais do FAAC.....	50
Tabela 4.7: Grupos básicos e ácidos na superfície do FAAC obtidos pelo método de Boehm	50
Tabela 4.8: Tabela ANOVA do modelo quadrático reduzido para adsorção de nitrogenados.....	54
Tabela 4.9: Otimização do processo de adsorção na diminuição de compostos nitrogenados	56

LISTA DE SIMBOLOS

Mb	Massa de biomassa (g)
T	Temperatura (°C)
Tx	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)
x ₁	Forma codificada para variável massa de biomassa
x ₂	Forma codificada para variável temperatura pirólise
x ₃	Forma codificada para variável taxa de aquecimento
x ₄	Forma codificada para variável massa de adsorvente
x ₅	Forma codificada para variável temperatura adsorção
α	Fator de ortogonalidade
Q _b	Quantidade de grupos básicos (mol g ⁻¹)
Q _C	Quantidade de grupos carboxílicos (mol g ⁻¹)
Q _F	Quantidade de grupos fenólicos (mol g ⁻¹)
Q _L	Quantidade de grupos lactônicos (mol g ⁻¹)
V _b	Volume gasto na titulação do branco (mL)
V _{am}	Volume gasto na titulação da amostra (mL)
V _{al}	Volume da alíquota retirada do filtrado (mL)
V _e	Volume inicial (L)
R	Concentração real da solução (mol L ⁻¹)
Ma	Massa de adsorvente (g)
R ²	Coefficiente de determinação
RL	Rendimento de liquido (%)
RS	Rendimento de sólido (%)
RG	Rendimento de gás (%)
RN	Rendimento de nitrogenados (%)

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A utilização do petróleo como fonte de combustível tem gerado preocupações devido a sua disponibilidade na natureza e os impactos ambientais causados. Neste contexto, a biomassa de microalgas tem se apresentado como uma alternativa promissora devido a suas características de altas taxas de crescimento, até mesmo em águas não potáveis, além de serem adaptáveis a variações climáticas (DEMIRBAS; FATIH DEMIRBAS, 2011; JAFARIAN; TAVASOLI, 2018; POURKARIMI *et al.*, 2019).

Dentre as possíveis rotas de conversão da biomassa, o processo de pirólise tem se destacado. Na pirólise ocorre uma decomposição termoquímica da matéria orgânica na ausência ou na presença parcial de oxigênio e são obtidos produtos sólidos, líquidos e gasosos. Este processo pode ser categorizado como pirólise lenta, pirólise rápida e pirólise ultrarrápida com base nas taxas de aquecimento aplicadas (HU; GHOLIZADEH, 2019). A pirólise rápida tem se destacado como uma rota para a geração de bio-óleo rico em hidrocarbonetos, enquanto a pirólise lenta tem sido relatada pela não geração de altos teores de hidrocarbonetos, devido a uma maior tendência em promover reações secundárias (BRIDGWATER; BRIDGE, 1991).

A fração líquida da pirólise (bio-óleo) vem sendo considerada um produto de alto potencial para substituir os combustíveis para transporte, principalmente quando podem ser gerado grandes quantidades de hidrocarbonetos (SHARMA *et al.*, 2015). Neste sentido, a biomassa de microalgas tem sido estudada como matéria-prima para a produção de biocombustíveis (CHAGAS *et al.*, 2016; JAFARIAN; TAVASOLI, 2018; SIMÃO *et al.*, 2018). No entanto, apesar dos esforços e pesquisas na área ao longo das décadas, ainda não há combustível líquido desta matéria-prima capaz de substituir os gerados por matéria-prima fóssil (FERMOSO *et al.*, 2017; RONY *et al.*, 2018; ZAINAN *et al.*, 2018; DAI *et al.*, 2019).

Uma alternativa atraente para a aplicação de bio-óleo ainda pouco explorada na literatura são rotas e condições operacionais visando a geração de compostos químicos de alto valor agregado. Alguns estudos recentes relatam esforços nesse sentido, Huang *et al.* (2017), por exemplo, estudaram a pirólise catalítica por micro-ondas com microalgas para obtenção de compostos nitrogenados e os compostos encontrados com maiores valores agregados foram o indol e a dodecamida. Maliutina, Tahmasebi e Yu (2018) estudaram a pirólise pressurizada de fluxo arrastado com microalgas e os principais compostos nitrogenados encontrados foram indolizina, indol e quinolina com 43,23% de rendimento máximo de nitrogênio.

Ma *et al.* (2019), estudaram a pirólise rápida com biomassa de bambu (*Phyllostachys edulis*) dopada com amônia e obtiveram a formação máxima de compostos nitrogenados de 19,89% a 300 °C, com geração principalmente de piridinas, pirróis e aminas.

Para obtenção de compostos nitrogenados de alto valor agregado, após a pirólise, processos de separação devem ser aplicados, uma vez que o bio-óleo contém uma mistura de diferentes compostos. Nesse sentido, Li, Katz, e Qiu (2019b), por exemplo, estudaram a adsorção de compostos nitrogenados do bio-óleo de microalgas usando carvão ativado, sílica gel ativada e Cu-zeólita Y e observaram que carvão ativado obteve uma capacidade de adsorção maior (18,06 mg de N g⁻¹) que os demais adsorventes estudados. Bhadra e Jhung (2020) investigaram o uso de adsorventes de estrutura metal orgânica (MIL-125 e UiO-66), com e sem grupos -NH₂, e carvão ativado para remover compostos organo-nitrogênio de bio-óleo derivado de microalgas. Os pesquisadores mostraram que todos os adsorventes foram capazes de remover compostos de organonitrogênio. Em ambos os trabalhos, os compostos nitrogenados foram vistos como contaminantes e, portanto, o objetivo foi removê-los para uma possível aplicação do bio-óleo como combustível e nenhuma preocupação com a separação das distintas classes de compostos nitrogenados ou mesmo a purificação destes compostos foi destacada nesses estudos.

A extração é outra possível rota de separação de compostos de bio-óleo. Fan *et al.* (2019) e Salleh *et al.* (2017) mostraram a eficiência da extração de compostos nitrogenados de misturas modelo de diesel utilizando líquidos iônicos. Han *et al.* (2013) também indicaram boa extração do óleo de xisto de Fushun com diversos ácidos, sendo o ácido fosfórico e a mistura entre ácido fosfórico e ácido sulfúrico os que apresentaram melhores resultados de extração, 96,04% e 97,43%, respectivamente. O processo de desnitração com ácido fosfórico também foi descrito como bem-sucedido por Smith (1981), com amostras de óleo de xisto.

A literatura tem mostrado que o rendimento dos produtos da pirólise e a qualidade do bio-óleo dependem de parâmetros operacionais como temperatura, taxa de aquecimento, carga mássica, entre outros (FANGHUA; SRIVATSA; BHATTACHARYA, 2019). Embora os efeitos de parâmetros operacionais sobre o rendimento e qualidade do produto em um processo de pirólise tenham sido investigados por alguns autores, a maioria deles foi com foco na pirólise rápida para a produção de combustíveis (HONG *et al.*, 2017; ANDRADE; BARROZO; VIEIRA, 2018). O estudo da influência de parâmetros operacionais no processo de pirólise lenta com o objetivo de obter compostos químicos de interesse comercial, bem como as rotas de separação desses compostos, permanece pouco explorado na literatura.

Portanto, o objetivo deste, foi avaliar as condições operacionais massa, taxa de aquecimento e temperatura no rendimento do produto líquido e na produção de compostos nitrogenados via pirólise lenta utilizando a microalga *Spirulina platensis*. Além disso, os processos de extração e adsorção foram avaliados como possíveis rotas de separação de compostos nitrogenados a serem utilizados como produtos químicos de alto valor agregado. Também foi realizado estudo de otimização para identificar as condições que levam à maximização do rendimento líquido e da adsorção dos compostos nitrogenados.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO

2.1 Microalgas

Microalgas são microrganismos autotróficos simples que podem ser encontrados em diversos ambientes aquáticos ou locais úmidos como oceanos, rios, lagos e solos (SANDESH SURESH; SURESH; KUDRE, 2019). A maior parte desses organismos utilizam energia solar, dióxido de carbono (CO₂) e água para sintetizar a energia armazenada e aumentar a sua biomassa (YOUSUF, 2020). As microalgas são formadas principalmente por lipídios, carboidratos e proteínas, sendo que a proporção de cada um desses componentes depende da espécie e do modo de cultivo (GIRIDHAR BABU *et al.*, 2017).

Nas últimas décadas, as microalgas têm sido amplamente visada, especialmente, devido ao seu potencial de aplicação em muitas áreas, como por exemplo, suplementos alimentares, substâncias farmacológicas, lipídios, enzimas, biomassa, polímeros, toxinas, pigmentos, tratamento de águas residuais, alimentação animal e em especial como fonte potencial de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor agregado (ARAUJO *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2018; TORRES-TIJI; FIELDS; MAYFIELD, 2020; YOUSUF, 2020 HUSSAIN *et al.*, 2021; MEDEIROS *et al.*, 2021). As principais características que impulsionam o interesse pelas microalgas são: alta taxa de crescimento, fácil cultivo, rápida adaptação às variações climáticas e não competição com áreas utilizadas para produção de alimentos (FERMOSO *et al.*, 2017; POURKARIMI *et al.*, 2019). A produção mundial de biomassa de algas secas por ano é de aproximadamente 7.000 toneladas, com um valor global de mercado na faixa de US\$ 3,8 bilhões a US\$ 5,4 bilhões de dólares (BRASIL *et al.*, 2017).

2.1.1 *Spirulina*

A microalga *Spirulina*, também conhecida com *Arthrospira*, é uma cianobactéria filamentosa, multicelular, verde- azulada, com formatos helicoidais (Figura 2.1). Ela possui em sua composição química entre 55 a 70% de proteína. As principais espécies encontradas dessa microalga são a *Spirulina maxima* e a *Spirulina platensis* (SÁNCHEZ *et al.*, 2003; SONI; SUDHAKAR; RANA, 2017).



Figura 2.1: Microscopia da *Spirulina platensis*. Fonte: Koru, (2012)

A aplicação da *Spirulina* para fins alimentícios destacou-se mundialmente devido a sua alta carga de proteína (JUNG *et al.*, 2019; ZHU *et al.*, 2014). Em países africanos, por exemplo, é usada para suprir a falta de alimentos proteicos enquanto que em países asiáticos e nos Estados Unidos da América é utilizada como suplemento alimentício em dietas saudáveis. Entretanto, ainda não foram desenvolvidos estudos aprofundados e a longo prazo sobre o consumo de microalgas.

Segundo a Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (2008), o consumo da *Spirulina* como ingrediente na comida não deve ultrapassar de 0,3 a 0,5 g por porção, isso porque ainda não foi estabelecido um nível de segurança e contaminação por consumo. A organização afirma que, por precaução, não sugere o consumo para pessoas de grupo de riscos como gestantes, lactantes, pessoas que fazem hemodiálise e tenham baixa imunidade. Além disso, estudo realizado por Roy-Lachapelle *et al.* (2017) mostra que alguns produtos comerciais da *Spirulina* podem apresentar cianotoxinas acima dos valores tolerados ao consumo diário, podendo causar intoxicação aos consumidores.

Além da utilização para fins alimentícios, a *Spirulina* e outras espécies de microalgas estão sendo estudadas como matéria-prima para produção de biocombustíveis capazes de substituir o combustível produzido a partir do petróleo. Diversas formas de conversão da biomassa são aplicadas de maneira a conseguir um produto viável para este fim, dentre eles a

transesterificação, carbonização, liquefação térmica e pirólise. Na Figura 2.2 é demonstrado esquematicamente as possíveis rotas de conversão da biomassa.

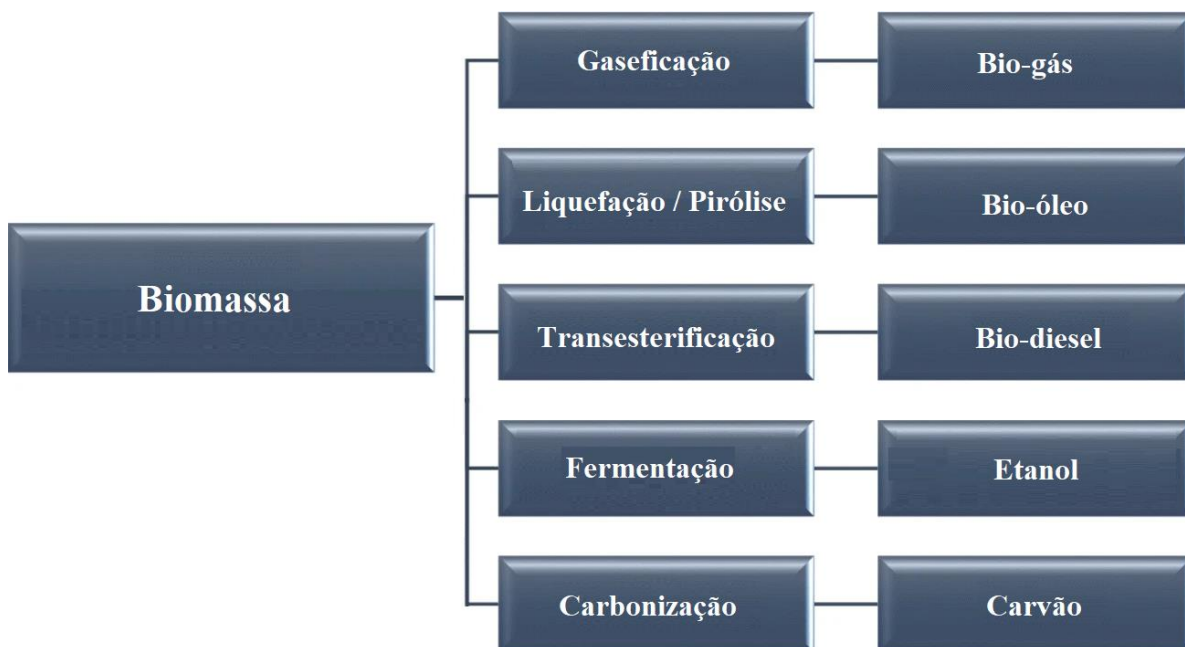


Figura 2.1: Diagrama esquemático das rotas de conversão da biomassa. Fonte: Adaptado de Mostafazadeh *et al.* (2018)

A transesterificaco  um processo que consiste na transformaco em biodiesel dos triglicerídeos do óleo a partir de um álcool e um catalisador, que pode ser ácido ou base. Mohamadzadeh *et al.* (2017) realizaram o processo de transesterificaco direta próximo a condico supercrítica do etanol com a biomassa da *Spirulina* e observaram eficiência do biodiesel entre 0,44% e 99,32%. Embora os autores tenham encontrado um alto valor de conversão, também indicam alto custo operacional.

Zhang, Zhao e Wang (2020) utilizaram a microalga *Spirulina* como matéria-prima para produo de hidrocarvão por meio do processo de carbonizaco hidrotermal. Os autores observaram um carvão com maiores estrutura aromática e baixa relao H/C e O/C. Zhao *et al.* (2019) também realizaram processo de carbonizaco hidrotermal com a *Spirulina*, porém neste estudo os autores combinaram o processo de carbonizaco hidrotermal e o isolamento de proteínas. A remoo da proteína resultou no aumento do hidrocarvão e no rendimento da recuperao de carbono, bem como na reduo do teor de nitrogênio do hidrocarvão.

A liquefação térmica é um processo que utiliza calor e pressão para conversão da biomassa com foco na geração do produto líquido. Jena, Das e Kastner (2011) e Wang *et al.* (2020) estudaram o processo de liquefação térmica utilizando a biomassa da *Spirulina* e observaram rendimentos líquido de 39,9% e 59,85%, respectivamente. Ambos os trabalhos mostram resultados otimistas para geração de hidrocarbonetos. Entretanto, devido as altas pressões necessárias para manter a água em condições supercríticas e a condição de formação do bio-óleo emulsionado em água, necessitando grandes quantidades de solvente orgânico para sua extração, faz com que o método seja considerado desvantajoso.

O processo termoquímico de pirólise tem recebido destaque na conversão da biomassa de microalgas gerando produtos que podem ser utilizados na produção de biocombustíveis. Chagas *et al.* (2016), Huang *et al.* (2017) e Barbosa *et al.* (2020) realizaram processo de pirólise com microalgas visando a obtenção de biocombustível. Nos três trabalhos foram observados resultados favoráveis para conversão da biomassa, entretanto a presença de contaminantes indesejáveis para um biocombustível, tais como compostos oxigenados e nitrogenados, também foram observados.

Devido à sua alta carga proteica, a *Spirulina* não é considerada uma microalga favorável para processos em que o objetivo é a geração de hidrocarbonetos, ou seja, geração de biocombustível (HONG *et al.*, 2017). Por outro lado, essa característica pode ser favorável quando o objetivo é a geração de compostos nitrogenados de interesse (ROCHA *et al.*, 2020).

2.2 Pirólise

A pirólise consiste na decomposição térmica da matéria na ausência de oxigênio ou em quantidade insuficiente para sua combustão, resultando na produção de gases condensáveis (bio-óleo), não condensáveis (gás de síntese) e de produto sólido (carvão vegetal) (VASUDEV; KU; LIN, 2019).

A decomposição da biomassa na pirólise geralmente ocorre na faixa de temperatura de 300 a 700 °C (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016). Durante esse processo são observados mecanismos complexos de degradação como a desidratação, descarboxilação, fragmentação, polimerização, entre outros rearranjos, gerando vários compostos presentes nos produtos (FANGHUA; SRIVATSA; BHATTACHARYA, 2019).

A pirólise pode ser classificada em três diferentes tecnologias, pirólise lenta ou pirólise convencional, pirólise rápida e pirólise ultrarrápida, a depender das condições operacionais utilizadas, em especial a taxa de aquecimento, conforme apresentando na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Classificação da pirólise de acordo com as condições operacionais

Classificação	Temperatura	Taxa de aquecimento	Tempo de residência	Principais produtos
Pirólise lenta	≈ 400 °C	0,01 – 1 °C s ⁻¹	Até dias	Carvão e bio-óleo
Pirólise Rápida	350 – 550 °C	1 – 10 ³ °C s ⁻¹	< 10 min	Bio-óleo
Pirólise ultrarrápida	350 – 550 °C	10 ³ – 10 ⁴ °C s ⁻¹	0,5 a 2 s	Gás

Fonte: Adaptado de Bridgwater (2012); Hornung (2014); Hu e Gholizadeh (2019).

Os parâmetros operacionais temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência são relatados como os mais influentes na distribuição dos produtos (sólido, líquido e gás) (HE *et al.*, 2009; POURKARIMI *et al.*, 2019).

A temperatura em que a biomassa é decomposta influencia diretamente no rendimento e na qualidade dos produtos de pirólise (ZAINAN *et al.*, 2018). Temperaturas mais baixas, de modo geral, (≈ 350 °C) são propícias para a formação de carvão. Juntamente com o aumento da temperatura há o aumento na liberação dos compostos voláteis, resultando no aumento do rendimento de bio-óleo. Quando esse aumento de temperatura atinge valores elevados ocorrem fragmentações secundárias favorecendo a formação de gases não condensáveis. Kan, Strezov e Evans (2016) descreveram em seu trabalho de revisão a respeito das propriedades dos produtos e a influência dos parâmetros operacionais da pirólise, e destacaram que a faixa de temperatura que melhor proporciona a geração do bio-óleo está entre 400 e 500 °C e que temperaturas acima de 600 °C favorecem a formação de gases não condensáveis. Hu *et al.* (2013) realizaram experimentos de pirólise com a alga *blue-green blooms* e verificaram que a produção de bio-óleo aumentou de 26,66 para 54,97 % com o aumento da temperatura de 300 para 500 °C e que diminuiu para 38,36 % na temperatura de 700 °C, demonstrando que a temperatura interfere no rendimento dos produtos.

A variação do tempo de residência dos vapores na zona de reação altera as reações que ocorrem no processo de pirólise e, conseqüentemente, a composição de cada produto formado. Longos tempo de residência podem resultar em processos de condensação e polimerização,

maximizando o rendimento de produtos sólidos e diminuindo o rendimento do bio-óleo (KAN; STREZOV; EVANS, 2016; YANG *et al.*, 2019). Por outro lado, menores tempos de residência podem inibir parcialmente reações secundárias e aumentar a geração de bio-óleo (RONSSE *et al.*, 2013).

2.2.1. Características da biomassa que influenciam a pirólise

Além dos parâmetros operacionais, as características físicas e químicas da biomassa, como o tamanho da partícula, umidade da biomassa e composição química podem influenciar diretamente no rendimento e na qualidade dos produtos formados na pirólise.

O tamanho das partículas influencia no rendimento e na qualidade dos produtos porque interfere diretamente no gradiente de temperatura através dela. A transferência de calor tende a ser mais uniforme quando o tamanho das partículas é menor, aumentando a fragmentação secundária das partículas e consequentemente gerando maiores quantidades de produtos voláteis (KAN; STREZOV; EVANS, 2016). Em estudo realizado por Sharma *et al.* (2015) foi analisado o efeito do tamanho da partícula de biomassa nos produtos de pirólise. Os autores observaram que o aumento do diâmetro das partículas, diminuiu o rendimento de produtos voláteis e aumentou o rendimento dos produtos sólidos devido ao tamanho da partícula não permitir uma eficiente transferência de calor.

A umidade da biomassa pode alterar a energia requerida durante o processo de pirólise devido ao gasto na evaporação da água e assim alterar a eficiência do processo e interferir na qualidade dos produtos formados. Normalmente o teor inicial de umidade da biomassa para o processo de pirólise deve ser inferior a 10% (YANG *et al.*, 2019).

De modo geral, as microalgas possuem em sua composição química carboidratos, lipídios e proteínas (FERMOSO *et al.*, 2017; LEE; KWON; PARK, 2019). Geralmente, os carboidratos estão associados à formação de compostos oxigenados e água (METTLER *et al.*, 2012; AZIZI *et al.*, 2020), os lipídios à formação de hidrocarbonetos (ASOMANING; MUSSONE; BRESSLER, 2014; WANG; SHENG; YANG, 2017) e as proteínas à formação de compostos nitrogenados (FABBRI *et al.*, 2012; FIGUEIRA; MOREIRA; GIUDICI, 2015).

Além disso, há reações de interações entre lipídeos e proteínas ou carboidratos e lipídeos, conhecidas como síntese de biossurfactantes, e entre proteínas e carboidratos, chamada de reação de Maillard que podem formar diversos compostos no bio-óleo (WANG; SHENG; YANG, 2017).

Os biossurfactantes são moléculas anfipáticas que consistem em segmentos distintos hidrofílicos (ou seja, com alta afinidade para água) e hidrofóbicos (ou seja, com baixa afinidade para água). Os segmentos hidrofílicos podem ser carboidratos, peptídeos polares ou ácidos, enquanto os segmentos hidrofóbicos são geralmente lipídeos. Eles são produzidos a partir de microrganismos e substratos renováveis e apresentam propriedades emulsificantes, dispersantes e solubilizantes, podendo causar modificação estrutural por meio de técnicas bioquímicas. Os biossurfactantes tem capacidade de reduzir a tensão interfacial, influenciando nas ligações de hidrogênio e de outras interações hidrofílicas-hidrofóbicas, causando o aumento da área interfacial, da biodisponibilidade e conseqüentemente da biodegradabilidade (BRANDENBURG; GARIDEL; GUTSMANN, 2010; KAPELLOS, 2017).

A reação de Maillard é a reação de aminoácidos com aldeídos ou cetonas associados à formação de materiais poliméricos de escurecimento, normalmente relatada em estudos sobre química e processos de alimentos, ocorrendo em temperatura em torno de 350 °C. Essa reação pode desencadear a formação de diversos componentes (não esperados, caso a mesma não ocorresse), e em especial pode ocorrer um aumento dos compostos N-heterocíclicos como pirazol, pirrol, piperazina, piperidina, azetidina, pirrolidina, indol, pirazina, pirimidina, piridina, e outros no bio-óleo (GUO; WANG; YANG, 2017; WANG; TANG; YANG, 2017).

2.3 Bio-óleo

O bio-óleo formado durante o processo de pirólise possui coloração marrom, odor de fumo e contém centenas de compostos, em especial os hidrocarbonetos, os compostos oxigenados e os compostos nitrogenados, sendo eles aromáticos e/ou alifáticos (SABER; NAKHSHINIEV; YOSHIKAWA, 2016). Como mencionado anteriormente, a composição do bio-óleo está diretamente ligada a composição da microalga (concentração de lipídeos, carboidratos, proteínas, umidade e outros) e das condições de operação do processo.

Uma das aplicações mais investigada na utilização do bio-óleo produzido a partir da pirólise de microalgas é como matéria-prima para produção de biocombustíveis, especialmente quando altas concentrações de hidrocarbonetos são formados (CHAIWONG *et al.*, 2013; WANG, 2014; CHAGAS *et al.*, 2016; ANDRADE; BARROZO; VIEIRA, 2018; SIMÃO *et al.*, 2018; ZAINAN *et al.*, 2018; ZIYUE *et al.*, 2018).

Em estudo de pirólise catalítica e não catalítica utilizando a microalga *Chlorella vulgaris*, Zainan *et al.* (2018) verificaram o efeito da temperatura e da utilização de

zeólita. Os pesquisadores analisaram o rendimento e a qualidade do bio-óleo por meio de experimentos realizados em diferentes temperaturas (300 – 600 °C), com diferentes proporções catalisador/biomassa (5:1, 2:1, 1:1 e 1:2) e N₂ como gás de arraste. A amostra foi introduzida no reator após o mesmo alcançar a temperatura desejada para os testes, não avaliando a taxa de aquecimento. O maior rendimento de bio-óleo (19,70 %) foi observado na temperatura de 400 °C sem a presença do catalisador. Em relação aos compostos formados, a porcentagem de hidrocarbonetos aumentou com aumento da temperatura até 500 °C para os testes de pirólise com e sem catalisador. Foi observado que o catalisador não afetou o rendimento dos produtos, no entanto teve efeito sobre a composição do bio-óleo.

Chagas *et al.* (2016) investigaram a micropirólise da *Spirulina sp.* com zeólitas ácidas com diferentes razões Si/Al (H-ZSM5 (23), H-ZSM5 (50), H-ZSM5 (280), H-Y, H-β (25), H-β (38), H-β (300), ferrierite e mordenite) visando a obtenção de biocombustíveis. Os experimentos foram realizados a temperatura de 450 °C, tempo de residência de 30 s, taxa de aquecimento de 1000 °C min⁻¹, e proporção catalisador/biomassa de 1:1, 5:1 e 10:1. Os autores verificaram o aumento de 6,54 % no rendimento de hidrocarbonetos aromáticos realizando pirólise catalítica com a H-ZSM5 (23), a relação 10:1 catalisador/biomassa, quando comparado a pirólise não catalítica. Entretanto, também foram formados compostos oxigenados e nitrogenados que comprometem a qualidade do bio-óleo para uso como biocombustível. Os catalisadores H-ZSM5 (23), H-β (25), H-β (38) e mordenita conseguiram diminuir a quantidade de compostos oxigenados formados no bio-óleo enquanto o catalisador H-ZSM5 (280) na relação 1:1 catalisador/biomassa proporcionou um aumento desses compostos. Segundo os autores a geração de bio-óleo a partir da *Spirulina* é considerada favorável, porém é necessário desenvolver catalisadores que consigam remover ou converter os compostos nitrogenados de maneira a melhorar a qualidade do bio-óleo.

Simão *et al.* (2018) avaliaram o efeito da temperatura e dos catalisadores HZSM-5 e ácido nióbio na produção de hidrocarbonetos aromáticos via pirólise com a *Spirulina maxima*. Os testes foram realizados nas temperaturas de 450, 550 e 650 °C a taxa de aquecimento de 0,02 °C s⁻¹ e tempo de reação de 10 s. Os resultados mostraram que a temperatura mais elevada (650 °C) proporcionou o aumento de hidrocarbonetos aromáticos, no entanto, altas temperaturas também foram favoráveis para formação de compostos nitrogenados.

Andrade, Barrozo e Viera (2018) em estudo de pirólise solar catalítica com a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* avaliaram o efeito dos parâmetros operacionais (tempo de reação, carga mássica e a porcentagem de catalisador) e suas combinações, por meio da

metodologia de Superfície Resposta, sobre o rendimento dos produtos e da qualidade do bio-óleo formado, visando a obtenção de biocombustível. Os ensaios foram realizados em uma unidade de pirólise solar, não especificando a taxa de aquecimento, porém caracterizando-os como processo de pirólise rápida. A hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) foi escolhida como catalisador e os teores usados variaram entre 0 e 50 % em relação a biomassa. A quantidade de biomassa utilizada variou entre 2,0 e 5,6 g e o tempo de reação de 5 a 34 min. Condições operacionais otimizadas para rendimento de líquido foram encontradas, porém a qualidade do bio-óleo não foi considerada apropriada para a utilização direta como biocombustível.

Embora os trabalhos estejam investigando a produção de bio-óleo com microalgas via pirólise para utilização como biocombustível, ainda não foi determinada uma tecnologia viável para separação dos compostos indesejáveis de maneira que o bio-óleo se assemelhe a um combustível líquido. Para esse “melhoramento” do bio-óleo, boa parcela dos compostos oxigenados e nitrogenados devem ser removidos.

2.3.1 Bio-óleo para química fina

Os trabalhos de pirólise com microalga destacam a possibilidade da aplicação do bio-óleo produzido no processo para geração de produtos químicos, todavia, ainda há pouca investigação para essa linha de aplicação se comparado com a produção de combustível, embora diversos produtos químicos de interesse possam ser gerados.

Huang *et al.* (2017) realizaram estudo de pirólise de micro-ondas com as microalgas *Spirulina* e *Chlorella*, utilizando como catalisadores o carvão ativado e o Fe_3O_4 , na busca por compostos nitrogenados para química fina. O processo de pirólise foi realizado sob atmosfera de nitrogênio puro, avaliando o efeito da temperatura, que variou de 350 a 600 °C e tempo de reação de 50 min. Os autores não avaliaram o efeito da taxa de aquecimento. O maior rendimento de bio-óleo foi de 48,8% realizando a pirólise com a microalga *Spirulina* e o catalisador Fe_3O_4 na temperatura de 500 °C. Os compostos nitrogenados encontrados que possuem maior valor agregado foram o indol e a dodecamida. No estudo foi constatado que os catalisadores pouco influenciaram no rendimento dos produtos.

Maliutina, Tahmasebi e Yu (2018) também realizam processo de pirólise visando a obtenção de compostos nitrogenados. Os ensaios foram realizados com a microalga *Chlorella vulgaris*, atmosfera de nitrogênio puro, faixas de temperatura entre 600 e 900 °C, sob pressão entre 0,1 e 4,0 MPa e tempo de residência de 30 min. Nas temperaturas de 700 e 800 °C

foram obtidas as maiores conversões (37,42 e 46,60 %) em compostos nitrogenados. Nesse estudo os principais compostos nitrogenados encontrados foram indolizina, indol e quinolina.

Em recente trabalho realizado por Ma *et al.* (2019), a biomassa de bambu (*Phyllostachys edulis*) foi dopada com amônia por meio do processo de torrefação e em seguida levada a pirólise visando obtenção de compostos nitrogenados para química fina. Foi avaliado o efeito da temperatura nos processos de torrefação (200, 250 e 300 °C) e de pirólise (450 a 750 °C), para ambos os processos foi usada uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. As maiores quantidades de compostos nitrogenados foram observadas nas condições de pirólise a 850 °C e pré-tratamento de torrefação de 300 °C, com rendimento de 19,89% de compostos nitrogenados e formando principalmente pirrol e piridina.

Os estudos supracitados demonstram um progresso na linha de pesquisa sobre formação de produtos químicos de alto valor agregado via pirólise com microalgas, porém ainda é necessário desenvolver uma forma adequada de separação desses compostos para que os mesmos possam ser aplicados como desejado.

2.4 Processos de Separação

Como já descrito anteriormente, para a obtenção de compostos nitrogenados de alto valor agregado é necessário realizar processos de separação após o processo de pirólise, tendo em vista que o bio-óleo é formado por uma grande variedade de compostos. Nesse sentido, rotas como a extração e adsorção podem ser aplicadas.

2.4.1. Extração líquido-líquido

O processo de extração consiste na separação de um ou mais componentes de uma mistura heterogênea por meio de um solvente. O método é baseado no princípio que um composto pode ser distribuído a uma certa taxa entre dois solventes imiscíveis, ou parcialmente miscíveis, normalmente uma fase aquosa e outra orgânica.

A extração líquido-líquido, ou também conhecida como extração por solvente, é amplamente utilizada devido à simplicidade do processo, velocidade de realização, não necessidade de equipamentos sofisticados e aplicação em várias áreas como química, metalúrgica, alimentícia e outras (KHOPKAR, 1998).

A extração pode ser classificada em extração simples (quando é realizado apenas uma batelada do processo), extração múltipla (quando o processo de extração é repetido duas ou mais vezes) e extração quimicamente ativa (separação de dois compostos que são solúveis no mesmo solvente alterando quimicamente a sua composição).

A escolha do solvente para um processo de extração eficiente é extremamente importante e envolve os seguintes parâmetros: seletividade – quanto maior a seletividade entre o solvente extrator e o soluto melhor o processo de extração, menor número de estágios, menor volume de solvente entre outros; solubilidade – os solventes devem ser imiscíveis para evitar a perda do solvente extrator e a contaminação da solução inicial; densidade – quanto maior a diferença de densidade entre os solventes mais fácil a formação das duas fases; e outros. Além da escolha de um extrator apropriado, outros parâmetros devem ser levados em consideração para um processo de extração eficiente como as propriedades do solvente diluente, a temperatura e a presença de água (KISLIK, 2012).

Hunsom *et al.* (2013) realizaram um estudo de comparação dos processos de extração e adsorção no enriquecimento de glicerol bruto, derivado de resíduos de óleo de uma usina de biodiesel. O estudo mostrou que o processo de extração teve rendimento de pureza de 97,9% do glicerol e reduziu a coloração em 93%, enquanto que na adsorção foi obtido pureza de 70,3% e redução na cor de 97,1 %. Apesar de os resultados serem mais satisfatórios na purificação com a extração, os autores indicam que o processo tem um custo operacional mais elevado, e, portanto, deve ser levado em consideração durante a escolha do processo, a eficiência de enriquecimento e o custo.

2.4.2. Adsorção

A adsorção consiste em um processo de transferência de massa, que estuda a capacidade de um certo sólido aderir em sua superfície determinadas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosa, possibilitando assim a separação dos componentes dessas soluções (RUTHVEN, 1984). O material que adsorve sobre o sólido é normalmente chamado de adsorvato e o sólido sobre o qual ocorre a adsorção da substância desejada é chamado de adsorvente. Durante a adsorção também é possível que ocorra o movimento contrário, conhecido como dessorção, em que o adsorvato volta a solução inicial. Na Figura 2.3 está ilustrado o processo de adsorção e dessorção em um sólido poroso.

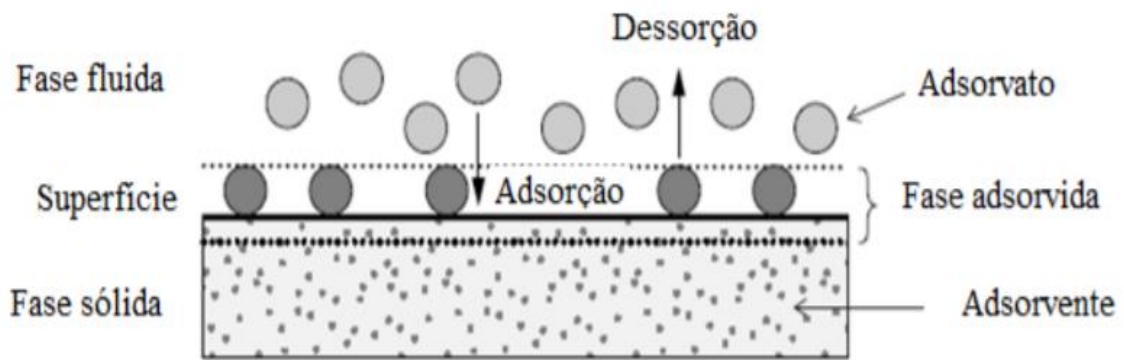


Figura 2.3: Esquema da adsorção e dessorção. Fonte: Adaptado de Worch (2012)

A adsorção pode ser classificada em adsorção física ou adsorção química dependendo da natureza das forças envolvidas. A adsorção física consiste em interações fracas do tipo força de Van de Waals em que a energia requerida para a adsorção é baixa, ou para o caso da utilização de adsorventes de estrutura iônica, como as zeólitas, as interações são do tipo eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo. Neste processo, geralmente a adsorção é rápida, reversível e com formação de multicamadas. Em relação ao processo de adsorção química as ligações ocorrem com o compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, consideradas ligações covalentes, com formação de monocamadas e normalmente dita como processo irreversível (RUTHVEN, 1984).

O mecanismo de adsorção, utilizando um adsorvente poroso, é baseado em um processo de três etapas que ocorrem sucessivamente. Na primeira etapa, o transporte por difusão ocorre através do filme líquido ao redor das partículas adsorventes. Na segunda etapa, o mecanismo de difusão intrapartícula ocorre pela difusão no líquido contido dentro dos poros e ao longo das paredes dos poros. Na última etapa, a adsorção e a dessorção ocorrem entre as moléculas de adsorvato e os sítios ativos dentro do adsorvente, conforme ilustrado na Figura 2.4 (KARIMI; TAVAKKOLI, 2019).

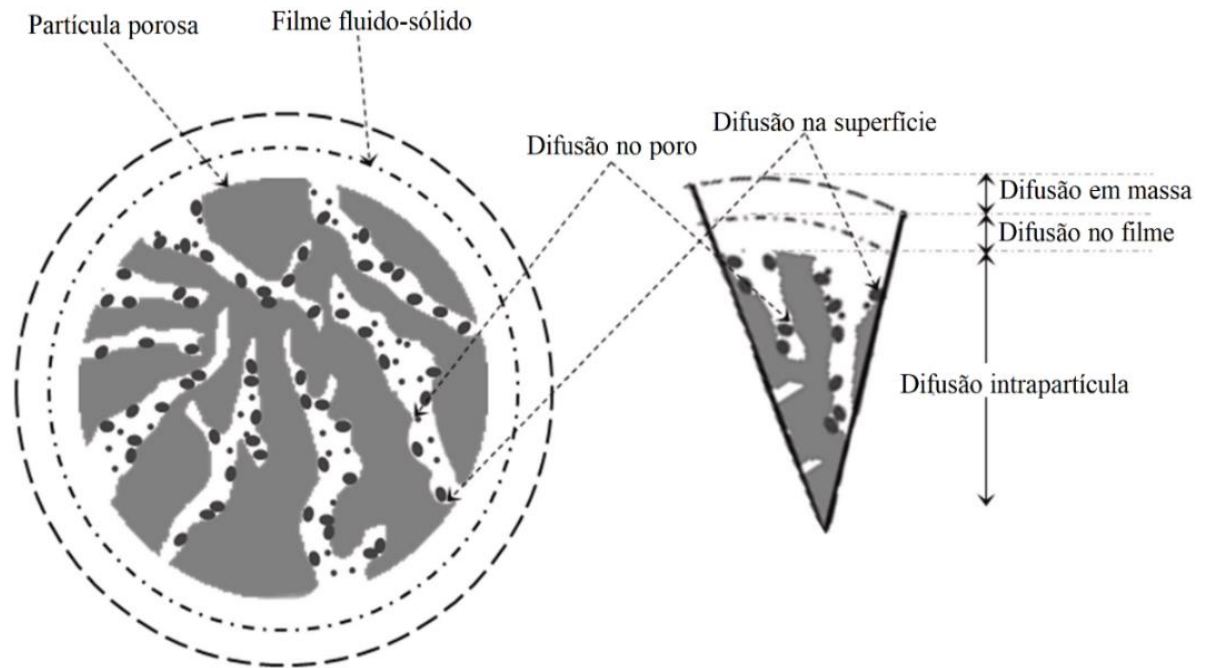


Figura 2.4: Mecanismo do processo de adsorção em adsorventes porosos.

Fonte: adaptado de Karimi e Tavakkoli (2019)

Os adsorventes, como dito anteriormente, são materiais sólidos com grande volume de poros e elevada área específica, capazes de aderir em sua superfície compostos presentes em soluções aquosas e gasosas (RUTHVEN, 1984). De acordo com Suganuma *et al.* (2020) os adsorventes mais utilizados nos processos de desnitração são zeólitas, alumina ativada, resinas trocadoras, polímeros e carvões ativados.

O carvão ativado é um material à base de carbono que possui uma grande área específica, uma estrutura porosa interna com distribuição variável de tamanhos e um amplo espectro de grupos funcionais sobre a superfície, que incluem carboxila, carbonila, fenol, quinona, lactona e outros grupos ligados às bordas das camadas do tipo grafite (KYZAS; DELIYANNI; MATIS, 2016). Ele tem sido amplamente utilizado em várias áreas industriais como adsorvente na purificação e separação de líquidos e gases, operações na recuperação química, catalisador e suportes de catalisador, e materiais eletrodo para baterias e capacitores eletroquímicos (CHEN *et al.*, 2017; HABAKI *et al.*, 2019; MIYAZATO *et al.*, 2020; SANTOS; CHAVES; OSTROSKI, 2020; SUN *et al.*, 2021).

Diversos tipos de materiais carbonosos podem ser utilizados como precursores na produção de carvão ativado. Os materiais lignocelulósicos têm se destacado devido as vantagens de disponibilidade e baixo custo (KYZAS; DELIYANNI; MATIS, 2016). Tem-se

como exemplos de precursores que podem ser usados para produção de carvão ativado: madeira, resíduos agroindustriais, casca de coco, cascas de arroz, fibras de bambu, bagaço de cana, ossos de animais, resíduos de refinarias, carvão de alcatrão e outros (WORCH, 2012; KOSEK *et al.*, 2020).

O carvão ativado é produzido basicamente pelos métodos de ativação física e ativação química. A ativação física consiste na carbonização ou pirólise do material precursor seguido da oxidação da matéria carbonosa utilizando vapor de água, gás nitrogênio ou dióxido de carbono em temperaturas de até 1000 °C. A ativação química, por sua vez, é baseada na impregnação de agentes desidratantes como o ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco e outros, sobre o precursor ainda não carbonizado e ou depois da carbonização (CONTESCU *et al.*, 2018; BEDIA *et al.*, 2020). Assim, o desempenho do carvão ativado no processo depende basicamente das características físico-químicas do mesmo, e essas propriedades dependem da natureza do material precursor e do tipo de ativação empregada.

2.5 Separação de compostos nitrogenados

2.5.1. Extração de compostos nitrogenados

A extração tem se mostrado uma rota promissora na remoção (separação) de compostos nitrogenados em frações de petróleo, sendo também uma possível alternativa para remoção desses compostos em fração de bio-óleo.

Fan *et al.* (2019) estudaram a extração de compostos nitrogenados (quinolina, indol e carbazol) utilizando uma mistura modelo de diesel (n-dodecano) com líquidos iônicos. O processo de extração foi realizado misturando 25 mL da mistura modelo de diesel e 0,5 mL do solvente a 25 °C por 15 minutos, em seguida a mistura foi centrifugada por 3 minutos para separação das fases. Os resultados mostram que o solvente trietilamônio p-toluenosulfonato (TEA-TSA), solvente ácido, possui alta capacidade de extração dos compostos nitrogenados estudados e que pode ser promissor na extração de composto nitrogenados neutros e básicos.

Salleh *et al.* (2017) também demonstraram bons resultados na extração de compostos nitrogenados (pirrol, indolina, piridina e quinolina) com o líquido iônico 1 etil 3-metilimidazólio metanossulfonato em ciclohexano. Os resultados mostram que a contaminação cruzada entre as fases de extrato e refinado foram mínimas, confirmando a eficiência desse solvente.

Han *et al.* (2013) realizaram estudo da extração de compostos nitrogenados básicos do óleo de xisto de Fushun com os solventes ácido fosfórico (A), ácido fosfórico e ácido sulfúrico (A:B = 17:3), ácido fosfórico e ácido acético (A:C = 4:1), ácido fórmico e ácido acético (D:C = 1:10), e metanol e ácido sulfúrico (E:B = 1:1). Os ensaios foram realizados misturando 1:1 de solvente e óleo por 20 minutos e deixado em decantação por 4 horas. Os autores observaram resultados satisfatórios de remoção de compostos nitrogenados básicos com todos os solventes utilizados, entretanto, os solventes A:B e A apresentaram os melhores resultados, sendo as eficiências de 97,43% e 96,04 %, respectivamente.

O processo de desnitração por extração com ácido fosfórico também foi descrito como bem-sucedido por Smith (1981), com amostras de óleo de xisto. Nesta patente, o autor misturou 1:1 de óleo de xisto e ácido fosfórico (45%) por 15 minutos, em seguida a mistura foi colocada em repouso por 30 minutos, formando duas fases. Observou-se que a fase leve continha menos de 10% em peso de compostos nitrogenados e não possuía em sua composição o ácido fosfórico. Já a fase pesada era composta por praticamente todo ácido utilizado no experimento e grande parte dos compostos nitrogenados, demonstrando a eficiência do processo de extração.

2.5.2. Adsorção de compostos nitrogenados

Na indústria petroquímica a hidrodensnitração (HDN) é um método bastante aplicado na remoção dos compostos nitrogenados das frações de petróleo, entretanto, devido as altas pressões de hidrogênio e elevadas temperaturas, o processo possui alto custo. Segundo Prado, Rao e Klerk (2016), uma rota alternativa para desnitração é o processo de adsorção, os autores apontam que a tecnologia tem se mostrado promissora na remoção desses compostos.

Assim como o petróleo, como já visto anteriormente, o bio-óleo também é formado por uma mistura de compostos (hidrocarbonetos, compostos oxigenados e nitrogenados), e como ambos podem apresentar substâncias químicas de natureza semelhante, a técnica de adsorção também poderia ser uma alternativa promissora para separação dos compostos nitrogenados do bio-óleo.

Os pesquisadores Ferreira *et al.* (2019) realizaram um estudo da adsorção do composto nitrogenado quinolina com carvão ativado de casca de coco (*Elaeis guineensis*) tratado quimicamente com ácido nítrico (HNO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). O carvão ativado com H₂SO₄ (SAAC) apresentou melhores resultados na remoção da quinolina com capacidade de

adsorção de 28,15 mg g⁻¹. Carvalho *et al.* (2020), por sua vez, realizaram um estudo de adsorção com o mesmo carvão ativado (SAAC) utilizando por Ferreira *et al.* (2019), porém com o objetivo de avaliar a remoção do composto nitrogenado indolina e de compostos nitrogenados em frações de petróleo bruto. Neste estudo os autores observaram que a indolina foi removida na proporção de 97,95 % e que em fração de petróleo bruto o SAAC apresentou remoção efetiva de 30,37% de compostos nitrogenados básicos. Assim, esses trabalhos sugerem que o carvão de casca de coco (*Elaeis guineensis*) tratado quimicamente com ácido sulfúrico (SAAC) é uma alternativa promissora para remoção de compostos nitrogenados na fração de petróleo.

Em estudo de adsorção de compostos nitrogenados em óleo diesel com os adsorventes alumina, diatomito, sílica em gel e sílica em gel alocrônico realizado por Hong, Li e Gao (2018), foi verificado que a sílica em gel alocrônico apresentou a melhor capacidade de adsorção dos nitrogenados, com uma remoção de 66,88 % (23,56 mg de N g⁻¹ de adsorvente).

Li, Katz e Qiu (2019) investigaram a remoção de compostos nitrogenados do bio-óleo produzido via pirólise com a microalga *Tetraselmis suecica* utilizando três diferentes adsorventes, sendo eles Cu-zeólita Y, sílica em gel e carvão ativado (não foi especificado o tipo de ativação do carvão). Os autores definiram como contaminantes os compostos nitrogenados hexadecanamida e indol, compostos oxigenados ácido hexadecanóico e fenol, e hidrocarbonetos benzociclobuteno e heneicosano. Os ensaios de adsorção foram realizados em leito fixo com coluna de 80 mm de altura e 10 mm de diâmetro e com bio-óleo introduzido a uma vazão volumétrica de 0,5 mL min⁻¹ até o ponto de saturação. Os compostos nitrogenados foram removidos com as quantidades retidas de 7,28, 8,12 e 18,06 mg de N g⁻¹ para sílica em gel, Cu-zeólita Y e carvão ativado, respectivamente. Utilizando o carvão ativado, foram obtidos os melhores resultados de adsorção de nitrogenados que os demais adsorventes estudados, que segundo os autores se deu pela sua maior área superficial se comparada aos outros adsorventes testados. Entretanto, a adsorção com carvão ativado não foi tão seletiva, pois também removeu hidrocarbonetos, diminuindo a qualidade do bio-óleo para utilização como biocombustível. Em relação aos compostos oxigenados, a remoção do ácido hexadecanóico foi de 0,08 mmol g⁻¹ com Cu-zeólita Y, 0,46 mmol g⁻¹ com sílica em gel e 0,86 mmol g⁻¹ com carvão ativado, e para o composto fenol a remoção foi de 0,25, 0,14 e 0,55 mmol g⁻¹ usando Cu-zeólita Y, sílica em gel e carvão ativado, respectivamente. Os resultados mostram que a sílica em gel possui maior seletividade pelo ácido hexadecanóico e Cu-zeólita Y pelo fenol, sendo considerados também atraentes adsorventes para remoção de compostos oxigenados.

Bhadra e Jhung (2020) investigaram o uso de estrutura metal-orgânica (MIL-125 e UiO-66), com e sem grupos $-NH_2$, e carvão ativado para remover compostos organonitrogênio de bio-óleo derivado de microalgas. Todos os adsorventes, incluindo carvão ativado, mostraram ser capazes de remover compostos organonitrogênio, no entanto, o MIL-125 com $-NH_2$ foi mais eficiente.

Nos trabalhos relatados, os compostos nitrogenados foram vistos como contaminados e, portanto, o objetivo foi removê-los para uma possível aplicação do bio-óleo como combustível, e nenhuma preocupação com a separação das distintas classes de compostos nitrogenados ou mesmo a purificação destes compostos foi destacada nesses estudos.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

3.1. Matéria-prima e preparação de amostra

A microalga utilizada nos ensaios de pirólise foi a *Spirulina platensis* adquirida da empresa Brasil Vital, localizada no município de Anápolis-Goiás-Brasil. Inicialmente, a biomassa foi triturada em um moinho de bolas e peneirada, utilizando-se as partículas menores que 0,12 mm para os ensaios. A biomassa foi seca em estufa a 60 °C por 36 horas, tempo necessário para alcançar peso constante. A umidade final da *Spirulina* foi de aproximada 6,90%.

Na Tabela 3.1 são apresentados a análise elementar, análise imediata, poder calorífico superior e composição química da *Spirulina platensis* segundo os dados disponibilizados por Barbosa *et al.* (2020). Destaca-se que o lote de microalga utilizada neste trabalho foi o mesmo utilizado por Barbosa *et al.* (2020) em que uma caracterização mais detalhada dessa microalga pode ser encontrada.

Tabela 3.1: Análise elementar, análise imediata, poder calorífico superior e composição química da *Spirulina platensis*

Análise Elementar % (p/p)		Análise Imediata	
Carbono (C)	41,68	Materiais Voláteis (%)	86,74 ± 0,72
Hidrogênio (H)	6,36	Carbono Fixo (%)	6,09
Nitrogênio (N)	9,64	Cinzas (%)	7,17 ± 0,60
Enxofre (S)	1,42		
Oxigênio (O)*	33,73		
Poder Calorífico Superior (MJ/Kg)		18,77 ± 0,40	
Composição Química			
Proteínas		52,90 ± 0,87	
Lipídios		10,03 ± 0,16	
Carboidratos		29,23 ± 0,60	

Fonte: Barbosa *et al.* (2020) * calculado por diferença

De acordo com a caracterização realizada por Barbosa *et al.* (2020), percebe-se que a microalga *Spirulina platensis* possui alto teor de proteína ($52,90 \pm 0,87$) e nitrogênio (9,64 %) o que é interessante quando se tem por objetivo a formação de compostos nitrogenados no bio-óleo.

3.2. Processo de Pirólise

O processo de pirólise foi realizado utilizando um reator batelada. O reator de inox utilizado nos experimentos possuía as seguintes especificações: volume útil de 30 mL, espessura da parede de 2,0 cm, diâmetro interno de 3,0 cm e altura de 11 cm, com uma saída de gases. O reator foi inserido em uma mufla, modelo Sp-1200DRP7/F da marca Sp Labor, e conectado a ele encontrava-se uma unidade de condensação formada por um conjunto de kitassatos imersos em gelo a fim de condensar os vapores formados. Adicionalmente, foi utilizado uma bomba de vácuo, modelo SL-61 da marca Solab, para auxiliar no escoamento dos gases a jusante do reator e evitar a presença de oxigênio dentro do mesmo. A Figura 3.1 mostra uma representação esquemática do módulo experimental utilizado.

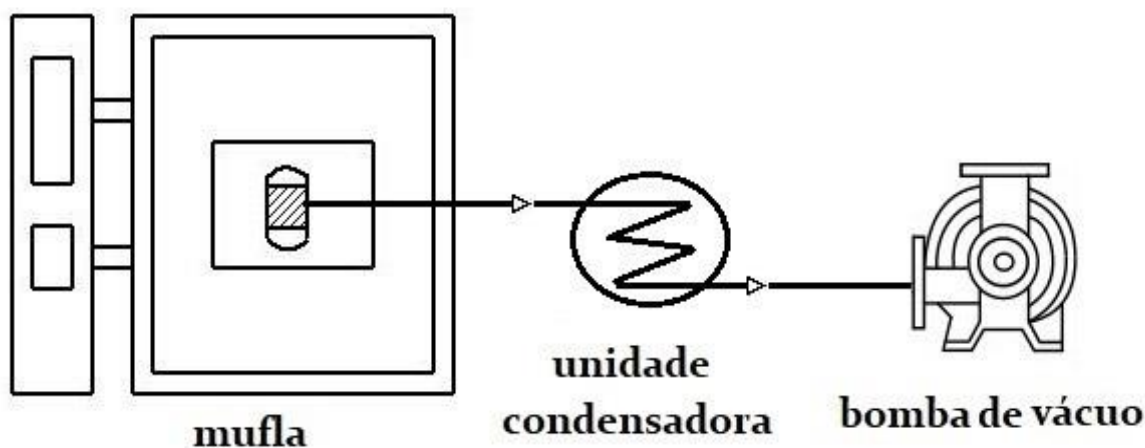


Figura 3.1: Unidade de pirólise

3.3. Planejamento Experimental do Processo de Pirólise

O Planejamento Composto Central (ortogonal) foi utilizado para avaliar o efeito e as interações das variáveis massa de biomassa (Mb), temperatura (T) e taxa de aquecimento (Tx)

no rendimento dos produtos e na distribuição dos principais compostos formados (nitrogenados, oxigenados e hidrocarbonetos) durante a pirólise. Além disso, utilizou-se a metodologia de Superfície Resposta para avaliar os perfis das variáveis estudadas na resposta rendimento de líquido.

O Planejamento Composto Central permite analisar a influência das variáveis do processo nas respostas com um menor número de experimentos, o que consequentemente reduz o consumo de reagentes e o trabalho laboratorial. Essa metodologia pode ser dividida em 3 componentes principais, sendo eles: projeto fatorial $2k (\pm 1)$, pontos axiais $(\pm \alpha)$ e pontos centrais (ATAEEFARD; SAEB, 2015). A repetição de pontos centrais permite avaliar os erros experimentais e a reprodutibilidade dos dados.

Os rendimentos de líquido, sólido e gás são as variáveis dependentes. As variáveis independentes Mb, T e Tx são representadas pelas formas codificadas x_1 , x_2 e x_3 , de acordo com as equações (3.1) – (3.3), respectivamente. Os intervalos das variáveis Mb, T e Tx foram de 1,98 a 5,52 g, 309 a 592 °C e 1,7 a 10,2 °C min⁻¹, respectivamente, determinados de acordo com a capacidade do equipamento utilizado. O tempo de reação de cada experimento foi de 10 minutos após alcançar a temperatura desejada.

$$x_1 = \frac{Mb(g) - 3,75}{1,25} \quad (3.1)$$

$$x_2 = \frac{T(^{\circ}C) - 450}{100} \quad (3.2)$$

$$x_3 = \frac{Tx(^{\circ}C \text{ min}^{-1}) - 6,0}{3,0} \quad (3.3)$$

O planejamento experimental baseado no Planejamento Composto Central para três variáveis apresentou dezoito configurações operacionais para os testes de pirólise, divididas em oito pontos fatoriais, seis pontos axiais ($\alpha = \pm 1,41$) e quatro repetições de ponto central, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Planejamento Composto Central dos experimentos de pirólise

Ensaio	Valores Codificados			Valores Descodificados		
	x ₁	x ₂	x ₃	Mb(g)	T(°C)	Tx(°C min ⁻¹)
1	-1,00	-1,00	-1,00	2,50	350	3,0
2	-1,00	-1,00	1,00	2,50	350	9,0
3	-1,00	1,00	-1,00	2,50	550	3,0
4	-1,00	1,00	1,00	2,50	550	9,0
5	1,00	-1,00	-1,00	5,00	350	3,0
6	1,00	-1,00	1,00	5,00	350	9,0
7	1,00	1,00	-1,00	5,00	550	3,0
8	1,00	1,00	1,00	5,00	550	9,0
9	-1,41	0,00	0,00	1,98	450	6,0
10	1,41	0,00	0,00	5,52	450	6,0
11	0,00	-1,41	0,00	3,75	309	6,0
12	0,00	1,41	0,00	3,75	591	6,0
13	0,00	0,00	-1,41	3,75	450	1,7
14	0,00	0,00	1,41	3,75	450	10,2
15	0,00	0,00	0,00	3,75	450	6,0
16	0,00	0,00	0,00	3,75	450	6,0
17	0,00	0,00	0,00	3,75	450	6,0
18	0,00	0,00	0,00	3,75	450	6,0

A análise de variância (ANOVA), por meio do valor-p e da falta de ajuste, foi utilizada para verificar quais variáveis afetaram significativamente a resposta obtida (ATAEEFARD *et al.*, 2016; HOSSEINNEZHAD *et al.*, 2017). Cada variável foi avaliada considerando sua influência na resposta com nível de confiança de 90% e $p < 0,10$. O *software* Statistica 7.0 foi utilizado para a análise dos dados.

3.4. Rendimento dos Produtos

Os rendimentos dos produtos de pirólise foram determinados por meio da análise gravimétrica. A quantidade de líquido e sólidos produzidos durante a pirólise foi dividida pela

quantidade inicial de biomassa alimentada no reator e os resultados foram expressos em porcentagem. O rendimento do gás foi determinado por meio do balanço de massa.

Por meio dos resultados experimentais, foram obtidas as equações empíricas que predizem os rendimentos dos produtos. Os termos insignificantes foram eliminados e as formas reduzidas das equações foram usadas para aumentar a confiabilidade e a precisão das previsões dos modelos.

3.5. Otimização da fração líquida

O estudo de otimização foi realizado para determinar as condições das variáveis independentes (massa, temperatura e taxa de aquecimento) que possibilitaram a maximização do rendimento de líquido. Para isso, combinou-se as equações de regressão, obtidas por meio dos dados do delineamento do composto central e o do Algoritmo de busca baseado no método da Evolução Diferencial.

A Evolução Diferencial é uma técnica de otimização de base populacional inspirada na teoria da evolução de Darwin. O código computacional foi uma versão adaptada da versão desenvolvida por Vieira *et al.* (2011), implementado no *software* Matlab R2018a. Os parâmetros do Algoritmo da Evolução Diferencial utilizados foram:

- Tamanho da população: 50 indivíduos;
- Critério de parada: ao atingir 250 gerações;
- Taxa de perturbação (F): 0,8;
- Probabilidade de cruzamento (Cr): 0,8;
- Método clássico DE / rand / 1 / bin.

A otimização teve como função objetivo (uni-objetivo) a maximização do rendimento de líquido, adotando como restrição que os demais rendimentos fossem superiores a zero.

A validação do estudo de otimização foi realizada com experimento utilizando as condições impostas pelo código e a comparação entre os resultados preditos e os valores experimentais encontrados.

3.6. Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de Massas (CG-EM)

A cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas foi utilizada para identificar os principais compostos químicos das amostras de bio-óleo. Uma análise semiquantitativa dos compostos químicos do bio-óleo foi realizada baseado nas intensidades dos picos relativos. Isso é possível devido ao fato de que a área do pico cromatográfico de um composto está linearmente relacionada com sua quantidade. Assim, a porcentagem da área de pico dos compostos pode ser comparada a fim de observar a alteração no seus conteúdos relativo nos vapores de pirólise (QIANG *et al.*, 2009). Portanto, para o tratamento dos dados, as variações no conteúdo dos compostos com os parâmetros estudados foram analisadas utilizando as porcentagens de área de seus respectivos picos. Os produtos foram classificados como compostos nitrogenados, oxigenados e hidrocarbonetos, utilizando a soma das porcentagens das áreas de pico relacionadas a cada grupo.

As análises de CG-EM foram realizadas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa Agroenergia localizada em Brasília, Brasil. O bio-óleo foi diluído em aproximadamente 60-70% em peso de metanol (processo de adsorção) ou diclorometano (processo de extração) e cuidadosamente homogeneizado. As análises de CG-EM foram realizadas usando uma coluna Rtx-1701 GC 195 de 60 cm (60 m x 0,25 mm de diâmetro e 25 µm de espessura de película). A velocidade linear foi fixada em 25,6 cm s⁻¹ e o fluxo de purga a 3 mL min⁻¹. A temperatura inicial do forno CG foi ajustada a 45 °C e assim mantida por 4 min; em seguida ela foi aumentada para 280 °C a uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹. A temperatura da injeção foi de 250 °C e a temperatura da interface cromatografia/espectrômetro foi de 275 °C. As atribuições para os picos principais foram feitas usando dados de tempo de retenção e a biblioteca do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) versão 05. Os compostos com um índice de similaridade superior a 80% foram identificados.

3.7. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos para amostras de bio-óleo antes e depois do processo de extração com ácido fosfórico, visando determinar os principais componentes, de acordo com os grupos funcionais, bem como realizar o levantamento de hipóteses para possíveis mecanismos de separação, que ocorreram durante o processo de extração. As análises foram realizadas em espectrofotômetro PerkinElmer, modelo Spectrum

400, localizado na Central Analítica do Instituto de Química da UFG. Foram utilizados discos de KBr (1:100 amostra/KBr), preparados em prensa hidráulica, região do comprimento de onda de 4000-400 cm^{-1} e número de varredura de 32 *scans* com resolução de 4 cm^{-1} . Um software gráfico foi usado para corrigir suas linhas de base.

3.8. Extração

Após a identificação dos principais compostos do bio-óleo, os processos de separação foram aplicados. Para os ensaios de extração, 2g da fração líquida (bio-óleo gerado sob a condição ótima) solubilizada em diclorometano foram colocadas em contato com 0,06 g de ácido fosfórico (85%). Em seguida, a amostra foi agitada em uma incubadora (modelo TE-4200, TECNAL) por 20 minutos e colocada em decantação por 4 horas em um funil de separação. As duas fases foram separadas e analisadas pelos métodos FTIR e CG-EM. Essas condições foram baseadas em Han *et al.* (2013) que tiveram bons resultados na remoção de compostos nitrogenados do óleo de xisto de Fushun.

3.9. Adsorção

Outro processo usado para separação dos nitrogenados obtidos no bio-óleo foi a adsorção. Inicialmente foi realizado um estudo preliminar para verificar se a adsorção seria satisfatória na separação. Para isso, o adsorvente carvão ativado de casca de dendê tratado quimicamente com ácido sulfúrico (SAAC) foi testado devido seus resultados promissores na adsorção de compostos nitrogenados em frações de óleo demonstrados em outros trabalhos do grupo de pesquisa (FERREIRA *et al.*, 2019; CARVALHO *et al.*, 2020). Considerando a semelhança entre as frações do bio-óleo e do petróleo, o SAAC também poderia ser promissor na adsorção de nitrogenados em bio-óleo.

O tratamento do carvão SAAC, conforme descrito em Ferreira *et al.* (2019), foi realizado adicionando 200 mL de uma solução de H_2SO_4 (5 mol L^{-1}) em 10 g do carvão de casca de dendê bruto, fornecido pela empresa Bahiacarbon Agroindustrial - Valença/BA. Em seguida, a mistura foi colocada na incubadora a 120 rpm por 3 horas a 80 °C. Por fim, a amostra foi filtrada, lavada com água destilada até pH 4,0 visando a remoção do excesso de ácido, e seca em estufa a 105 °C por 24 horas.

Para o ensaio de adsorção, primeiramente o carvão ativado foi peneirado, utilizando o diâmetro médio de 0,12 mm, e seco por 24 horas a 105 °C. Em seguida, 0,5 g do adsorvente foi adicionado a 5 mL de bio-óleo solubilizado em metanol. A mistura foi colocada sob agitação em uma incubadora por 24 horas a 120 rpm e 25 °C. Por fim, a solução foi filtrada e a fase líquida analisada por CG-EM.

Após a obtenção dos resultados da extração utilizando como extrator o ácido fosfórico e da adsorção com o SAAC, foram realizados ensaios de adsorção com o carvão ativado de casca de dendê tratado quimicamente com ácido fosfórico (FAAC).

O carvão ativado tratado com ácido fosfórico tem sido amplamente aplicado na adsorção de diversos compostos, principalmente devido a sua fácil recuperação (LUO; LI; SUN, 2019). O tratamento químico com H₃PO₄ seguiu a mesma metodologia aplicada no tratamento do carvão com H₂SO₄, alterando apenas o tipo de ácido. Os ensaios preliminares de adsorção com o FAAC também foram realizados de maneira análoga.

3.9.1 Caracterização do adsorvente

O carvão SAAC foi previamente caracterizado por Ferreira *et al.* (2019) e os resultados obtidos para as propriedades texturais, ponto de carga zero e os grupos ácidos e básicos estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Caracterização do Carvão SAAC

Parâmetros	Resultados
Área Específica (m ² g ⁻¹)	492,9
Área de microporos (m ² g ⁻¹)	365,8
Volume total de Poros (cm ³ g ⁻¹)	0,3127
Diâmetro dos poros (Å)	37,4
pH _{pcz}	3,7
Grupos básicos (mmol g ⁻¹)	0,2
Grupos ácidos (mmol g ⁻¹)	2,6

Fonte: Ferreira *et al.* (2019)

Para a caracterização física e química do carvão FAAC foram utilizadas as técnicas de ponto de carga zero (pH_{pcz}), adsorção e dessorção de N₂, espectroscopia no infravermelho e método de Boehm.

3.9.1.1. Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o ponto em que o pH do adsorvente possui cargas neutras, ou seja, o balanço entre cargas negativas e positivas são nulas. A partir desse dado é possível determinar a condição de pH mais favorável para o processo de adsorção.

O procedimento, conforme descrito por Regalbuto e Robles (2004), consiste na mistura de 50 mg da amostra de carvão e 20 mL de solução de NaCl (0,1 mol L⁻¹) em 11 condições diferentes de pH (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), sendo esse ajustado com a utilização de soluções de NaOH (0,1 mol L⁻¹) e HCl (0,1 mol L⁻¹). Para realização deste procedimento, a mistura foi colocada sob agitação na incubadora em 120 rpm a 25 °C por 24 horas e em seguida feito a verificação do pH de cada amostra. Utilizou-se um pHmetro de bancada QUIMIS® para medição dos pH. Um gráfico do pH inicial versus o pH final foi construído, sendo o pH_{PCZ} correspondente ao valor em que o pH que se mantém constante, independentemente do valor do pH inicial.

3.9.1.2. Análise textural por isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K

Por meio da análise textural por isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K foram determinados a área superficial, isoterma de adsorção e dessorção de N₂, além de volume e diâmetro dos poros do carvão FAAC. A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia por meio do equipamento ASAP 2020 Plus 1.03, marca Micromeritics. Inicialmente a amostra foi previamente seca a 120 °C por 24 h visando eliminar a água retida na superfície. Em seguida, 0,20 g da amostra foi introduzida com uma corrente de N₂. Assim, a medição de adsorção/dessorção de N₂ foi realizado na temperatura do nitrogênio líquido a 77K (196 °C).

3.9.1.3. Determinação dos grupos superficiais do carvão por Titulação de Boehm

A quantificação dos grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado foi realizada por titulação empregando o método de Boehm (BOEHM, 2002). A análise foi realizada utilizando soluções padrão de HCl (0,1 mol L⁻¹), NaOH (0,1 mol L⁻¹), NaHCO₃ (0,1 mol L⁻¹) e Na₂CO₃ (0,1 mol L⁻¹).

Foram adicionados 0,5 g do adsorvente e 50 mL de cada solução padrão, separadamente, em Erlenmeyers de 100 mL. As soluções foram agitadas a 120 rpm na temperatura de 25 °C por 24 horas. Também foi preparado um branco correspondente a adição de 10 ml de cada solução padrão sem a presença do adsorvente. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

A determinação dos grupos básicos presentes no carvão foi realizada pela titulação com NaOH (0,1 mol L⁻¹) de 10 mL da amostra final filtrada que teve como solução inicial o HCL, usando a fenolftaleína como indicador. O mesmo procedimento foi realizado com a amostra branco. A concentração de grupos básicos na superfície do carvão foi determinado pela Equação 3.4.

$$Q_b = \frac{(V_b - V_{am}) R V_e}{V_{al} m} \quad (3.4)$$

Em que: V_{am} e V_b são os volumes gastos de NaOH na titulação da amostra e do branco, respectivamente (mL); R é a concentração real da solução de NaOH (mol L⁻¹); V_e é o volume de solução utilizada inicialmente (L); V_{al} é o volume da alíquota retirada do filtrado (mL); e m é a massa da amostra de adsorvente.

Em relação a determinação dos grupos ácidos, 10 mL de amostras filtradas que teve como solução inicial NaOH, NaHCO₃ e Na₂CO₃ foram misturadas a 10, 15 e 20 mL de HCL (0,1 mol L⁻¹), respectivamente. Em seguida, as amostras foram aquecidas por 4 min a 100 °C, visando a eliminação do ácido carbônico formado. Posteriormente, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e tituladas com NaOH (0,1 mol L⁻¹), utilizando como indicador a fenolftaleína. O mesmo procedimento foi realizado para amostra branco. As Equações (3.5) – (3.7) foram utilizadas para determinar a quantidade de grupos carboxílicos (Q_C), lactônicos (Q_L) e fenólicos (Q_F), respectivamente.

$$Q_c = \frac{(V_{am} - V_b) R V_e}{V_{al} m} \quad (3.5)$$

$$Q_L = \frac{(V_{am} - V_b) R V_e}{V_{al} m} - Q_c \quad (3.6)$$

$$Q_F = \frac{(V_{am} - V_b) R V_e}{V_{al} m} - Q_L \quad (3.7)$$

3.9.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos para amostras do material adsorvente visando determinar os principais grupos funcionais contidos em sua superfície. A análise foi realizada conforme descrito no item 3.7.

3.9.2 Planejamento Experimental para o Processo de Adsorção

Com base nos resultados preliminares obtidos nos testes de extração com ácido fosfórico e de adsorção com o carvão SAAC, um estudo mais aprofundado do processo de adsorção do mesmo carvão (carvão ativado de casca de dendê), porém ativado com ácido fosfórico foi realizado. Nesse sentido, um Planejamento Composto Central (ortogonal) com uso da metodologia de Superfície Resposta foi utilizado. O objetivo foi avaliar o efeito e as interações das variáveis massa de adsorvente (M_a) e temperatura (T) na separação dos compostos nitrogenados presentes no bio-óleo.

A quantidade resultante (%) de compostos nitrogenados no bio-óleo após a adsorção foi considerada a variável dependente. As variáveis independentes M e T são representadas pelas formas codificadas x_4 e x_5 , de acordo com as Equações (3.8) e (3.9), respectivamente. A variável M variou de 0,2 a 0,8 g definidos de acordo com resultados observados na literatura. Os intervalos da variável T foram 22 a 58 °C, definidos de acordo com a capacidade do equipamento e do ponto de ebulição do solvente (metanol).

$$x_4 = \frac{M_a - 0,5}{0,25} \quad (3.8)$$

$$x_5 = \frac{T(^{\circ}\text{C}) - 40}{15} \quad (3.9)$$

Na tabela 3.4 são apresentados os valores do Planejamento Composto Central para o processo de adsorção com doze experimentos, sendo quatro pontos fatorais, quatro pontos axiais ($\alpha = \pm 1,21$) e quatro repetições do ponto central.

Tabela 3.4: Planejamento Composto Central dos experimento de adsorção

Ensaio	Valores Codificados		Valores Descodificados	
	x_4	x_5	Ma (g)	T(°C)
1	-1,00	-1,00	0,25	25
2	-1,00	1,00	0,25	55
3	1,00	-1,00	0,75	25
4	1,00	1,00	0,75	55
5	-1,21	0,00	0,20	40
6	1,21	0,00	0,80	40
7	0,00	-1,21	0,50	22
8	0,00	1,21	0,50	58
9	0,00	0,00	0,50	40
10	0,00	0,00	0,50	40
11	0,00	0,00	0,50	40
12	0,00	0,00	0,50	40

Os testes foram realizados em sistema batelada, em que as diferentes massas de carvão ativado foram adicionadas a um volume de 5 mL de bio-óleo solubilizado em metanol. Cada amostra foi colocada sob agitação a 120 rpm em um tempo de 24 horas, nas respectivas temperaturas. Em seguida, as soluções foram filtradas e as fases líquidas analisadas por CG-EM. Cada variável foi avaliada considerando sua influência na resposta com nível de confiança de 90% e $p (<0,10)$. O *software* Statistica 7.0 foi utilizado para a análise dos dados.

3.10. Otimização do processo de adsorção

O estudo de otimização, com função objetivo (uni-objetivo), foi realizado para determinar as condições das variáveis independentes (massa e temperatura) que possibilitaram a maximização da adsorção dos compostos nitrogenados. Para isso, combinou-se a equação de regressão e o do Algoritmo baseado no método da Evolução Diferencial. O código computacional foi uma versão adaptada da versão desenvolvida por Vieira *et al.* (2011), implementado no *software* Matlab R2018a. A validação do estudo foi realizada com experimento utilizando as condições impostas pelo código e a comparação entre os resultados preditos e os valores experimentais encontrados.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS

4.1 Efeito das condições de pirólise no rendimento de líquido

Os modelos quadráticos reduzidos que preveem os rendimentos de líquido (RL), sólido (RS) e gás (RG) em função das variáveis independentes codificadas massa (x_1), temperatura (x_2) e taxa de aquecimento (x_3) são apresentados nas Equações 4.1 – 4.3.

$$RL = 0,517 + 0,019 x_1 + 0,071x_2 - 0,054x_2^2 + 0,055x_3^2 - 0,0310x_1x_2 \quad (4.1)$$

$$RS = 0,330 - 0,089x_2 + 0,054x_2^2 + 0,009x_1x_3 - 0,018x_2x_3 \quad (4.2)$$

$$RG = 0,155 - 0,020x_1 + 0,018x_2 - 0,058x_3^2 + 0,032x_1x_2 \quad (4.3)$$

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da ANOVA para o modelo quadrático reduzido obtido para o rendimento líquido, em que o p-valor do modelo é satisfatoriamente significativo ($p < 0,0001$). O p-valor da " falta de ajuste " (0,159) corresponde à confiabilidade do modelo e o valor de R^2 de 0,9155 indica que 91,55% da variabilidade dos dados podem ser expressos pelo modelo, o que demonstra que o modelo matemático é adequado para descrever o rendimento do produto líquido.

Tabela 4.1: Tabela ANOVA do modelo quadrático reduzido para rendimento de líquido

Variável	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média quadrática	Estat. F	p-valor	
Modelo	0,1214	5	0,0243	26,0078	<0,0001	significante
M	0,0044	1	0,0044	4,6704	0,0516	
T	0,0615	1	0,0615	65,8689	<0,0001	
T ²	0,0235	1	0,0235	25,1471	0,0003	
Tx ²	0,0244	1	0,0244	26,1010	0,0002	
M x T	0,0077	1	0,0077	8,2519	0,0140	
Residual	0,0112	12	0,0009			
Falta de Ajuste	0,0102	9	0,0011	3,6079	0,1595	insignificante
Erro	0,0009	3	0,0003			
Cor total	0,1326	17				
Desvio padrão	0,0883		R^2	0,9155		
Média	0,5175		Adj. R^2	0,8803		

Os resultados da ANOVA para os rendimentos de sólido e gás são apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente. O p-valor de ambos os modelos é satisfatoriamente significativo ($p < 0,0001$). Os coeficientes de correlação quadrática foram de 0,9826 para sólido e 0,8427 para gás indicando que os modelos matemáticos são estaticamente significativos em um teste de hipótese com nível de significância de 10%.

Tabela 4.2: Tabela ANOVA do modelo quadrático reduzido para rendimento de sólido

Variável	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média quadrática	Estat. F	p-valor	
Modelo	0,1225	4	0,0306	184,0052	<0,0001	significante
T	0,0960	1	0,0906	576,8154	<0,0001	
T ²	0,0232	1	0,0232	139,6294	<0,0001	
M x Tx	0,0007	1	0,0007	4,2589	0,0596	
T x Tx	0,0025	1	0,0025	15,3171	0,0018	
Residual	0,0022	13	0,0002			
Falta de Ajuste	0,0020	10	0,0002	5,6640	0,0901	insignificante
Erro	0,0001	3	0,0000			
Cor total	0,1247	17				
Desvio padrão	0,0856		R ²	0,9826		
Média	0,3665		Adj. R ²	0,9773		

Tabela 4.3: Tabela ANOVA do modelo quadrático reduzido referente ao rendimento de gás

Variável	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média quadrática	Estat. F	p-valor	
Modelo	0,0446	4	0,0111	17,4148	<0,0001	significante
M	0,0050	1	0,0050	7,8973	0,0147	
T	0,0038	1	0,0038	5,999	0,292	
Tx ²	0,0275	1	0,0275	42,9233	<0,0001	
M x T	0,0082	1	0,0082	12,8386	0,0033	
Residual	0,0083	13	0,0006			
Falta de Ajuste	0,0075	10	0,0007	2,8778	0,2081	insignificante
Erro	0,0008	3	0,0003			
Cor total	0,0529	17				
Desvio padrão	0,0558		R ²	0,8427		
Média	0,1160		Adj. R ²	0,7943		

A análise estatística indicou resíduos aleatórios, independentes e pequenos com distribuição normal (média de zero e variância constante), como pode ser observado nos histogramas de distribuição apresentados no Apêndice A.

4.1.1 Interação entre os parâmetros operacionais no rendimento de líquido

O produto líquido, o qual contém a fração denominada bio-óleo, tipicamente, é uma fonte de produtos químicos de alto valor agregado, e, portanto, considerado uma fração de interesse desse processo. Assim, os efeitos da massa de biomassa ($M_b - x_1$), temperatura ($T - x_2$) e taxa de aquecimento ($T_x - x_3$) no rendimento de líquido foram investigados usando a metodologia de Superfície Resposta.

Na Figura 4.1 são apresentados os efeitos das variáveis massa (x_1) e temperatura (x_2) no rendimento de líquido mantendo-se taxa de aquecimento no nível central ($x_3=0$).

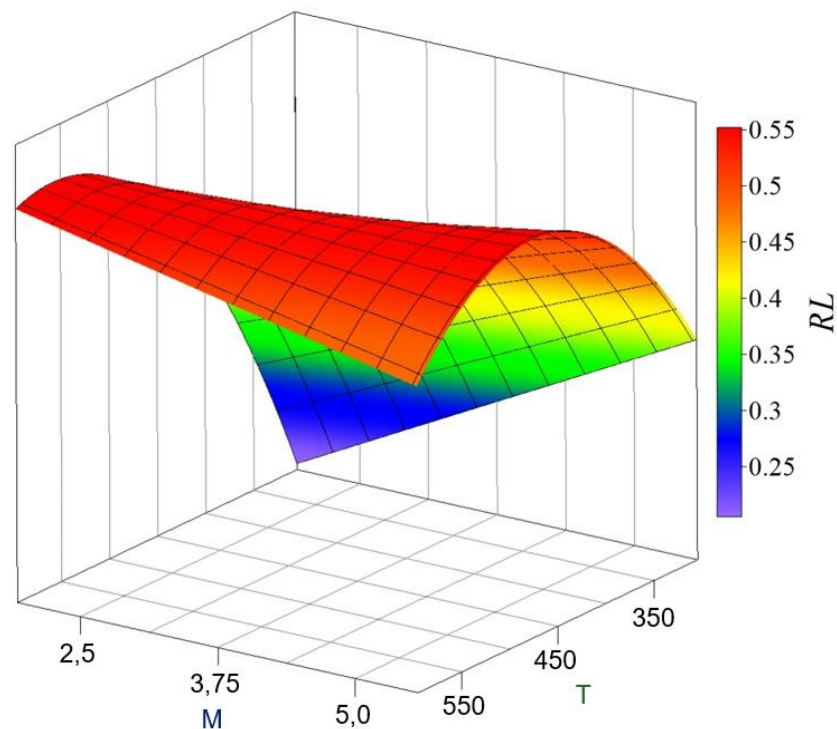


Figura 4.1: Interação entre massa e temperatura no rendimento de líquido.

Pela análise da Figura 4.1 nota-se que, a temperatura teve influência em relação à geração de líquido, sendo que a faixa próxima ao ponto central foi a que proporcionou os melhores rendimentos. A curvatura observada indica uma tendência de diminuição do rendimento com o aumento ou a diminuição da temperatura. No caso de temperaturas mais

elevadas, possivelmente o processo de pirólise se tornou mais favorável a formação de produtos gasosos. Por outro lado, para menores temperaturas, provavelmente não houve energia suficiente para completa degradação da biomassa, favorecendo o aumento na formação de produtos sólidos.

O efeito da temperatura observado neste trabalho encontra-se em concordância com demais trabalhos apresentados na literatura. HU *et al.* (2013) realizaram o processo de pirólise com a alga *blue-green* em um reator de leito fixo a uma taxa de aquecimento de $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e verificaram que a produção de bio-óleo aumentou de 26,66 para 54,97% com o aumento da temperatura de 300 para $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e que diminuiu para 38,36% na temperatura de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, demonstrando a existência de uma faixa ótima intermediária. Yang *et al.* (2014) também identificaram a influência da temperatura na formação dos produtos durante a pirólise. Os autores realizaram pirólise em reator de leito fixo com a microalga *Spirulina platensis* e observaram um máximo rendimento de líquido de 35,05% a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Huang *et al.* (2017) investigaram o efeito da temperatura ($350\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$) combinado aos catalisadores carvão ativado e Fe_3O_4 no rendimento dos produtos de pirólise utilizando como biomassas as microalgas *Chlorella* e *Spirulina*. Para ambas as microalgas, os melhores rendimentos de líquido foram na faixa de temperatura entre 450 e $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. O comportamento encontrado neste trabalho e relatado por outros autores em relação à temperatura é comum aos processos de pirólise de biomassa. No entanto, os efeitos combinados dos parâmetros operacionais e como esses parâmetros podem influenciar o desempenho do processo permanecem pouco explorados.

Neste contexto, embora a Equação 4.1 indique que a massa (x_1) também tem efeito significativo em relação ao rendimento líquido, a Figura 4.1 destaca que esse efeito foi menos pronunciado se comparado ao efeito da temperatura. Dois cenários opostos podem ser observados em relação à massa de biomassa quando temperaturas não ideais para o processo de pirólise foram utilizadas ($x_2 \neq 0$). No primeiro, observa-se que, para altas temperaturas, as menores quantidades de massa foram ligeiramente mais favoráveis ao aumento do rendimento líquido. Por outro lado, quando utilizado baixas temperaturas, maiores quantidades de biomassa foram mais favoráveis para aumentar o rendimento líquido. Além disso, observou-se que o efeito da massa se tornou mais pronunciado quando baixas temperaturas foram aplicadas. Possivelmente, para o primeiro cenário, a menor quantidade de biomassa poderia favorecer uma rápida degradação da mesma, levando a um menor tempo de residência dos vapores formados, o que em altas temperaturas poderia favorecer as reações de craqueamento e a formação de gases (GUEDES; LUNA; TORRES, 2018). Apesar de as maiores temperaturas não serem as mais adequadas para maximizar o rendimento de líquido, nessa condição ainda há expressiva

formação de produtos líquidos, em especial ao se utilizar menores quantidades de biomassa (vide Figura 4.1). Nesse sentido, destaca-se que o uso de menores quantidade de biomassa pode ser interessante ao se abordar um aumento de escala considerando uma operação em modo contínuo. Neste caso, menores quantidades de biomassa poderiam ser alimentadas no reator e rapidamente serem convertidas, majoritariamente, ao produto líquido. No entanto, destaca-se que a qualidade do bio-óleo, gerado em tais condições operacionais, deve ser cuidadosamente analisada para verificar se as espécies químicas desejadas foram formadas nessas condições.

Para o segundo cenário (temperaturas mais baixas), maiores quantidades de biomassa mostram-se favorável ao aumento do rendimento líquido. Nessas condições, em que menos energia para a reação está disponível, maiores massas podem favorecer o aumento do tempo de residência dos vapores na zona de reação. Isso porque, existe uma barreira sólida durante sua degradação, a qual dificulta a liberação de vapores (ANDRADE; BARROZO; VIEIRA, 2018). Essa barreira à liberação dos vapores possivelmente afetou mais significativamente a liberação de gases mais leves (não condensáveis) da zona de reação e favoreceu a interação entre moléculas que promovem reações como a de Maillard, que ocorrem em temperaturas mais baixas em comparação à temperatura de pirólise (400-500 °C) (GUO; WANG; YANG, 2017). Esse fato possivelmente levou a formação de compostos maiores que contribuíram para formação do produto líquido. Adicionalmente, considerando que as taxas de aquecimento utilizadas foram baixas (1,7 a 10,4 °C min⁻¹), a reação de Maillard poderia ter sido favorecida durante todo o processo de pirólise, uma vez que essa ocorre em temperaturas abaixo de 350 °C. Esses dois cenários opostos mostram as diferentes dinâmicas em termos de rotas de reação que podem ocorrer dependendo das condições operacionais do processo, o que impactará diretamente a qualidade do produto na fração líquida.

Na Figura 4.2 são apresentados os efeitos da massa (x_1) e da taxa de aquecimento (x_3) no rendimento de líquido com temperatura no ponto central ($x_2=0$). É possível observar que há dois cenários favoráveis para aumentar o rendimento de líquido, quando as taxas de aquecimento são altas ou quando são baixas. Provavelmente, as taxas mais baixas contribuíram para uma melhor degradação da matéria-prima, tendo em vista que o tempo de permanência da biomassa dentro do reator para este caso foi mais elevado. Vale destacar que, de acordo com a literatura, baixas taxas de aquecimento induzem a um longo tempo de residência dos voláteis dentro da zona de reação e conseqüentemente favorecem reações secundárias que diminuem a qualidade do bio-óleo, quando o objetivo é a produção de combustível (alta concentração de hidrocarbonetos) (CHHITI *et al.*, 2012; FANGHUA; SRIVATSA; BHATTACHARYA, 2019).

Adicionalmente, além da maior degradação da biomassa acredita-se que, como destacado anteriormente, esse maior tempo de residência dos vapores pode ter favorecido a formação de compostos voláteis, devido à recombinação de moléculas mais leves presentes na zona de reação. Em contrapartida, taxas de aquecimento mais elevadas reduzem a limitação da transferência de massa e calor, favorecendo a rápida fragmentação das partículas, e diminui o tempo disponível para ocorrência de reações secundárias, aumentando a geração de líquidos quando utilizado a temperatura adequada de pirólise ($\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) (AKHTAR; NORAI SHAH, 2012; SALEHI; ABEDI; HARDING, 2009). Destaca-se que para esses dois cenários distintos mesmo ambos favorecendo a formação do produto líquido é esperada a formação de compostos distintos.

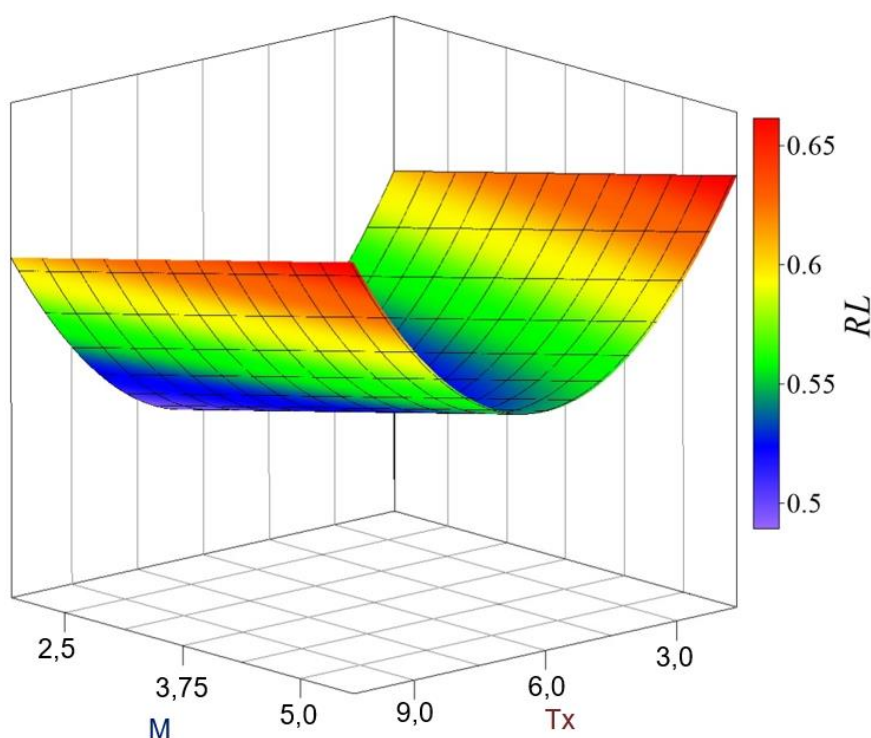


Figura 4.2: Interação entre massa e taxa de aquecimento no rendimento de líquido

A massa apresentou influência menos pronunciada quando comparada à taxa de aquecimento, no entanto, maiores quantidades de massa foram levemente mais favoráveis ao aumento do rendimento de líquido. Provavelmente, à medida que a massa aumenta, mais difícil é a liberação de vapores, principalmente as frações mais pesadas, devido à barreira física imposta pela biomassa. Sendo assim, as reações de polimerização dessas moléculas, principalmente via reação de Maillard, poderiam continuar sendo favorecidas com a condição

de temperatura no ponto central (450 °C), beneficiando levemente a formação de frações mais pesadas (gases condensáveis ou fração sólida). A pouca influência da quantidade de massa no rendimento de líquido em relação a taxa de aquecimento também poderia ser explicada pela configuração da unidade de pirólise (mufla, reator), que provavelmente permitiu um processo de degradação mais uniforme da biomassa dentro do reator. Diferente desse trabalho, os pesquisadores Andrade, Barrozo e Vieira (2018), utilizando um reator de pirólise solar, variando a quantidade de massa entre 2,0 e 5,6 g, e verificaram que a carga mássica apresentava influência no rendimento de líquido, sendo os menores valores de massas os que obtiveram melhores rendimentos, o que provavelmente ocorreu devido as características do sistema utilizado, o qual não proporcionava uma degradação uniforme da biomassa alimentada.

Na Figura 4.3 é representado o comportamento do rendimento de líquido devido aos efeitos da temperatura (x_2) e taxa de aquecimento (x_3) com a carga mássica no ponto central ($x_1=0$). Em concordância com as demais superfícies tanto altas como baixas taxas de aquecimento são favoráveis ao rendimento do líquido quando a temperatura se encontra nas proximidades do ponto central.

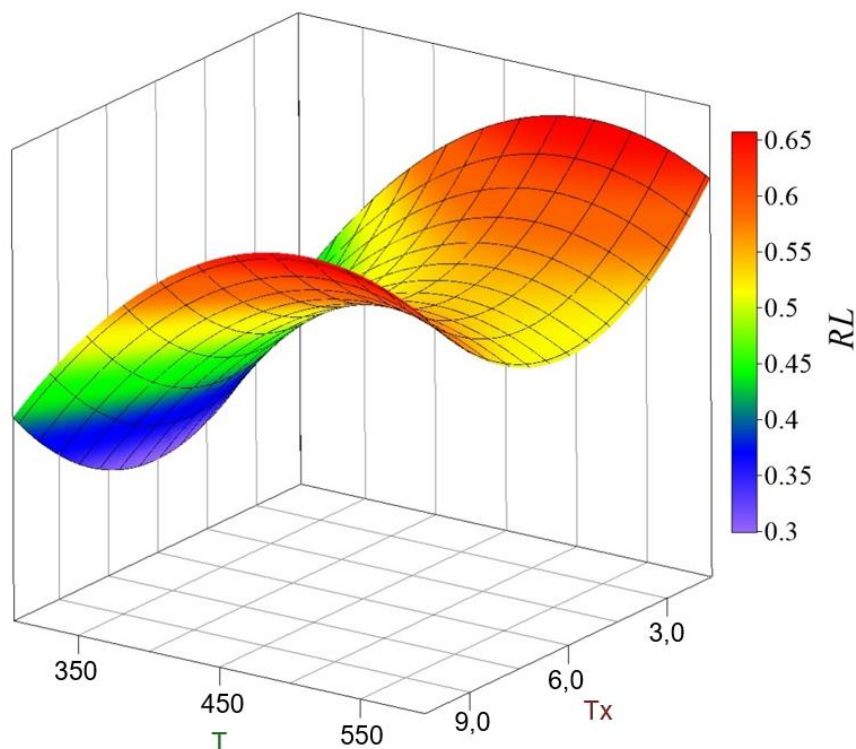


Figura 4.3: Interação entre temperatura e taxa de aquecimento no rendimento de líquido

Como discutido anteriormente, baixas taxas de aquecimento favorecem fragmentações secundárias e por isso não é considerado um cenário favorável para a produção de bio-óleo quando o objetivo é a produção de combustíveis (ZAINAN *et al.*, 2018). Porém, essas reações secundárias podem ser interessantes na geração de valiosas moléculas nitrogenadas via reação de Maillard ou via reações de síntese biossurfactantes, que promovem uma combinação de moléculas a partir da decomposição de carboidratos e proteínas e de lipídios e proteínas, respectivamente. Essas reações, normalmente já ocorrem no processo de pirólise de microalgas; no entanto, provavelmente o aumento do tempo de residência, poderia favorecer sua ocorrência devido a um maior tempo de permanência das moléculas, liberadas durante a degradação da biomassa, na zona de reação. As reações de Maillard, normalmente, são responsáveis por gerar compostos N-heterocíclicos, como pirazol, pirrol, piperazina, piperidina, azetidina, pirrolidina, indol, pirazina, pirimidina, piridina, etc., enquanto a reação de síntese do surfactante é evidenciada pela presença de amidas e aminas no bio-óleo (WANG; TANG; YANG, 2017).

4.2 Otimização da pirólise

De maneira a maximizar o rendimento de líquido, utilizou-se o código implementado no *software* Matlab R2018a por Vieira *et al.* (2011) e as equações de regressão provenientes do delineamento do composto central. O resultado do estudo de otimização e a validação do modelo são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Otimização do processo de pirólise para rendimento de líquido

Escala de código		Escala original	
x ₁	-1,41	Biomassa	1,98 g
x ₂	1,06	Temperatura	556 °C
x ₃	1,41	taxa de aquecimento	10,24 °C/min
rendimento calculado (%)		rendimento experimental (%)	
Líquido	66,04	Líquido	64,59
Sólido	25,15	Sólido	28,38
Gás	3,90	Gás	7,03

O resultado da análise experimental e da resposta prevista pelo modelo apresentaram convergência, com um erro relativo inferior a 10% em relação ao rendimento líquido. Além disso, o resultado experimental para o rendimento de líquido obtido sob as condições ideais definidas pelo estudo de otimização é superior a todos os obtidos nos dados do delineamento do composto central, evidenciando que essas seriam as condições operacionais ideais para gerar o maior rendimento de líquido, considerando a faixa experimental estudada.

Adicionalmente, os resultados obtidos no estudo de otimização estão de acordo com os resultados apresentados pelas superfícies respostas que mostram menores quantidade de biomassa, temperaturas próximas a 550 °C e altas ou baixas taxas de aquecimento resultando em maiores rendimentos de líquido. Desta maneira é possível dizer que os valores dos parâmetros apresentados pela otimização estão dentro do limite esperado e se mostram aceitáveis.

O rendimento máximo de líquido obtido durante o processo de pirólise nesse trabalho foi maior que os observados em alguns trabalhos relatados na literatura que utilizaram a microalga *Spirulina*. Vale ressaltar que as condições operacionais variaram de trabalho para trabalho. Jena e Das (2011) realizaram um estudo de pirólise para produção de bio-óleo utilizando a *Spirulina platensis*; o maior rendimento líquido de 46,6% foi obtido a uma temperatura de 500 °C e taxa de aquecimento de 7,0 °C min⁻¹. Hong *et al.* (2017) realizaram pirólise por micro-ondas da *Spirulina platensis* atingindo nas melhores condições (550 °C e 40 °C min⁻¹) cerca de 26% de rendimento de líquido, tendo o gás como principal produto. Huang *et al.* (2017) também realizaram pirólise por micro-ondas da microalga *Spirulina sp.* e obtiveram 48,4% de rendimento de líquido a 500 °C na presença de Fe₃O₄. Barbosa *et al.* (2020) realizaram um estudo de otimização de pirólise catalítica com a *Spirulina platensis* sob as condições de 500 °C e 2,5 °C s⁻¹, atingindo um rendimento de líquido máximo de 35%.

Diante do exposto, nota-se que a depender do conjunto de condições operacionais utilizadas distintos rendimentos do produto líquido podem ser alcançados. Adicionalmente, os resultados expressos pelos trabalhos da literatura bem como os encontrados nesse trabalho sugerem que mesmo baixas taxas de aquecimento são capazes de gerar quantidades significativas de produto líquido no caso da microalga *Spirulina*. Esses fatos ressaltam a importância da avaliação dos parâmetros operacionais de forma conjunta a fim de se alcançar condições ótimas de operação.

4.3 Análises de cromatografia a gás acoplada espectrometria de Massas (CG-EM)

Os resultados das análises de CG-EM mostram a formação de diversos compostos orgânicos no bio-óleo sob as várias condições operacionais avaliadas. Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados do rendimento de líquido (%) e as porcentagens relativas de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos nitrogenados presentes no bio-óleo para cada teste do delineamento do composto central e do ponto de otimização.

Tabela 4.5: Porcentagem do rendimento de líquido e porcentagens relativa de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e compostos nitrogenados dos ensaios de pirólise

Experimentos	Rendimento de liquido (%)	Hidrocarbonetos (%)	Compostos Oxigenados (%)	Compostos Nitrogenados (%)	Outros *
1	38,40	0,00	13,25	55,25	31,50
2	42,46	3,05	26,11	63,31	7,53
3	61,60	4,20	19,70	68,06	8,04
4	57,42	4,02	36,03	46,22	13,73
5	55,52	1,82	15,72	66,88	15,58
6	44,78	1,69	27,92	63,53	6,86
7	56,17	0,00	0,00	88,82	11,18
8	57,46	0,00	4,30	77,88	17,82
9	46,66	0,00	16,86	83,14	0
10	52,90	1,70	29,75	54,46	14,09
11	28,80	2,20	23,45	63,66	10,69
12	53,13	10,00	18,30	63,96	7,74
13	64,07	0,00	0,00	90,64	9,36
14	61,60	1,57	27,11	50,94	20,38
15	53,47	2,82	22,67	50,41	24,10
16	51,73	0,00	25,49	52,25	22,26
17	54,66	0,00	0,00	56,84	43,16
18	50,67	0,00	22,56	60,61	16,83
Ponto otimização	64,59	5,52	14,35	73,73	6,4

* Totalização dos produtos não identificados pela técnica do 100 %

Como pode-se observar, todos os testes obtiveram altas formações de compostos nitrogenados. As grandes quantidades desses compostos estão relacionadas à matéria-prima, *Spirulina platensis*, que possui alto teor de proteína em sua composição ($52,90 \pm 0,87$). Além disso, a reação de Maillard, interação entre proteínas e carboidratos, pode ter ocorrido, causando um aumento na formação de compostos nitrogenados, em especial os compostos nitrogenados heterocíclicos (WANG; TANG; YANG, 2017).

Os testes que obtiveram 0% de hidrocarbonetos e compostos oxigenados não indicam necessariamente a ausência desses compostos, mas que ficaram abaixo da faixa de detecção pelo método. Isso ocorre porque, a identificação dos compostos na análise de CG-EM é realizada com uma similaridade de 80%.

Na Tabela 4.5 também é possível observar que o ponto de otimização obteve o maior rendimento de líquido, no entanto, não foi a melhor condição para a geração de compostos nitrogenados. Na fração representativa do rendimento de líquido, a maior concentração de compostos nitrogenados (área percentual relativa de 90,64%) foi observada no experimento 13 ($M = 3,75$ g, $T = 450$ °C e $T_x = 1,7$ °C min^{-1}). Embora esses experimentos não tenham condições operacionais semelhantes, o rendimento de líquido alcançado foi igualmente alto (64,07%). Provavelmente, as condições operacionais do experimento 13 beneficiaram as reações de Maillard, devido à lenta degradação da biomassa (menor taxa de aquecimento), formando mais compostos nitrogenados, mas sem interferir significativamente no rendimento líquido. Esse fato reforça que a qualidade do bio-óleo também foi influenciada pelas condições operacionais utilizadas no processo.

Observando os ensaios realizados nos pontos axiais (ensaios 9-14), as condições operacionais massa e a taxa de aquecimento nos pontos axiais mostraram-se favoráveis para a formação de compostos nitrogenados. Quantidades menores de massa (teste 9) ou taxas de aquecimento mais baixas (teste 13), considerando um tempo de 10 minutos de reação após atingir-se a temperatura de pirólise, foram as condições que possivelmente levaram a uma maior ocorrência de rotas reacionais que favoreceram a produção de compostos nitrogenados, como por exemplo as reações de Maillard. No caso da primeira condição, menores massas (teste 9), possivelmente o tempo necessário para atingir uma degradação satisfatória da biomassa era menor. Entretanto, mesmo após decorrido esse tempo a biomassa permaneceu no reator seguindo as condições propostas para o teste. Já no segundo caso (teste 13), as baixas taxas de aquecimento levaram a um maior tempo de permanência da biomassa dentro do reator, tendo em

vista que a contagem do tempo de reação era feita ao se atingir a temperatura de teste e não durante toda rampa de aquecimento.

4.4 Potenciais rotas de separação dos compostos nitrogenados

Nas análises de CG-EM foram identificados diferentes compostos no bio-óleo, especialmente compostos nitrogenados (46,22-90,64%, Tabela 4.5). Com o objetivo de investigar possíveis rotas para a purificação destes produtos, foram realizados estudos sobre sua separação por meio dos processos de extração e adsorção. A amostra de bio-óleo utilizado nos testes de separação foi a gerada nas condições do experimento 13 (3,75 g, 450 °C e 1,7 °C min⁻¹). Conforme os valores da Tabela 4.5, no experimento 13 foram obtidos a maior concentração dos compostos nitrogenados, bem como um rendimento líquido satisfatório.

4.4.1 Extração

Os resultados mostraram que a extração foi eficaz e relativamente seletiva para a separação de compostos nitrogenados, uma vez que alguns compostos ficaram preferencialmente na fase leve e outros na fase pesada (Figura 4.4). Além disso, foi possível observar um aumento, ainda que discreto, na concentração dos compostos que permaneceram na fase leve depois da extração (Figura 4.4), indicando que eles foram concentrados na fase leve da extração (diclorometano). Da mesma forma que este trabalho, Han *et al.* (2013) estudaram a extração com ácido fosfórico do óleo de xisto de Fushun e mostraram bons resultados para a remoção de compostos nitrogenados. Entretanto os autores não destacaram quais tipos de compostos nitrogenados foram separadas, relatando apenas a parcela de nitrogenados totais e básicos removidas do óleo xisto.

De acordo com as análises de CG-EM das amostras de bio-óleo antes e depois da extração, os compostos pirrol [1,2-a] pirazina-1, 4-diona, hexa-hidro-3-(2-metilpropil), indol e fenilpropanamida permaneceram na fase pesada da extração (ácido fosfórico) e, portanto, não foram identificados nas amostras após da extração, como mostrado na Figura 4.4.

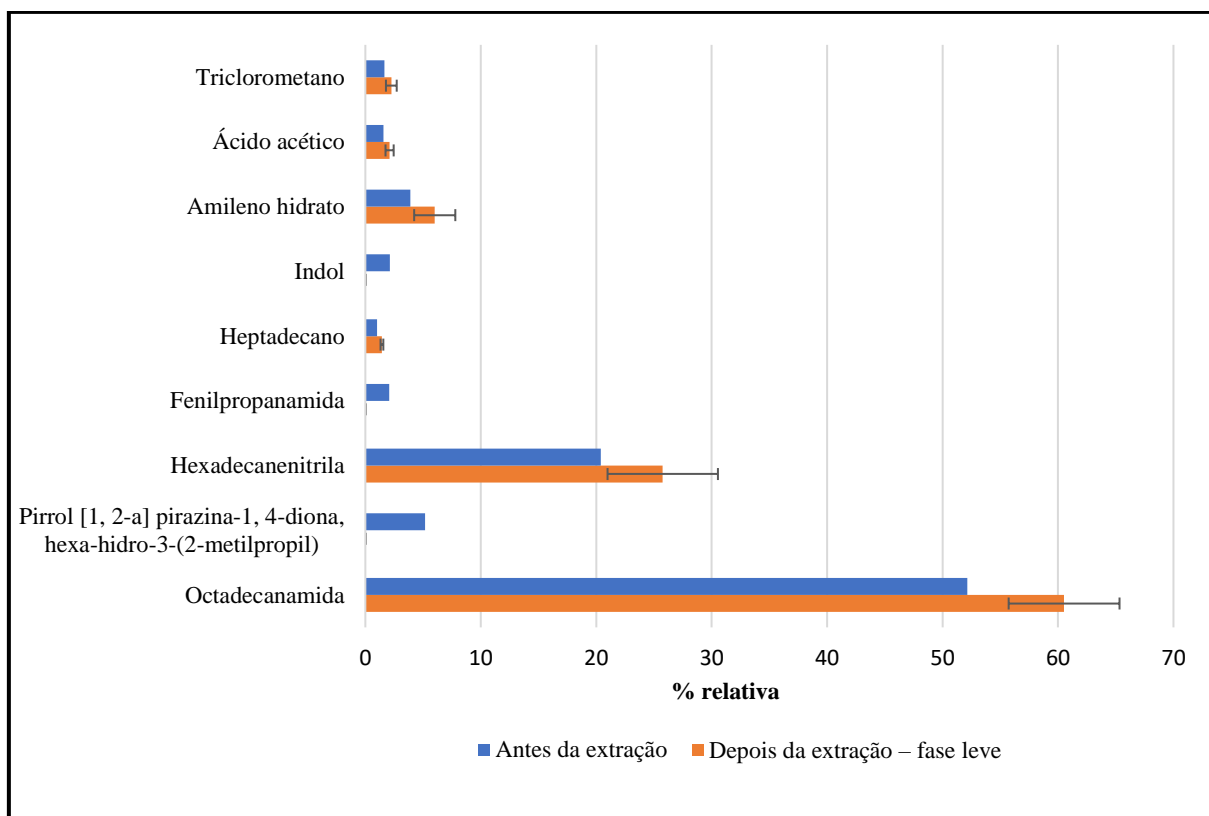


Figura 4.4: Resultado da análise de CG-EM de antes e depois da extração com ácido fosfórico

Além disso, observou-se que dos compostos identificados pela técnica os que permaneceram preferencialmente na fase pesada foram compostos heterocíclicos, enquanto os presentes na fase leve eram do tipo linear. Este fato ocorre possivelmente porque os compostos heterocíclicos foram protonados com a adição de ácido fosfórico e tornaram-se insolúveis em solventes orgânicos por serem bases fracas. Dois compostos nitrogenados lineares (hexadecanenitrila e octadecanamida) que permaneceram na fase leve (solvente diclorometano) também são bases fracas, uma vez que os grupos nitrila e amida estão presentes nessas moléculas. No entanto, comparados aos compostos heterocíclicos, eles possuem cadeias de carbono mais longas (C16-C18), o que pode contribuir com uma melhor interação com o solvente orgânico, uma vez que cadeias de carbono longas têm, de modo geral, uma melhor solubilidade em solventes orgânicos. Assim, o uso de ácido fosfórico na extração provou ser uma via potencial para separar os compostos nitrogenados de maneira relativamente seletiva. O mecanismo de interação do solvente e da fase pesada pode ser mais claramente observado através da análise dos espectros de FTIR (seção 4.4.1.1).

Observou-se que alguns valiosos compostos permanecem na fase pesada, como o pirrol [1,2-a] pirazina-1, 4-diona, hexa-hidro-3-(2-metilpropil) (PPDHMP). Este composto tem sido investigado na área médica como substâncias com potencial para tratamento de câncer e outras doenças. Latitha *et al.* (2016) estudaram o potencial do PPDHMP, extraído da bactéria marinha *Staphylococcus sp. strain MB30*, no tratamento de câncer de pulmão e de colo do útero. Os resultados mostraram potencial anticancerígeno e eficiência na redução de invasões e migrações de células cancerígenas. Manimaran e Kannabiran (2017) mostram que o PPDHMP é um potencial agente antioxidante, não tóxico para os radicais livres. Os radicais livres são conhecidos por serem responsável pelo desenvolvimento de doenças cardiovasculares, inflamatórias, aterosclerose, câncer e outras.

Por fim, a octadecanamida é um composto intermediário de interesse industrial relevante para a síntese de outros compostos com maior valor agregado. Por exemplo, 100 mg de N-(2-naftil) octadecanamida, composto que pode ser sintetizado a partir da octadecanamida, custam atualmente no mercado R\$ 701,00 (MERCK, 2020). Além disso, a octadecanamida tem sido estudada por cientistas farmacêuticos devido às suas atividades hipolipidêmica (capacidade de reduzir lipídios no sangue, diminuindo o colesterol e conseqüentemente o risco cardiovascular), por seus mecanismos endógenos que influenciam no desejo de dormir e por suas propriedades antidepressivas (CHENG *et al.*, 2010).

Vale ressaltar que, apesar do ácido fosfórico ter separado preliminarmente alguns compostos, novas investigações devem ser realizadas para purificar esses componentes.

4.4.1.1. Análise de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR foram realizados com a amostra do produto líquido (bio-óleo) gerado no processo de pirólise sob a condição do experimento 13 do Planejamento Composto Central, que apresentou a maior formação de compostos nitrogenados, e das duas fases da extração (fase leve e pesada) conforme apresentando na Figura 4.5. As amostras de bio-óleo (antes e depois da extração) apresentaram quase os mesmos grupos funcionais, com algumas exceções para a fase pesada, que apresentou picos de absorbância diferentes em algumas regiões.

Pode-se observar na Figura 4.5 uma ampla banda de absorção entre 3700-3000 cm^{-1} , que está associada a ligações do tipo de O-H, indicando a presença de compostos oxigenados no bio-óleo (ABOULKAS *et al.*, 2017). As vibrações do tipo N-H, associadas a compostos

nitrogenados, são encontradas nas bandas sobre 3300 cm^{-1} , que se sobrepõem às vibrações do tipo O–H e, portanto, podem também estar presentes no bio-óleo.

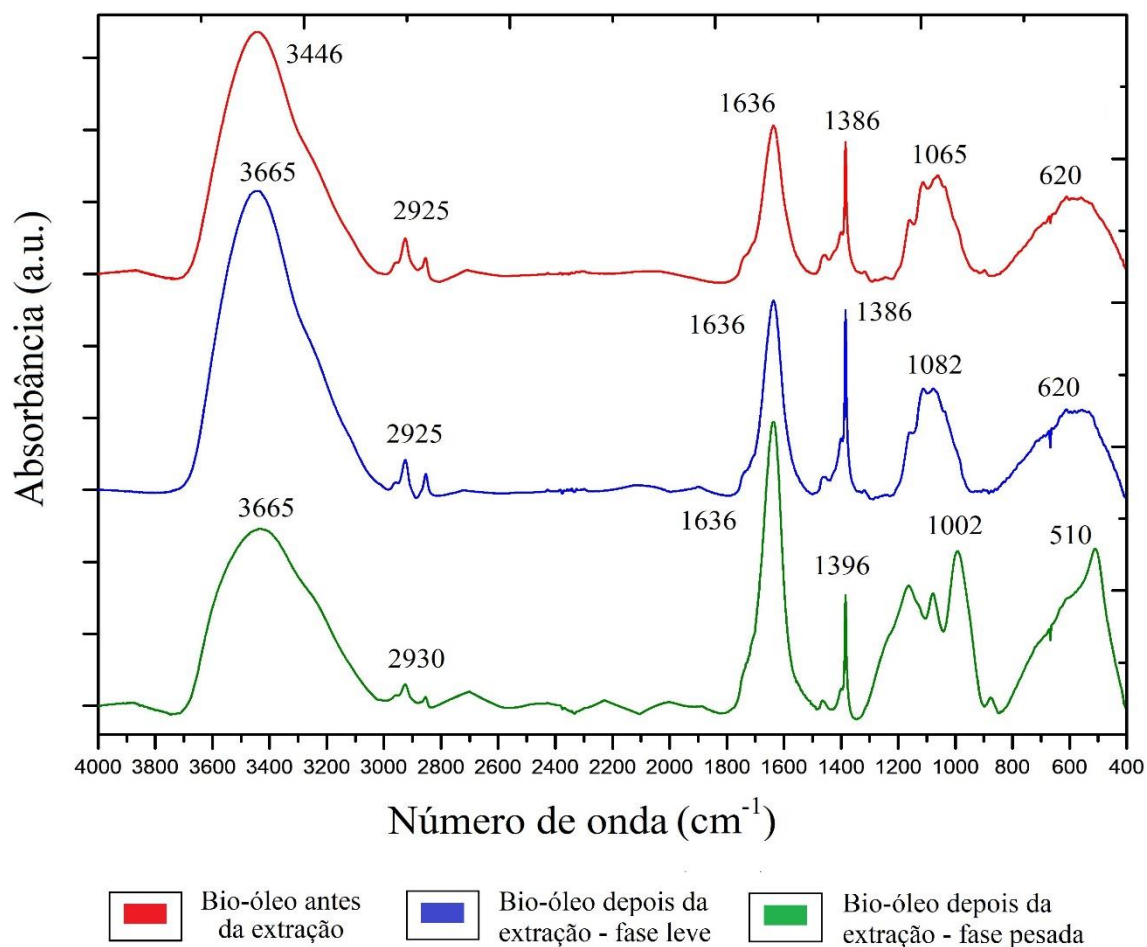


Figura 4.5: Espectro na região do Infravermelho do bio-óleo antes e depois da extração

A banda de absorção em torno de 2900 cm^{-1} está associada a vibrações do tipo C–H, sugerindo a presença de hidrocarbonetos. A banda de absorção em torno de 1600 cm^{-1} indica a presença de grupos funcionais C=O, C≡C e C=N que podem estar associados a ácidos carboxílicos, ésteres e aril-cetonas (ANDRADE; BARROZO; VIEIRA, 2018; JENA; DAS, 2011). O pico de absorbância em torno de $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, tipicamente, está associado a presença de compostos aromáticos (FRANCAVILLA *et al.*, 2015).

Os picos distintos na fase leve e pesada evidenciam a interação entre o ácido fosfórico e os compostos da fase pesada. Essa interação leva a uma modificação espectral, em particular nas regiões $2800\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ e $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. É possível observar que na região de alta frequência ($\approx 3500\text{ cm}^{-1}$) a intensidade das bandas atribuídas anteriormente aos grupos de NH livres e a vibração de ligação OH diminuíram com a adição de H_3PO_4 (GLIPA *et al.*, 1999).

As bandas largas e fracas que aparecem em torno de 2800-2000 cm^{-1} indicam a formação de fortes ligações de hidrogênio entre os grupos NH, íons H_2PO_4^- e H_3PO_4 (PU *et al.*, 2005). O ácido fosfórico também induz um aumento na intensidade da banda 1645 cm^{-1} , que é conhecida por ser sensível à protonação (BOUCHET; SIEBERT, 1999). Essa região pode ser atribuída a uma vibração de anéis e a protonação pode ocorrer em grupo de nitrogênio imida ou imino (FOGLIZZO; NOVAK, 1969; PU *et al.*, 2005). O aumento do pico em 1645 cm^{-1} provavelmente ocorre devido ao aumento da densidade de elétrons no carbono heterocíclico quando os grupos imida ou imino são protonados, levando a um aumento nas vibrações das frequências de absorção de alguns anéis ($\nu(\text{C}-\text{N})$) (BOUCHET; SIEBERT, 1999). A mudança na forma das bandas de absorção nas regiões de menor frequência 1300-400 cm^{-1} indica a presença de ânions fosfóricos característicos, como H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} (PU *et al.*, 2005), o que reforça a interação do ácido fosfórico com a fase pesada.

Cabe mencionar que o bio-óleo produzido por meio da pirólise é uma complexa mistura de compostos. Assim, com o aprimoramento dos métodos de separação (adsorção ou extração), seria possível usar métodos analíticos mais precisos para identificar e quantificar os compostos.

4.4.2 Adsorção

4.4.2.1 Propriedades dos Carvões Ativados

4.4.2.1.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})

Na Figura 4.6 são apresentados os resultados experimentais de pH_{pcz} para ambos os carvões utilizados nos ensaios de adsorção.

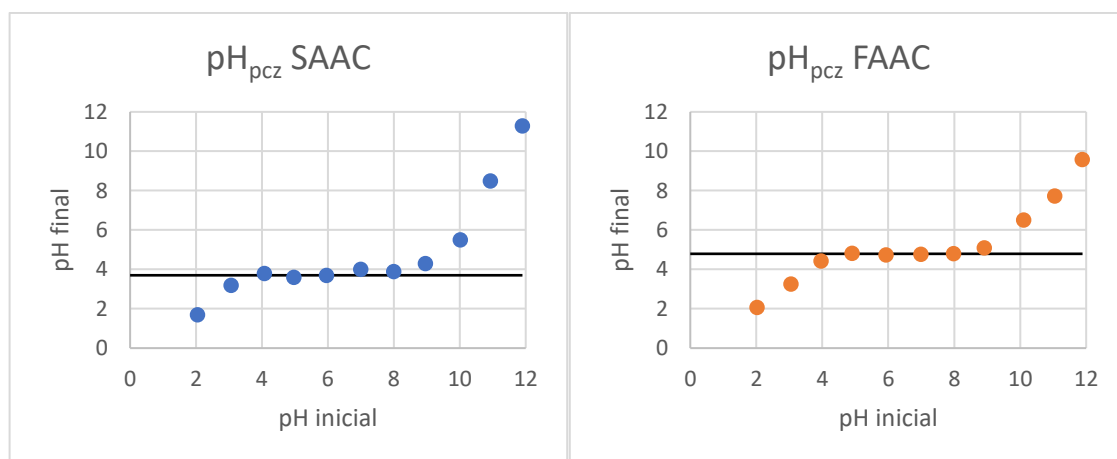


Figura 4.6: Ponto de carga Zero (pH_{pcz}) dos adsorventes estudados

Analisando a Figura 4.6 é possível observar que o ponto de carga zero para o carvão SAAC ($\text{pH}_{\text{pcz}} 3,8$) é mais ácido que o carvão FAAC ($\text{pH}_{\text{pcz}} 4,8$), provavelmente devido ao ácido sulfúrico ser um ácido mais forte ($\text{pK}_a = 1,96$) que o ácido fosfórico ($\text{pK}_a = 2,12$). Assim, o SAAC tende a favorecer a adsorção de uma maior gama de compostos catiônicos, tendo em vista que compostos com pH acima de 3,8 serão atraídos ao carvão devido sua carga superficial negativa nesta condição. O FAAC possui carga superficial negativa para pH acima de 4,8, restringindo a um menor número de compostos que possam ser adsorvidos, e podendo ser assim, um adsorvente mais seletivo.

4.4.2.1.2 Análise textural por adsorção/dessorção de N_2

Na Figura 4.7 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do carvão ativado de casca de dendê tratado quimicamente com ácido fosfórico (FAAC).

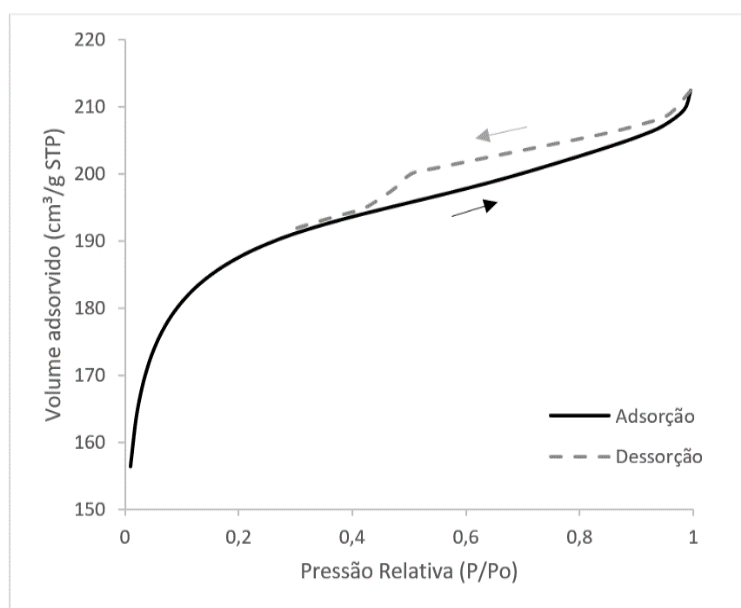


Figura 4.7: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o FAAC

De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma apresentado na Figura 4.7 é do tipo *IV* com histerese do tipo *H₄*, caracterizando o adsorvente FAAC como um material mesoporoso com a presença de microporos e uma distribuição estreita de poros do tipo fenda (THOMMES *et al.*, 2015).

Na Tabela 4.6 são apresentados os resultados da área específica, área de microporos, volume total de poros e diâmetro médio de poros.

Tabela 4.6: Propriedades texturais do FAAC

Parâmetros	Resultados
(a) Área Específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	560,2
(b) Área de microporos ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	433,7
(c) Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,327
(d) Diâmetro médio dos poros (Å)	23,3
(a) Área superficial específica calculada pelo modelo BET	
(b) Área de microporos calculada pelo modelo t-method	
(c) Volume total de poros calculado em $p/p_0 = 0,95$	
(d) Diâmetro dos poros calculado pelo método BJH	

É possível observar na Tabela 4.6 que o FAAC apresenta uma elevada área superficial e amplo volume de poros. Essas características texturais se assemelham aos resultados observados por Ferreira *et al.* (2019) com o carvão SAAC (Tabela 3.3), provavelmente devido à utilização da mesma matéria-prima, alterando apenas o composto químico no tratamento do carvão. Além disso, observa-se que o FAAC é um carvão com características típicas de um material mesoporoso com a presença de microporos, pois possui diâmetro médio de poros superior a 20 Å (THOMMES *et al.*, 2015). Em comparação com o SAAC o diâmetro de poros do FAAC foi levemente inferior, haja vista que o SAAC apresentou um diâmetro médio de poros de 37,4 Å (Tabela 3.3). Tal fato indica que possivelmente o SAAC apresenta a capacidade de adsorver moléculas maiores, tendo em vista a presença de diâmetros de poros de tamanho superior ao FAAC.

4.4.2.1.3 Método de Boehm

Na Tabela 4.7 são apresentados os dados de quantificação dos grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície do FAAC, obtidos pelo método de Boehm.

Tabela 4.7: Grupos básicos e ácidos na superfície do FAAC obtidos pelo método de Boehm

Grupos básicos (mmol g^{-1})	Grupos ácidos (mmol g^{-1})			
	Carboxílicos	Fenólicos	Lactônicos	Totais
0,2	0,7	0,9	0,8	2,4

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.7, os três grupos ácidos: carboxílicos, fenólicos e lactônicos, apresentam uma distribuição quase igualitária na superfície do adsorvente, com uma concentração total de sítios ácidos de aproximadamente $2,4 \text{ mmol g}^{-1}$. De acordo com Manzoli *et al.* (2020), os grupos ácidos estão relacionados aos grupos que contém oxigênio e que são formados quando a superfície do carvão é oxidada. Em relação aos grupos básicos, estes estão em menor quantidade quando comparados com o valor total dos grupos ácidos o que está em concordância com o resultado do pH_{pcz} do FAAC de 4,8. Deste modo, pode-se dizer, que a adsorção com o FAAC tende a ser mais efetiva para os compostos pertencentes aos grupos básicos.

Os valores de grupos ácidos e básicos totais no SAAC foram semelhantes aos encontrados para o FAAC, sendo que a concentração de sítios ácidos totais do SAAC foi levemente superior (2,6 – Tabela 3.3). Assim, os resultados estão coerentes com o pH_{pcz} com o SAAC possuindo maior acidez se comparado ao FAAC.

4.4.2.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O espectro obtido da análise de FTIR do carvão FAAC está representado na Figura 4.8. Pode-se observar uma ampla banda de absorção em torno de $3700\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ associada a vibrações de alongamento do grupo hidroxila (OH^-). A banda de absorção localizada em torno de 2900 cm^{-1} indica a presença de vibrações do grupo alquila (C-H) (CAZETTA *et al.*, 2014). A presença dos grupos ácidos carboxílicos e lactônicos, conforme apresentando no método de Boehm, podem ser confirmados pela banda de absorção localizada entre $1800\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ que está associada a vibrações do tipo C=O (REYNEL-AVILA *et al.*, 2015). As bandas de absorção nas regiões entre $1300\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ correspondem a presença de ânions fosfóricos característicos, como H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} (PU *et al.*, 2005), evidenciando a eficiência do tratamento do carvão com o ácido fosfórico.

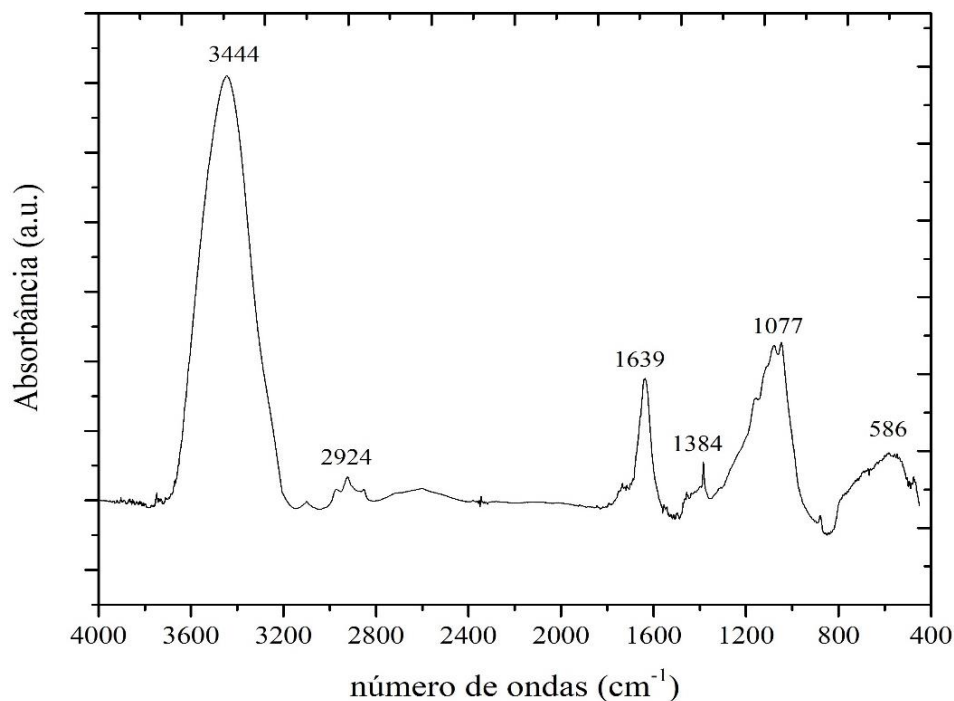


Figura 4.8: Espectro na região do Infravermelho do carvão FAAC

4.4.2.2 Adsorção com carvão ativado tratado quimicamente com ácido sulfúrico (SAAC)

Na Figura 4.9 são apresentados os resultados das análises de CG-EM para as amostras de bio-óleo antes e depois do processo de adsorção com o carvão ativado SAAC. Observa-se que a separação com o carvão ativado foi satisfatória, no entanto, não houve seletividade entre os compostos.

Todos os compostos nitrogenados foram adsorvidos em porcentagens maiores ou menores. Provavelmente, a configuração sp^3 do nitrogênio, na maioria desses compostos, permitiu a rotação das moléculas, viabilizando maiores interações polares entre o nitrogênio e a superfície do carvão ativado. Nesta superfície provavelmente encontram-se os grupos SO_3H e SH , devido à oxidação com H_2SO_4 , o que segundo Gomes *et al.* (2010) atrai as moléculas para os centros ativos do carvão e formam uma monocamada.

O composto nitrogenado indol foi altamente adsorvido, possivelmente devido à ligação de hidrogênio entre o átomo de oxigênio do SAAC e o átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio do indol (as duas ligações $S=O$ do ácido sulfúrico fazem o SAAC operar como um bom receptor para a ligação de H). Além disso, os números de C (sp^2), a alta ionização e a carga no átomo de nitrogênio do indol podem ter contribuído para aumentar as forças de atração entre ele e o adsorvente (LI; KATZ; HU, 2019).

Observa-se que os compostos nitrogenados octadecanamida e hexadecanenitrila não foram adsorvidos completamente, provavelmente devido a limitação de preenchimento dos sítios ativos, atingindo a capacidade máxima de adsorção. Além disso, esses dois compostos são moléculas maiores ($C_{18}H_{37}NO$ e $C_{16}H_{31}N$) em comparação aos outros compostos estudados, o que pode ter aumentado a dificuldade de serem adsorvidos.

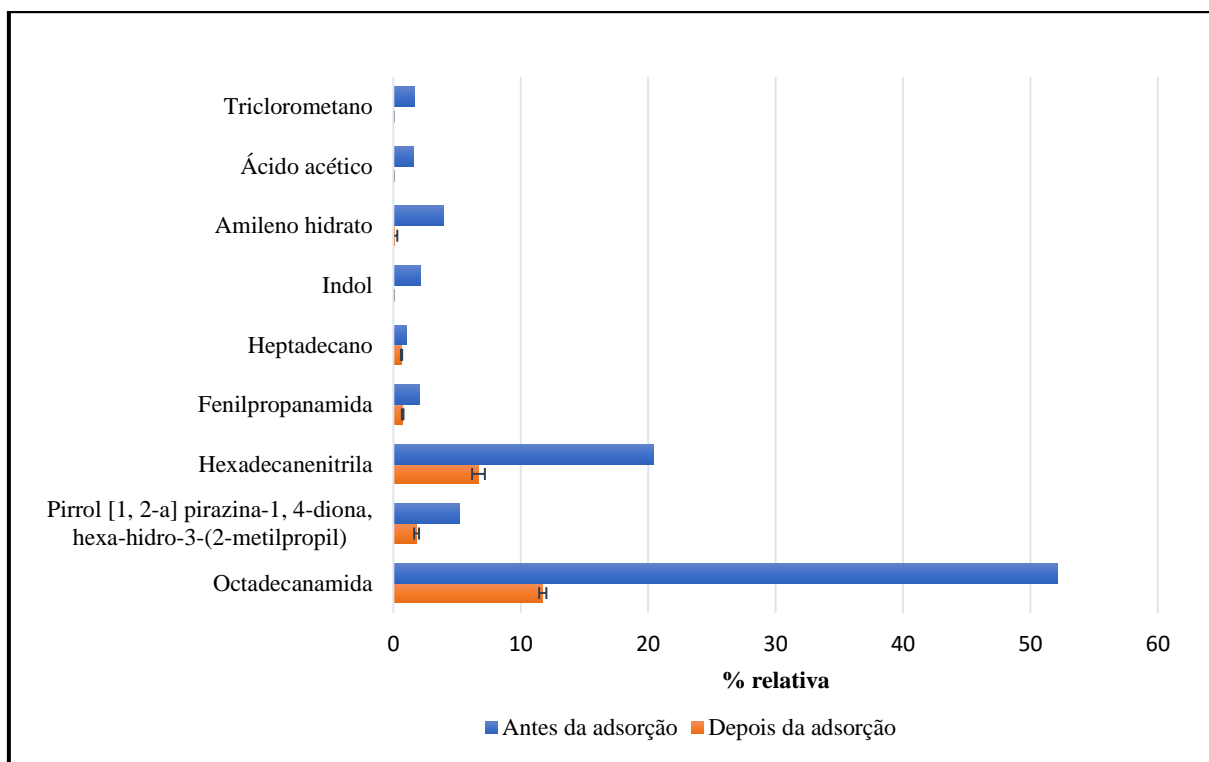


Figura 4.9: Resultado da análise de CG-EM de antes e depois da adsorção com o carvão SAAC

Em relação aos demais compostos presentes no bio-óleo, os compostos hidrato de amileno, triclorometano e ácido acético foram adsorvidos em sua totalidade, provavelmente devido às ligações químicas entre os átomos de Cl e O, presentes nestes compostos, e os grupos de enxofre presentes na superfície do SAAC. O heptadecano, no entanto, foi adsorvido em menor quantidade, provavelmente por ter uma cadeia carbônica maior ($C_{17}H_{36}$) e não apresentar um heteroátomo em sua estrutura.

Nesse estudo, os grupos funcionais do ácido fosfórico no processo de extração apresentaram boa interação com os compostos do bio-óleo, separando-os de maneira mais seletiva quando comparado com o processo de adsorção utilizando o carvão ativado de casca de dendê tratado quimicamente com ácido sulfúrico. Adicionalmente, destaca-se que adsorção utilizando o SAAC, embora não muito seletiva, mostrou-se efetiva para adsorção de moléculas

presentes no bio-óleo possuindo certa interação com os compostos nitrogenados. Assim, buscando uma melhoria na seletividade no processo de adsorção dos compostos nitrogenados, decidiu-se por tratar o mesmo carvão ativado com o ácido fosfórico, tendo em vista que os grupos funcionais do ácido fosfórico resultaram em boa seletividade para interação com compostos nitrogenados, em especial os do tipo heterocíclicos (vide seção 4.4.1).

4.4.2.3 Efeito das condições de adsorção sobre a separação de compostos nitrogenados

O estudo de adsorção por Planejamento Composto Central foi realizado utilizando o carvão FAAC a fim de se investigar as condições operacionais que favoreceriam a adsorção dos compostos nitrogenados. O bio-óleo utilizado nos testes foi o que apresentou o maior rendimento relativo de compostos nitrogenados (teste 13 do Planejamento Composto Central de pirólise, Tabela 3.2)

Na Tabela 4.8 são apresentados os resultados da ANOVA para o modelo quadrático reduzido obtido para a porcentagem de nitrogenados, em que o p-valor do modelo é satisfatoriamente significativo ($p < 0,0001$). O valor de R^2 de 0,9701 indica que 97,01% da variabilidade dos dados podem ser expressos pelo modelo, o que é considerado adequado.

Tabela 4.8: Tabela ANOVA do modelo quadrático reduzido para adsorção de nitrogenados

Variável	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média quadrática	Estat. F	p-valor	
Modelo	256,18	4	64,046	56,787	<0,0001	significante
M	6,7807	1	6,7807	6,0123	0,0440	
T	177,95	1	177,95	157,78	<0,0001	
T ²	67,113	1	67,113	59,507	0,0001	
M x T	4,3408	1	4,3408	3,8489	0,0906	
Residual	7,8946	7	1,1278			
Falta de Ajuste	6,7668	4	1,6917	2,5443		
Erro	1,1278	3	0,6649			
Cor total	264,08	11				
Desvio padrão	4,8996		R^2	0,9701		
Média	40,126		Adj. R^2	0,9530		

O modelo quadrático reduzido que prevê a porcentagem de nitrogenados (RN), após o processo de adsorção, em função das variáveis independentes codificadas massa (x_4) e temperatura (x_5) é apresentado na Equação (4.4).

$$RN = 37,841 - 0,9893 x_4 - 5,068 x_5 + 3,956 x_5^2 - 1,042 x_4 x_5 \quad (4.4)$$

A análise estatística indicou resíduos aleatórios, independentes e pequenos com distribuição normal (média de zero e variância constante). O histograma de distribuição e o gráfico de valores previstos e reais para o modelo encontram-se no Apêndice A.

4.4.2.3.1. Interação entre os parâmetros operacionais no processo de adsorção de compostos nitrogenados

Utilizando a metodologia de Superfície Resposta, foram avaliados os efeitos da massa de adsorvente (Ma) e da temperatura durante adsorção (T) na porcentagem de nitrogenados restantes no bio-óleo após o processo de adsorção, conforme apresentado na Figura 4.10.

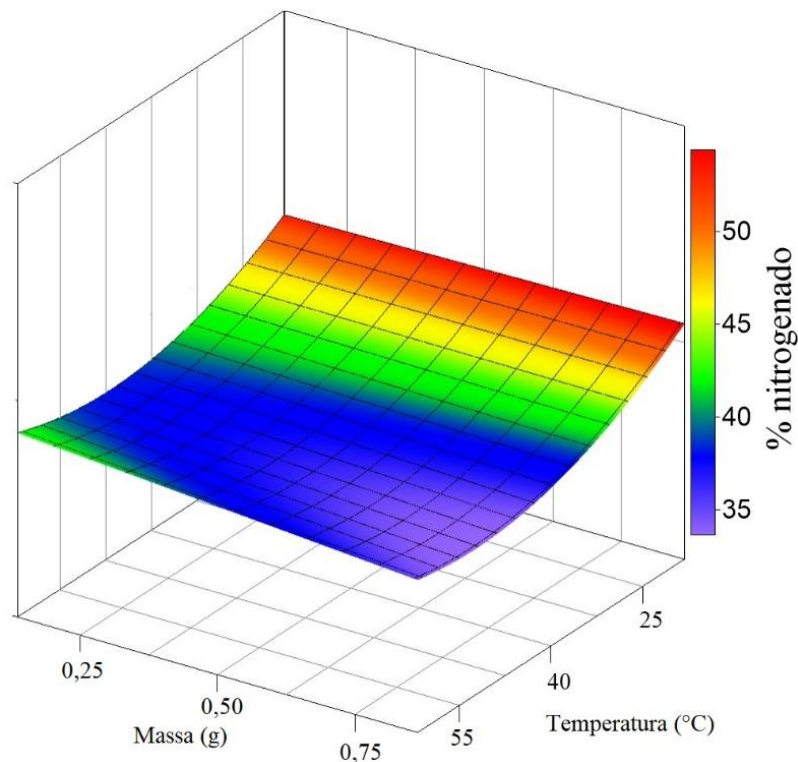


Figura 4.10: Interação entre massa e temperatura na porcentagem de compostos nitrogenados residual no líquido após adsorção

Pela análise da Figura 4.10, nota-se que, a massa teve influência significativa em relação a porcentagem de compostos nitrogenados resultantes no bio-óleo. À medida que a quantidade de massa aumenta, há uma diminuição da porcentagem de compostos nitrogenados, indicando maior interação entre estes compostos e o adsorvente. Provavelmente, a quantidade menor de massa utilizada nos experimentos foi insuficiente para a adsorção, saturando os sítios ativos do adsorvente antes de atingir uma adsorção satisfatória. Comportamento semelhante também foi observado por Carvalho *et al.* (2020), no estudo sobre possíveis materiais para remoção de compostos nitrogenados em derivados de petróleo, em que menores quantidades de massa foram menos eficientes na remoção.

Na Figura 4.10 também é possível verificar que a temperatura também teve influência significativa na adsorção de compostos nitrogenados, sendo a faixa acima do ponto central (40°C) a que obteve as menores porcentagens. De acordo com Nascimento *et al.* (2014) o aumento da temperatura pode alterar a viscosidade da solução e conseqüentemente aumenta a taxa de difusão entre o adsorvato e o adsorvente. Abedi *et al.* (2015), em estudo de adsorção como polímeros funcionalizados para remoção de espécies de nitrogênio de gasóleo, observou que o aumento da temperatura aumentou a eficiência de remoção do nitrogênio, porém diminuiu a seletividade.

4.4.2.4 Otimização processo de Adsorção

Assim como na otimização do rendimento de líquido no processo de pirólise, a otimização do processo de adsorção visando a diminuição da porcentagem de compostos nitrogenados, presentes no bio-óleo após a adsorção, foi realizada. Para tal, também utilizou-se o código implementado no *software* Matlab R2018a por Vieira *et al.* (2011) e a equação de regressão proveniente do Planejamento Composto Central. Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados do estudo de otimização e a validação do modelo.

Tabela 4.9: Otimização do processo de adsorção na diminuição de compostos nitrogenados

Escala de código		Escala original	
x ₄	1,21	Adsorvente	0,8 g
x ₅	0,80	Temperatura	52 °C
Porcentagem calculada (%)		Porcentagem experimental (%)	
34,12		34,92	

Pode-se notar que o resultado da análise experimental está em concordância com o valor previsto pelo modelo com um erro relativo inferior a 10%, indicando que a equação de regressão parece ser adequada para descrever o processo de adsorção de compostos nitrogenados.

Além disso, o resultado da análise experimental obtido sob as condições ideais definidas pelo estudo de otimização é superior a todos os obtidos nos dados do Planejamento Composto Central, evidenciando que essas seriam as condições operacionais ideais para a adsorção de compostos nitrogenados utilizando o carvão FAAC, considerando a faixa experimental estudada.

Adicionalmente, observa-se que os níveis obtidos via otimização estão em convergência com o resultado apresentado pela superfície resposta (Figura 4.16). Avaliando a Figura 4.16 nota-se que os maiores valores de massa de adsorvente ($x_4 = 1,21$) e temperatura acima do ponto central ($x_5 = 0,00$) foram as mais apropriadas para maximizar o processo de adsorção dos compostos nitrogenados. Dessa forma, o nível calculado para massa de adsorvente (0,8 g) e temperatura (52 °C) se mostram aceitáveis e dentro do limite esperado.

4.4.2.5 Adsorção com carvão ativado tratado quimicamente com ácido fosfórico (FAAC)

Os resultados das análises de CG-EM para as amostras de bio-óleo antes e depois do processo de adsorção com o carvão ativado FAAC, para o teste nas condições otimizadas de adsorção, estão apresentados na Figura 4.11. Assim como nos resultados de adsorção com o carvão ativado SAAC, a utilização do FAAC foi satisfatória, porém neste caso, a seletividade de adsorção entre os compostos foi maior.

Analisando a Figura 4.11, observa-se que não houve interação entre o FAAC e os compostos oxigenados (ácido acético e 1,4:3,6-dianidro- α -d-glucopiranosose) identificados na análise de CG-EM. Possivelmente o fato do carvão FAAC apresentar pH_{pcz} de 4,8 e o ácido acético possuir pK_a de 4,75, ambos com cargas muito próximas, dificultou a atração do composto com o carvão ativado, ficando o mesmo concentrado na fase fluída (não adsorvida). O mesmo comportamento pode ter ocorrido para o composto nitrogenado 1,4:3,6-dianidro- α -d-glucopiranosose.

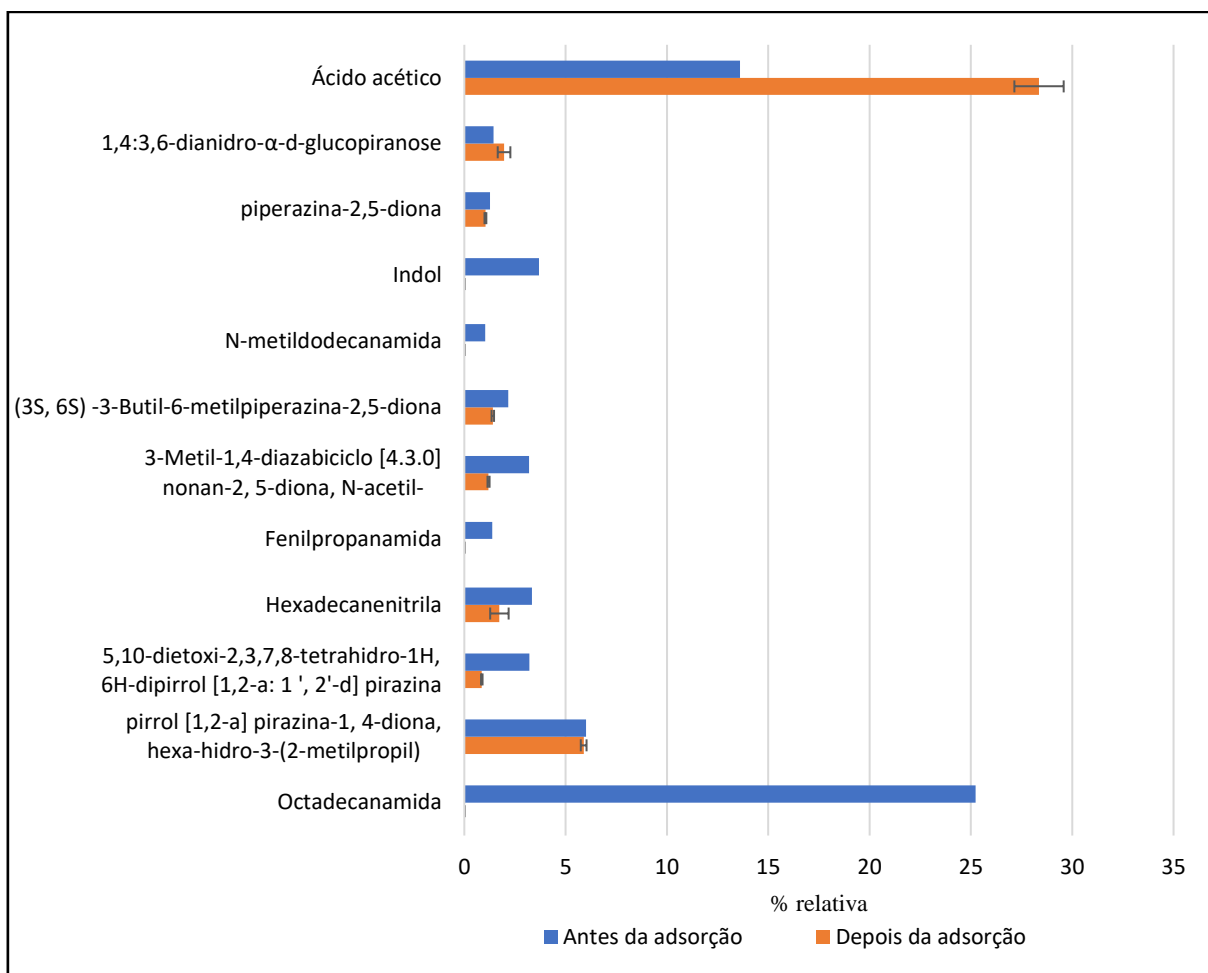


Figura 4.11: Resultado da análise de CG-EM de antes e depois da adsorção com FAAC

Em relação aos compostos nitrogenados, o grupo amida (N-metildodecanamida, fenilpropanamida e octadecanamida) foi preferencialmente adsorvido. Possivelmente esses compostos foram atraídos devido as ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio presente no FAAC e o átomo de oxigênio disponível nas aminas. O composto nitrogenado indol também foi altamente adsorvido, provavelmente devido a sua alta ionização, números de C (sp^2) e carga no átomo de nitrogênio que aumentam as forças de atração entre ele e o adsorvente (LI; KATZ; HU, 2019). Os outros compostos nitrogenados também foram adsorvidos porém em menor quantidade, provavelmente podem ter sido atraídos pelas ligações C-O-P, incorporadas ao carvão durante o processo de ativação com o H_3PO_4 (LUO; LI; SUN, 2019).

Além disso, pode se notar na Figura 4.11 que os hidrocarbonetos não foram identificados nessa amostra. Provavelmente, a concentração desses compostos foi muito baixa, ficando fora da faixa de detecção do CG-EM.

Os processos de adsorção dos compostos presentes no bio-óleo apresentaram comportamentos distintos quando utilizados o carvão de dendê tratado com ácido sulfúrico (SAAC) e tratado com ácido fosfórico (FAAC). Observou-se que o carvão SAAC teve interação com todas as classes identificadas (hidrocarbonetos, compostos oxigenados e nitrogenados), não havendo seletividade de compostos adsorvidos. Em contrapartida, o carvão FAAC não apresentou interação com os compostos oxigenados identificados, mas foi altamente seletivo para os compostos nitrogenados do grupo amida.

Assim, estudos mais aprofundados podem ser realizados para uma possível dessorção dos compostos de interesse que foram adsorvidos, como a octadecanamida. Observa-se também, que o composto com alto valor agregado, como o pirrol [1,2-a] pirazina-1, 4-diona, hexa-hidro-3-(2-metilpropil) teve uma parcela mínima adsorvida, permanecendo na fase aquosa para uma possível aplicação.

Visualmente notou-se uma diferença significativa nas amostras após adsorção usando os carvões SAAC e FAAC (Figura 4.12). É possível verificar que na amostra após a adsorção com o FAAC um ou mais compostos associados a coloração característica do bio-óleo (marrom) foram preferencialmente adsorvidos, entretanto tal fato não foi observado ao se utilizar o SAAC. Esse fato reforça que os mecanismos de interação e os tipos de compostos adsorvidos foram distintos para os 2 tipos de carvão ativado. Neste sentido, é possível que as características químicas (diferentes grupos funcionais) na superfície do carvão, bem como, as condições operacionais (massa e temperatura) foram determinantes para as diferenças no processo de adsorção.

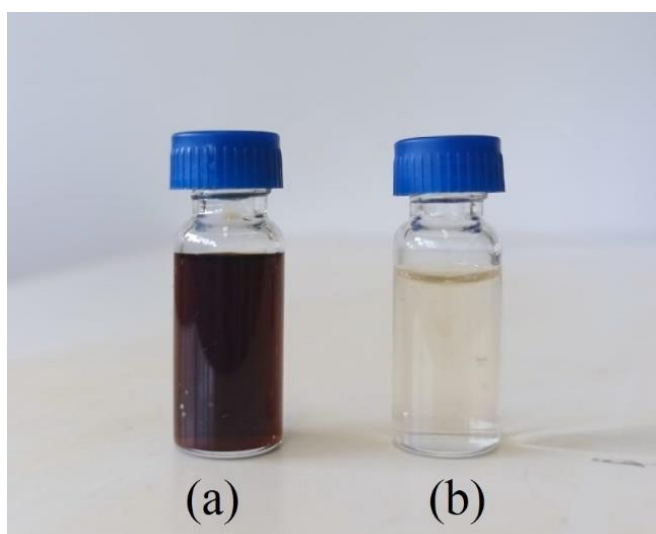


Figura 4.12: (a) amostra após adsorção utilizando o carvão SAAC; (b) amostra após adsorção utilizando o carvão FAAC

Em outros trabalhos apresentados na literatura sobre adsorção de compostos nitrogenados com carvão ativado, observou-se resultados promissores de remoção. Porém, com foco na remoção desses compostos como forma de purificação do bio-óleo para uso como combustível, não sendo a seletividade da adsorção entre os compostos nitrogenados um foco relevante (BHADRA; JHUNG, 2020; CARVALHO *et al.*, 2020; LI; KATZ; QIU, 2019).

Vale ressaltar que a técnica de adsorção para a separação de compostos nitrogenados é promissora, mas no caso da química fina, requer um estudo mais aprofundado. A investigação no sentido de buscar adsorventes com polaridades mais próximas aos compostos a serem adsorvidos e também se possível a escolha de materiais sem tratamento químico, pode ser potencialmente interessante, em especial para casos em que as moléculas de interesse ficam adsorvidas ao adsorvente. Isso porque, possivelmente o tratamento químico do carvão leva a adsorção por mecanismos químicos (compartilhamento de elétrons), o que pode tornar o processo posterior de dessorção mais complexo.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi verificado que a microalga *Spirulina platensis* possui um potencial promissor como matéria-prima para a produção de bio-óleo via pirólise lenta quando se deseja obter compostos nitrogenados para aplicação em química fina.

O efeito da carga de massa, temperatura e taxa de aquecimento no rendimento de líquido foram analisados pelo Planejamento Composto Central associado à metodologia de Superfície Resposta, sendo a interação entre temperatura e taxa de aquecimento a mais significativa. No estudo de otimização as condições para maximizar o rendimento líquido foram determinadas ($M = 1,98 \text{ g}$, $T = 556 \text{ °C}$ e $T_x = 10,24 \text{ °C min}^{-1}$), e as mesmas foram validadas experimentalmente, com um rendimento de 64,59%. Os resultados das análises de CG-EM mostraram maiores formações de compostos nitrogenados do que os outros compostos em todos os testes. O maior rendimento de compostos nitrogenados foi de 90,64%, gerado nas condições operacionais $M = 3,75 \text{ g}$, $T = 450 \text{ °C}$ e $T_x = 1,7 \text{ °C min}^{-1}$.

O processo de extração com ácidos fosfórico obteve resultados favoráveis na separação de classe dos compostos, tendo permanecido compostos cíclicos na fase pesada e não cíclicos na fase leve. Já adsorção com o carvão FAAC mostrou-se favorável na separação seletiva dos compostos nitrogenados da classe amida. Os processos de extração e adsorção são evidenciados como rotas potenciais para a purificação de compostos nitrogenados; entretanto, mais investigações devem ser realizadas.

Como perspectiva de trabalhos futuros, sugere-se que seja realizado um estudo mais detalhado sobre o processo de extração, especialmente utilizados solventes verdes. Em relação a adsorção, sugere-se que seja realizado um estudo com a utilização de adsorventes com polaridades mais próximas aos compostos a serem adsorvidos e se possível a utilização de adsorventes naturais que são considerados alternativos e de baixo custo. Sugere-se ainda um estudo de dessorção ou a aplicação de tecnologias híbridas com objetivo de separar efetivamente os produtos químicos de alto valor agregado.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS

- ABEDI, A.; CHITANDA, J.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Synthesis and application of functionalized polymers for the removal of nitrogen and sulfur species from gas oil. **Fuel Processing Technology**, v. 131, p. 473–482, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.031>
- ABOULKAS, A.; HAMMANI, H.; EL ACHABY, M.; BILAL, E.; BARAKAT, A.; EL HARFI, K. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 400–408, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.098>
- AKHTAR, J.; NORAI SHAH, S. A. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5101–5109, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>
- ANDRADE, L. A.; BARROZO, M. A. S.; VIEIRA, L. G. M. Catalytic solar pyrolysis of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Solar Energy**, v. 173, n. June, p. 928–938, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.035>
- ARAUJO, G. S.; MATOS, L. J. B. L.; GONÇALVES, L. R. B.; FERNANDES, F. A. N.; FARIAS, W. R. L. Bioresource Technology Bioprospecting for oil producing microalgal strains: Evaluation of oil and biomass production for ten microalgal strains. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5248–5250, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.089>
- ASOMANING, J.; MUSSONE, P.; BRESSLER, D. C. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 1–7, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.005>
- ATAEEFARD, M.; SAEB, M. R. A multiple process optimization strategy for manufacturing environmentally friendly printing toners. **Journal of Cleaner Production**, v. 108, p. 121–130, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.07.016>
- ATAEEFARD, M.; SHADMAN, A.; SAEB, M. R.; MOHAMMADI, Y. A hybrid mathematical model for controlling particle size, particle size distribution, and color properties of toner particles. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 122, n. 8, p. 1–14, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0242-1>

AZIZI, K.; KESHAVARZ MORAVEJI, M.; ARREGI, A.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; OLAZAR, M. On the pyrolysis of different microalgae species in a conical spouted bed reactor: Bio-fuel yields and characterization. **Bioresource Technology**, v. 311, n. February, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123561>

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**, n. xxxx, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.12.001>

BEDIA, J.; PEÑAS-GARZÓN, M.; GÓMEZ-AVILÉS, A.; RODRIGUEZ, J. J.; BELVER, C. Review on Activated Carbons by Chemical Activation with FeCl₃. C — **Journal of Carbon Research**, v. 6, n. 2, p. 21, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/c6020021>

BHADRA, B. N.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of nitrogenous compounds from microalgae-derived bio-oil using metal-organic frameworks with an amino group. **Chemical Engineering Journal**, v. 388, n. November 2019, p. 124195, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124195>

BOUCHET, R.; SIEBERT, E. Proton conduction in acid doped polybenzimidazole. v. 118, p. 287–299, 1999.

BRANDENBURG, K.; GARIDEL, P.; GUTSMANN, T. **Physicochemical Properties of Microbial Glycopolymers**. First edit ed. [S. l.]: Elsevier Inc., 2010. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374546-0.00038-9>

BRASIL, B.; SIQUEIRA, F.; SALUM, T.; ZANETTE, C.; SPIER, M. Microalgae and cyanobacteria as enzyme biofactories. **Algal Research**, v. 25, n. February, p. 76–89, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.04.035>

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

BRIDGWATER, A. V.; BRIDGE, S. A. A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies. **Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization**, p. 11–92, 1991. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-94-011-3844-4_2

CARVALHO, M. A. F.; AGUIAR, D. V. A.; VAZ, B. G.; FERREIRA, M. E.; ANDRADE, L.

- A.; OSTROSKI, I. C. A potential material for removal of nitrogen compounds in petroleum and petrochemical derivatives. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–16, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1798938>
- CAZETTA, A. L.; AZEVEDO, S. P.; PEZOTI, O.; SOUZA, L. S.; VARGAS, A. M. M.; PAULINO, A. T.; MORAES, J. C. G.; ALMEIDA, V. C. Thermally activated carbon from bovine bone: Optimization of synthesis conditions by response surface methodology. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, n. 1, p. 455–462, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.022>
- 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.076>
- CHAIWONG, K.; KIATSIRIROAT, T.; VORAYOS, N.; THARARAX, C. Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 600–606, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.05.035>
- CHEN, J.; ZHANG, L.; YANG, G.; WANG, Q.; LI, R.; LUCIA, L. A. Preparation and characterization of activated carbon from hydrochar by phosphoric acid activation and its adsorption performance in prehydrolysis liquor. **BioResources**, v. 12, n. 3, p. 5928–5941, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5928-5941>
- CHENG, M. C.; KER, Y.; YU, T. H.; LIN, L. Y.; PENG, R.; PENG, C. H. Chemical Synthesis of 9 (Z) -Octadecenamide and Its Hypolipidemic Effect: A Bioactive Agent Found in the Essential Oil of Mountain Celery Seeds. v. 9, p. 1502–1508, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jf903573g>
- CHHITI, Y.; SALVADOR, S.; COMMANDRÉ, J. M.; BROUST, F. Thermal decomposition of bio-oil: Focus on the products yields under different pyrolysis conditions. **Fuel**, v. 102, p. 274–281, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.098>
- CONTESCU, C.; ADHIKARI, S.; GALLEGU, N.; EVANS, N.; BISS, B. Activated Carbons Derived from High-Temperature Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. **C**, v. 4, n. 3, p. 51, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/c4030051>
- COSTA, R.; DUGO, P.; MONDELLO, L. **Sampling and sample preparation techniques for**

the determination of the volatile components of milk and dairy products. [S. l.]: Elsevier, 2012. v. 4E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00127-7>

DAI, M.; YU, Z.; FANG, S.; MA, X. Behaviors, product characteristics and kinetics of catalytic co-pyrolysis spirulina and oil shale. **Energy Conversion and Management**, v. 192, n. April, p. 1–10, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.032>

DEMIRBAS, A.; FATIH DEMIRBAS, M. Importance of algae oil as a source of biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 163–170, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.055>

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. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 95, p. 145–155, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.001>

FAN, Y.; CAI, D.; ZHANG, S.; WANG, H.; GUO, K.; ZHANG, L.; YANG, L. Effective removal of nitrogen compounds from model diesel fuel by easy-to-prepare ionic liquids. **Separation and Purification Technology**, v. 222, n. April, p. 92–98, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.04.026>

FANGHUA, L.; 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, n. April, p. 481–497, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.026>

FAO, F. and agriculture organization of the united nations; HABIB, M. A. B.; PARVIN, M.; HUNTINGTON, T. C.; HASAN, M. R. **A review on culture, production and use of spirulina as food for humans and feeds for domestic animals and fish.** [S. l.: s. n.].

FERMOSO, J.; CORONADO, J. M.; SERRANO, D. P.; PIZARRO, P. **Pyrolysis of microalgae for fuel production.** [S. l.]: Elsevier Ltd., 2017. E-book. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101023-5.00011-X>

FERREIRA, M. E.; VAZ, B. G.; BORBA, C. E.; ALONSO, C. G.; OSTROSKI, I. Modified activated carbon as a promising adsorbent for quinoline removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.034>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.059>

FOGLIZZO, R.; NOVAK, A. Spectres de vibration de quelques halogénures de pyridinium. **Journal de Chimie Physique**, v. 66, p. 1539–1550, 1969. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1051/jcp/196966s21539>

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. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 305–313, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.147>

GIRIDHAR BABU, A.; 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 Research**, v. 23, p. 178–185, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.02.004>

GLIPA, X.; BONNET, B.; MULA, B.; JONES, D. J.; ROZIÈRE, J. Investigation of the conduction properties of phosphoric and sulfuric acid doped polybenzimidazole. **Journal of Materials Chemistry**, v. 9, n. 12, p. 3045–3049, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/a906060j>

GONG, X.; ZHANG, B.; ZHANG, Y.; HUANG, Y.; XU, M. Investigation on pyrolysis of low lipid microalgae *Chlorella vulgaris* and *Dunaliella salina*. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 1, p. 95–103, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef401500z>

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>

GUO, F.; WANG, X.; YANG, X. Potential pyrolysis pathway assessment for microalgae-based aviation fuel based on energy conversion efficiency and life cycle. **Energy Conversion and Management**, v. 132, p. 272–280, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.11.020>

HABAKI, H.; HAYASHI, T.; SINTHUPINYO, P.; EGASHIRA, R. Purification of glycerol

from transesterification using activated carbon prepared from *Jatropha* Shell for biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103303, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103303>

HAN, D. Y.; LI, G. X.; CAO, Z. B.; ZHAI, X. Y.; YUAN, M. M. A Study on the Denitrogenation of Fushun Shale Oil. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, p. 622–628, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.509085>

HE, R.; YE, X. P.; ENGLISH, B. C.; SATRIO, J. A. Bioresource Technology Influence of pyrolysis condition on switchgrass bio-oil yield and physicochemical properties. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 21, p. 5305–5311, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.069>

HONG, X.; LI, Y.; GAO, C. Adsorption removing various basic nitrogen compounds from model diesel over allochroic silica gel. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0263617418798101>

HONG, Y.; CHEN, W.; LUO, X.; PANG, C.; LESTER, E.; WU, T. Microwave-enhanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for syngas production. **Bioresource Technology**, v. 237, p. 47–56, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.006>

HORNUNG, A. **Transformation of biomass theory to practice**. [S. l.]: Jhon Wiley & Sons, Ltd, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781118693643.ch6>

HOSSEINNEZHAD, M.; SHADMAN, A.; SAEB, M. R.; MOHAMMADI, Y. A new direction in design and manufacture of co-sensitized dye solar cells: Toward concurrent optimization of power conversion efficiency and durability. **Opto-electronics Review**, v. 25, n. 3, p. 229–237, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.06.003>

HU, J.; NAGARAJAN, D.; ZHANG, Q.; CHANG, J. S.; LEE, D. J. Heterotrophic cultivation of microalgae for pigment production: A review. **Biotechnology Advances**, v. 36, n. 1, p. 54–67, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.09.009>

HU, X.; GHOLIZADEH, M. **Biomass pyrolysis: A review of the process development and challenges from initial researches up to the commercialisation stage**. [S. l.]: Elsevier B.V. and Science Press, 2019. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.024>

HU, Z.; ZHENG, Y.; YAN, F.; XIAO, B.; LIU, S. Bio-oil production through pyrolysis of blue-

green algae blooms (BGAB): Product distribution and bio-oil characterization. **Energy**, v. 52, p. 119–125, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.059>

HUANG, F.; TAHMASEBI, A.; MALIUTINA, K.; YU, J. Formation of nitrogen-containing compounds during microwave pyrolysis of microalgae: Product distribution and reaction pathways. **Bioresource Technology**, v. 245, n. August, p. 1067–1074, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.093>

HUNSOM, M.; SAILA, P.; CHAIYAKAM, P.; KOSITNAN, W. Comparison and combination of solvent extraction and adsorption for crude glycerol enrichment. **International Journal of Renewable Energy Research**, v. 3, n. 2, p. 364–371, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.20508/ijrer.73528>

HUSSAIN, F.; SHAH, S. Z.; AHMAD, H.; ABUBSHAIT, S. A.; ABUBSHAIT, H. A.; LAREF, A.; MANIKANDAN, A.; KUSUMA, H. S.; IQBAL, M. Microalgae an ecofriendly and sustainable wastewater treatment option: Biomass application in biofuel and bio-fertilizer production. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 137, n. August 2019, p. 110603, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110603>

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. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–16, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.171>

JENA, U.; DAS, K. C. Comparative evaluation of thermochemical liquefaction and pyrolysis for bio-oil production from microalgae. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 11, p. 5472–5482, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef201373m>

JENA, U.; DAS, K. C.; KASTNER, J. R. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 10, p. 6221–6229, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.057>

JUNG, F.; KRÜGER-GENGE, A.; WALDECK, P.; KÜPPER, J.-H. *Spirulina platensis*, a super food? **Journal of Cellular Biotechnology**, v. 5, n. 1, p. 43–54, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3233/jcb-189012>

KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and Sustainable Energy**

Reviews, v. 57, p. 1126–1140, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>

KAPELLOS, G. E. **Microbial Strategies for Oil Biodegradation**. 1. ed. [S. l.]: Elsevier Inc., 2017. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804595-4.00002-X>

KARIMI, S.; TAVAKKOLI, M. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, n. November 2018, p. 535–553, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.025>

KHOPKAR, S. M. **Basic concepts of analytical chemistry**. [S. l.]: New Age International, 1998.

KHOSRAVANIPOUR MOSTAFAZADEH, A.; SOLOMATNIKOVA, O.; DROGUI, P.; TYAGI, R. D. **A review of recent research and developments in fast pyrolysis and bio-oil upgrading**. [S. l.]: Biomass Conversion and Biorefinery, 2018. v. 8 Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0320-z>

KISLIK, V. S. **Modern (Classical) Fundamental Principles of Solvent Extraction**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53778-2.10001-9>

KORU, E. Earth Food Spirulina (Arthrospira): Production and quality standarts. 2012. Disponível em: <https://doi.org/DOI: 10.5772/31848>

KOSEK, K.; LUCZKIEWICZ, A.; FUDALA-KSIAŻEK, S.; JANKOWSKA, K.; SZOPIŃSKA, M.; SVAHN, O.; TRÄNCKNER, J.; KAISER, A.; LANGAS, V.; BJÖRKLUND, E. Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries. **Environmental Science and Policy**, v. 112, n. April, p. 213–226, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2020.06.011>

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobaltions removal by adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 74–83, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.038>

LATITHA, P.; VIJAY KUMAR, V.; VIDHYPRIYA, P.; LAKSHMI, P.; KRISHNA, R.; SAKTHIVEL, N. Anticancer potential of pyrrole (1,2,a) pyrazine 1 4, dione, hexahydro 3-(2-methyl propyl)(PPDHMP) extracted from a new marine bacterium, Staphylococcus sp . strain

MB30. **Apoptosis**, v. 21, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10495-016-1221-x>

LEE, J.; KWON, E. E.; PARK, Y. K. Recent advances in the catalytic pyrolysis of microalgae. **Catalysis Today**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.010>

LI, F.; KATZ, L.; HU, Z. Adsorption of Major Nitrogen-Containing Components in Microalgal Bio-Oil by Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics, and Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) Model. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03804>

LI, F.; KATZ, L.; QIU, S. Adsorptive Selectivity and Mechanism of Three Different Adsorbents for Nitrogenous Compounds Removal from Microalgae Bio-Oil. research-article. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 10, p. 3959–3968, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04934>

LUO, Y.; LI, D.; SUN, X. The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 6, p. 5008–5021, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03220-x>

MA, Z.; ZHANG, Y.; LI, C.; YANG, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, C.; WANG, S. N-doping of biomass by ammonia (NH₃) torrefaction pretreatment for the production of renewable N-containing chemicals by fast pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 292, p. 122034, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122034>

MALIUTINA, K.; TAHMASEBI, A.; YU, J. The transformation of nitrogen during pressurized entrained-flow pyrolysis of *Chlorella vulgaris*. **Bioresource Technology**, v. 262, n. March, p. 90–97, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.073>

MANIMARAN, M.; KANNABIRAN, K. Marine Streptomyces Sp. VITMK1 derived Pyrrolo [1, 2-A] Pyrazine-1, 4-Dione, Hexahydro-3-(2-Methylpropyl) and Its Free Radical Scavenging Activity. **The Open Bioactive Compounds Journal**, p. 23–30, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.2174/1874847301705010023>

MANZOLI, L.; PEREIRA, G.; FERREIRA, M. E.; BRITO, N. N.; OSTROSKI, I. C. Cosmetic wastewater primary treatment by fenton process and final polishing adsorption. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 24, p. 13, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.5902/2236117040701>

MEDEIROS, V. P. B.; PIMENTEL, T. C.; SANT'ANA, A. S.; MAGNANI, M. Microalgae in the meat processing chain: feed for animal production or source of techno-functional

ingredients. **Current Opinion in Food Science**, v. 37, p. 125–134, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2020.10.014>

METTLER, M. S.; PAULSEN, A. D.; VLACHOS, D. G.; DAUENHAUER, P. J. The chain length effect in pyrolysis: Bridging the gap between glucose and cellulose. **Green Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 1284–1288, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2gc35184f>

MIYAZATO, T.; NURYONO, N.; KOBUNE, M.; RUSDIARSO, B.; OTOMO, R.; KAMIYA, Y. Phosphate recovery from an aqueous solution through adsorption-desorption cycle over thermally treated activated carbon. **Journal of Water Process Engineering**, v. 36, n. December 2019, p. 101302, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101302>

MOHAMADZADEH SHIRAZI, H.; KARIMI-SABET, J.; GHOTBI, C. Biodiesel production from Spirulina microalgae feedstock using direct transesterification near supercritical methanol condition. **Bioresource Technology**, v. 239, p. 378–386, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.073>

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>

POURKARIMI, S.; HALLAJISANI, A.; ALIZADEHDAKHEL, A.; NOURALISHAHI, A. Biofuel production through micro- and macroalgae pyrolysis – A review of pyrolysis methods and process parameters. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, n. December 2018, p. 104599, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.015>

PRADO, G. H. C.; RAO, Y.; KLERK, A. De. Nitrogen Removal from Oil : A Review. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02779>

PU, H. T.; QIAO, L.; LIU, Q. Z.; YANG, Z. L. A new anhydrous proton conducting material based on phosphoric acid doped polyimide. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 10, p. 2505–2510, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.04.033>

QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; DONG, Z.; XI-FENG, Z. Analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 84, n. 2, p. 131–138, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.01.002>

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. O. The Engineering of Pt / Carbon Catalyst Preparation.

University of Illinois at Chicago, 2004.

REYNEL-AVILA, H. E.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; SILVESTRE-ALBERO, J. Assessment of naproxen adsorption on bone char in aqueous solutions using batch and fixed-bed processes. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, p. 187–195, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.013>

ROCHA, K. C.; ALONSO, C. G.; LEAL, W. G. O.; SCHULTZ, E. L.; ANDRADE, L. A.; OSTROSKI, I. C. Slow pyrolysis of *Spirulina platensis* for the production of nitrogenous compounds and potential routes for their separation. **Bioresource Technology**, v. 313, n. June, p. 123709, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123709>

RONSSSE, F.; VAN HECKE, S.; 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/gcbb.12018>

RONY, A. H.; MOSIMAN, D.; SUN, Z.; QIN, D.; ZHENG, Y.; BOMAN, J. H.; FAN, M. A novel solar powered biomass pyrolysis reactor for producing fuels and chemicals. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 132, n. March, p. 19–32, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.020>

ROY-LACHAPELLE, A.; SOLLIEC, M.; BOUCHARD, M. F.; SAUVÉ, S. Detection of cyanotoxins in algae dietary supplements. **Toxins**, v. 9, n. 3, p. 1–17, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/toxins9030076>

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>

SALEHI, E.; ABEDI, J.; HARDING, T. Bio-oil from sawdust: Pyrolysis of sawdust in a fixed-bed system. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 7, p. 3767–3772, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ef900112b>

SALLEH, M. Z. M.; HADJ-KALI, M. K.; HIZADDIN, H. F.; HASHIM, M. A. Extraction of nitrogen compounds from model fuel using 1-ethyl-3- methylimidazolium methanesulfonate. **Separation and Purification Technology**, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.068>

SÁNCHEZ, M.; BERNAL-CASTILLO, J.; ROZO, C.; RODRÍGUEZ, I. **Spirulina (ARTHROSPIRA): An edible microorganism: A review**. Vol. 8 ed. Bogotá: [s. n.], 2003.

SANDESH SURESH, K.; SURESH, P. V.; KUDRE, T. G. **Prospective ecofuel feedstocks for sustainable production**. [S. l.]: Elsevier Ltd., 2019. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102728-8.00004-8>

SANTOS, D. F.; CHAVES, A. R.; OSTROSKI, I. C. Naphthenic acid removal in model and real aviation kerosene mixture. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–14, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1783539>

SHARMA, A.; WANG, S.; PAREEK, V.; YANG, H.; ZHANG, D. Multi-fluid reactive modeling of fluidized bed pyrolysis process. **Chemical Engineering Science**, v. 123, p. 311–321, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.019>

SIMÃO, B. L.; SANTANA, J. A.; CHAGAS, B. M. E.; CARDOSO, C. R.; ATAÍDE, C. H. Pyrolysis of *Spirulina maxima*: Kinetic modeling and selectivity for aromatic hydrocarbons. **Algal Research**, v. 32, n. April, p. 221–232, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.04.007>

SONI, R. A.; SUDHAKAR, K.; RANA, R. S. *Spirulina e From growth to nutritional product: A review*. **Trends in Food Science & Technology**, v. 69, p. 157–171, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.09.010>

SUGANUMA, S.; ARITA, K.; NAKANO, F.; TSUJI, E.; KATADA, N. Adsorption kinetics in removal of basic nitrogen-containing compounds from practical heavy oils by amorphous silica-alumina. **Fuel**, v. 266, n. October 2019, p. 117055, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117055>

SUN, H.; SUN, K.; WANG, F.; LIU, Y.; DING, L.; XU, W.; SUN, Y.; JIANG, J. Catalytic self-activation of Ca-doped coconut shell for in-situ synthesis of hierarchical porous carbon supported CaO transesterification catalyst. **Fuel**, v. 285, n. August 2020, p. 119192, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119192>

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).

Pure and Applied Chemistry, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

TORRES-TIJI, Y.; FIELDS, F. J.; MAYFIELD, S. P. Microalgae as a future food source. **Biotechnology Advances**, v. 41, n. August 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107536>

VASUDEV, V.; KU, X.; LIN, J. Kinetic study and pyrolysis characteristics of algal and lignocellulosic biomasses. **Bioresource Technology**, v. 288, n. April, p. 121496, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121496>

VIEIRA, L. G. M.; SILVÉRIO, B. C.; DAMASCENO, J. R.; BARROZO, M. A. S. Performance of hydrocyclones with different geometries. v. 89, n. August, p. 655–662, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cjce.20461>

WANG, H.; TIAN, W.; ZENG, F.; DU, H.; ZHANG, J.; LI, X. Catalytic hydrothermal liquefaction of *Spirulina* over bifunctional catalyst to produce high-quality biofuel. **Fuel**, v. 282, n. July, p. 118807, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118807>

WANG, K. Pyrolysis and catalytic pyrolysis of protein-and lipid-rich feedstock. p. 161, 2014. Disponível em: <http://lib.dr.iastate.edu/etd/13936/>

WANG, X.; SHENG, L.; YANG, X. Pyrolysis characteristics and pathways of protein, lipid and carbohydrate isolated from microalgae *Nannochloropsis* sp. **Bioresource Technology**, v. 229, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.018>

WANG, X.; TANG, X.; YANG, X. Pyrolysis mechanism of microalgae *Nannochloropsis* sp. based on model compounds and their interaction. **Energy Conversion and Management**, v. 140, p. 203–210, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.02.058>

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling**. [S. l.]: Walter de Gruyter, 2012.

YANG, C.; LI, R.; ZHANG, B.; QIU, Q.; WANG, B.; YANG, H.; DING, Y.; WANG, C. Pyrolysis of microalgae: A critical review. **Fuel Processing Technology**, v. 186, n. January, p. 53–72, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.012>

YANG, X.; WANG, X.; ZHAO, B.; LI, Y. Simulation Model of Pyrolysis Biofuel Yield Based on Algal Components and Pyrolysis Kinetics. **Bioenergy Research**, v. 7, n. 4, p. 1293–1304,

2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12155-014-9467-z>

YOUSUF, A. **Fundamentals of Microalgae Cultivation**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2020. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817536-1.00001-1>

YU, Z.; DAI, M.; HUANG, M.; FANG, S.; XU, J.; LIN, Y.; MA, X. Catalytic characteristics of the fast pyrolysis of microalgae over oil shale: Analytical Py-GC/MS study. **Renewable Energy**, v. 125, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.136>

ZAINAN, N. H.; SRIVATSA, S. C.; LI, F.; BHATTACHARYA, S. Quality of bio-oil from catalytic pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*. **Fuel**, v. 223, n. March 2017, p. 12–19, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.166>

ZHANG, Z.; ZHAO, Y.; WANG, T. Spirulina hydrothermal carbonization: Effect on hydrochar properties and sulfur transformation. **Bioresource Technology**, v. 306, n. March, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123148>

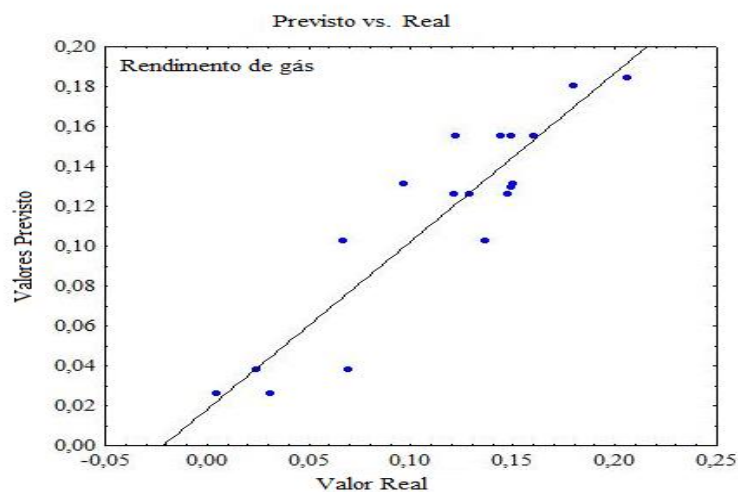
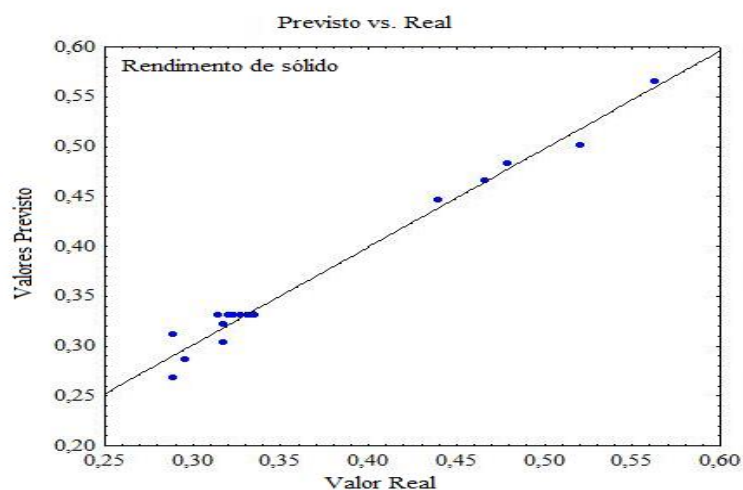
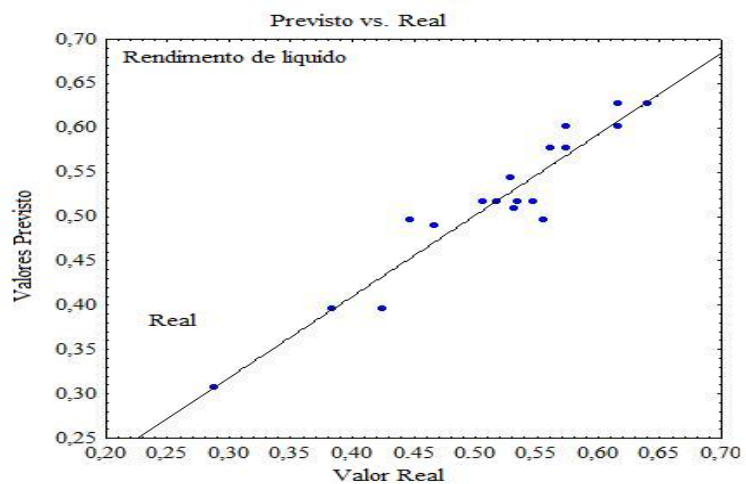
ZHAO, X.; STÖKLE, K.; BECKER, G. C.; ZIMMERMANN, M.; KRUSE, A. Hydrothermal carbonization of *Spirulina platensis* and *Chlorella vulgaris* combined with protein isolation and struvite production. **Bioresource Technology Reports**, v. 6, n. January, p. 159–167, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.01.006>

ZHU, L. D.; HILTUNEN, E.; ANTILA, E.; ZHONG, J. J.; YUAN, Z. H.; WANG, Z. M. Microalgal biofuels: Flexible bioenergies for sustainable development. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 1035–1046, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.003>

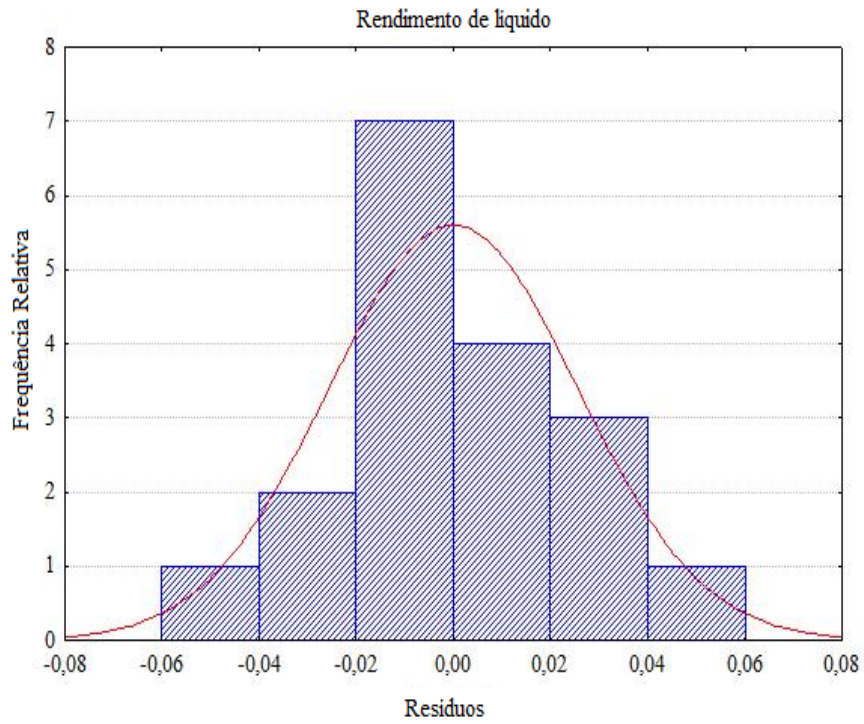
ZIYUE, T.; CHEN, W.; CHEN, Y.; YANG, H.; CHEN, H. Co-pyrolysis of microalgae and plastic : Characteristics and interaction effects. **Bioresource Technology**, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.083>

APÊNDICE A

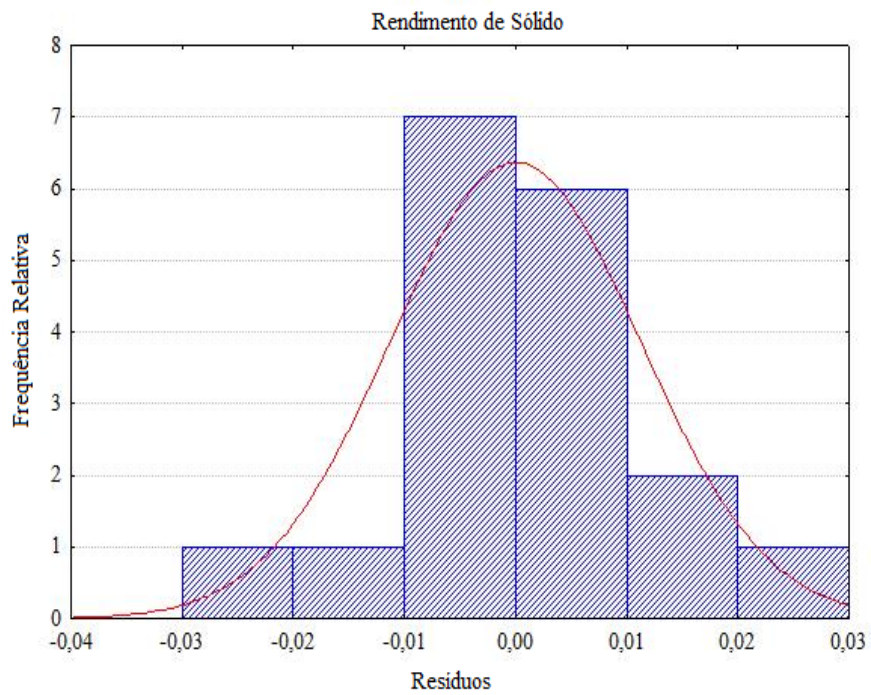
A.1 Valor previsto de rendimento de líquido, sólido e gás versus valor real proposto pelo delineamento do composto central



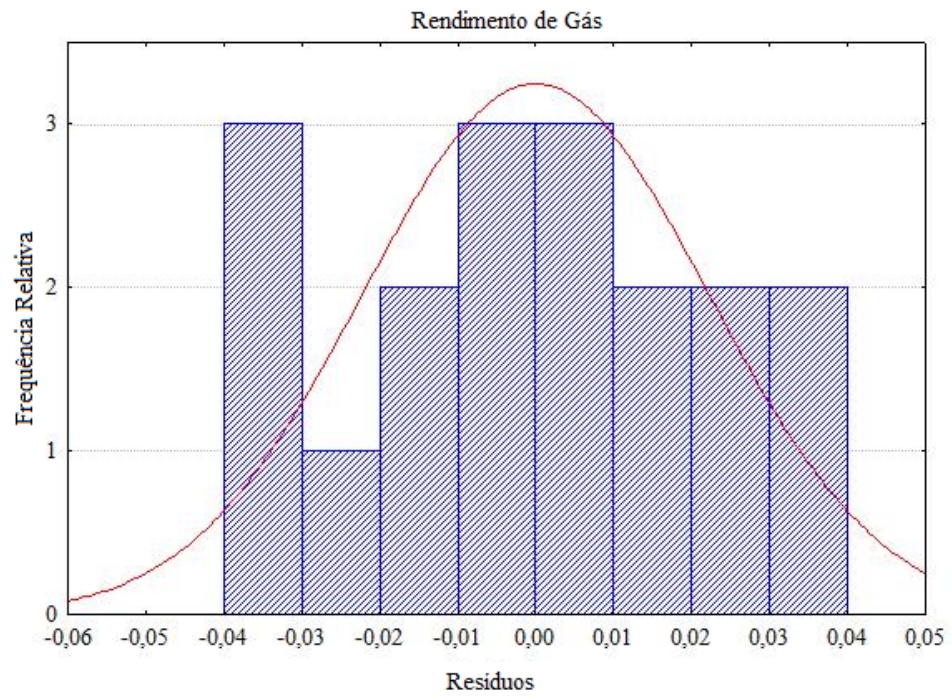
A.2 Histograma dos resíduos para rendimento de líquido, sólido e gás



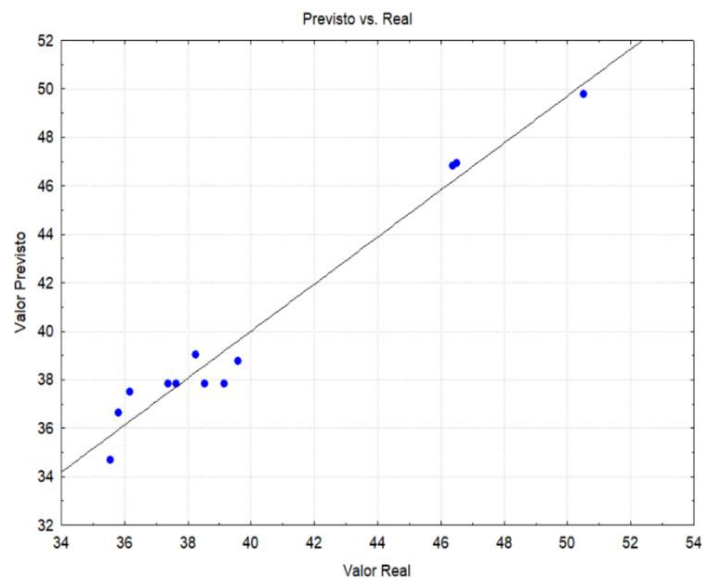
A.3 Histograma dos resíduos para rendimento de sólido



A.4 Histograma dos resíduos para rendimento de gás



A.5 Histograma dos resíduos para porcentagem de nitrogenados após adsorção



A.6 Valor previsto de porcentagem de nitrogenados após adsorção versus valor real proposto pelo delineamento do composto central

