



# UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

**MAILENA SILVA DOURADO**

**OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS VERDES  
SIMILARES AO DIESEL DE PETRÓLEO POR  
PIRÓLISE CATALÍTICA DA FRAÇÃO LIPÍDICA  
DE MICROALGAS**



**SALVADOR  
2022**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**ESCOLA POLITÉCNICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

**MAILENA SILVA DOURADO**

**OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS VERDES SIMILARES  
AO DIESEL DE PETRÓLEO POR PIRÓLISE CATALÍTICA  
DA FRAÇÃO LIPÍDICA DE MICROALGAS**

Salvador  
2022

**MAILENA SILVA DOURADO**

**OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS VERDES SIMILARES  
AO DIESEL DE PETRÓLEO POR PIRÓLISE CATALÍTICA  
DA FRAÇÃO LIPÍDICA DE MICROALGAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Industrial.

Orientador: Dr. Emerson Andrade Sales  
Coorientador: Dr. Roger Thomas François Fréty

Salvador

2022

## FICHA CATALOGRÁFICA

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA), com os dados fornecidos pelo (a) autor(a).

Dourado, Mailena Silva  
OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS VERDES SIMILARES AO  
DIESEL DE PETRÓLEO POR PIRÓLISE CATALÍTICA DA FRAÇÃO  
LIPÍDICA DE MICROALGAS / Mailena Silva Dourado. --  
Salvador Bahia, 2022.  
147 f. : il

Orientador: Emerson Andrade Sales.  
Coorientador: Roger Thomas Fréty.  
Tese (Doutorado - Programa de Engenharia  
Industrial PEI) -- Universidade Federal da Bahia,  
Universidade Federal da Bahia, 2022.

1. Pirólise rápida. 2. Catálise. 3. Microalgas. 4.  
Hidrocarbonetos verdes. I. Sales, Emerson Andrade.  
II. Fréty, Roger Thomas . III. Título.

# OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS VERDES SIMILARES AO DIESEL DE PETRÓLEO POR PIRÓLISE CATALÍTICA DA FRAÇÃO LIPÍDICA DE MICROALGAS

**MAILENA SILVA DOURADO**

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:



Prof.º Dr. Emerson Andrade Sales

---

Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Denis Diderot Paris7, França, 1996.



Prof.º Dr. Roger Thomas François Fréty

---

Doutor em Química, pela Universidade Claude Bernard Lyon1, França, 1969.



Prof.ª Dra. Renata Maria Rosas Garcia Almeida

---

Doutora em Engenharia Química, pela Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2002.



Prof.º Dr. Artur José Mascarenhas

---

Doutor em Ciências, pela Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2004.



Prof.ª Dra. Alice Costa Kiperstok

---

Doutora em Biotecnologia, pela Universidade de Colônia, Alemanha, 2016.



Prof.º Dr. Donato Alexandre Gomes Aranda

---

Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1995.

Salvador, BA - Brasil

Fevereiro/2022

Dedicatória,

Ao meu amado esposo José Airton de Mattos Carneiro Júnior.

## AGRADECIMENTOS

Fazer um doutorado em uma universidade pública vinda do interior, classe baixa, escola pública, graduação à distância... Não seria possível sem os cuidados de Deus sobre a minha vida. Toda honra é para Ele. Sou grata a Deus por me permitir chegar aqui e colocar todas estas pessoas em meu caminho. Obrigada meu esposo, José Airton por acreditar em mim, pelo incentivo dado, pelo exemplo de caráter e doação mesmo diante de todas as dificuldades da vida. Minhas filhas: Nicole e Beatriz por compreenderem minha ausência, amo vocês filhas! Obrigada a toda minha família, pela admiração, minha amada mãe, meu pai (*in memoriam*) e meus amados irmãos. Vocês são meu exemplo de caráter, amor e carinho. Minha eterna gratidão aos meus amados professores e orientadores: Emerson Andrade Sales e Roger Fréty, por toda dedicação, paciência, acolhimento, ensinamentos e carinho. Obrigada ao querido professor Artur, por conceder acesso ao Labcat IQ-UFBA e por toda a dedicação. Obrigada a minha amiga Giulyanne que com tanta paciência e carinho estava sempre de prontidão. Agradeço de coração à turma do LABEC. Muito aprendi com cada um de vocês. Obrigada em especial aos alunos Beatrice, Bianca, Carol, Victor e Gabriel. Minha gratidão às amigas Camila e Noyala, que contribuíram diretamente nesta produção e percorreram comigo durante esses anos. Aos queridos colegas e amigos do LABEC: Teresa, Rodrigo, Renatinha, Ezequiel, Juliana Maria. Agradeço a Deus por ter conhecido cada um de vocês. Amo cada um de uma forma especial! Muito obrigada à turma do laboratório do Professor Ronaldo da Unifacs, pelas medidas de TG.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior – Brasil (capes) – código de financiamento 001”.



DOURADO, Mailena Silva. Obtenção de biocombustível similar ao diesel de petróleo por pirólise catalítica da biomassa de microalgas. 143f. il. 2021. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2021.

## RESUMO

Atualmente as microalgas vêm sendo muito estudadas como fonte de biomassa para produzir biocombustíveis devido à sua elevada produtividade, elevado teor lipídico e capacidade de crescer em uma grande variedade de climas e espaços sem competir com a produção de alimentos. Este trabalho tem como objetivo a produção de hidrocarbonetos verdes similares aos constituintes do diesel convencional, a partir da pirólise rápida térmica da fração lipídica das microalgas dos gêneros *Halamphora coffeaeformis* (Hc), *Chlorella vulgaris* (Cv) e *Nannochloropsis oculata* (No). Para esta última, foi estudada a viabilidade do uso quando submetida a pirólise rápida catalítica, usando catalisadores de nióbio. Esta prática enfatiza o importante papel da catálise na pirólise rápida. Os catalisadores usados demonstraram sinergia ao craqueamento térmico, amplificando os produtos de interesse. Foram realizados também estudos usando uma molécula modelo, o ácido mirístico, representando os ácidos graxos que podem ser encontrados nas microalgas. Foi verificado que os produtos gerados na micropirólise desta molécula na presença dos catalisadores de nióbia (Nb350, Nb700, NbB700,) em dois níveis de temperaturas, 500 e 600°C apresentaram formação de cetonas e hidrocarbonetos por desoxigenação do ácido graxo. Foi realizado ainda, experimentos usando o C14 com catalisadores de alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e nióbio suportado em alumina (Al700 e AlNb700) foram utilizados apenas na temperatura de 600°C. Os experimentos foram realizados no micropirólizador Multi-shot Pyrolyzer Model EGA/PY-3030D, da Frontier Laboratories LTD, conectado on-line com um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas GC-MS 5799A, da marca Agilent. Todas as micropirólises foram realizadas pelo método térmico “Single-Shot” (SS). Os catalisadores à base de nióbio foram preparados a partir do óxido hidratado de nióbio por calcinação a 350 e 700°C, sendo esta última amostra modificada com ácido bórico (Nb350, Nb700 e NbB700). A partir da pirólise puramente térmica da fração lipídica das microlagas, conduzida na temperatura de 600°C, foi verificada a melhor resposta para então serem realizados os testes com os catalisadores (Nb350, Nb700 e NbB700). Os produtos da micropirólise do ácido mirístico foram identificados através do Banco de Dados NIST, admitindo probabilidade de concordância dos parâmetros igual ou superior a 80%. Para a pirólise da fração lipídica das microalgas, foi admitido 70% de concordância. Os melhores rendimentos em hidrocarbonetos foram observados ao usar a temperatura de 600°C. O catalisador Nb350 mostrou-se eficiente produzindo cetonas que podem ser consideradas intermediárias na produção de hidrocarbonetos dos tipos olefinas e alcanos, com cadeia de carbono de tamanho maior que o ácido de partida. Os catalisadores Nb350 e AL700 ambos promoveram eficiente desoxigenação e craqueamento na produção de hidrocarbonetos ao passo que os catalisadores NbB700 e Nb700 proporcionaram desoxigenação e craqueamento menos eficiente. Na pirólise da fração lipídica da No o catalisadore Nb350, teve um desempenho importante, aumentando de 18% para 35% a produção de hidrocarbonetos compatíveis com o combustível tipo Diesel.

**Palavras-chaves:** Pirólise rápida; Catálise; Microalgas; Hidrocarbonetos verdes.

DOURADO, Mailena Silva. Obtaining biofuel similar to petroleum diesel by catalytic pyrolysis of microalgae biomass (Bahia, Brazil). 147 pp. ill. 2021. Thesis (Doctorate degree) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2021.

## ABSTRACT

Currently, microalgae have been widely studied as a source of biomass to produce biofuels due to their high productivity, high lipid content and ability to grow in a wide variety of climates and spaces without competing with food production. The objective of this work is the production of green hydrocarbons similar to the constituents of conventional diesel, from the rapid thermal pyrolysis of the lipid fraction of microalgae of the *Halimnobia coffeaeformis* (Hc), *Chlorella vulgaris* (Cv) and *Nannochloropsis oculata* (No) genera. For the latter, the feasibility of its use was studied when subjected to fast catalytic pyrolysis, using niobium catalysts. This practice emphasizes the important role of catalysis in fast pyrolysis. The catalysts used showed synergy to thermal cracking, amplifying the products of interest. Studies were also carried out using a model molecule, myristic acid, representing the fatty acids that can be found in microalgae. It was verified that the products generated in the micro-pyrolysis of this molecule in the presence of niobium catalysts (Nb350, Nb700, NbB700,) at two temperature levels, 500 and 600°C, showed formation of ketones and hydrocarbons by fatty acid deoxygenation. Furthermore, experiments using C14 with alumina catalysts ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and niobium supported on alumina (Al700 and AlNb700) were used only at a temperature of 600°C. The experiments were carried out in a Multi-shot Pyrolyzer Model EGA/PY-3030D micro-pyrolyzer, from Frontier Laboratories LTD, connected online with a gas chromatograph coupled to an Agilent GC-MS 5799A mass spectrometry. All micro-pyrolyzer were performed by the “Single-Shot” (SS) thermal method. Niobium-based catalysts were prepared from hydrated niobium oxide by calcination at 350 and 700°C, the latter sample being modified with boric acid (Nb350, Nb700 and NbB700). From the purely thermal pyrolysis of the lipid fraction of the microalgae, conducted at a temperature of 600°C, the best response was verified and then tests with the catalysts (Nb350, Nb700 and NbB700) could be carried out. The products of myristic acid micro-pyrolysis were identified through the NIST Data base, assuming a probability of agreement of parameters equal to or greater than 80%. For the pyrolysis of the lipid fraction of microalgae, 70% agreement was admitted. The best yields in hydrocarbons were observed when using the temperature of 600°C. The Nb350 catalysts proved to be efficient producing ketones that can be considered intermediates in the production of olefins and alkanes hydrocarbons, with a larger carbon chain than the starting acid. The catalysts Nb350 and AL700 both promoted efficient deoxygenation and cracking in the production of hydrocarbons while the catalysts NbB700 and Nb700 provided less efficient deoxygenation and cracking. In the pyrolysis of the lipid fraction of the Nb350 catalysts, I had an important performance, increasing from 18% to 35% the production of hydrocarbons compatible with diesel fuel.

**Keywords:** Fast Pyrolysis; Catalysis; Microalgae; Green Hydrocarbons.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Fontes de biomassa, processo de conversão e produtos gerados.....	25
<b>Figura 2:</b> Rotas reacionais para craquamento de ácido graxos via descarboxilação e descarbonilação.....	32
<b>Figura 3:</b> Reação de transesterificação no processo de produção de biodiesel.....	34
<b>Figura 4:</b> Reação de esterificação.....	34
<b>Figura 5:</b> a <i>Halamphora coffeaeformis</i> (Hc), b <i>Chlorella vulgaris</i> (Cv) e c <i>Nannochloropsis oculata</i> (No).....	40
<b>Figura 6:</b> Sistemas utilizados no cultivo de microalgas (a) lagoa aberta, (b) placa plana, (c) tubular inclinado, (d) horizontal contínuo.....	41
<b>Figura 7:</b> Micropirolisador EGA PY 3030d.....	619
<b>Figura 9:</b> Difratoograma de raios X dos catalisadores de Nióbio.....	74

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Tipos de pirólise e os principais produtos obtidos .....	29
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros de qualidade do biodiesel. ....	35
<b>Tabela 3:</b> Área superficial do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> em diferentes temperaturas de calcinação .....	46
<b>Tabela 4:</b> Escopo da estratégia de busca para a realização do estudo .....	48
<b>Tabela 5:</b> Reagentes utilizados no meio Conway .....	51
<b>Tabela 6:</b> Reagentes utilizados no meio Bold's Basal Medium (BBM) .....	52
<b>Tabela 7:</b> Composição inorgânica da biomassa seca a partir do teor de cinzas .....	76
<b>Tabela 8:</b> Análise do HY 340 obtida por fluorescência de raios X (FRX).....	78
<b>Tabela 9:</b> Dessorção termoprogramada de amônia (TPD – NH <sub>3</sub> ) e caracterização por BET. ....	82
<b>Tabela 10:</b> Hidrocarbonetos encontrados no Diesel e nas espécies de Microalgas.....	103

## LISTA DE GRÁFICOS

<b>Gráfico 1:</b> Patentes depositadas por ano.....	62
<b>Gráfico 2:</b> Patentes depositadas por país .....	64
<b>Gráfico 3:</b> Patentes depositadas por empresas privadas, instituições governamentais e universidades .....	65
<b>Gráfico 4:</b> Matérias-primas utilizadas nas patentes.....	65
<b>Gráfico 5:</b> Principais produtos químicos citados nas patentes estudadas.....	67
<b>Gráfico 6:</b> Curva de crescimento (a) <i>Cv</i> (b) <i>Hc</i> e (c) .....	69
<b>Gráfico 7:</b> Rendimento da biomassa em peso seco das três espécies de microalgas .....	71
<b>Gráfico 8:</b> Conteúdos de lipídios em biomassa seca das três espécies.....	71
<b>Gráfico 9:</b> Curvas de TG/ DTG para a obtenção dos resultados das análises imediatas.....	72
<b>Gráfico 10:</b> Análises imediatas das três espécies de microalgas <i>Hc</i> , <i>Cv</i> e <i>No</i> .....	74
<b>Gráfico 11:</b> Análise elementar das espécies <i>Hc</i> , <i>Cv</i> e <i>No</i> .....	75
<b>Gráfico 12:</b> Distribuição em porcentagem dos ácidos carboxílicos e graxos nas microalgas <i>Cv</i> , <i>Hc</i> e <i>No</i> .....	77
<b>Gráfico 13:</b> Percentual da distribuição dos ácidos carboxílicos e graxos das microalgas <i>Cv</i> , <i>Hc</i> e <i>No</i> .....	77
<b>Gráfico 14:</b> (TG), DTG e análise térmica diferencial (DTA) do HY 340 .....	80
<b>Gráfico 15:</b> Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH <sub>3</sub> ) dos catalisadores de Nióbio .....	81
<b>Gráfico 16:</b> Pirogramas completos e frações do ácido mirístico a 500°C: (a) sem catalisador (b) Nb350, (c) Nb700, (d) NbB700 .....	83
<b>Gráfico 17:</b> Pirogramas do ácido mirístico a 600°C: (a) sem catalisador (b) Nb350, (c) Nb700, (d) NbB700, (e) Al700 (f) AlNb. O gráfico inclui janelas dos pirogramas para detalhar alguns produtos.....	85
<b>Gráfico 18:</b> Classes de produtos gerados na pirólise de C14:0 a 500° C, sem catalisador com os calisadores Nb350, Nb700 e NbB700.....	86
<b>Gráfico 19:</b> Classes de produtos gerados na pirólise do ácido mirístico a 600°C sem catalisador, e com os catalisadores Nb350, Nb700, NbB700, Al700 e AlNb700.....	87
<b>Gráfico 20:</b> Classes de hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise a 500°C sem catalisador e com catalisadores Nb350, Nb700, NbB700 .....	88
<b>Gráfico 21:</b> Classes de produtos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico a 600°C sem catalisador e com catalisadores, Nb350, Nb700, NbB700, Al700 e AlNb700 .....	89

- Gráfico 22:** Distribuição de tamanho de cadeia dos hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico a 500°C sem catalisador e com catalisadores Nb350, Nb700, NbB700..... 90
- Gráfico 23:** Distribuição de tamanho dos hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico sem catalisador e com catalisadores Nb350, Nb700, NbB700, Al700 e AlNb700 na temperatura de pirólise de 600°C..... 91
- Gráfico 24:** Classes dos produtos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico usando três ciclos de pirólise a 600°C ..... 93
- Gráfico 25:** Classes de hidrocarbonetos gerados por Nb350 na pirólise a 600°C do ácido mirístico, em três ciclos sucessivos ..... 94
- Gráfico 26:** Distribuição de tamanho dos hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico a 600°C ..... 94
- Gráfico 27:** Pirograma a 600°C do extrato das microalgas *Cv* (a), *Hc* (b), e *No* (c)..... 96
- Gráfico 28:** Pirólise a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No* nos tempos de retenção de 1 a 25 min: agrupamento por classes de picos analisados ..... 97
- Gráfico 29:** Principais famílias de compostos obtidos na pirólise térmica a 600°C dos extratos lipídicos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*, nos tempos de retenção de 1 a 25 min..... 98
- Gráfico 30:** Fragmentos de pirograma obtido por pirólise a 600°C, sem catalisador, (tempo de retenção – 6/16 min, comprimentos de cadeia na faixa de C10-C20) dos extratos lipídicos das microalgas (a) *Cv*, (b) *Hc* e (c) *No* e identificação das principais moléculas..... 99
- Gráfico 31:** Classes de compostos obtidos na pirólise a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*, para os comprimentos de cadeia na faixa de C10-C20 ..... 100
- Gráfico 32:**Tipos de hidrocarbonetos obtidos na pirólise a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*, para os comprimentos de cadeia na faixa de C10-C20 ..... 101
- Gráfico 33:** Distribuição de tamanho da cadeia carbônica na faixa de C10-C20 dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise térmica e a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No* ..... 102
- Gráfico 34:** Pirograma a 600°C do extrato da *No* (a) sem catalisador (b) Nb350, (c) Nb700 e (d) NbB700 nos tempos de retenção de 1 a 25 min, junto a uma lista de compostos mais prováveis..... 105
- Gráfico 35:** Famílias de compostos da pirólise do extrato da *No* com n-hexano na temperatura de 600°C nos tempo de retenção de 1 a 25 min: agrupamento por classes de picos analisados ..... 106
- Gráfico 36:** Famílias dos hidrocarbonetos por pirólise do extrato da microalga *No* na temperatura de 600°C nos tempos de retenção de 1 a 25 min..... 107
- Gráfico 37:** Os pirogramas das pirólises realizadas na temperatura de 600°C dos extratos da *No* (a) sem catalisador, e com os catalisadores (b) Nb350, (c) Nb700 e (d) NbB700..... 108

- Gráfico 38:** Famílias dos hidrocarbonetos obtidos por pirólise do extrato da *No* na temperatura de 600°C, nos tempos de retenção de 6 a 16 min na ausência ou na presença de catalisadores a base de nióbio..... 110
- Gráfico 39:** Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos por pirólise do extrato da *No* na temperatura de 600°C, em função do comprimento de cadeia, na faixa de C10-C20 na ausência ou na presença de catalisadores a base de nióbio ..... 111
- Gráfico 40:** Produtos obtidos na análise cromatográfica do diesel de petróleo ..... 112
- Gráfico 41:** Tipos de hidrocarbonetos obtidos na análise cromatográfica do diesel de petróleo ..... 112
- Gráfico 42:** Distribuição por cadeia carbônica dos hidrocarbonetos obtidos na análise cromatográfica do Diesel de petróleo ..... 113

## LISTA DE FLUXOGRAMA

<b>Fluxograma 1:</b> Métodos usados no cultivo, colheita, extração de lipídios e pirólise das microalgas <i>Cv</i> , <i>Hc</i> e <i>No</i> .....	49
<b>Fluxograma 2:</b> Metodologia da produção de biomassa de microalgas.....	50
<b>Fluxograma 3:</b> Extração de lipídios.....	54
<b>Fluxograma 4:</b> Processo da extração dos ácidos graxos.....	56
<b>Fluxograma 5:</b> Extração dos ácidos graxos.....	56



## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1:</b> Efeito da pirólise catalítica e não catalítica em moléculas modelo (* pirolise rápida, ** pirolise lenta) .....	30
<b>Quadro 2:</b> Parâmetros de qualidade do óleo diesel .....	37
<b>Quadro 3:</b> Classificação de algumas espécies de microalgas .....	38
<b>Quadro 4:</b> Parâmetros dos tipos de cultivo: Sistemas abertos (lagoas) e sistemas fechados (fotobiorreatores) .....	41
<b>Quadro 5:</b> Comparação de métodos de extração com base em seus rendimentos lipídicos ...	43
<b>Quadro 6:</b> Descrição da combinação dos códigos utilizados .....	48

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Gama alumina
ANP	Agência Nacional de Petróleo
<i>Cv</i>	<i>Chlorella vulgaris</i>
CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
C <sub>14:0</sub>	Ácido Mirístico
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
<i>Hc</i>	<i>Halamphora coffeaeformis</i>
HY 340	Ácido Nióbico
MME	Ministério de Minas e Energia
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Óxido de Nióbio
<i>No</i>	<i>Nannochloropsis oculata</i>
Nb350	Ácido Nióbico calcinado na temperatura de 350°C
Nb700	Ácido Nióbico calcinado na temperatura de 700°C
NbB700	Ácido Nióbico impregnado com Ácido bórico e calcinado a 700 °C
Al700	Gama alumina calcinada a 700°C
AlNb700	Ácido Nióbico suportado em alumina e calcinado a 700°C

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	22
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	24
2.1 OBJETIVO GERAL.....	24
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	24
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	25
3.1 PROCESSOS DE TERMOCONVERSÃO .....	25
<b>3.1.1 Combustão</b> .....	25
<b>3.1.2 Liquefação</b> .....	26
<b>3.1.3 Pi rólise</b> .....	26
<b>3.1.3.1 Pirólise Lenta</b> .....	27
<b>3.1.3.2 Pirólise rápida</b> .....	28
<b>3.1.3.3 Pirólise por micro-ondas</b> .....	28
<b>3.1.3.4 Decomposição térmica e catalítica de moléculas modelo em catalisadores ácidos</b> 29	
<b>3.1.3.5 Pirólise da biomassa de microalgas</b> .....	31
<b>3.1.4 Gaseificação</b> .....	32
<b>3.1.5 Biodiesel</b> .....	32
<b>3.1.5.1 Transesterificação</b> .....	33
<b>3.1.5.2 Esterificação</b> .....	34
3.2 DIESEL VERDE VERSUS DIESEL FÓSSIL.....	36
<b>3.3.1 Definições Gerais</b> .....	38
<b>3.3.2 Cultivo das Microalgas</b> .....	40
<b>3.3.3 Colheita</b> .....	42
<b>3.3.4 Secagem</b> .....	42
<b>3.3.5 Extração de Lipídios</b> .....	43
3.4 CATÁLISE HETEROGÊNEA .....	44

3.5 NIÓBIO E SUAS APLICAÇÕES CATALÍTICAS.....	45
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
4.1 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA .....	47
4.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROALGAS .....	49
4.2.1 Cultivo das Espécies .....	50
4.2.2 Colheita da Biomassa Úmida .....	52
4.2.3 Produtividade da Biomassa Seca .....	53
4.2.3 Secagem da Biomassa úmida .....	53
4.2.4 Extração de Lipídios.....	53
4.3 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE MICROALGAS.....	54
4.3.1 Análise Imediata .....	54
4.3.2 Análise Elementar .....	55
4.3.3 Quantificação dos Elementos Inorgânicos .....	55
4.3.4 Perfil dos Ácidos Graxos (CG/FID) .....	55
4.3.5 Perfil cromatográfico do Diesel de Petróleo (CG/MS).....	57
4.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	57
4.4.1 Análise elementar por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) .....	58
4.4.2 Termogravimetria (TG).....	58
4.4.3 Difratometria de raios-X.....	58
4.4.4 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH <sub>3</sub> ) .....	59
4.5 PIRÓLISE ANALÍTICA (PY-GCMS).....	59
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>62</b>
5.1 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA .....	62
5.2 CULTIVO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICROALGAS .....	68
5.1.1 Produtividade da Biomassa Seca .....	70
5.1.2 Caracterização da Biomassa.....	71

<b>5.2.3. Análises Elementar</b> .....	75
<b>5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES</b> .....	78
<b>5.3.1 Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)</b> .....	78
<b>5.3.2 Difractometria de raios X</b> .....	79
<b>5.3.3 Análise termogravimétrica (TG)</b> .....	80
<b>5.3.4 Análise de Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) e Caracterização por BET</b> .....	81
<b>5.4 ESTUDO DO EFEITO DE CATALISADORES DE NIÓBIO NA PIRÓLISE DO ÁCIDO MIRÍSITICO</b> .....	82
<b>5.5 CICLOS DO USO DO CATALISADOR NB350 NA PIRÓLISE DO C14:0</b> .....	92
<b>5.6 PIRÓLISE RÁPIDA DO EXTRATO LIPÍDICO DAS MICROALGAS: <i>Cv Hc</i> e <i>No</i></b> .....	95
<b>5.7PIRÓLISE RÁPIDA DO EXTRATO LIPÍDICO DA MICROALGA NANNOCHLOROPSIS OCULATA: INFLUÊNCIA DE CATALISADORES DE NIÓBIO</b> .....	104
<b>5.6.1 Análise cromatográfica do diesel de petróleo</b> .....	111
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	114
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	117
<b>APÊNDICE 1 - PRODUÇÃO CIENTÍFICA RESULTANTE DESTA TESE</b> .....	127
<b>APÊNDICE 2 - PRODUTOS ENCONTRADOS NO TRATAMENTO DE DADOS DA BIBLIOTECA NIST</b> .....	128

## 1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, como petróleo, gás natural e carvão, são recursos não renováveis amplamente utilizados para transporte e geração de energia. No entanto, o consumo de combustíveis de origem fóssil contribui para a emissão de gases do efeito estufa, particularmente o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), aumentando o efeito indesejável da mudança climática global (ZAINAN *et al.*, 2018).

A biomassa de microalgas como matéria-prima para produção de biocombustíveis é uma opção promissora; quase toda a matéria prima pode ser convertida em diferentes classes de biocombustíveis e produtos químicos de alto valor, através de diferentes tecnologias de conversão (Cherubini, 2010). Quando comparada à biomassa lignocelulósica, ela apresenta baixo impacto ao meio ambiente, menores emissões de gases de efeito estufa, no processo produtivo, e a possibilidade de utilização de áreas não agriculturáveis (YEN *et al.*, 2013). As microalgas pertencem a um grupo de diversos micro-organismos fotossintetizantes procariontes e eucariontes e se multiplicam rapidamente devido à sua estrutura simples. As microalgas são capazes de desenvolver até 70% de teor lipídico dentro das suas células, dependendo da espécie (MILANO *et al.*, 2016).

Diferentes tecnologias apresentam como alternativas aos processos convencionais de incineração. Essas tecnologias incluem principalmente os processos de pirólises, os quais são baseados na degradação térmica de materiais na ausência de oxigênio (MONSALVO *et al.*, 2011).

A pirólise possui vantagens significativas assemelhando com os outros métodos. Ela produz produtos mais rentáveis como gases, óleos e material carbonáceo, os quais podem ser utilizados em muitos proveitos. Assim, esse processo surge como possibilidade para valorizar as biomassas de microalgas transformando-as em produtos importantes (LU *et al.*, 1995).

A pirólise tanto catalítica quanto não catalítica é uma tecnologia promissora para a conversão de biomassa em biocombustíveis (YU *et al.*, 2017). Quando catalítica a pirólise utiliza catalisadores sólidos. Uma grande vantagem dos catalisadores sólidos é que são facilmente separados do produto final e têm a capacidade de gerar produtos de maior qualidade, algumas vezes de natureza bem diferente dos obtidos na ausência de catalisadores. (BRAGA, 2008).

A preocupação com questões ambientais e o consumo de energia tem incentivado as indústrias na busca por processos mais eficientes e limpos. A catálise heterogênea possui vantagens ambientais e econômicas frente ao processo tradicionalmente utilizado. Além disso, tem a possibilidade de reutilização dos catalisadores sólidos, o que também agrega algumas vantagens a esse tipo de catálise. O interesse em estudar o óxido de nióbio como catalisador nesse trabalho vem também do fato que o Brasil tem as maiores reservas de nióbio do mundo sendo, o maior produtor e exportador. O nióbio é um catalisador bastante promissor, apresenta propriedades ácidas a depender da temperatura de preparo, e pode ser utilizado também como suporte para outros metais, bem como na atividade catalítica. Como ele apresenta-se como material sólido, o mesmo pode ser usado como catalisador heterogêneo e pode ser facilmente separado e reutilizado (MACHADO *et al.*, 2016).

Atualmente os óxidos de nióbio têm sido investigados como catalisadores no processo de produção de diferentes biocombustíveis. Por exemplo, Dourado (2015), estudou o ácido nióbico (HY340 – CBMM) no processo de esterificação, utilizando resíduo graxo industrial como matéria prima e etanol como agente esterificante; o material mostrou-se eficiente na produção de ésteres etílicos. Leão (2009) investigou o uso do ácido nióbico no processo de esterificação com etanol de três tipos de ácidos graxos saturados (ácidos láurico, palmítico e esteárico). A utilização do catalisador possibilitou conversões relativamente altas e obtenção de um biodiesel de boa qualidade.

Este trabalho visa contribuir ao estudo da produção de hidrocarbonetos renováveis com características semelhantes ao diesel fóssil. Objetiva-se estudar a pirólise rápida da fração lipídica das espécies de microalgas *Nannochloropsis oculata* (No), *Halamphora coffeaeformis* (Hc) e *Chlorella vulgaris* (Cv), com catalisadores de nióbio, utilizando um micropirolisador conectado a um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (CGMS), visando a identificação dos produtos de interesse.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Obter hidrocarbonetos verdes similares ao diesel de petróleo por pirólise térmica e catalítica da fração lipídica das microalgas dos gêneros *Halamphora coffeaeformis*, *Chlorella vulgaris* e *Nannochloropsis oculata*.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar prospecção tecnológica usando microalgas e catalisadores de nióbio para a produção de hidrocarbonetos.
- Cultivar em escala de bancada e acompanhar o desenvolvimento, usando curvas de crescimento, colher as biomassas das espécies *Halamphora coffeaeformis* (Hc), *Chlorella vulgaris* (Cv) e *Nannochloropsis oculata* (No).
- Realizar caracterizações físico-químicas das biomassas de microalgas e dos óxidos de nióbio puro e modificado.
- Realizar a pirólise térmica dos extratos lipídicos das microalgas *Halamphora coffeaeformis* (Hc), *Chlorella vulgaris* (Cv) e *Nannochloropsis oculata* (No), para produção de hidrocarbonetos verdes.
- Realizar a pirólise catalítica com catalisadores de nióbio da espécie *Nannochloropsis oculata* (No).
- Estudar o efeito da temperatura de pirólise sobre a atividade dos catalisadores Nb350, Nb700 e NbB700 usando a molécula modelo C14:0 nas temperaturas de 500 e 600°C.
- Comparar os catalisadores de nióbio com catalisadores contendo alumínio e boro usando a molécula modelo C14:0 na temperatura de 600°C.

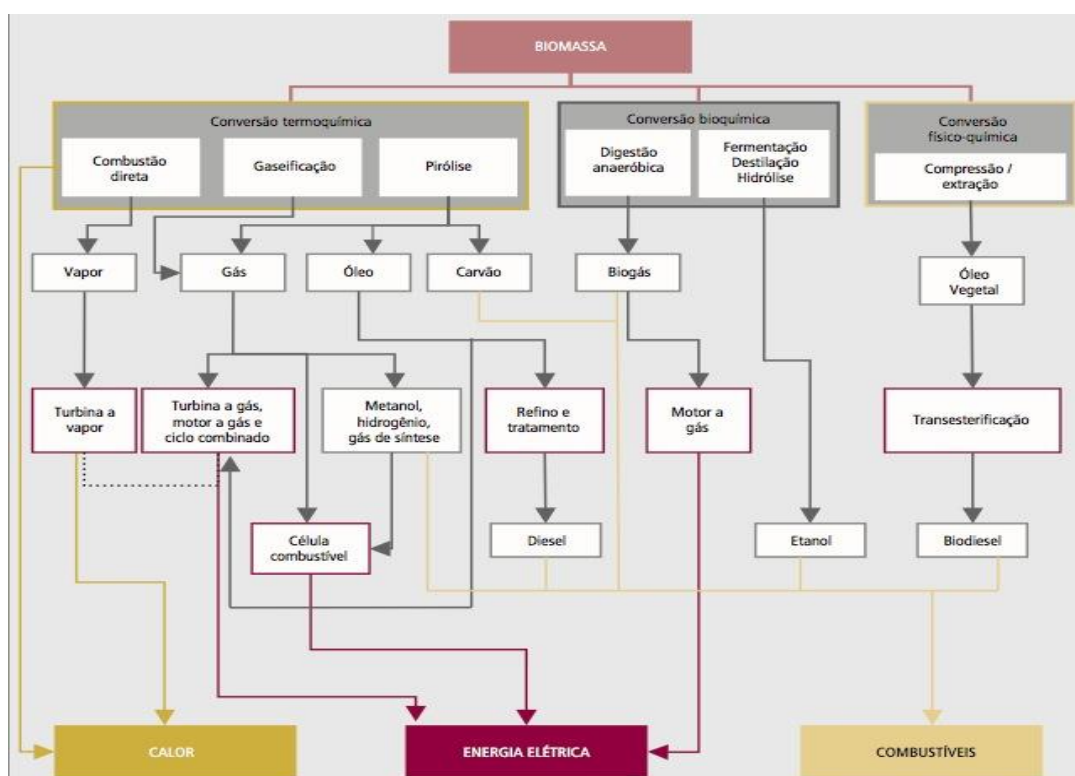


### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 PROCESSOS DE TERMOCONVERSÃO

A biomassa é considerada uma fonte renovável de energia quando aplicada ao processo de conversão por pirólise, esse processo é uma tecnologia pouco explorada no Brasil (Ambiente Brasil, 2021). A Figura 1 apresenta os processos de conversão e seus respectivos produtos gerados.

**Figura 1:** Fontes de biomassa, processo de conversão e produtos gerados



Fonte: MME; EPE (2007)

Os processos de conversão termoquímica são capazes de transformar diversos tipos de biomassa em biocombustíveis. A principal vantagem é o tempo de processo curto quando comparado aos processos de conversão biológica e a possibilidade de conversão de toda a biomassa em biocombustível, ao contrário da produção de biodiesel e bioetanol que aproveitam apenas a fração de lipídios e carboidratos, respectivamente (CHAGAS *et al.*, 2016).

##### 3.1.1 Combustão

As tecnologias de geração de energia a partir de biomassa se baseiam principalmente na conversão de calor em eletricidade usando processos semelhantes aos

empregados com combustíveis fósseis. Atualmente a principal abordagem para gerar eletricidade a partir da biomassa é a combustão direta. Os sistemas usados para produção de eletricidade são semelhantes à maioria das usinas de energia movidas a combustíveis fósseis.

O combustível produzido a partir da biomassa é queimado em uma caldeira para produzir vapor de alta pressão. Este vapor é introduzido em uma turbina a vapor, onde flui sobre uma série de pás de turbina, fazendo com que a turbina gire. A turbina está conectada a um gerador elétrico. Esta é uma tecnologia comercial amplamente disponível. Caldeiras de combustão estão disponíveis em diferentes modelos, dependendo da aplicação e das características da biomassa. As principais opções são queimar a biomassa em uma grelha (fixa ou móvel), ou fluidizar a biomassa com ar ou algum outro meio para fornecer uma queima completa. Projetos de turbinas a vapor também variam em termos de sua aplicação. Para maximizar a produção de energia, as turbinas de condensação são usadas para resfriar o vapor (US-EPA, 2007).

### **3.1.2 Liquefação**

Recentemente, a liquefação hidrotérmica vem sendo sugerida como um possível método de produção de bio-óleo. Neste processo, o óleo é produzido pela decomposição das biomoléculas em presença de água nas condições de temperatura entre 260 a 350°C e pressão de 8 – 20 MPa, elevada o suficiente para manter a água na condição supercrítica (RODRIGUES, 2017).

A grande vantagem deste método é a eliminação da etapa de secagem prévia da biomassa, o que contribui para a viabilidade econômica do processo (ROY; DIAS, 2017).

A conversão das microalgas em bio-óleo por liquefação hidrotérmica foi reportada recentemente por Suali; Sarbatly (2012), Zhou; Lawal (2016).

Embora o processo de liquefação hidrotérmica seja capaz de converter biomassa úmida em energia os reatores utilizados neste processo são complexos e onerosos, além disso, o bio-óleo produzido é viscoso e pesado, causando problemas de entupimento no sistema de produção (ROY; DIAS, 2017).

### **3.1.3 Pirólise**

A pirólise foi utilizada como tecnologia de produção de energia pelos alemães no final da Segunda Guerra Mundial. A partir de alguns estudos foi possível obter do

lixo, gases combustíveis como o metano e o isobutano (Machado *et al.*, 2016). Com a demanda crescente de energia no mundo, diversas plantas piloto foram desenvolvidas com o objetivo de produzir energia através de reprocessamento de resíduos por pirólise.

Diversos países nos últimos anos têm aplicado processos pirolíticos com o objetivo de diminuir impactos ambientais e a quantidade de resíduos sólidos (CHAGAS *et al.*, 2016).

A pirólise é uma decomposição térmica direta dos componentes orgânicos presentes em diferentes resíduos e principalmente em diferentes tipos de biomassas. O processo de pirólise ocorre sem adição de oxigênio gasoso, e seu objetivo é obter frações mais leves ou componentes químicos de baixos pesos moleculares que possam estar nos estados líquidos e gasosos (CARDOSO, 2012 ).

Conforme Rodrigues (2017), tanto a pirólise quanto a gaseificação podem ser aplicadas a biomassa, sendo a temperatura de reação a principal diferença entre os dois processos. No caso da pirólise ela comumente varia entre 300 e 600°C, enquanto os processos de gaseificação ocorrem em temperaturas superiores a 700°C. O principal foco dos processos de gaseificação é a produção de gás de síntese, enquanto a pirólise é empregada para a obtenção de carvão, líquidos voláteis e gases, variando a produtividade de cada um deles de acordo com a temperatura e o tempo de processamento.

Existem vários tipos de pirólise com base em suas condições operacionais: pirólise lenta, rápida e também a mais recente pirólise assistida por micro-ondas (YU *et al.*, 2017).

Cada tipo de pirólise produz diferentes composições de produtos sólidos, líquidos e gasosos de acordo com seus parâmetros operacionais, tais como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de permanência. A pirólise rápida oferece o maior rendimento de bio-óleo e o carvão é gerado como subproduto (ROY; DIAS, 2017).

### **3.1.3.1 Pirólise Lenta**

Pirólise lenta ou carbonização consiste em um processo de degradação térmica, lenta e irreversível dos componentes orgânicos da biomassa. A pirólise lenta é tradicionalmente usada para a produção de carvão ou quebra de moléculas. Nesse processo os materiais são aquecidos a aproximadamente 500°C e os tempos de residência variam entre 5 minutos a algumas horas. Assim, os produtos da reação

continuam reagindo entre si, sendo mantida a temperatura de pirólise. (ROY; DIAS, 2017; ZHANG *et al.*, 1999).

### **3.1.3.2 Pirólise rápida**

A pirólise rápida tem como fundamentos: altas taxas de aquecimento e de transferência de calor na interface da reação; manutenção cuidadosa da temperatura de reação em torno de 500°C e temperatura da fase vapor entre 400 e 450°C; baixos tempos de residência entre 0,1 e 2s; rápido resfriamento dos vapores de pirólise para a produção de hidrocarbonetos líquidos (ZAINAN *et al.*, 2018).

O processo pode fornecer os seguintes produtos: 60-75% de líquidos, 15-25% de carvão e 10-20% de gases não condensáveis. Diferentes reações podem ocorrer, como: desidratação, isomerização, desidrogenação, aromatização, carbonização, condensação e rearranjos durante a pirólise (ROY; DIAS, 2017).

Com o uso da pirólise rápida para diminuir tempo e energia nos processos de aproveitamento de resíduos, novos processos foram desenvolvidos, como a pirólise catalítica que pode ser bem aplicada no aproveitamento de resíduos de petróleo.

Esse processo utiliza alguns catalisadores, os quais podem ser seletivos nas reações de conversão e com isso aumentar os produtos de elevado valor agregado.

Os produtos formados na pirólise apresentam uma distribuição de peso molecular médio para os resíduos e uma diminuição das frações mais pesadas do petróleo, entre os asfaltenos. Estudos mostram que a taxa de remanejamento pode depender da composição química do resíduo e do catalisador utilizado (ZAINAN *et al.*, 2018).

### **3.1.3.3 Pirólise por micro-ondas**

A pirólise assistida por micro-ondas é um dos processos termoquímicos mais eficientes na produção de biocarvão, bio-óleo e biocombustíveis. Vem sendo aplicado com sucesso em resíduos de plantas, lodo de esgoto e biomassa de microalgas (YU *et al.*, 2017).

De acordo Du e colaboradores (2011), a tecnologia de micro-ondas usa ondas eletromagnéticas para causar vibrações nas moléculas e assim produzir calor. As principais vantagens da pirólise assistida por micro-ondas sobre a pirólise convencional são:

- Aquecimento uniforme e aplicável a partículas maiores de biomassa;

- Produção de gás de maior valor agregado;
- Produtos mais limpos devido à ausência de agitação e fluidização no processo.

A Tabela 1 mostra os tipos de pirólise e os principais produtos obtidos. Nela, verifica-se que o tempo de residência e a temperatura são fatores de elevada importância na obtenção de diferentes produtos. Os tempos de residências longos e as temperaturas mais baixas podem favorecer a produção de carvão no caso da pirólise de biomassa.

**Tabela 1:** Tipos de pirólise e os principais produtos obtidos

Tipos de pirólise	Tempo de residência	Temperatura (°C)	Principais produtos
Pirólise lenta	Horas - dias	300 - 500	Carvão
Pirólise lenta pressurizada	15 min – 2 horas	450	Carvão
Pirólise convencional	Horas	400 - 500	Carvão, líquidos e gases
Pirólise convencional	5 – 30min	700 - 900	Carvão e gases
Pirólise rápida	0,1 – 2s	400 - 600	Líquidos
Pirólise rápida	< 1s	650 - 900	Líquidos e gases
Pirólise rápida	< 1s	1000 - 3000	Gases
Pirólise a vácuo	2 – 30s	350 - 450	Líquidos

Fonte: Adaptado de Cardoso (2012)

#### ***3.1.3.4 Decomposição térmica e catalítica de moléculas modelo em catalisadores ácidos***

As temperaturas estudadas na literatura para produção de hidrocarbonetos não são elevadas. Observa-se que os processos térmicos envolvidos são lentos, e a proporção de produtos, tipo hidrocarbonetos também varia com as condições. Deste modo a pirólise rápida, associada a uma técnica de detecção sensível e com baixo limite de detecção, vai permitir conhecer os primeiros intermediários das reações, e a tendência na formação de hidrocarbonetos compatíveis com o combustível (FRÉTY *et al.*, 2014).

A pirólise rápida catalítica de ácidos graxos pode ser uma rota interessante para a produção de biocombustíveis, cujos perfis químicos são coincidentes aos de origem petrolífera. Esta rota não requer solvente ou outros reagentes elaborados, tornando-a

mais limpa e ecológica, além de permitir conhecer os compostos intermediários das reações de conversão de ácidos graxos em hidrocarbonetos (FONSECA *et al.*, 2018).

Fréty e colaboradores (2014) estudaram a pirólise do ácido oleico puro e adsorvido em diferentes catalisadores a 650°C. Eles observaram que o ácido oleico puro não permitiu a detecção de quantidades significativas de produtos de craqueamento, enquanto, o ácido oleico adsorvido em diferentes catalisadores mostrou-se eficiente na produção de produtos que podem substituir os combustíveis de origem fóssil. O Quadro 1 mostra o efeito da pirólise catalítica e não catalítica em moléculas modelos de ácidos graxos em diferentes temperaturas.

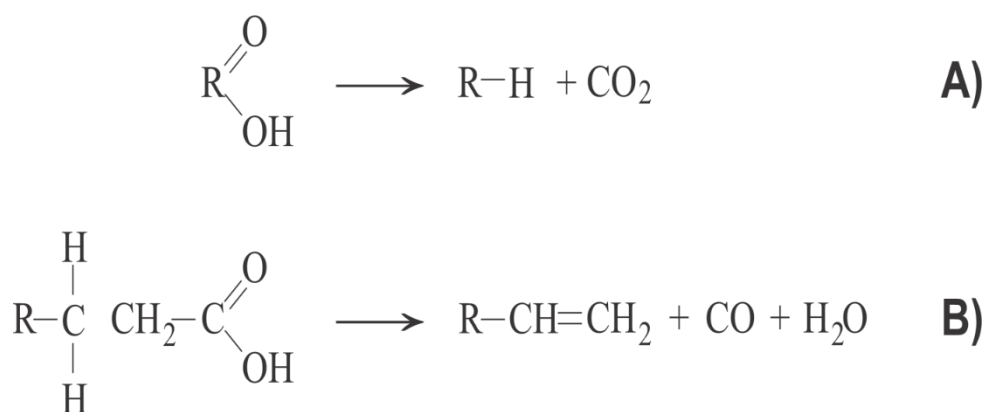
**Quadro 1:** Efeito da pirólise catalítica e não catalítica em moléculas modelo (\* pirólise rápida, \*\* pirólise lenta)

Catalisador	Temp.°C	Reagente	Efeito da pirólise	Referência
Não catalítica*	650	Ácido oleico	10% de conversão	Fréty <i>et al.</i> , 2014
NiO / sílica*	650	Ácido oleico	Em média 80% de conversão em hidrocarbonetos e os principais produtos foram: 1-alcenos	Fréty <i>et al.</i> , 2014
NiO / alumina*	650	Ácido oleico	Em média 80% de conversão em hidrocarbonetos e os principais produtos foram: isômeros alcenos.	Fréty <i>et al.</i> , 2014
Não catalítica**	350 - 450	Ácido oleico	A melhor condição de pirolise foi à temperatura de 390 e 410°C para a produção de hidrocarbonetos.	Asomaning <i>et al.</i> , 2014
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e /ou alumina*	450 - 600	Ácido mirístico	O catalisador Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> produziu 31,8% de hidrocarbonetos enquanto a alumina produziu 36,4%	Fonseca <i>et al.</i> , 2018

Fonte: Fréty *et al.* (2014), Asomaning *et al.* (2014), Fonseca *et al.* (2018)

O uso da pirólise catalítica em biomassa, como direção de produção de hidrocarbonetos é um processo recente, do ponto de vista ecológico. A escolha do catalisador e as condições a serem utilizadas nesse processo são de suma importância para a obtenção dos produtos finais. O catalisador tem um efeito significativo na via de desoxigenação, ou seja, catalisadores metálicos são ativos na descarboxilação/descarbonilação (Gosselink *et al.*, 2018). A Figura 2 mostra as rotas reacionais para o craqueamento de ácidos graxos por via de descarboxilação e descarbonilação. Nos dois casos, os hidrocarbonetos formados tem um carbono a menos do que os ácidos graxos de partida.

**Figura 2:** Rotas reacionais para o craqueamento de ácidos graxos via descarboxilação (A) e descarbonilação (B)



Fonte: Adaptado de Gosselink *et al* (2013)

### 3.1.3.5 Pirólise da biomassa de microalgas

Os processos de conversão de microalgas em biocombustíveis podem ser classificados em bioquímicos, químicos e termoquímicos. O processo bioquímico mais conhecido é a fermentação, que produz bioálcool. O processo químico também mais conhecido é a transesterificação para a produção de biodiesel. Já os processos termoquímicos são os diversos tipos de pirólises, liquefação e o hidrotreatamento (SUALI; SARBATLY, 2012).

Du e colaboradores (2011) encontraram um rendimento de 28,6% em bio-óleo gerado na pirólise da espécie *Chlorella sp* empregando diversas potências no micro-ondas o que gerou produtos com baixo teor de oxigenados e alto teor de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

Zainan e colaboradores (2018) investigaram a produção e a qualidade do bio-óleo produzido a partir de pirólise catalítica e não catalítica da microalga *Chlorella*

*vulgaris*. Os experimentos foram conduzidos para investigar o efeito dos catalisadores. Os resultados mostraram que a pirólise catalítica usando um catalisador Ni suportado em uma zeólita produziu compostos com alto teor de hidrocarbonetos, menos oxigenados e ácidos comparados com a pirólise não catalítica.

Chagas, (2016) estudou a pirólise catalítica e não catalítica da cianobactéria *Spirulina* usando 9 tipos de zeólitas diferentes numa temperatura de 450°C para a produção de biocombustíveis e mostrou que essa biomassa tem um grande potencial para a produção de hidrocarbonetos. Mostrou ainda que melhorando as propriedades do catalisador esta conversão pode ser melhorada. Além disso, seu estudo demonstrou que é possível selecionar maiores rendimentos de determinadas categorias de produtos químicos (por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, nitrogenados aromáticos através da manipulação das propriedades e cargas dos catalisadores).

#### **3.1.4 Gaseificação**

A gaseificação é uma operação que converte qualquer resíduo sólido em energia sem queimá-lo. Esses materiais são convertidos em um gás através de uma reação química e são resíduos oriundos das biomassas, bem como os sólidos urbanos.

De acordo com Soetardji *et al.*, (2014), gaseificadores operam por aquecimento de biomassa em um ambiente onde a biomassa sólida se decompõe para formar um gás inflamável. O gás resultante pode ser usado em sistemas de geração de energia mais eficientes, chamados ciclos combinados, que combinam turbinas a gás e turbinas a vapor para produzir eletricidade.

#### **3.1.5 Biodiesel**

O Brasil é um importante produtor de biocombustíveis líquidos em nível mundial. Para as próximas décadas, as projeções são de contínuo crescimento da oferta desses tipos de combustíveis, tanto de etanol, proveniente da cana de açúcar, quanto de biodiesel, a partir da soja e gordura animal. (SANTOS, 2016).

Como energia renovável, o biodiesel tem recebido crescente atenção devido à relevância que obtém com o aumento do preço do petróleo e suas vantagens ambientais (LIN *et al.*, 2011).

De acordo com a ANP (2014), o biodiesel é um combustível obtido a partir da esterificação de ácidos graxos ou da transesterificação de óleos e gorduras. Por meio desse último processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e / ou gordura animal



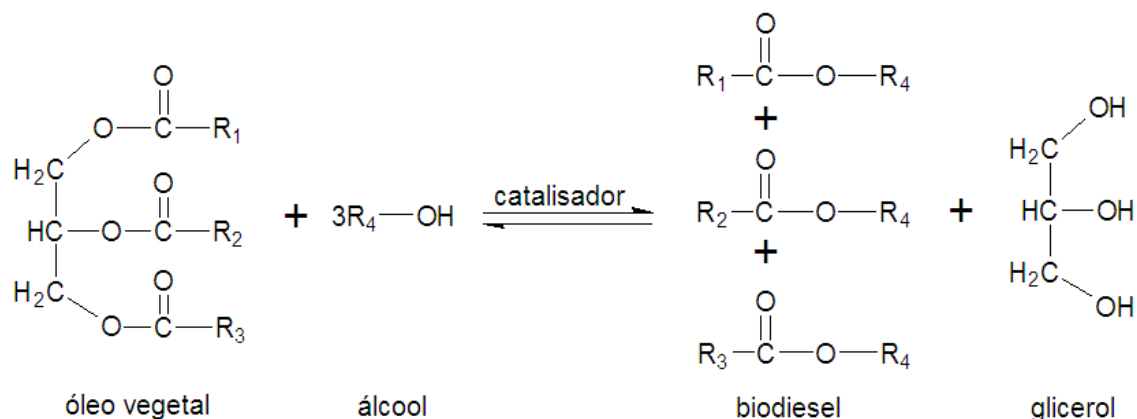
reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: os ésteres e a glicerina. Os primeiros somente podem ser comercializados como biodiesel, após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo diesel).

Entretanto, a produção de biodiesel a partir de culturas convencionais, como milho e soja, resulta em inúmeros desafios de sustentabilidade, particularmente no que diz respeito ao consumo de água, ao uso do solo, fertilizantes e aplicação de pesticidas. O uso dessas matérias-primas para produção de biodiesel é questionado, pois o seu processamento e a sua comercialização estão associados com vários problemas ambientais e sociais, incluindo a perda da biodiversidade, o aumento do consumo de água doce, os preços mais elevados de plantas participantes da cadeia alimentar e o aumento das desigualdades sociais (MONTEIRO *et al.*, 2005).

O biodiesel, quando corretamente produzido emite menos poluentes gasosos do que diesel normal (MILANO *et al.*, 2016). No Brasil, desde março de 2018 é obrigatória à adição de 10% de biodiesel ao diesel de petróleo, a sua qualidade é conduzida pela especificação contida no Regulamento Técnico nº 3/2014 da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Existem diversas maneiras de produzir biodiesel, as reações de transesterificação e esterificação com metanol sendo as mais usadas (MUBARAK; SHAIJA; SUCHITHRA, 2015).

#### ***3.1.5.1 Transesterificação***

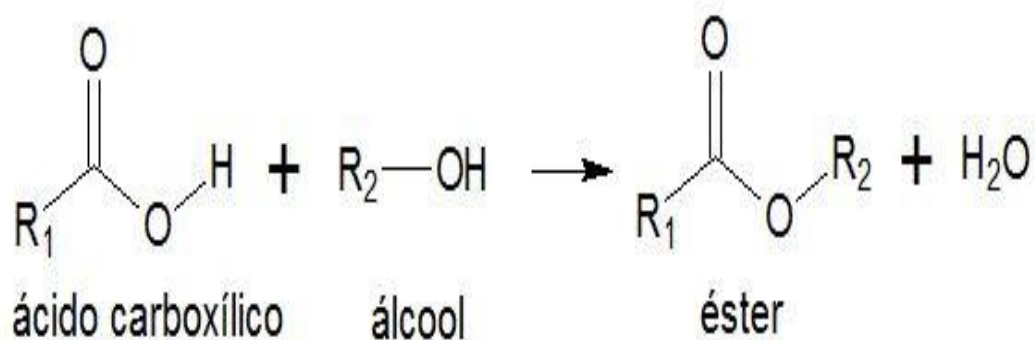
Denomina-se transesterificação a reação química reversível de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), gerando uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (o chamado biodiesel), além do coproduto glicerol (MILANO *et al.*, 2016), de mono e diglicerídeos em pequenas quantidades e do triglicerídeo de partida não reagido. Esta reação não é espontânea e geralmente é necessário o uso de um catalisador, o NaOH ou KOH são os mais utilizados (AZEVEDO, 2017). A Figura 3 mostra a reação de transesterificação no processo de produção de biodiesel.

**Figura 3:** Reação de transesterificação no processo de produção de biodiesel

Fonte: Autoria própria (2020)

### 3.1.5.2 Esterificação

A esterificação consiste na reação de um ácido carboxílico, na presença de um catalisador ácido ou básico, formando ésteres. A produção de biodiesel através da reação de esterificação é normalmente realizada quando a matéria-prima possui alto índice de acidez. O rendimento desta reação pode ser aumentado através da remoção da água na mistura reacional (AZÊVEDO, 2017 ). A Figura 4 mostra a reação de esterificação para a produção de ésteres.

**Figura 4:** Reação de esterificação

Fonte: Autoria própria (2021)

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) estabelece os padrões de qualidade para o biodiesel. A Tabela 2 mostra as propriedades, métodos, unidade e especificação do biodiesel comercializado no Brasil.

**Tabela 2:** Parâmetros de qualidade do biodiesel

<b>Propriedades Analisadas</b>	<b>Métodos</b>	<b>Unidades</b>	<b>Especificações</b>
Aspecto/ Temperatura lida em °C	-	-	LII
Massa Especifica a 20°C	ASTM D 4052	Kg/m <sup>3</sup>	850 - 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	ASTM D 445	mm <sup>2</sup> / s	3,0 - 6,0
Teor de Água	ASTM D 6304	mg/kg	200 (máx)
Contaminação Total	EN 12662	mg/kg	24 (máx)
Ponto de Fulgor	ASTM D 93	°C	100 (min)
Teor de Éster	EN 14103	% Massa	96,5%
Enxofre Total	ASTM D 5453	mg/kg	10 (máx)
Sódio + Potássio	NBR 15553	mg/kg	5 (máx)
Cálcio + Magnésio	NBR 15553	mg/kg	5 (máx)
Fósforo	NBR 15553	mg/kg	10 (máx)
Corrosão ao Cobre, 3h à 50°C	ASTM D 130	-	1 (máx)
Ponto de Entupimento	ASTM D 6371	°C	12 (máx)
Índice de Acidez	ASTM D 6371	mg de KOH/g	0,50 (máx)
Glicerol Livre	ASTM D 6584	% massa	0,02 (máx)
Glicerol Total	ASTM D 6584	% massa	0,25 (máx)
Monoglicerol	ASTM D 6584	% massa	0,70 (máx)
Diglicerol	ASTM D 6584	% massa	0,20 (máx)
Triglicerol	ASTM D 6584	% massa	0,20 (máx)
Metanol ou Etanol	EN 14110	% massa	0,20 (máx)
Índice de Iodo	EN 14111	g de I/100g	
Estabilidade Oxidativa à 110°C	EN 14112	h	12

Fonte: Adaptado da ANP (2014)

### 3.2 DIESEL VERDE VERSUS DIESEL FÓSSIL

O óleo diesel é o produto mais abundante obtido a partir do refino do petróleo bruto. Sua composição apresenta basicamente, hidrocarbonetos e, em baixas concentrações, moléculas contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio. É um produto inflamável, com nível médio de toxicidade, pouco volátil, sem material em suspensão, límpido, com cheiro forte e característico (CNT, 2012).

Combustível de origem fóssil, como o diesel é a fonte de energia mais utilizada atualmente nos transportes, considerando sua limitação natural na disponibilidade e o fato de que ele não é renovável, existe uma necessidade de desenvolvimento de diesel verde. As biomassas tem recebido considerável atenção como matérias-primas sustentáveis que podem substituir os combustíveis fósseis para a produção de energia, especialmente para o setor de transportes (SOETARDJI *et al.*, 2014).

Problemas econômicos e técnicos relacionados à redução dos recursos petrolíferos exigem a valorização de matérias-primas renováveis. Recentemente, as microalgas vêm sendo estudadas e mostram-se como fontes promissoras de matéria-prima para a produção de diesel verde (SAFI *et al.*, 2014).

Conforme Milano e colaboradores (2016), a produtividade de óleo de muitas microalgas é superior à das plantações de oleaginosas terrestres, com potencial para substituir o diesel fóssil. Além do seu elevado teor de óleo, sua produção não implica na diminuição da produção de alimentos, uma vez que não exige terras cultiváveis. Como características principais, as microalgas são microrganismos fotossintéticos que utilizam energia solar associada com água e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para produzir biomassa.

De acordo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e B combustíveis (ANP 2014), o óleo diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil em função do transporte rodoviário e marítimo.

No Brasil, conforme a Resolução n. 45, de 16 de agosto de 2014, da (ANP), o óleo diesel de uso rodoviário classifica-se em:

- Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.
- Óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação

vigente. O óleo diesel com adição de biodiesel é conhecido mundialmente pela letra B, seguido pelo número correspondente à quantidade de biodiesel adicionado à mistura. Por exemplo, B2, B5, B10 com uma concentração de 2, 5, e 10% de biodiesel, respectivamente.

Durante o refino do petróleo, por meio do processo de destilação fracionada, são obtidas frações chamadas de óleo diesel leve e pesado, essenciais para a produção do óleo diesel. A uma temperatura entre 250°C e 350°C podem ser associadas outras frações, como a nafta, querosene e o gasóleo leve.

A proporção desses componentes permite enquadrar o produto final em especificações previamente definidas, a fim de favorecer o bom desempenho do produto, minimizando o desgaste prematuro dos motores, e limitando a emissão de poluentes, gerados na queima do mesmo, em níveis aceitáveis (CNT, 2012). O Quadro 2 apresenta um resumo com a descrição dos principais parâmetros de controle de qualidade no diesel.

**Quadro 2:** Parâmetros de qualidade do óleo diesel

<b>Características</b>	<b>Especificação</b>	<b>Influência no motor</b>
Límpido e isento de impurezas	Aspecto	Contaminantes, quando presentes, podem reduzir a vida útil dos filtros e prejudicar o funcionamento do motor.
Cor, máximo	3,0	Alterações de cor podem indicar problemas no processo produtivo, contaminação ou degradação.
Densidade a 20°C	Entre 820 e 880 Kg/m <sup>3</sup>	Os motores são projetados para operar em uma determinada faixa de densidade, tendo em vista que a bomba injetora dosa o volume injetado. Variações na densidade levam a uma significativa variação na massa de combustível injetado que dificulta a obtenção de uma mistura de ar/ combustível balanceada.
Água e sedimento, máximo	200 ppm	Água, contaminantes sólidos ou partículas de material orgânico, prejudicam, aceleram a saturação dos filtros e provocam danos ao sistema de combustão.

### 3.3 MICROALGAS

#### 3.3.1 Definições Gerais

De acordo Oliveira (2013), as microalgas são organismos que compreendem um grupo muito diverso de organismos fotossintetizantes; são microscópicos, unicelulares ou pluricelulares, presentes tanto no meio aquático doce ou salino, assim como no solo.

Podem ser procariontes ou eucariontes, variam em tamanho, morfologia e outras características (MERCER; ARMENTA, 2011), sendo compostas basicamente de proteínas, carboidratos, lipídios e vitaminas (YEN *et al.*, 2013). O Quadro 3 apresenta a classificação das espécies de microalgas usadas neste trabalho.

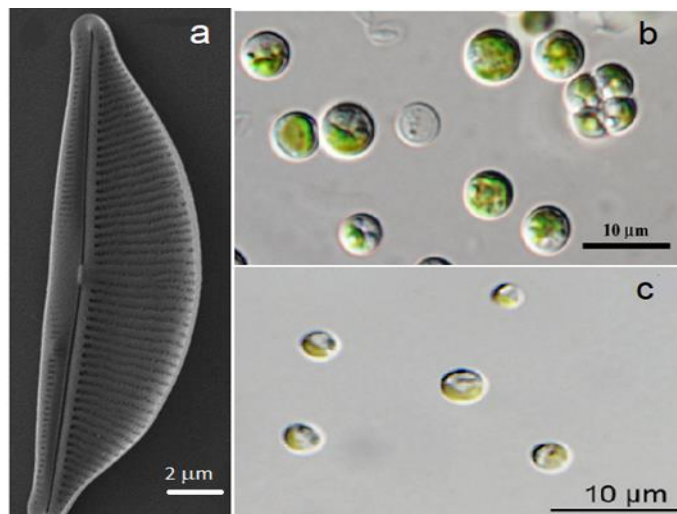
**Quadro 3:** Classificação de algumas espécies de microalgas

<b>Espécie</b>	<i>Halamphora coffeaeformis</i>	<i>Chlorella vulgaris</i>	<i>Nannochloropsis oculata</i>
<b>Domínio</b>	Eucariota	Eucariota	Eucariota
<b>Reino</b>	Chromista	Protista	Chromista
<b>Filo</b>	Bacillariophyta	Chlorophyta	Ochrophyta
<b>Classe</b>	Bacillariophyceae	Trebouxiophyceae	Eustigmatophyceae
<b>Ordem</b>	Naviculales	Trebouxiophyceae	Eustigmatales
<b>Família</b>	Amphipleuraceae	Chlorellaceae	Monodopsidaceae
<b>Gênero</b>	<i>Halamphora</i>	<i>Chlorella</i>	<i>Nannochloropsis</i>

Fonte: Adaptado do eportal mapama.gob.es, (2020); Mubarak; Shaija; Suchithra (2015); SAFI *et el* (2014)

Para o crescimento, as microalgas precisam de nutrientes inorgânicos, luz e uma fonte de carbono (SAFI *et al.*, 2014). Diversas são as aplicações biotecnológicas e industriais das microalgas, como por exemplo, na alimentação, indústria farmacêutica e cosmética, e também aplicações ambientais, como por exemplo, o tratamento de águas residuais, fixação de CO<sub>2</sub> e a produção de biocombustíveis (MUBARAK; SHAIJA; SUCHITHRA, 2015). A Figura 5 apresenta as imagens microscópicas das três espécies em estudo: a *Halamphora coffeaeformis* (Hc) b *Chlorella vulgaris* (Cv) e c *Nannochloropsis oculata* (No).

**Figura 5:** a *Halamphora coffeaeformis* (Hc), b *Chlorella vulgaris* (Cv) e c *Nannochloropsis oculata* (No)



Fonte: Adaptado de Martín *et al.* (2016)

A espécie *Halamphora coffeaeformis* é uma alga diatomácea com frústulas em válvulas semi-elípticas, levemente móveis e se desenvolve em colônias ou aglomerados de células que interagem por exopolissacarídeos, chamados de mucilagem.

A *Chlorella* é também uma alga eucariota que possui núcleo bem definido de morfologia esférica contendo tanto clorofila A quanto B em seu cloroplasto. O nome vem da palavra grega chloros, que significa verde, e o sufixo latino refere-se ao seu tamanho microscópico. (SAFI *et al.*, 2014).

A *Chlorella vulgaris* é do grupo das algas verdes, que tem muitos elementos estruturais semelhantes às plantas. A rigidez da parede celular preserva a integridade da célula e é basicamente uma proteção contra invasores e ambientes hostis e varia de acordo com cada fase de crescimento. A parede celular da célula-filha aumenta gradualmente após a maturação, onde uma camada microfibrilar é formada representando uma camada semelhante à quitosana composta de glucosamina, o que explica sua rigidez (SAFI *et al.*, 2014).

A espécie *Nannochloropsis oculata* é uma alga eucariota com morfologia de esferas não móveis que não permitem distinção por microscopia óptica ou eletrônica e que possuem apenas clorofila A.

As microalgas podem prover diferentes tipos de biocombustíveis renováveis. Dentre eles estão o biodiesel derivado da fração lipídica (MOLINA GRIMA, 2003), e o metano produzido por digestão anaeróbica.

De acordo Scherer (2015), as microalgas podem ser aplicadas em diversos seguimentos:

- Alimentos: Como suplemento proteico e fortificação de dietas;
- Alimentação Animal: Proteína e vitaminas para peixes, aves e frutos do mar;
- Medicina: Produção de pigmentos antioxidantes, regulação do colesterol e produção de antibióticos;
- Combustíveis: Extração de lipídios e carboidratos para a produção de biocombustíveis;
- Outros: Tratamento de efluentes: bovino, suíno e sanitário.

### 3.3.2 Cultivo das Microalgas

No cultivo de microalgas, a maioria das espécies utiliza energia luminosa e CO<sub>2</sub> como fonte de carbono para seu crescimento, chamado de crescimento autotrófico. Algumas espécies podem utilizar compostos orgânicos como glicose para obter fonte de carbono chamado de crescimento heterotrófico. O crescimento mixotrófico acontece com a junção de energia luminosa e compostos orgânicos (MUBARAK; SHAIJA; SUCHITHRA, 2015).

De acordo com Converti e colaboradores (2009), o perfil de ácidos graxos das microalgas muda em relação às condições de crescimento: o perfil de ácidos graxos da *Chlorella vulgaris* cultivada sob condições de crescimento mixotrófico pode acumular 60-68 % de ácidos graxos saturados e monoinsaturados, os principais sendo os ácidos palmítico (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>), esteárico (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) e oleico (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>).

Para fins biotecnológicos, microalgas são cultivadas comercialmente em dois tipos de sistemas: tanque aberto e fotobiorreatores, (FBR). Dependendo do valor e qualidade necessária do produto, o sistema fechado é mais recomendado para evitar contaminação no cultivo com outros microrganismos (MOLINA GRIMA, 2008). Biorreatores fechados, reatores tubulares, reatores de placa plana e reatores do tipo fermentador são os mais utilizados no processo de cultivo para a produção de biomassa de microalgas (CARVALHO; *et al* 2006).

A Figura 6 mostra alguns tipos de sistemas utilizados no cultivo de microalgas (a) lagoa aberta, (b) placa plana, (c) tubular inclinado, (d) horizontal contínuo.



**Figura 6:** Sistemas utilizados no cultivo de microalgas (a) lagoa aberta, (b) placa plana, (c) tubular inclinado, (d) horizontal contínuo



Fonte: Adaptado de Bitog *et al.*, (2011)

O Quadro 4 compara os parâmetros de cultivo, tipos de sistemas abertos e fechados utilizados para o cultivo de microalgas.

**Quadro 4:** Parâmetros dos tipos de cultivo: Sistemas abertos (lagoas) e sistemas fechados (fotobiorreatores)

Parâmetros	Tanques (lagoas) abertos	Fotobiorreatores (sistema fechado)
Custo de implantação	Baixo	Alto
Custo de operação	Baixo	Alto
Risco de contaminação	Alta	Baixo
Controle das espécies	Difícil	Fácil
Evaporação da cultura	Alta	Insignificante
Eficiência de utilização da luz	Baixa	Alta

<b>Parâmetros</b>	<b>Tanques (lagoas) abertos</b>	<b>Fotobiorreatores (sistema fechado)</b>
Qualidade da biomassa	Baixa	Alta
Reprodutibilidade dos parâmetros de produção	Difícil	Fácil
Controle do processo	Difícil	Fácil
Padronização	Muito difícil	Possível
Ação de chuvas	Afeta diretamente a produção	A chuva não afeta esse tipo de sistema.
Produtividade de biomassa	Baixa	3 a 5 vezes > lagoa

Fonte: Adaptado de Carvalho *et al.* (2006)

### **3.3.3 Colheita**

A colheita consiste em separar a biomassa do meio de cultivo. A etapa de colheita inicia a partir do momento em que o crescimento chega à fase estacionária. Algumas cepas apresentam dificuldade na separação, uma vez que as microalgas são de tamanhos muito pequenos e estão suspensas no meio aquoso, tornando a colheita uma etapa crítica ao ponto de vista da produção em larga escala. (MILANO *et al.*, 2016).

A colheita pode ser realizada por floculação, centrifugação, coagulação, auto sedimentação e filtração. Segundo Yen e colaboradores (2012), o uso de biofloculantes vem se mostrando promissor no processo de colheita pelo processo de floculação / flotação.

### **3.3.4 Secagem**

A secagem é uma etapa fundamental quando o objetivo é a produção de biocombustíveis, devido à presença de água ter caráter inibidor no processo de extração de lipídios e também na conversão de lipídios em biocombustíveis. (YEN *et al.*, 2012).

Os processos de secagem devem garantir que as células das microalgas não sejam deterioradas com a desidratação. A secagem rotativa consiste em um cilindro rotativo inclinado onde ocorre a secagem das microalgas por gravidade de uma

extremidade a outra, utilizando energia elétrica ou vapor. A secagem solar é um método que consome pouca energia e tem baixo custo de operação, as desvantagens são as limitações climáticas locais. (MILANO *et al.*, 2016).

### 3.3.5 Extração de Lipídios

A etapa de extração de lipídios é um processo que ocorre após a colheita e a secagem. Diferente das culturas terrestres, a extração de lipídios das microalgas é um processo relativamente difícil devido às características das células, tornando o método de prensagem ineficiente. Geralmente para microalgas os processos de extração são realizados com solventes químicos e fluidos supercríticos (YEN *et al.*, 2012).

Os métodos utilizados para a extração de lipídios de microalgas podem ser classificados como métodos mecânicos ou químicos. Os métodos químicos de extração lipídica são extração por soxhlet, fluido supercrítico e extração acelerada por solvente. Os métodos mecânicos são: prensagem, extração assistida por micro-ondas, extração assistida por ultrassom (MUBARAK *et al.*, 2015). O Quadro 5 apresenta alguns métodos de extração utilizando solventes e o rendimento em percentual da quantidade de lipídios extraídos.

**Quadro 5:** Comparação de métodos de extração com base em seus rendimentos lipídicos

Espécie de microalgas	Método de extração	Solvente utilizado	Condições de funcionamento (temperatura, pressão e tempo)	Rendimento lipídico (%)	Referência
<i>Nannochloropsis oculata</i>	Soxhlet	Diclorometano	–	9,0	Liau <i>et al.</i> , (2010)
<i>Nannochloropsis oculata</i>	Soxhlet	n-Hexano	60°C 10-12 Mpa, 10 min	5,8	
<i>Nannochloropsis oculata</i>	Extração assistida por ultrassom	Éter de Petróleo	Frequência 40 KhZ, 1 hora	8,2	Converti <i>et al.</i> , (2009)

Fonte: Adaptado de Mubarak e colaboradores (2015)

A extração com solventes geralmente é o método mais adotado para a liberação dos lipídios das microalgas. Contudo é um processo trabalhoso que consome tempo e produtos químicos, além de expor os ambientes de extração a vapores geralmente tóxicos. Os solventes como metanol, etanol e n-hexano são os mais usados na extração a depender das espécies (YEH; CHANG, 2012).

Conforme Yen e colaboradores (2012) a extração de lipídios das microalgas por fluido supercrítico, em comparação aos solventes químicos, apresenta vantagens principalmente em relação ao meio ambiente. Na fase supercrítica, o fluido varia drasticamente conforme a pressão e a temperatura fazendo com que o fluido se transforme em um solvente.

Alguns fluidos como CO<sub>2</sub>, etileno, etano, etanol, benzeno, metanol, tolueno e água são usados nesse processo, sendo que o dióxido de carbono é o mais utilizado por ser uma substância não explosiva, não tóxica, barata e de fácil remoção do produto final. Porém tem alto custo de operação (MUBARAK *et al.*, 2015).

### 3.4 CATÁLISE HETEROGÊNEA

O alto consumo de energia e custo elevado na separação do catalisador homogêneo da mistura reacional e, conseqüentemente, redução do custo operacional motiva a pesquisa no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Esses catalisadores são facilmente recuperados no final da reação, com menor contaminação do produto. Os catalisadores heterogêneos limitam ainda a corrosão dos equipamentos, os que os torna mais econômicos e ambientalmente preferíveis quando comparado aos catalisadores homogêneos (TAKASE *et al.*, 2014).

O uso de catalisadores heterogêneos na produção de biocombustíveis líquidos não conduz à formação de sabões, porém a taxa de reação é mais lenta, quando comparada com os catalisadores homogêneos devido a problemas relacionados à difusão, e requer temperaturas e pressões mais elevadas (MACHADO *et al.*, 2016).

A utilização de catalisadores sólidos no processo de produção de biocombustíveis vem sendo considerada uma alternativa promissora, sobretudo porque os catalisadores sólidos apresentam a possibilidade de serem reutilizados com conseqüente diminuição dos custos de produção e redução da geração de efluentes e resíduos (BRAGA *et al.*, 2008).

A catálise heterogênea é um fenômeno de superfície e depende, usualmente, da modificação de pelo menos um dos reagentes adsorvidos (em geral uma adsorção química), assumindo a forma com a qual participa efetivamente da reação (BOURNAY *et al.*, 2005).

Os catalisadores heterogêneos mais encontrados na literatura para a produção de biocombustíveis são: resinas de troca iônica, óxidos metálicos, zeólitas, aluminas, entre outros (MACHADO *et al.*, 2016).

### 3.5 NIÓBIO E SUAS APLICAÇÕES CATALÍTICAS

O Brasil destaca-se como o maior produtor e exportador de nióbio, tendo mais de 90% das reservas mundiais exploráveis de nióbio. O Ministério de Minas e Energia recomenda ampliar e disseminar a utilização de nióbio no País pelas indústrias siderúrgica e metalúrgica, além de fomentar, por meio de pesquisa, o desenvolvimento de novos produtos e compostos para uso em setores de equipamentos médicos, metais especiais, óticos, indústria aeronáutica, aeroespacial, automobilística e de tecnologias avançadas. A partir da década de 80 os materiais contendo nióbio ganharam espaço nas pesquisas ligadas a catálise (LOPES *et al.*, 2015).

Conforme Tanabe (2003), o óxido de nióbio e os óxidos mistos, incluindo  $Nb_2O_5/SiO_2$ ,  $Nb_2O_5/Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5/zeólitas$ ,  $Nb_2O_5/MCM-41$  mesoporoso, etc. têm propriedades redox, propriedade ácida e/ou fotosensibilidade, que causam comportamentos catalíticos importantes. Embora existam poucas diferenças na eletronegatividade e no raio iônico entre o Nb e seus vizinhos (V, Zr, Mo) na tabela periódica dos elementos, é intrigante que o comportamento catalítico dos compostos de nióbio seja bastante diferente daquele dos compostos dos elementos circundantes. Assim, a pesquisa e o desenvolvimento da aplicação catalítica de compostos de nióbio merecem atenção (TANABE, 2003).

Segundo Nico e colaboradores (2016), os óxidos de nióbio possuem sítios ácidos do tipo Brønsted e também do tipo Lewis, com quantidade e força variáveis, dependendo de sua estrutura e morfologia.

De acordo o estudo realizado por Silva e colaboradores (2017), o aumento de temperatura de calcinação do  $Nb_2O_5$  resulta na diminuição dos sítios ácido Brønsted e de Lewis associados, levando a uma perda da atividade do catalisador.

Reguera e colaboradores (2004), estudaram a decomposição do ácido oleico com catalisadores à base de nióbio numa temperatura de 350°C para a produção de combustíveis. Foram produzidos compostos na faixa gasolina, diesel e lubrificantes. A maior atividade catalítica e seletividade para o óleo diesel foram observadas para os catalisadores  $NbOPO_4$  e  $H_3PO_4/Nb_2O_5$  que possuíam maior acidez e área superficial.

Santos e Silva (2017) estudaram a preparação de catalisadores a base de nióbio com o objetivo de aumentar a área superficial, avaliando o efeito da temperatura de calcinação. As amostras preparadas foram testadas na condensação aldólica de cetona, e o catalisador com maior área superficial foi o que obteve melhor resultado.

A Tabela 3 apresenta resultados da área superficial do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes temperaturas de calcinação.

**Tabela 3:** Área superficial do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em diferentes temperaturas de calcinação

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Referência</b>
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	300	102	Raba (2016)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	750	4,7	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	400	73	Santos e Silva (2017)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500	44	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	600	17	

Fonte: Raba (2016), Santos e Silva (2017).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

A prospecção tecnológica aqui apresentada é resultado de um estudo abrangente nos bancos de dados de patentes nacionais (Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI)) e internacionais-Espacenet, utilizando os códigos da Classificação Internacional de Patentes (CIP). A busca ocorreu no mês de janeiro do ano de 2020.

Para a análise quantitativa e estatística dos documentos recuperados na busca e a sua respectiva análise de impacto foram utilizadas os programas Excel e o Google sheets, na construção das tabelas e dos gráficos apresentados.

Para a busca, foram empregadas as palavras chave: “*microalgae*”, “*biofuels*”, “*pyrolysis*”, “*pyrolytic*”, “*green diesel*”, “*catalysis*”, “*catalytic*”, “*niobium*”, *Nannochloropsis* e *Chlorella*. Não foi encontrado nenhum registro de patentes utilizando a espécie da microalga *Halimnobia coffeaeformis*.

A pesquisa foi do tipo avançada de modo a permitir o uso de operadores booleanos, a formação e a combinação de resultados de pesquisa, além de não estipular tempo. A estratégia de busca consistiu no estudo inicial de patentes contendo combinações das palavras chave descritas anteriormente.

Nesse momento, foram selecionados arranjos que resultassem em quantidades inferiores a 100 patentes, de modo a possibilitar a leitura dos resumos. Posteriormente, foi realizada uma triagem dos resumos que se assemelhassem ao tema do estudo e, então, uma análise dos códigos utilizados nessas patentes. A seguinte expressão de busca foi utilizada: “*microalga\**” and “*pyroly\**”, resultando em 36 patentes, e “*cataly\**” and “*chlorella*”, resultando em 17 patentes. Após a leitura e filtragem dos resumos que se assemelhassem ao tema do estudo, foi realizada uma análise dos códigos utilizados nestas.

A partir da análise, foram eleitos códigos que representassem o tema proposto para o estudo, o qual envolve a produção de biocombustíveis a partir de processos, como a pirólise. Dessa forma, a estratégia final de busca abarcou os códigos e suas combinações, a exemplo, C11B1/10 e C12P7/64. Assim, um total de 326 patentes foi localizado e, no final, 312 foram pertinentes para este estudo. As principais patentes referem-se a métodos de extração e de tratamento de extratos lipídicos usando leveduras e fungos (ALEXANDER *et al.*, 1973; FORT JEAN, 1976).

O Quadro 6 apresenta a descrição dos códigos utilizados na pesquisa.

**Quadro 6:** Descrição da combinação dos códigos utilizados

<b>Nº</b>	<b>Código</b>	<b>Descrição</b>
1	C11B1/10	Produção de gordura e ácidos graxos a partir de material vegetal.
2	C12P7/64	Produção de compostos orgânicos contendo oxigênio.
3	F23G5/027	Destilação, gaseificação e pirólise de biomassas.
4	C10L1/02	Produção de biocombustíveis líquidos.

Fonte: Autoria própria (2020)

A investigação aqui descrita obteve como resultado uma abrangência significativa, mas que não representa sua totalidade, visto que a mesma patente pode ser depositada em países diferentes (PCT), havendo, assim, um recobrimento. Ainda assim, foram analisados cerca de 95% dos documentos. A Tabela 4 apresenta o escopo da estratégia adotada na busca.

**Tabela 4:** Escopo da estratégia de busca para a realização do estudo

<b>F23G5/27</b>	<b>C10L1/02</b>	<b>C11B1/10</b>	<b>C12P7/64</b>	<b>Número de patentes</b>
X	X			8
X		X		0
X			X	1
	X	X		189
	X		X	263
		X	X	<b>326</b>
X	X	X		0
X	X		X	0
X		X	X	0
	X	X	X	45

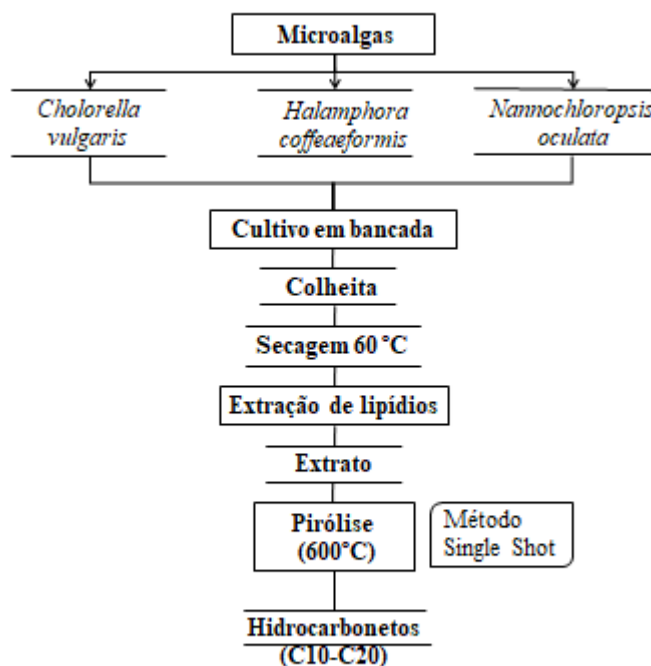
Fonte: Autoria própria (2020)



## 4.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE MICROALGAS

O Fluxograma 1 apresenta os métodos utilizados no processo de produção das microalgas, extração de lipídios e pirólise.

**Fluxograma 1:** Métodos usados no cultivo, colheita, extração de lipídios e pirólise das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*



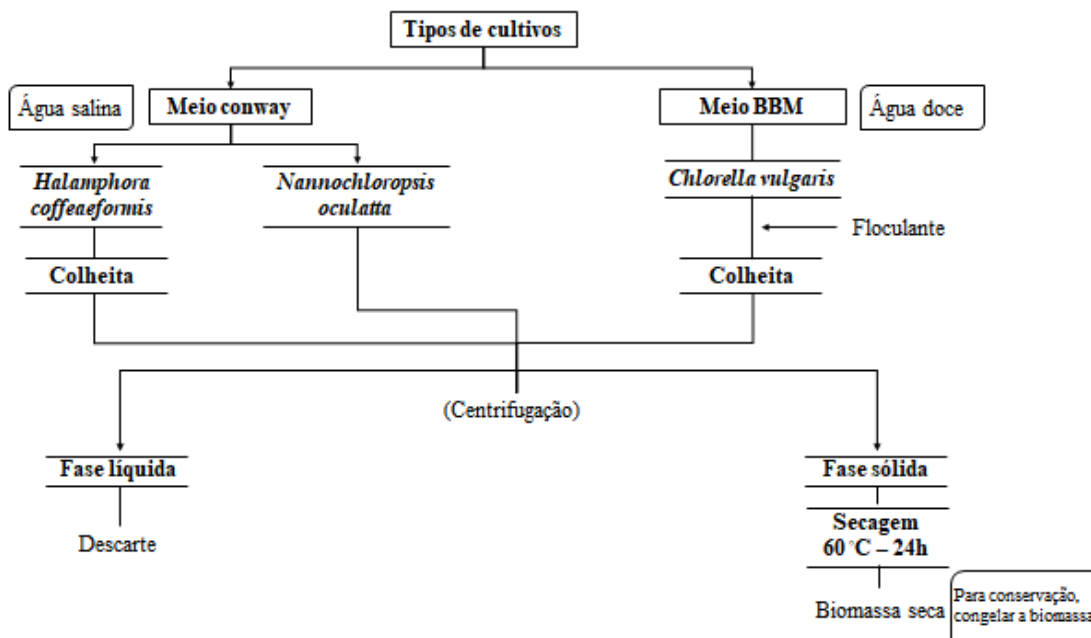
Fonte: Autoria própria (2020)

As três espécies *Chlorella vulgaris*, *Halamphora coffeaeformis* e *Nannochloropsis. oculata*, representadas neste trabalho como *Cv*, *Hc* e *No* foram cultivadas no Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC), na Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia – EPUFBA. Para as espécies *Hc* e *No* foi utilizado o Meio de cultivo Conway (água salina), e para a *Cv*, foi utilizado o meio Bold Basal Medium – BBM (água doce) de acordo Walne (1966). Os cultivos foram feitos em recipientes com capacidade de 10L, a partir do inóculo de 1L. Os métodos estão descritos nos próximos tópicos.

Após o cultivo, foi realizada a colheita da biomassa úmida por centrifugação, seguida de secagem e caracterização da biomassa colhida pelas análises

cromatográficas, imediatas, elementar, e extração de lipídios. O Fluxograma 2 apresenta os métodos utilizados nesta pesquisa.

**Fluxograma 2:** Metodologia da produção de biomassa de microalgas



Fonte: Autoria própria (2020)

#### 4.2.1 Cultivo das Espécies

A espécie *Hc* foi cultivada em meio Conway (água salina), conforme composição detalhada na tabela 5. Em um recipiente com capacidade de 10L, a partir do inoculo inicial de 1L em ciclo claro, iluminado constantemente por lâmpadas de LED (15 watts), com intensidade de  $42 \mu\text{mol}$  de fótons  $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Os três cultivos foram aerados com ar atmosférico com o auxílio de um compressor da marca CSL 20 BR (SCHULZ), nas mesmas condições de iluminação. Devido a grande aglomeração das células da *Hc*, a curva de crescimento foi acompanhado diariamente mediante análise gravimétrica do peso seco.

A espécie *Cv* foi cultivada em meio Bold's Basal Medium (BBM – água doce). A contagem da espécie *Cv* foi realizada diariamente através de um microscópio óptico (Zeiss – Axio Star plus) em câmara de Neubauer.

A espécie *No* foi cultivada em meio Conway, na mesma condição da espécie *Hc*. Apud Walne (1966) recomenda adicionar 2,0 mL da solução de silicato para cada litro de água do mar, no entanto, foi verificado que a espécie *Hc* possui melhor desenvolvimento utilizando 4,0 mL conforme descrito na Tabela 5. A contagem da

espécie *No*, foi realizada da mesma forma da espécie *Cv*. A Tabela 5 apresenta os reagentes utilizados no meio Conway e a Tabela 6 os reagentes utilizados no Bold'S Basal Medium (BBM).

**Tabela 5:** Composição do meio de cultivo Conway

<b>Solução Principal</b>	<b>Quantidades</b>
Na <sub>2</sub> EDTA	45,0 g
FeCl <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O	1,30 g
MnCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	0,36 g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	33,6 g
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	20,0 g
NaNO <sub>3</sub>	100,0 g
Solução de Metais	1,0 mL
Água Destilada	1000 mL
Adicionar 1,0 mL para cada litro de água do mar	
<b>Solução de Metais</b>	<b>Quantidades</b>
ZnCl <sub>2</sub>	2,1 g
CoCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	2,0 g
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>42</sub> 4H <sub>2</sub> O	0,9 g
CuSO <sub>4</sub> 5 H <sub>2</sub> O	2,0 g
Água Destilada	100 mL
Adicionar à solução principal	
<b>Solução de Vitaminas</b>	<b>Quantidades</b>
Tiamina	100 mg
Cianocobalamina	2,0 mg
Biotina	1,0 mg
Água Destilada	1000 mL
Adicionar 1,0 mL para cada litro de água do mar	
<b>Solução de Silicato</b>	<b>Quantidades</b>
Na <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> 5H <sub>2</sub> O	4,0 mg
Água Destilada	100 mL
Adicionar 2,0 mL para cada litro de água do mar	

Fonte: Adaptado de Apud Walne (1966).

**Tabela 6:** Composição do meio de cultivo Bold's Basal Medium (BBM)

Solução de Estoque	Quantidade / L	mL/litro de meio	Número da solução de estoque
NaNO <sub>3</sub>	25g		
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> x 3 H <sub>2</sub> O	9,8g	10,0 mL	Solução 1
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	17,5g		
NaCl	2,5g		
CaCl <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O	2,5g	10,0 mL	Solução 2
MgSO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O	7,5g	10,0 mL	Solução 3
EDTA	50,0g	1,0 mL	Solução 4
KOH	31,0g		
FeSO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O	4,98g	1,0 mL	Solução 5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado	1mL		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11,42g	1,0 mL	Solução 6
ZnSO <sub>4</sub> 7 H <sub>2</sub> O	8,82g		
MoO <sub>3</sub>	0,71g		
CuSO <sub>4</sub> 5 H <sub>2</sub> O	1,57g	1,0 mL	Solução 7
Co (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O	0,49g		
MnCl <sub>2</sub> 4 H <sub>2</sub> O	1,44g		

Fonte: Source: CCAC, University of Cologne (2020)

#### 4.2.2 Colheita da Biomassa Úmida

Antes da colheita da biomassa úmida por centrifugação foi adicionado o flocculante de solução de quitosana, numa proporção de 3 mL por litro de cultivo para a espécie *Cv*, de modo a diminuir o volume a ser centrifugado.

A biomassa úmida foi centrifugada (Eppendorf Modelo Centrifuge 5702) em tubos de volume (15 ou 50mL) durante 4 minutos numa rotação de 4200 rpm. O sobrenadante foi descartado.

### 4.2.3 Produtividade da Biomassa Seca

Para quantificar a produtividade da biomassa seca da espécie *Hc*, o papel filtro (Macherey –Nagel – GF6), foi seco em estufa (Nova Ética) em uma temperatura de 60°C por 24 horas. Uma alíquota de 10 mL foi colhida diariamente durante o período de cultivo (30 dias). Após a colheita, passou por filtragem e secagem, posteriormente a pesagem foi aplicando a Equação 1 recomendada por Griffiths e Harrison (2009):

#### **Erro! Fonte de referência não encontrada. Eq.1**

$P_x$  = produtividade da biomassa (mg/L.dia)

$X_f$  = biomassa seca final (mg/L.dia)

$X_i$  = massa da biomassa seca inicial (mg/L.dia)

$t_f$  = primeiro dia de cultivo

$t_i$  = último dia de cultivo

Para as espécies *No* e *Hc* dispensou-se o uso de flocculante por conta da primeira cepa apresentar tamanho que não permita a eficiência na floculação, e a segunda exibir eficiência de autofloculação. Desta forma, o processo de centrifugação da biomassa ocorre de maneira semelhante à da espécie anterior com diferença do tempo de centrifugação, estabelecendo, para essas espécies, o tempo de 10 minutos numa rotação de 4200 RPM.

### 4.2.3 Secagem da Biomassa úmida

Após colheita, a biomassa úmida foi transferida para uma placa de Petri, na forma de camada delgada, em seguida foi colocada numa estufa (Nova Ética) a uma temperatura de 60 °C por 24 horas, para remoção de umidade. Após a secagem, as amostras foram recuperadas por raspagem e conservadas em congelador.

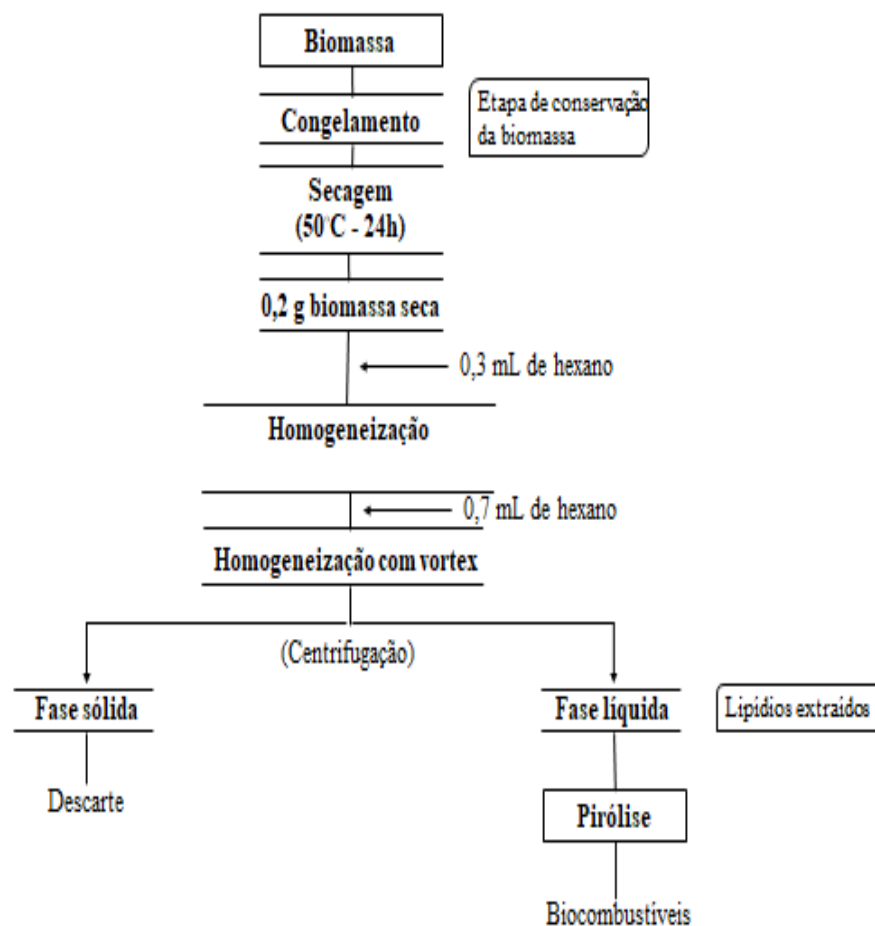
### 4.2.4 Extração de Lipídios

Foi feito um levantamento bibliográfico para estabelecer um método de extração de lipídios que se apresentasse satisfatório. Para tanto o mesmo foi adaptado do procedimento utilizado por Olmstead *et al.* (2013). Em estudos no Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC), foi observado que, para o processo de pirólise o solvente n-hexano produziu um extrato com melhor qualidade e direcionado para os

compostos lipídicos de interesse. Desta forma a extração de lipídios foi realizada conforme Oliveira (2021).

O Fluxograma 3 mostra as etapas da extração de lipídios com o solvente hexano.

**Fluxograma 3:** Extração de lipídios



Fonte: Autoria própria (2020)

## 4.3 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE MICROALGAS

### 4.3.1 Análise Imediata

Para as análises imediatas foi utilizado o método E1131-08 (ASTM, 2008), baseado na técnica termogravimétrica a qual permite determinar a quantidade de material altamente volátil (umidade), material volátil médio (voláteis), carbono fixo e teor de cinzas. Essas análises foram realizadas utilizando uma termobalança modelo DTG-60H (Shimadzu), com sensibilidade de 0,1 µg empregando massa de amostra de aproximadamente 10 mg, cadinho de platina, com a taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

O intervalo de aquecimento entre 20 e 600°C foi percorrido sob atmosfera de nitrogênio com (vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>), com permanência de 30 min na temperatura de 105°C. Após atingir a temperatura de 600°C efetuou-se a troca do gás nitrogênio por ar sintético (vazão de 50 mL min<sup>-1</sup>), e o aquecimento foi continuado até 1000°C.

#### **4.3.2 Análise Elementar**

A composição elementar típica da biomassa apresenta, pelo menos, quatro elementos: carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Por ainda não existir um método específico para análise elementar em biomassas, foi empregado o método ASTM D 5291 -11 (ASTM, 2011), que determina o carbono, hidrogênio e nitrogênio em produtos de petróleo e lubrificantes. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química, na Universidade de São Paulo.

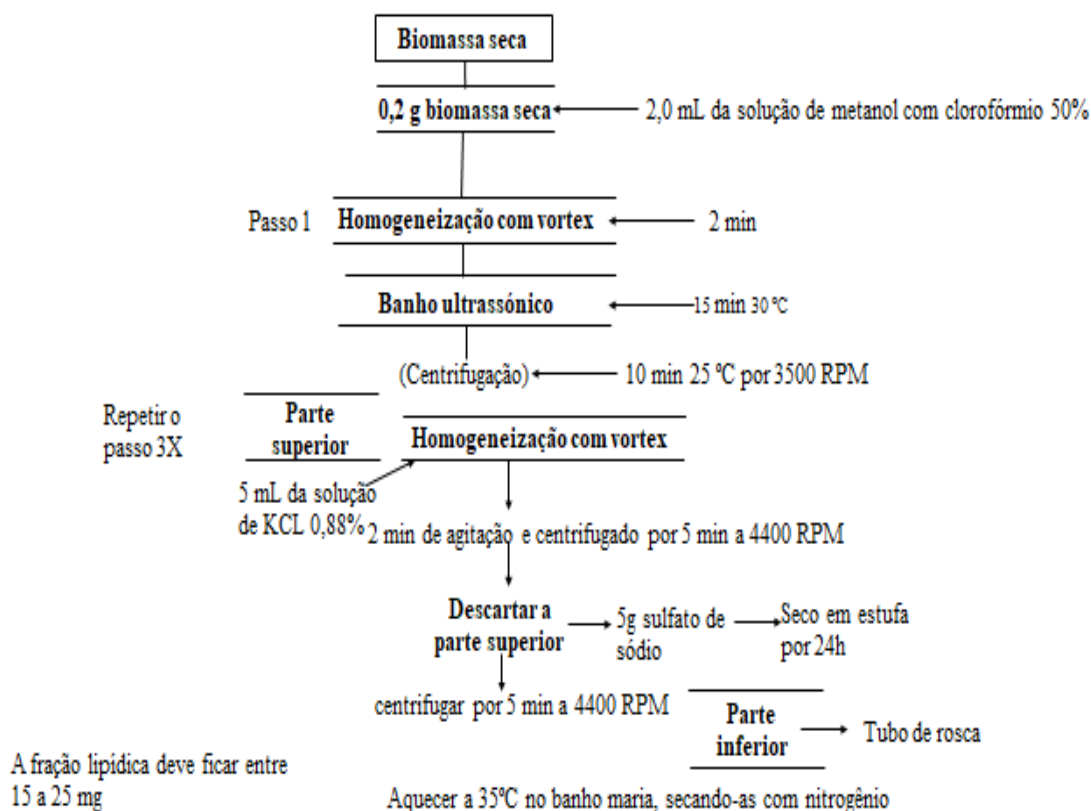
O ensaio usou cerca de 1,10 ± 0,10 mg de amostra, pesada em micro balança acoplada ao aparelho baseando-se no método de Pregl-Dumas, no qual as amostras foram sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão foram quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD) do analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series II. A quantidade de oxigênio é estimada por diferença, uma vez conhecidos os teores de C, H, N e cinzas.

#### **4.3.3 Quantificação dos Elementos Inorgânicos**

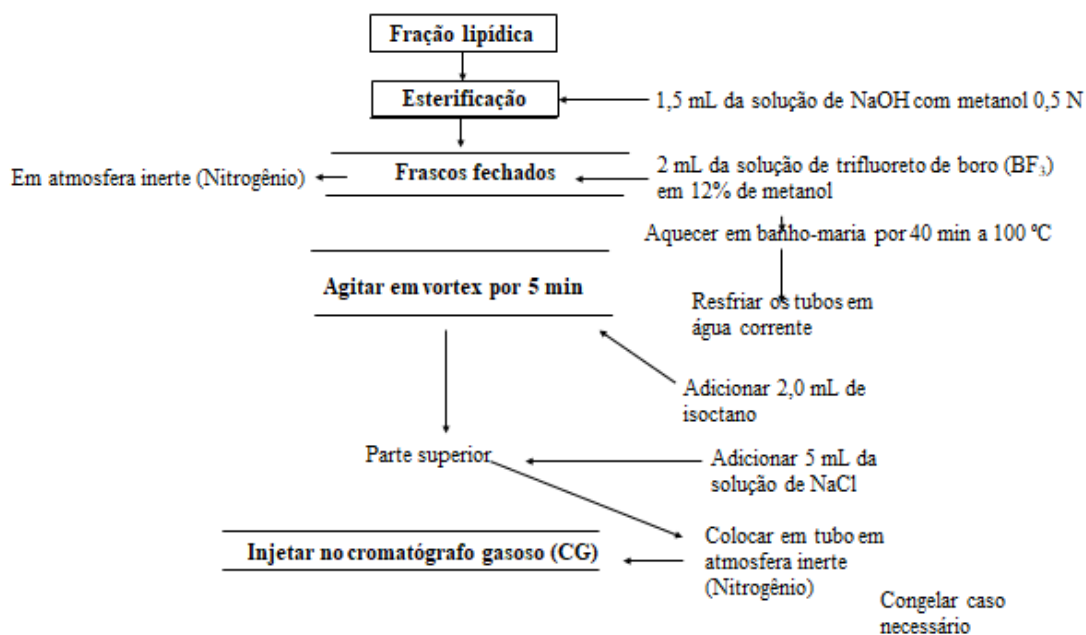
As cinzas resultantes da queima das microalgas foram analisadas por um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia, usando um equipamento EDX – 720 (Shimadzu), com fonte de radiação de ródio, operando a 15 kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm, no modo semiquantitativo. As amostras foram analisadas na forma em pó.

#### **4.3.4 Perfil dos Ácidos Graxos (CG/FID)**

Para analisar o perfil de ácidos graxos, as amostras foram preparadas conforme o método descrito abaixo Olmstead *et al.* (2013). O mesmo se aplica para a esterificação dos ácidos graxos. O Fluxograma 4 mostra o as etapas da extração dos ácidos graxos e o Fluxograma 5 apresenta o processo de esterificação das amostras para a análise cromatográfica dos ácidos graxos.

**Fluxograma 4:** Processo da extração dos ácidos graxos

Fonte: Autoria própria (2020)

**Fluxograma 5:** Extração dos ácidos graxos

Fonte: Autoria própria (2020)



O cromatógrafo a gás (Clarus 680, Perkin Elmer) operando com um detector de ionização de chama, injetor do tipo split injeção com divisão de fluxo. Utilizando uma coluna DB-FFAP (30 m X 0,32 mm). Um reagente padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos (*Fatty Acid Methyl Esther* – FAME) da Sigma Aldrich foi utilizado como referência durante a identificação. As temperaturas do injetor e detector foram de 250°C e 280°C respectivamente.

A programação da temperatura utilizada foi de 150°C por 15 min, aumentando em 2°C por min a 180°C por 25 min utilizando o gás hélio (1,0 mL / min). Os ésteres foram quantificados em porcentagem (%) e depois convertidos para ácidos graxos. Os lipídios totais foram comparados com o tricosanoato de metila, padrão interno da Sigma Aldrich. As áreas dos picos foram determinadas usando o software Clarus Chromatography.

#### **4.3.5 Perfil cromatográfico do Diesel de Petróleo (CG/MS)**

O diesel foi obtido da distribuidora BR e armazenado a 20°C até a realização da análise. Para o perfil do diesel de petróleo foi usado um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa GC-MS 5799A, da marca Agilent. O método de análise utilizou uma coluna UA5-30M-0.25F (equivalente à DB-5); submetida à temperatura inicial de 40°C durante 2 minutos, seguida por uma rampa de aquecimento com taxa de 20°C min<sup>-1</sup> até 320°C, na qual permaneceu por 10 minutos. A fonte de íons foi mantida a 320°C, a interface a 320°C, no modo *scan*, adquirindo massas no intervalo de 40 a 400 m/z.

#### **4.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES**

O material de partida foi o óxido de nióbio hidratado (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. nH<sub>2</sub>O), conhecido comercialmente e identificado neste trabalho como (precursor HY 340) cedido pela Empresa Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Esse material de partida (HY 340) foi caracterizado por: Fluorescência de Raios X (FRX) e Termogravimetria (TG).

O material de partida foi calcinado em um forno mufla (Quimis) com taxa de aquecimento de 10°C/ min em duas temperaturas distintas de 350 e 700°C por 2h. Neste caso, foi preparada uma solução aquosa de HBO<sub>3</sub>, com concentração teórica de 10% em peso e misturado mecanicamente com o óxido de nióbio, em seguida foi seca a 100°C e por fim calcinado a 700°C por 2h.

Para efeito de comparação, foram ainda realizadas pirólises do C14 usando  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  como catalisador, caracterizada por (Sales, *et al* 1998) e o óxido de nióbio suportado nesta mesma alumina ambos calcinados a 700°C.

Foi realizado ainda um teste de pirólise rápida com o Nb350 no intuito de avaliá-lo a reutilização deste catalisador. Após seu uso foi novamente caracterizado, com o objetivo de conhecer o catalisador após seu primeiro uso na pirólise rápida.

Os cinco catalisadores obtidos a partir do ácido nióbico (HY 340) e alumina foram identificados como: Nb350, Nb700, NbB700, Al700 e AlNb700. O Nb350 foi usado em três ciclos de pirólise e identificado como: Nb350 e Nb350-pós pirólise. Todos os catalisadores foram caracterizados por: BET, Difratomia de Raios-X (DRX), Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) e Adsorção de Nitrogênio a 77 K.

#### **4.4.1 Análise elementar por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)**

Os teores dos elementos contidos na amostra de partida (HY 340) foram determinados via fluorescência de raios X (FRX), usando o equipamento Thermo Fisher Scientific e o método semiquantitativo. As amostras foram analisadas na forma em pó e os resultados foram expressos em porcentagem (%).

#### **4.4.2 Termogravimetria (TG)**

A curva termogravimétrica (TG) do material (HY 340) foi realizada utilizando a termobalança modelo DTG-60H (Shimadzu), com sensibilidade de 0,1  $\mu\text{g}$ , atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL / min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. A massa de amostra, depositada em cadinho de platina, foi de aproximadamente 9,0 mg, o intervalo de aquecimento sendo entre 20 a 1000°C.

#### **4.4.3 Difratomia de raios-X**

A análise estrutural de DRX, foi realizada num difratômetro modelo XRD-6000 da Shimadzu, utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$ , a uma taxa de varredura de 1°min<sup>-1</sup>. A voltagem de rotação e a corrente empregada foram de 40 kV e 30 mA utilizando um ânodo de cobre, num intervalo de angulação  $2\Theta$  entre 10°C e 80°C, com uma velocidade de 1 °/min, passo (step) de 0,01° e rotação de 60 rpm. As identificações das fases foram realizadas usando o software X' Pert High Score utilizando a base de dados ICSD (PDF #1840-01).

#### 4.4.4 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>)

Os perfis de dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) foram obtidos através do equipamento Micromeritics Chemsorb 2720.

Aproximadamente 100 mg das amostras foram pré-tratadas a 300°C por 1h sob vazão de hélio (30 mL min<sup>-1</sup>). Em seguida, a amostra foi resfriada até a temperatura de 30°C. A etapa de quimissorção foi então iniciada sob vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> de amônia 10% em hélio na temperatura de 30°C por 1h.

Para eliminar as moléculas de amônia fisissorvidas, a amostra passou por um tratamento térmico a 150°C por 1h em vazão de hélio (30 mL min<sup>-1</sup>) sendo depois resfriada até 30°C. Após esta etapa, a análise de dessorção termoprogramada foi iniciada aquecendo a amostra de 30°C até 800°C numa taxa de 10°C min<sup>-1</sup> em vazão de hélio puro (30 mL min<sup>-1</sup>). A quantidade de amônia desorvida foi monitorada por um detector de condutividade térmica.

#### 4.4.5 Determinação de área superficial (BET)

A área superficial específica dos materiais foi avaliada por análise de fisissorção de nitrogênio a -196,15°C, utilizando um equipamento da Quantachrome Instruments modelo Nova 2200.

A análise foi realizada após o pré-tratamento “in situ”, a vácuo, aquecendo a amostra na primeira etapa a 100°C por 15 minutos, na segunda etapa a 200°C por 15 minutos e na terceira etapa por 30 minutos a 350°C. A área superficial específica foi calculada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), usando os dados de adsorção na faixa de pressão relativa de 0,05 a 0,3.

### 4.5 PIRÓLISE ANALÍTICA (PY-GCMS)

Inicialmente foi realizado a micropirólise utilizando uma molécula modelo, o ácido tetradecanóico (ácido mirístico - C14:0), da Sigma Aldrich, com 99% de pureza, para testar a eficiência dos catalisadores. Os catalisadores estão referenciados neste trabalho como Nb350, Nb350-pós pirólise, Nb700, NbB700, Al700 e AlNb700

Foram realizados três ciclos de pirólise com Nb350 a fim de conhecer o desempenho deste catalisador pós pirólise.

O ácido mirístico foi adicionado em cadinho de platina e colocado o catalisador sobreposto em camada nas temperaturas de 500 e 600°C. Os produtos foram identificados através do Banco de Dados NIST, admitindo probabilidade da

identificação igual ou superior a 80%. Foram quantificados em porcentagem (%) da área da família do pirograma / área do pirograma completo.

Posteriormente foi estudada a micropirólise térmica com o extrato das três espécies de microalgas estudadas neste trabalho: *Cv*, *Hc* e *No*. Nos experimentos 3  $\mu\text{L}$  do extrato foram pirolisados. As pirólises foram realizadas na temperatura de 600°C, por 30s.

A resposta observada teve ênfase especial na formação de hidrocarbonetos, seus tipos e tamanho da cadeia carbônica, além de produtos nitrogenados e oxigenados que foram formados tanto no pirograma completo, quanto na faixa do Diesel de origem fóssil (C10-C20).

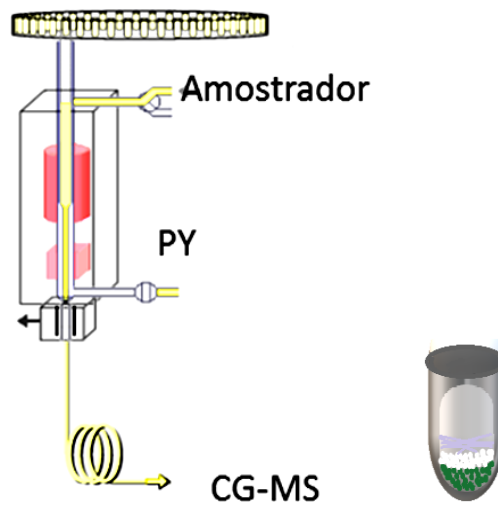
Dentre as espécies estudadas a que apresentou melhor desempenho (neste trabalho a *No*) foi escolhida para a realização de testes com os catalisadores a base de nióbio: Nb350, Nb700 e NbB700. Foi admitida uma probabilidade de identificação igual ou superior a 70%.

As reações de pirólise ocorreram no micropirolisador Multi-Shot Pyrolyzer Model EGA/PY-3030d, da Frontier Laboratories LTD, conectado *on-line* com um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa GC-MS 5799A, da marca Agilent.

O método de análise do GC-MS utilizou a coluna UA5-30M-0.25F (equivalente à DB-5); submetida à temperatura inicial de 40°C durante 2 minutos, seguida por uma rampa de aquecimento com taxa de 20°C  $\text{min}^{-1}$  até 320°C, na qual permaneceu por 10 minutos. A fonte de íons foi mantida a 320°C, a interface a 320°C, no modo *scan*, que adquire massas no intervalo de 40 a 400 m/z.

A pirólise foi realizada pelo método térmico *Single-Shot* (SS), que imerge o porta amostra (aço inoxidável apassivado) no forno na temperatura programada (500 e 600°C) e permanece pelo tempo determinado (30s). Os resultados foram quantificados em porcentagem (%), considerando: área da família dividida pela área do pirograma completo. Para os gráficos limitando a faixa do diesel, foi considerada área do tipo do produto C10-C20 dividida pela área total da faixa C10-C20. A Figura 7 mostra o micropirolisador EGA PY 3030d utilizado no processo de pirólise, acompanhado do cadinho (lado direito).

**Figura 7:** Micropirolisador EGA PY 30305: à direita o cadinho utilizado no processo de pirólise. No cadinho a parte inferior representa a matéria prima e a parte superior o catalisador.



Fonte: Autoria própria (2020)

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

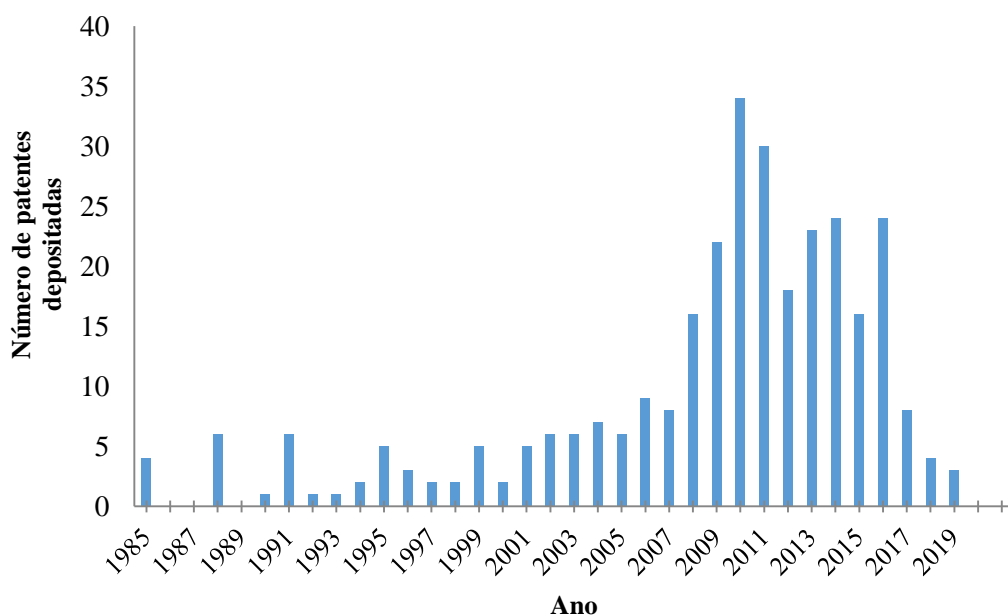
### 5.1 PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA

Dentre as combinações abordadas na Tabela 11 a que melhor se enquadrou para o estudo aprofundado foi à união dos códigos C11B1/10 e C12P7/64, que apresenta 326 resultados.

As invenções contemplaram, principalmente, métodos e processos para obter compostos oleaginosos a partir de biomassa de microrganismos, incluindo as microalgas. Contudo, verificou-se com o estudo das patentes que as mesmas reportavam propostas de métodos de obtenção de compostos oleaginosos diferentes do objetivo da presente pesquisa, o que ratifica a conveniência de mais estudos sobre esse tema.

As patentes pesquisadas englobaram as áreas de pirólise, uso de catalisadores de nióbio, microrganismos incluindo as microalgas, fração lipídica de biomassas, produção de biocombustíveis e diesel verde. O Gráfico 1 apresenta a quantidade de patentes depositadas por ano, iniciando em 1985, no qual houve um total de dois depósitos. Só a partir de 1990 que foram depositadas patentes com mais frequência.

**Gráfico 1:** Patentes depositadas por ano



Fonte: Autoria própria (2020)

Verifica-se que entre os anos de 2008 e 2016, a tecnologia passou por uma fase de crescimento, o qual pode estar relacionado ao fato de que, nos Estados Unidos, a alta

no preço do petróleo e os subsídios governamentais fizeram com que a produção de etanol a partir de milho crescesse de forma rápida (período 2006-2007).

No entanto, a utilização de grande parte da produção de milho para o setor de combustíveis provocou choques com o setor alimentício, ao causar um aumento no preço desse grão, não somente nos Estados Unidos, como também em diversos países. Por esse motivo, o subsídio para a produção de biocombustíveis, no geral, pode ter acarretado um crescimento rápido no depósito de patentes, devido à procura de novas matérias primas e métodos para essa finalidade (BIODIESEL BR, 2007a).

O número de patentes dobrou, de 8 para 16, entre os anos de 2007 e 2008, chegando a 34 patentes depositadas no ano de 2010. O ano de 2007 foi marcado por discussões da utilização da área de plantio para a produção de biocombustíveis, o que acarretaria problemas não somente na alimentação (alta nos preços dos grãos) como também, de futura escassez de água.

Segundo o Fundo das Nações Unidas (2020) para Agricultura e Alimentação há uma grande probabilidade de que 60% da população mundial sofram com a escassez de água, dentro de 20 anos; esta falta de água pode trazer prejuízo inclusive para a produção de biocombustíveis.

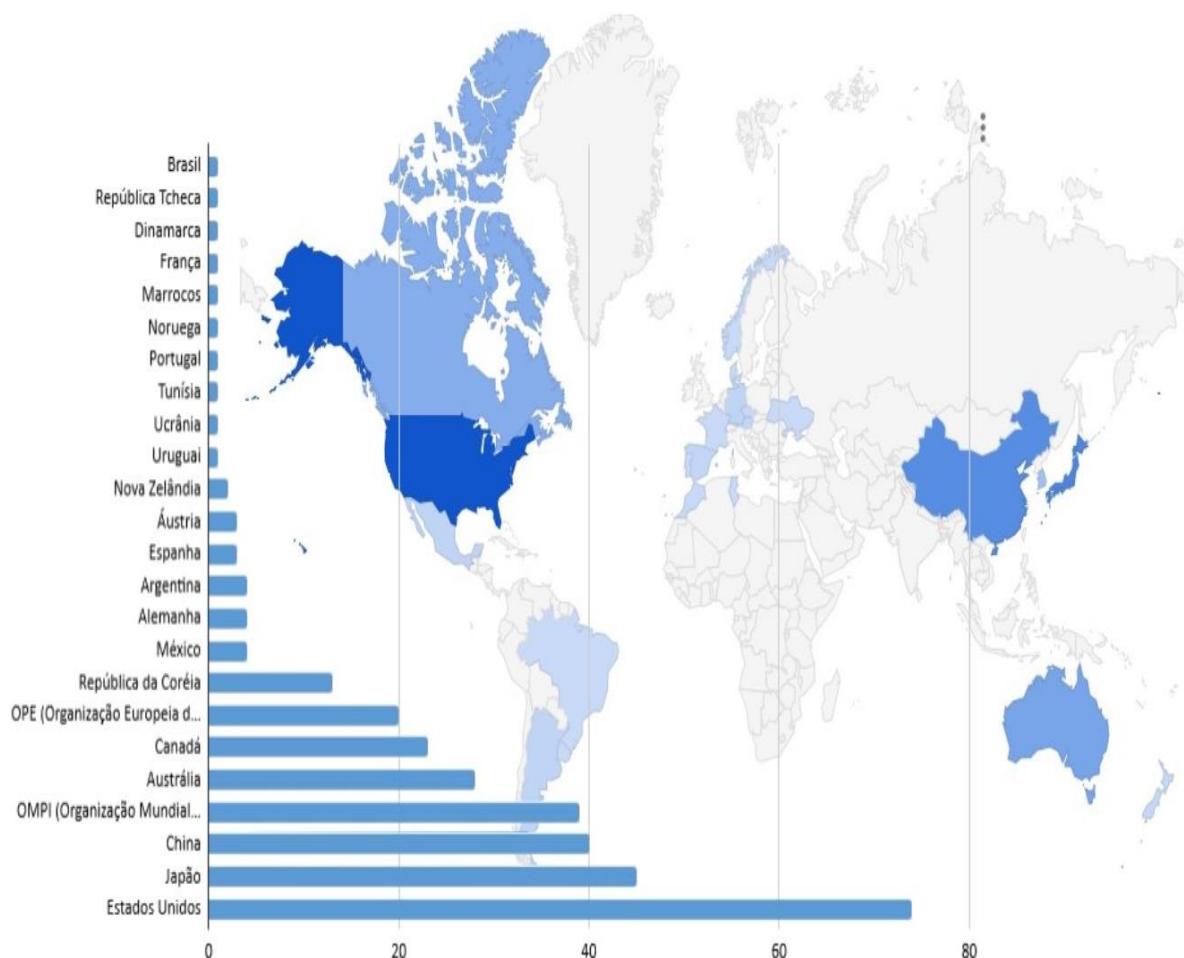
Tal fato pode ter acelerado ainda mais as pesquisas de fontes alternativas de biocombustíveis, o que pode justificar o grande número de patentes que usam fungos e microalgas como matérias-primas (BIODIESEL BR, 2007b).

A partir de 2011 houve uma queda no número de depósitos de patentes com essa temática, até o ano de 2019, que apresentou apenas 3 depósitos.

Essa queda pode ter relação com uma crise financeira mundial, ocasionada em 2008, pelo banco de investimentos estadunidense Lehman Brothers. Essa crise se estendeu até 2009 e afetou diretamente a área de desenvolvimento de pesquisas e das usinas.

Tais efeitos podem ter refletido nos depósitos por volta do ano de 2011, por causa do tempo de resposta, tanto para início da pesquisa, quanto para depósito.

Cabe aqui ressaltar que há ainda, um período de 18 meses, em que a patente deve ser mantida em sigilo. O Gráfico 2 mostra a quantidade de patentes depositadas por país.

**Gráfico 2:** Patentes depositadas por país

Fonte: Autoria própria (2020)

Com relação à distribuição da tecnologia entre os países, o Gráfico 2 mostra que os Estados Unidos foram pioneiros, depositando 74 das 312 patentes, seguido por Japão com 45 depósitos e China com 40 depósitos.

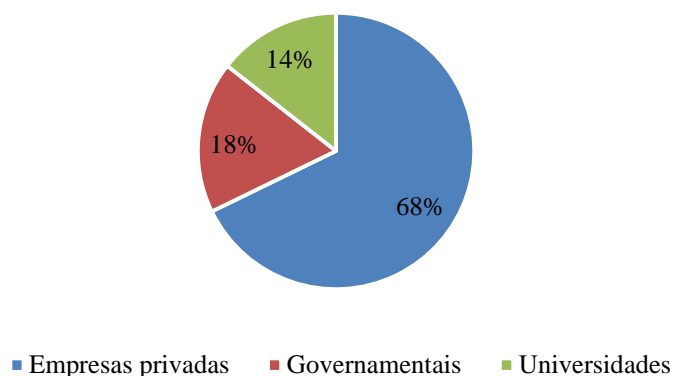
No Brasil, houve o depósito de apenas 1 patente. Essa invenção refere-se ao processo de fabricação de álcoois superiores, como subprodutos da produção de etanol (REDFORD, 2014).

O Gráfico 3 mostra as patentes depositadas por empresas privadas, instituições governamentais e universidades. Observa-se no Gráfico 3 que 68% das patentes foram depositadas por empresas privadas, sendo a DSM IP Assets B.V. a que possui maior número de patentes, com 22 depósitos (CSIRO, 2020).

A DSM é uma multinacional que tem como propósito abordar os maiores desafios globais, atuando na área de nutrição, saúde e vida sustentável (DSM, 2020).



**Gráfico 3:** Patentes depositadas por empresas privadas, instituições governamentais e universidades



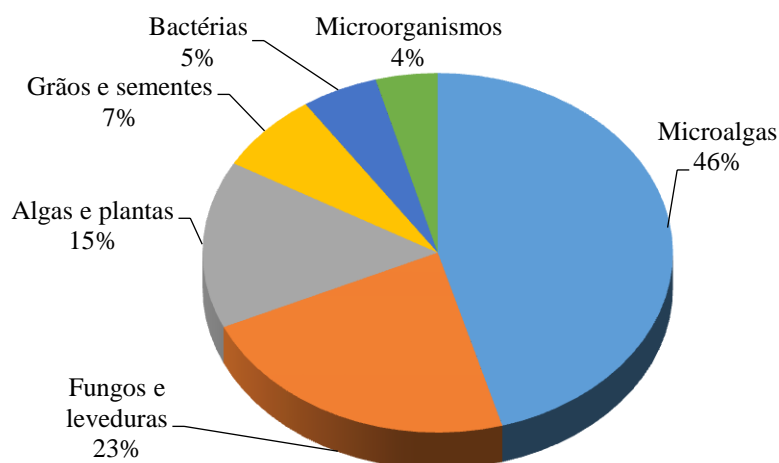
Fonte: Autoria própria (2020)

As instituições governamentais foram responsáveis por 18% das patentes depositadas, com a Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) depositando 17 patentes. A CSIRO é a agência nacional de pesquisa australiana, que busca solucionar desafios através da inovação, por meio da ciência e tecnologia.

As universidades contribuíram com 14% dos depósitos, com 3 patentes depositadas pela Universidade do Arizona, que se encontra entre as 50 melhores universidades dos Estados Unidos, estando na 41ª posição entre as instituições de pesquisa do país (THE UNIVERSITY OF ARIZONA, 2020).

O Gráfico 4 apresenta as matérias-primas que foram utilizadas nas patentes.

**Gráfico 4:** Matérias-primas utilizadas nas patentes



Fonte: Autoria própria (2020)

Verifica-se no Gráfico 4 que as microalgas foram as mais estudadas, seguidas por fungos e leveduras. Uma vez que os combustíveis a base de petróleo são responsáveis pela emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), o qual é o maior contribuinte para o aumento do efeito estufa, a busca por combustíveis mais limpos é crescente e necessária.

Diante disso, a ampliação de pesquisas e desenvolvimento de biocombustíveis mais sustentáveis e renováveis torna-se imprescindível. Ressalta-se que as microalgas têm sido estudadas como fonte de produção de biocombustíveis e estão entre os organismos fotossintéticos de crescimento muito rápido, além de possuírem a capacidade de se adaptar facilmente a várias condições climáticas (SUALI; SARBATLY, 2012).

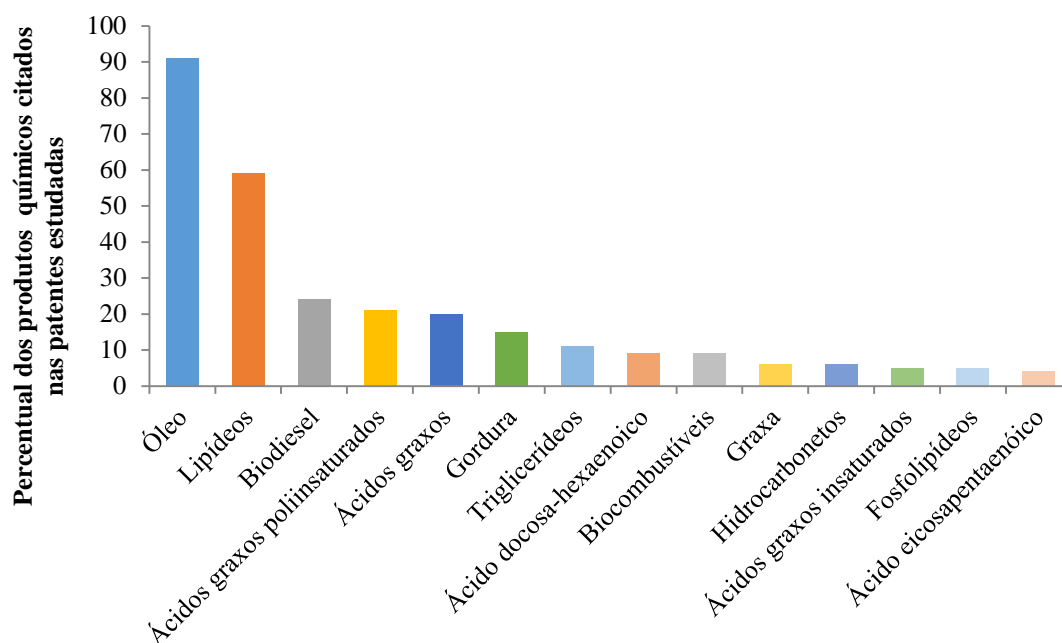
Além disso, as microalgas não seguem os esquemas típicos de cultivo, quando comparadas às culturas alimentares, e podem ser produzidas durante todo o ano (ZHANG, 1999).

Nesta pesquisa de prospecção tecnológica, os gêneros das espécies de microalgas mais utilizados foram *Chlorella*, *Schizochytrium*, *Nannochloropsis* e *Thraustochytrium*.

Com relação aos gêneros dos fungos e leveduras, alguns dos mais citados foram: *Mortierella*, *Saccharomyces*, *Thraustochytrid* e *Rhodotorula*, dentre as quais *Mortierella* se destaca por apresentar maior número de citações (29) do que a microalga mais utilizada, *Chlorella* (26).

A invenção de El Tahchy *et al.* (2011) refere-se a métodos de produção de hidrocarbonetos a partir de lipídios produzidos em plantas e em algas. Esta tecnologia é diferente da proposta na presente pesquisa, a qual objetiva um processo térmico e catalítico para produção de hidrocarbonetos a partir da fração lipídica de microalgas, na presença de catalisadores à base de nióbio.

O Gráfico 5 mostra que os principais produtos químicos citados nas patentes foram óleo, lipídios e biodiesel, com destaque também aos ácidos graxos, que foram citados de diversas formas, como ácidos graxos poli-insaturados, ácidos graxos insaturados, ácido docosa-exaenoico e ácido eicosapentaenoico.

**Gráfico 5:** Principais produtos químicos citados nas patentes estudadas

Fonte: Autoria própria (2020)

Entre os produtos químicos mais citados nas tecnologias usando os óleos vegetais e os lípidios extraídos das microalgas se destaca o Biodiesel obtido por transesterificação e esterificação. Para converter os óleos em hidrocarbonetos destacam-se os processos de desoxigenação e deshidroxilação.

A invenção de Hu e Sommerfeld (2008) fornece métodos para a produção de ácidos graxos ou hidrocarbonetos de cadeia média (C10-C14) a partir de algas. Após a extração, o óleo resultante é submetido a um processo de hidrotreatamento para a desoxigenação/deshidroxilação para converter o óleo em hidrocarbonetos.

Entre os produtos tecnológicos, algumas patentes podem ser comentadas. A patente n° KR101826816 (B1) refere-se a um método para extrair óleo de um microrganismo usando um solvente orgânico. A espécie de microalga utilizada foi a *Haematococcus pluvialis*, objetivando produção de biodiesel e diesel verde (KIM, *et al.*, 2016). A patente n° JP201353299 (1A) descreve métodos e processos para obtenção de compostos oleaginosos a partir de biomassa de microrganismos, tais como, as microalgas e cianobactérias. Os inventores avaliaram os compostos obtidos, como hidrocarbonetos e lípidios e relatam que os produtos resultantes destes processos podem ser refinados, isolando-se em frações como combustível de aviação, diesel, gasolina, óleo combustível e óleo lubrificante (SOARES, 2014).

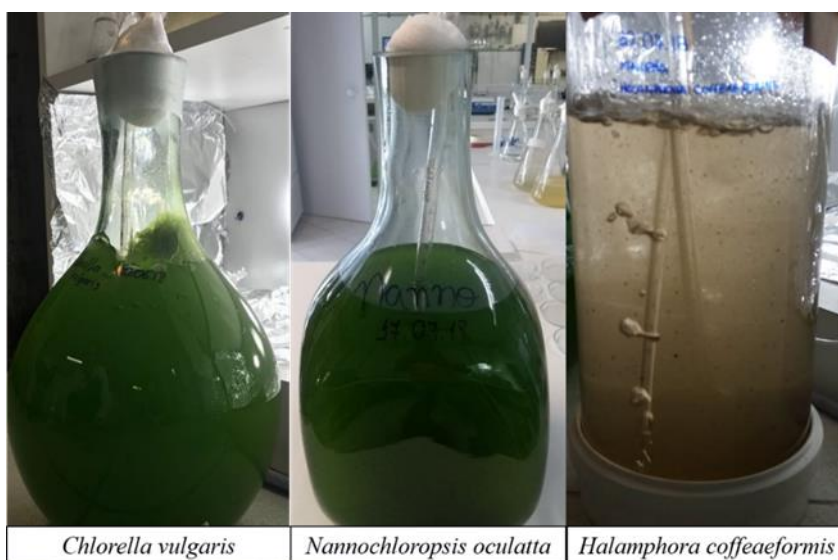
A invenção de Redshaw (2014) refere-se a complexos formados pela combinação de um metal (M) e vários ligantes (L). Os metais (M) incluem nióbio e tântalo. Os complexos servem para catalisar a polimerização de hidrocarbonetos. O processo compreende misturar o complexo organometálico ou uma combinação dos complexos com um co-catalisador e um ou mais monômeros (REDSHAW, 2014).

Com base nesta prospecção, observa-se que o uso das microalgas para a produção de biocombustíveis tem levado a um respeitoso número de depósitos de patentes. Entretanto, o aproveitamento desses microrganismos nos processos de pirólise na ausência ou na presença de catalisadores para a produção de biocombustíveis permanece escasso, visto que, o processo de pirólise na transformação de biomassas de microalgas na presença de um catalisador, aparece como uma alternativa de produção de hidrocarbonetos verdes.

## 5.2 CULTIVO E CARACTERIZAÇÃO DAS MICROALGAS

A Figura 8 mostra os cultivos das espécies de microalgas realizados em bancada no volume e 10 litros para as três espécies de microalgas: *Cv*, *Hc* e *No*.

**Figura 8:** Cultivo das espécies: *Cv*, *Hc* e *No* em 10 litros



Fonte: Autoria própria (2020)

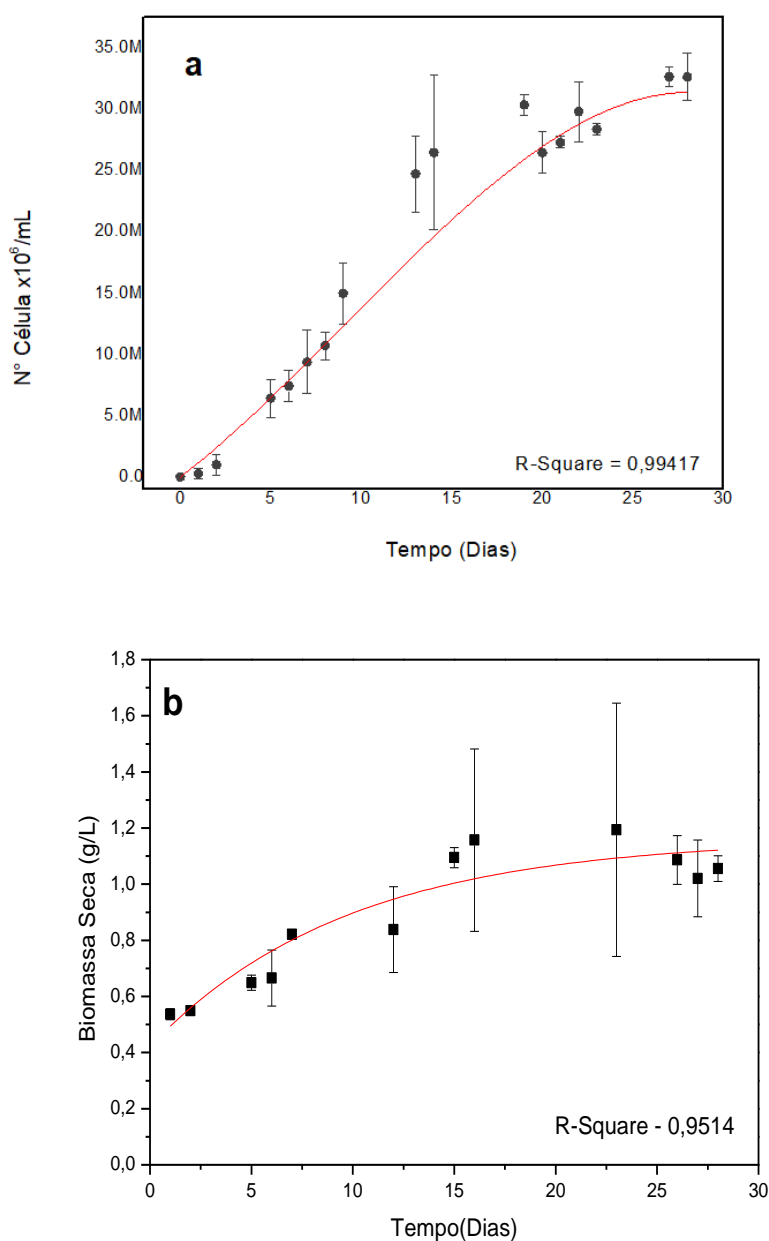
A curva de crescimento de microorganismos possui algumas características específicas. Inicialmente o crescimento é atenuado, e a curva se assemelha a uma reta crescente. Há muito alimento para a população. Após certo período, a população começa a se estabilizar e se mantém aproximadamente constante.

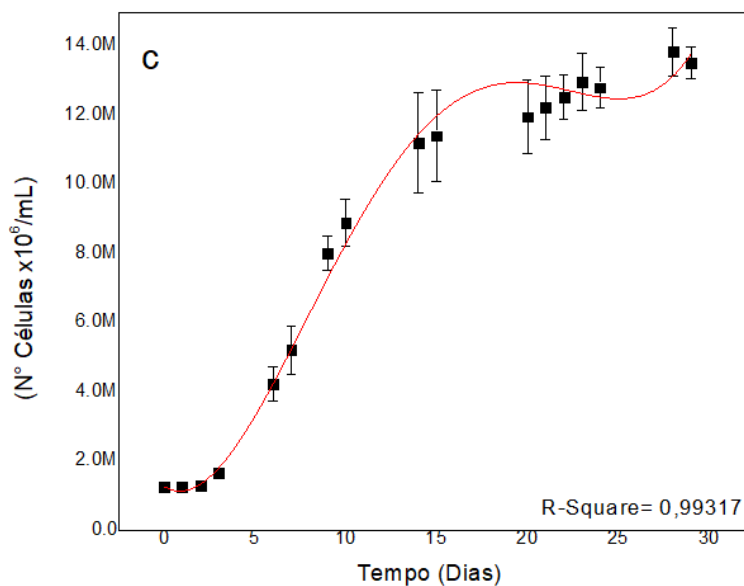
Segundo Lourenço (2006) o crescimento de micro-organismos apresenta cinco etapas bem definidas: fase de adaptação, fase exponencial, fase de redução, fase de crescimento e a fase de declínio ou morte celular. Há uma pequena oscilação em torno de uma quantidade máxima de células.

Após se estabilizar, o meio passa a perder os nutrientes e a população começa a disputar pelos mesmos. As curvas de crescimento apresentadas foram feitas no cultivo de 10 litros que mostra a estabilização do crescimento para as espécies.

O Gráfico 6 (a – c) mostra a curva de crescimento: (a) *Cv* (b) *Hc* e (c) *No* para as espécies cultivadas.

**Gráfico 6:** Curva de crescimento (a) *Cv* (b) *Hc* e (c)





Fonte: Autoria própria (2019)

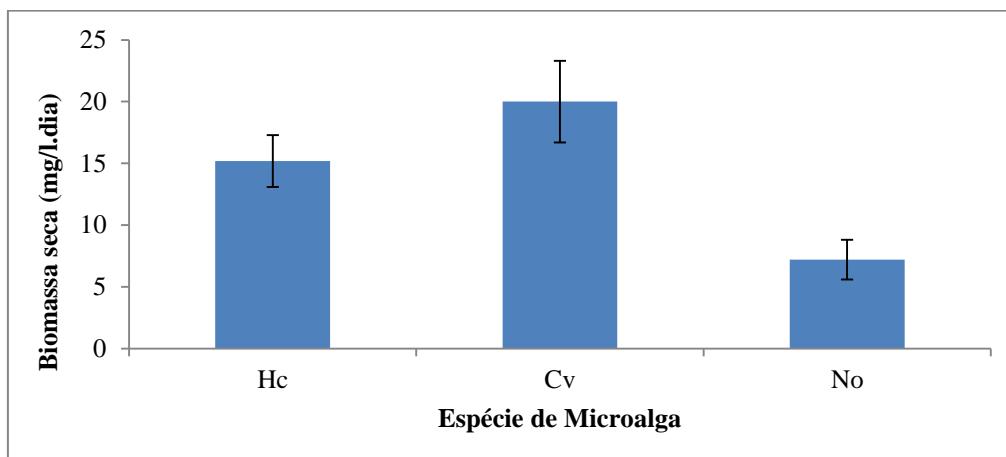
A *Cv* atingiu até por volta de  $3 \times 10^6$  células/mL em torno de 30 dias de cultivo, considerando a fase estacionária do processo de cultivo.

A *Hc* atingiu a por volta de 0.8 g/L em torno de 28 dias de cultivo. Essa espécie iniciou seu crescimento a partir do segundo dia de cultivo, diferente das outras espécies que começam a crescer próximo do décimo dia.

A *No* atingiu aproximadamente  $13 \times 10^6$  de células em torno de 30 dias de cultivo. A fase estacionária é considerada o dia ótimo para a realização de colheita da biomassa. Converti *et al* (2009) estudaram as espécies *Nannochloropsis oculata* e *Chlorella vulgaris* e obtiveram aproximadamente a mesma quantidade de células.

### 5.1.1 Produtividade da Biomassa Seca

O Gráfico 7 mostra o rendimento das biomassas obtidas nos cultivos. Os valores encontrados no processo de produção da biomassa são referentes ao peso seco.

**Gráfico 7:** Rendimento da biomassa em peso seco das três espécies de microalgas

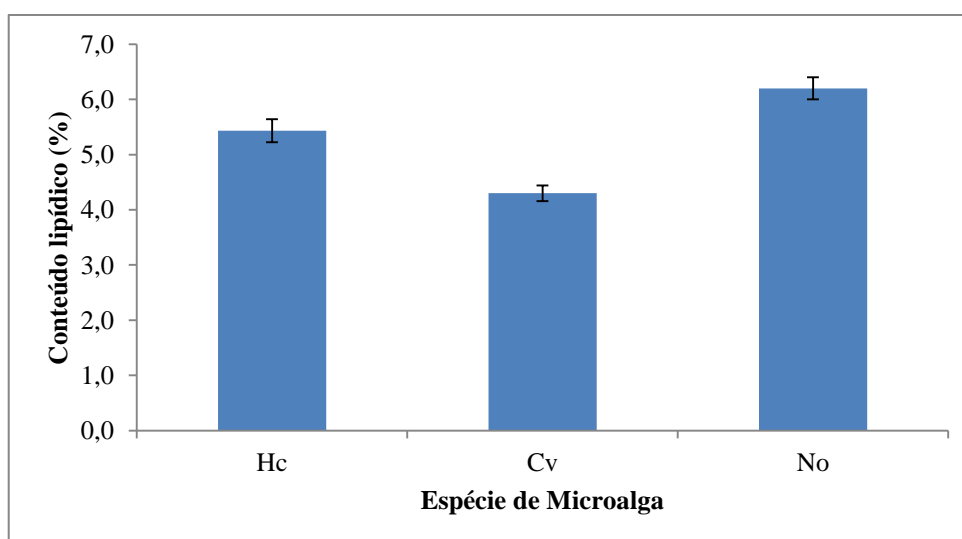
Fonte: Autoria própria (2020)

Para as espécies *Hc* e *Cv* não foi observada diferença estatística entre as produtividades 15,2 e 20 mg/L.dia respectivamente no processo produtivo em 30 dias de cultivo.

A *No* tem um menor rendimento, 7,2 mg/L.dia, o que pode estar atribuído ao tamanho reduzido da espécie, quando comparado com as outras demais.

### 5.1.2 Caracterização da Biomassa

O Gráfico 8 apresenta os resultados dos conteúdos de lipídios em biomassa seca das três espécies.

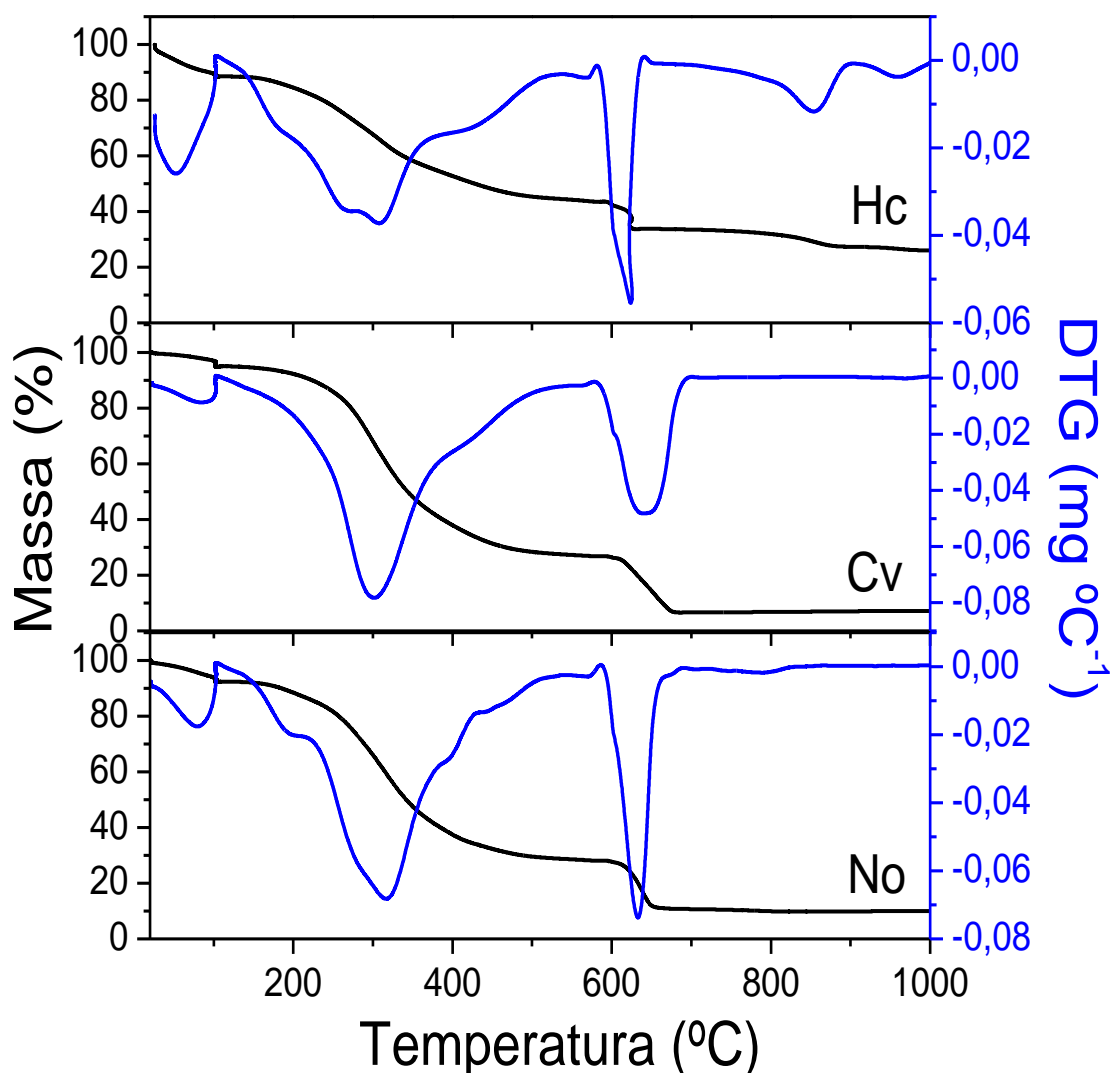
**Gráfico 8:** Conteúdos de lipídios em biomassa seca das três espécies

Fonte: Autoria própria (2020)

Para a extração da fração lipídica, foi usado o solvente n-hexano. As espécies *No* e *Hc* foram as que mostraram o maior conteúdo, com destaque para a *No*, a qual apresentou um percentual de  $6,2 \pm 0,2\%$  de conteúdo lipídico em sua biomassa seca, enquanto que a *Cv* apresentou o teor de lipídios menos relevante 4,3%.

Liau *et al* (2010) utilizaram a espécie *Nannochloropsis oculata* e obtiveram 5,8% e 9,0% de rendimento lipídico empregando o n-hexano e diclorometano, respectivamente, como solventes na extração. **Erro! Autoreferência de indicador não válida.**

**Gráfico 9:** Curvas de TG/ DTG para a obtenção dos resultados das análises imediatas



Fonte: Autoria própria (2020)



A degradação térmica exibiu três fases distintas, incluindo desidratação, decomposição, desvolatilização e combustão dos resíduos carbonosos, como mostrado nas curvas.

Observa-se que o primeiro fenômeno de perda de massa em baixa temperatura (por volta de 50-100°C) que está ligado diretamente à perda de água e outros compostos leves. A decomposição pode estar acompanhada de mais de um processo incluindo a volatilização de compostos orgânicos.

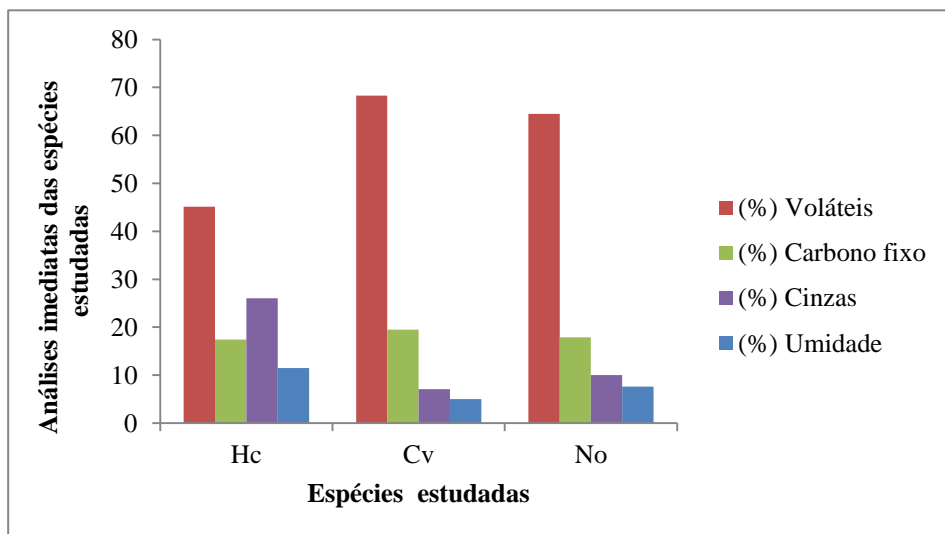
O segundo fenômeno de perda de massa começa por volta de 200°C, passa por um máximo próximo a 300°C e termina um pouco antes de 600°C. Sugerindo um conjunto de processos de decomposição e desvolatilização da matéria orgânica.

A combustão pode estar ligada a combustão de compostos carbonáceos. Os comportamentos dos termogramas estudados neste trabalho, foram observados também por (CHEN *et al.*, 2011; CHAGAS *et al.*, 2016).

A terceira fase estendeu-se entre 600 e 900°C que corresponde a troca de nitrogênio para ar sintético, troca que vai permitir a combustão do material carbonoso no resíduo sólido formado depois da perda da massa principal.

A maior perda de massa foi nas espécies *Cv* (73%) e *No* (72%) respectivamente. A *Hc* teve uma perda de massa de 56,6%, e nessa espécie observou-se duas degradações a altas temperaturas (850 e 950°C) sugerindo assim, volatilização ou decomposição de alguns compostos minerais que possivelmente seria justificado pela perda de metassilicato nonaidratado de sódio utilizado no processo de cultivo ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Propondo assim uma transformação e/ou um rearranjo da frústula (estrutura a base de  $\text{SiO}_2$ ) levando a destruição da mesma.

O Gráfico 10 apresenta os principais resultados das análises imediatas das três espécies de microalgas *Cv*, *Hc* e *No*, as quais foram obtidas a partir das curvas termogravimétricas apresentadas.

**Gráfico 10:** Análises imediatas das três espécies de microalgas *Hc*, *Cv* e *No*

Fonte: Autoria própria (2020)

Ao analisar o Gráfico 10 verifica-se que a amostra com maior percentual de umidade e cinzas foi a *Hc*, (11,5%) e (26%), respectivamente, cultivada em meio Conway. Esses resultados podem ser justificados devido ao uso do metassilicato nonaidratado de sódio utilizado no processo de cultivo. As cinzas são um subproduto da maioria dos processos de conversão térmica de biomassas, incluindo pirólise e gaseificação.

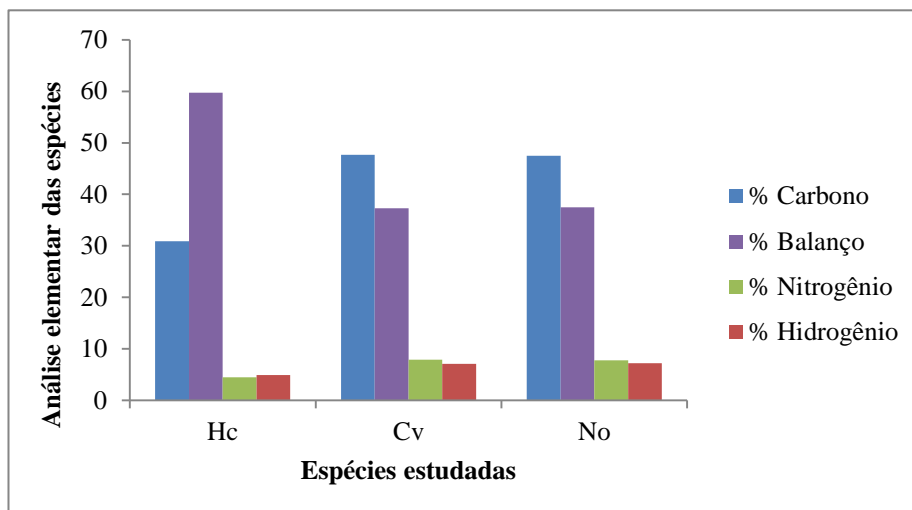
O teor de cinzas e a composição delas podem provavelmente afetar a natureza dos elementos orgânicos, assim como os processos de degradação das microalgas. Entretanto, um estudo detalhado da importância das cinzas está fora dos objetivos deste trabalho.

As espécies *Cv* e *No* tiveram resultados próximos em todos os parâmetros das análises e ficaram semelhantes aos encontrados por CHAGAS *et al.*, (2016). A *Cv*, com menor teor de cinzas (7,1%), demorou mais tempo para queimar a matéria orgânica em temperaturas maiores que 600°C, e o efeito da queima aparece em menor intensidade. Os resultados do teor de carbono fixo das três espécies estão bem próximos (*Hc* 17,4%), (*Cv* 19,5%) e (*No* 17,9%) respectivamente. A massa de carbono fixo sendo próxima sugere que os três tipos de microalgas contêm teores semelhantes de material orgânico, e provavelmente composições próximas em termos de compostos proteicos, oleosos e glicídicos, gerando mesmos tipos de resíduos de carbono após a degradação principal das microalgas deste estudo.

### 5.2.3. Análises Elementar

O Gráfico 11 apresenta os percentuais em massa de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e o balanço das três espécies de microalgas *Cv*, *Hc* e *No*.

**Gráfico 11:** Análise elementar das espécies *Hc*, *Cv* e *No*



Fonte: Autoria própria (2020)

Conhecer a composição inorgânica da biomassa é importante para projetar processos de conversão devido ao seu impacto sobre escoriações, incrustações e outros problemas relacionados às cinzas, subproduto gerado no processo de pirólise.

As biomassas *Cv* e *No* possuíram resultados similares aos encontrados na literatura que percorre entre 40% a 50% de carbono para biomassas de microalgas de acordo com Martín *et al.* (2018), na microalga *Chlorella vulgaris*, e na *Spirulina* CHAGAS *et al.* (2016). Foram determinados os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e o balanço respectivamente. Apesar de ter um valor de cinzas das curvas de TG apresentadas no Gráfico 10, não foi calculado o teor de oxigênio e o teor de cinzas obtidas.

A verdadeira natureza química das cinzas obtidas nos experimentos pode ser diferente, podendo sugerir que há também uma pequena contribuição de enxofre volátil, já que a análise não quantificou o enxofre, pois, o equipamento utilizado está restrito a análise de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Os resultados obtidos com a microalga *Hc* não foram comparados com dados da literatura, já que a literatura apresenta poucos estudos sobre esta microalga, com exceção de um artigo onde relata o potencial da *Hc* para produção de biodiesel (MARTÍN *et al.* , 2018).

As cinzas contêm altos níveis de elementos nutritivos como: sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e fósforo (P) (WANG *et al.*, 2012).

Entre outros elementos minerais, o arsênio (As), o cromo (Cr), o cobalto (Co), o cobre (Cu), o manganês (Mn), o molibdênio (Mo), o níquel (Ni) e o zinco (Zn) são elementos provenientes das plantas em várias concentrações. As microalgas contêm níveis relativamente altos de macro minerais (Na, K, Ca, P e Mg) e outros elementos como ( Cu, Fe, Zn e Mn) (ROSS *et al.*, 2008).

Em relação às análises de SiO<sub>2</sub>, a espécie *Hc* contém um nível elevado comparado com as espécies *Cv* e *No*, e esse resultado se justifica devido essa espécie possuir sílica em sua parede celular e, por isso, se faz necessário adicionar à solução metassilicato nonaidratado de sódio no meio de cultivo.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos da composição das cinzas da *Cv*, *Hc* e *No*.

**Tabela 7:** Composição das cinzas da *Cv*, *Hc* e *No*

Elemento	<i>Cv</i> (%)	<i>Hc</i> (%)	<i>No</i> (%)
	Água doce	Água salina	Água salina
Si	0,04	5,55	0,30
Mg	0,43	1,77	0,79
S	0,32	0,93	0,27
K	1,49	1,64	0,83
Ca	0,99	0,67	2,79
P	0,76	0,34	0,68
Fe	0,23	0,23	0,39
Zn	0,03	0,03	0,05
Mn	0,02	0,02	0,08
Cu	0,02	0,02	0,02
Sr	0,01	0,02	0,08
Br	0,00	0,04	0,01
Cl	0,00	5,07	0,00

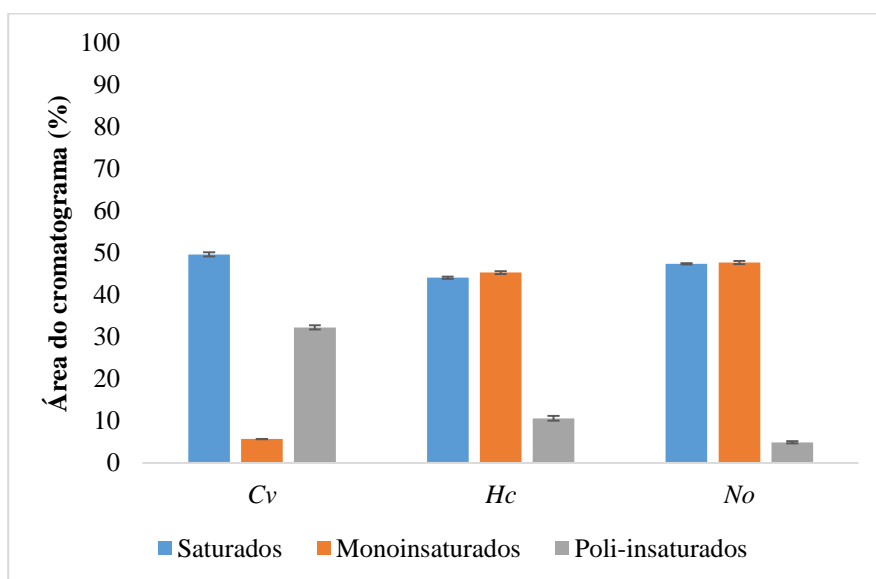
Fonte: Autoria própria (2020)

Os resultados mostraram que a espécie *Hc* contém nível maior de enxofre (0,93%) comparada com as espécies *Cv* e *No* (0,32 e 0,27) respectivamente. Embora o teor de enxofre das microalgas *Cv* e *No* sejam menores que o da *Hc*, ambas contêm um maior teor quando comparadas a outros tipos de biomassa, como a palha de aveia que apresenta, 0,2% de enxofre (ROSS *et al.*, 2008). Desta forma o processo de cultivo da biomassa de microalgas exigiria melhorias adicionais para remover os elementos

indesejáveis como enxofre e nitrogênio, por exemplo, a fim de atender às especificações dos biocombustíveis.

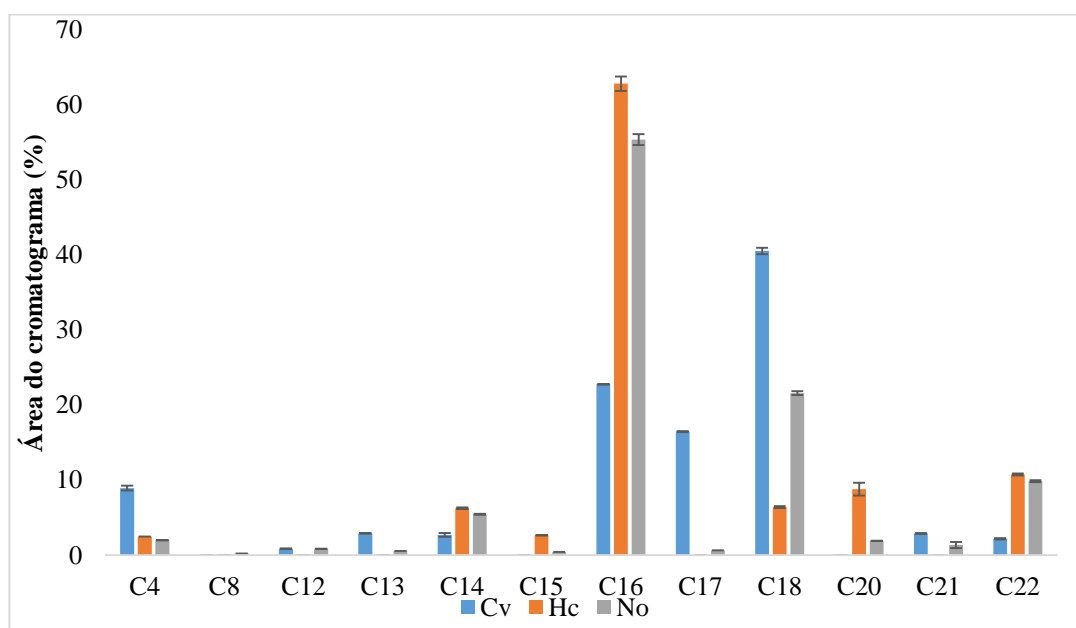
O Gráfico 12 apresenta o percentual da composição dos ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados o Gráfico 13 mostra a distribuição em porcentagem dos ácidos carboxílicos e graxos nas microalgas *Cv*, *Hc* e *No*.

**Gráfico 12:** Distribuição em porcentagem dos ácidos carboxílicos e graxos nas microalgas *Cv*, *Hc* e *No*



Fonte: Autoria própria (2020)

**Gráfico 13:** Percentual da distribuição dos ácidos carboxílicos e graxos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*



Fonte: Autoria própria (2020)

Analisando-se o Gráfico 13, conclui-se que os principais ácidos graxos sintetizados pelas três espécies de microalgas têm principalmente comprimento de cadeia carbônica C16 e C18 em maior proporção, a espécie *Cv* mostra também uma quantidade significativa de C17, um ácido graxo que praticamente não existe nos óleos obtidos de biomassa lignocelulósica.

Os ácidos monoinsaturados têm quantidades similares para *Hc* (45%) e *No* (48%) enquanto a *Cv*, cultivada em água doce, contém apenas 6% deste tipo de ácido e a cadeia de ácidos monoinsaturados contém principalmente 16,18 e 22 átomos de C. A cadeia carbônica de ácidos graxos poli-insaturados contém de 18 a 20 átomos de C. O ácido graxo C20 aparece em pequena quantidade de acordo com os dados da literatura (HENDERSON *et al.*, 1991; AUSSANT *et al.*, 2018).

Vale ressaltar que a composição em compostos graxos nas microalgas depende das espécies e principalmente das condições de cultivo e crescimento (BORGES *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2012). A espécie *No* foi a microalga com menos quantidade de ácidos graxos poliinsaturados, e assim deveria simplificar os mecanismos de transformação dos compostos oleosos transformados em precursores de biocombustíveis. Quanto menos ácidos poliinsaturados melhor estabilidade no produto final.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 5.3.1 Análise de Fluorescência de Raios X (FRX)

A Tabela 8 apresenta o resultado obtido pela análise FRX do material HY 340, precursor do óxido de nióbio. A análise confirma um alto grau de pureza (99,87% em massa), as impurezas sendo geralmente consideradas como elementos úteis nas reações catalíticas de oxidação de hidrocarbonetos.

**Tabela 8:** Análise do HY 340 obtida por fluorescência de raios X (FRX)

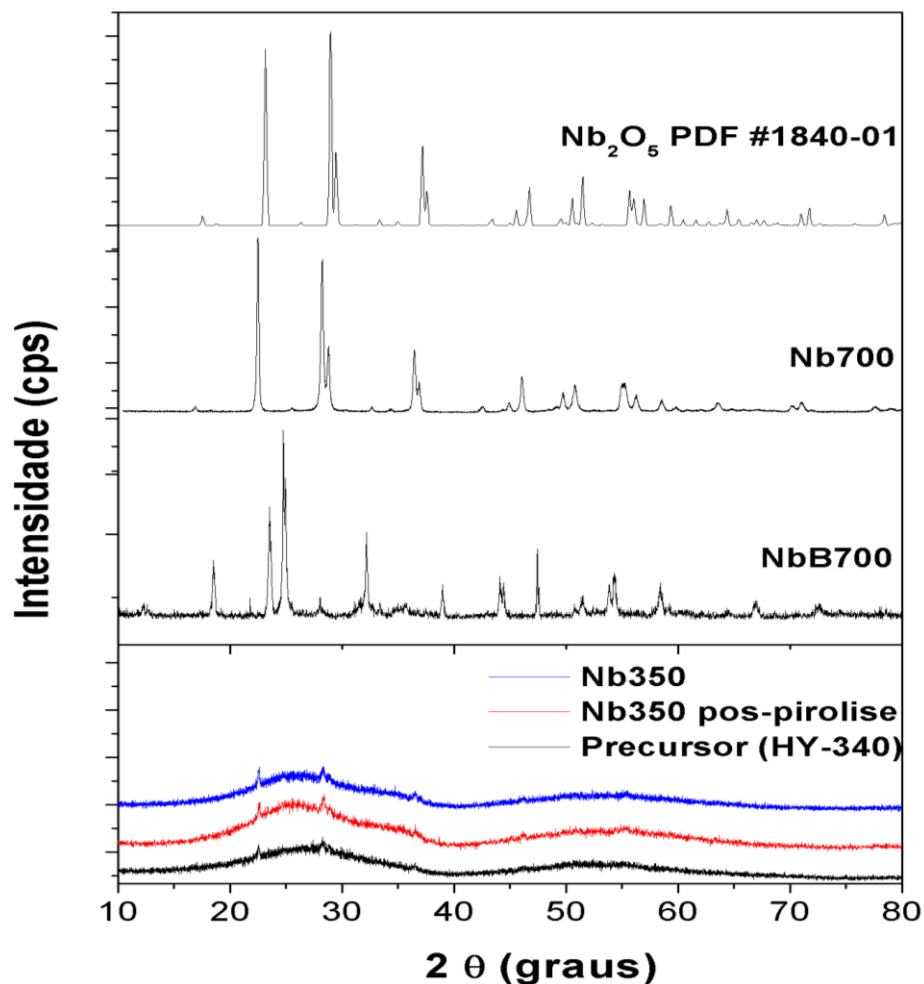
Óxido	% em massa
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99,87
SnO	0,04
TeO <sub>2</sub>	0,03
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
CdO	0,02
Ag <sub>2</sub> O	0,02

Fonte: Autoria própria (2020)

### 5.3.2 Difractometria de raios X

A Figura 9 apresenta os resultados obtidos pela análise DRX, dos catalisadores de nióbio.

**Figura 9:** Difractograma de raios X dos catalisadores de Nióbio



Fonte: Autoria própria (2020)

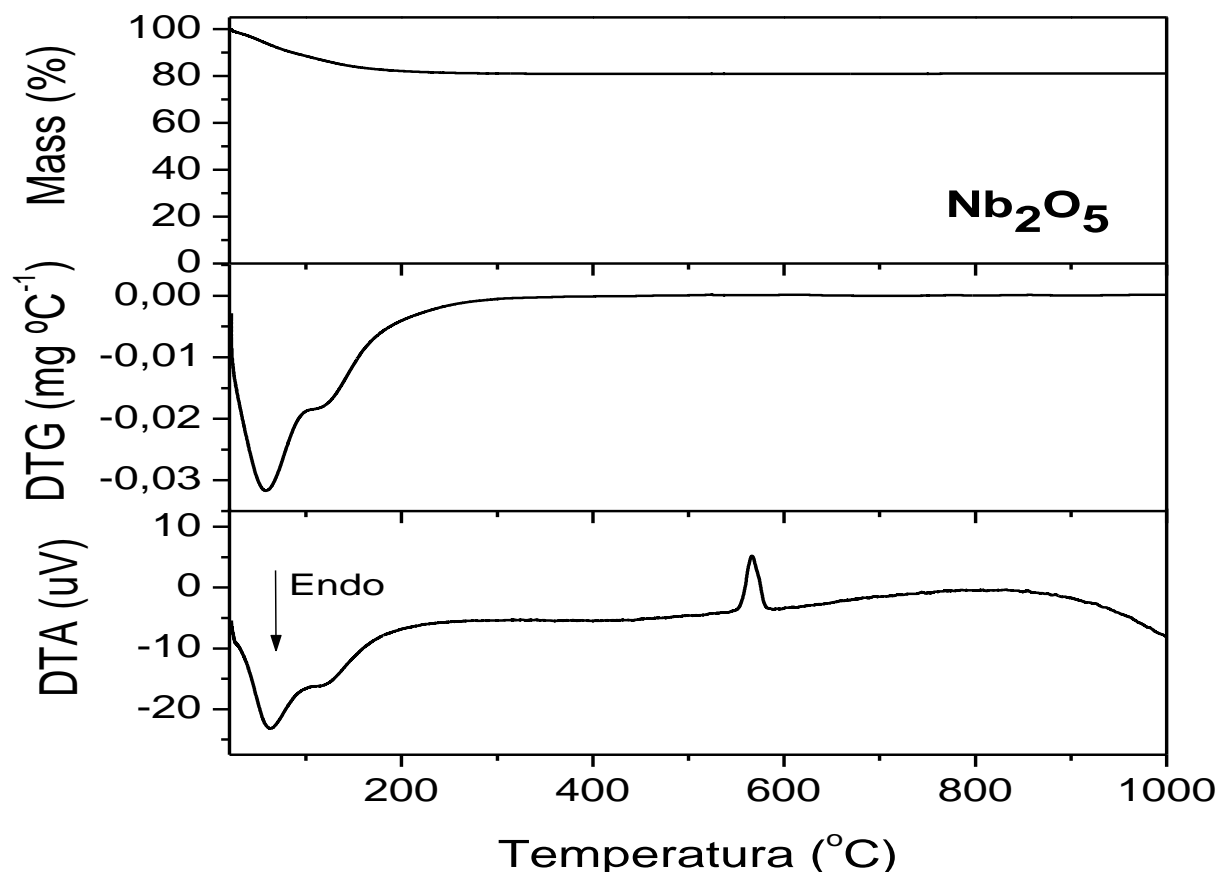
A análise de difração de raios X da amostra Nb350 mostra que o material analisado apresenta um perfil amorfo, com traços de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com a presença de dois halos em  $2\theta = 25,5^\circ$  e  $53,4^\circ$ , enquanto o NbB700 não mostra estrutura de Nb700.

O Nb700 mostra uma estrutura cristalina, apresentando picos de difração dominantes que coincidem com a ficha nº 01-071-0336 contida no banco de dados ICSD = 1840 – 01, apresentada também na Figura 10 SANTOS e SILVA, 2017; REGUERA *et al.*, (2004).

### 5.3.3 Análise termogravimétrica (TG)

O Gráfico 14 mostra o perfil da análise termogravimétrica (TG/DTG) em conjunto com a curva de análise térmica diferencial (DTA) do HY 340.

Gráfico 14: (TG), DTG e análise térmica diferencial (DTA) do HY 340



Fonte: Autoria própria (2020)

Essas técnicas mostram-se indispensáveis no estudo de novos materiais, pois a partir de seus resultados podemos extrair informações importantes como a temperatura ideal para calcinação e o perfil de perda de massa. Observa-se que a quase totalidade da perda de massa, ocorreu quando a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até cerca de 230°C.

Essa perda de massa está relacionada à saída de material volátil da superfície do material, de acordo as informações fornecidas pelo fornecedor. Para temperaturas maiores, não foi observada perda de massa significativa. A curva de análise térmica diferencial (DTA) mostra um evento endotérmico na faixa de 100°C atribuído a desidroxilação e desidratação da amostra: resultado semelhante foi observado anteriormente por (UEKAWA *et al.*, 2003). Observa também um pico exotérmico entre

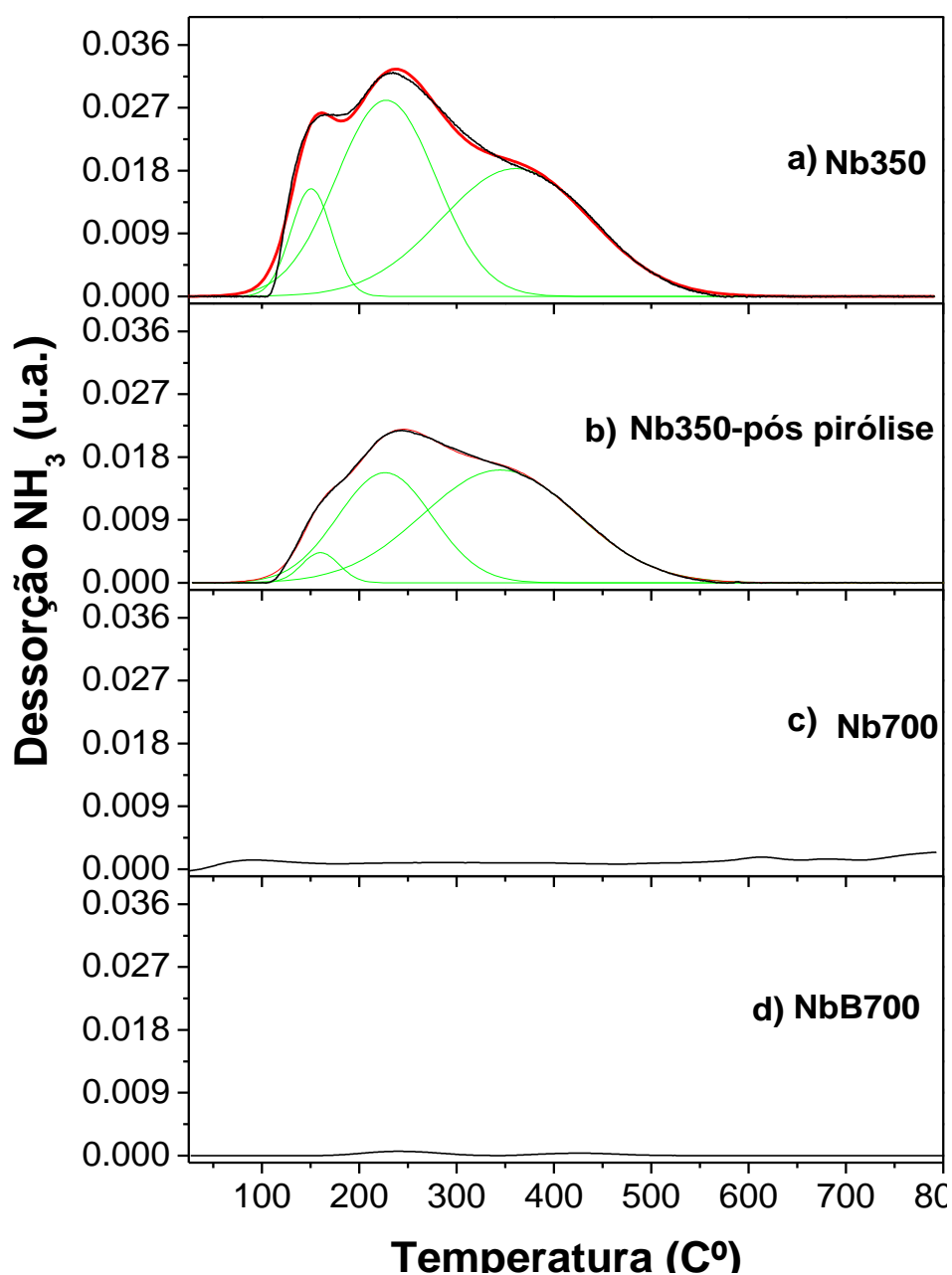


550 e 600°C; como não está ligado a uma perda de massa, este pico traduz um processo de transformação de fase do composto de nióbio, de um estado mal cristalizado até um estado totalmente cristalino, SANTOS e SILVA (2017).

### 5.3.4 Análise de Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) e Caracterização por BET.

O Gráfico 15 mostra os perfis da análise de Dessorção Termoprogramada de Amônia (TPD-NH<sub>3</sub>).

**Gráfico 15:** Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH<sub>3</sub>) dos catalisadores de Nióbio



Fonte: Autoria própria (2020)

A análise de TPD-NH<sub>3</sub> mostra que o Nb700 não possui acidez, enquanto o Nb350 possui sítios ácidos, demonstrando que a temperatura de calcinação influencia diretamente na acidez do catalisador. Resultados semelhantes foram encontrados por SANTOS e SILVA, (2017).

O Gráfico 15 (b) obtida com a amostra Nb350-pós pirólise mostra que este material ainda possui sítios ácidos com quantidade e força próxima à amostra Nb350, indicando o potencial para reuso do catalisador após uma primeira pirólise a 600°C. Com relação às análises de TPD – NH<sub>3</sub> nota-se que o aumento da temperatura de calcinação levou o catalisador a não apresentar sítios ácidos, fato também observado por (CAMPOS, 2011). A Tabela 9 mostra a quantificação dos resultados de dessorção termoprogramada (TPD – NH<sub>3</sub>), e a caracterização textural análise BET.

**Tabela 9:** Dessorção termoprogramada de amônia (TPD – NH<sub>3</sub>) e caracterização análise BET

Amostra	NH <sub>3</sub> dessorvida (mg/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> / g)
Nb350	1.1	128
Nb350 pós pirólise	0,82	106
Nb700	<0.1	4
NbB700	< 0.05	1

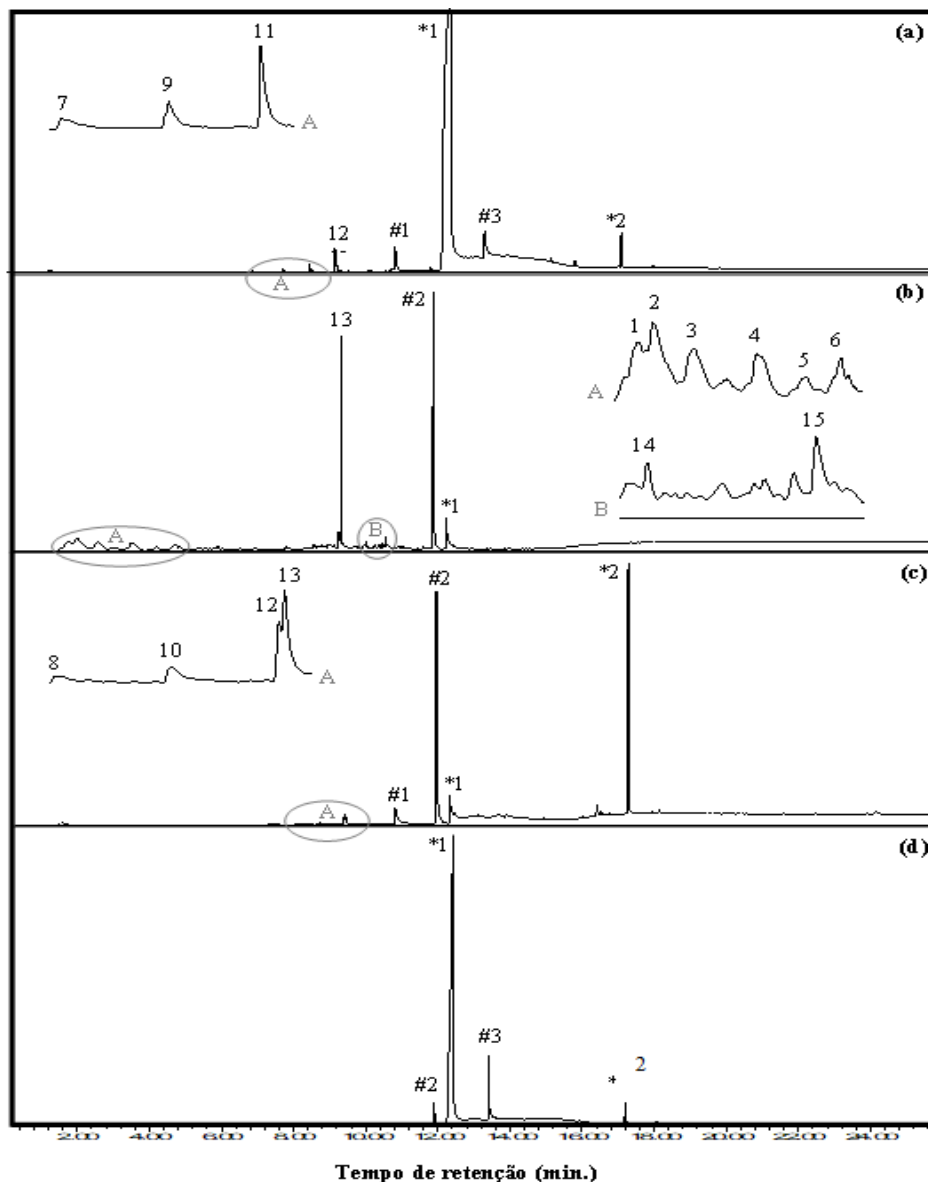
Fonte: Autoria própria (2020)

A área específica é de grande importância na catálise heterogênea, pois ela influencia diretamente na quantidade dos sítios ativos expostos em um catalisador sólido. Observa-se que com o aumento da temperatura de calcinação há um decréscimo na área superficial, conforme encontrado na literatura (RABA; BAUTISTA-RUÍZ; JOYA, 2016).

#### 5.4 ESTUDO DO EFEITO DE CATALISADORES DE NIÓBIO NA PIRÓLISE DO ÁCIDO MIRÍSITICO

O Gráfico 16 apresenta os resultados das reações de pirólise do C14:0 a 500°C, sem catalisador (a) e na presença dos catalisadores: Nb350 (b), Nb700 (c), este último se transformando em óxido de nióbio, que em seguida foi impregnado com ácido bórico NbB700 (d).

**Gráfico 16:** Pirogramas completos e frações do ácido mirístico a 500°C: (a) sem catalisador (b) Nb350, (c) Nb700, (d) NbB700



Fonte: Autoria Própria (2021). 1-buteno, 2) 2-penteno, (e)-, 3) 3-hexeno, (z)-, 4) 3-metil-3-hexeno, 5) 3-hepteno, 4-metil-, 6) 4-octeno, (e)-, 7) 1-deceno, 8) 1-undeceno, 9) undecano, 10) 1-dodeceno, 11) 2-dodeceno, (z)-, 12) 1-trideceno, 13) tridecano, 14) tetradecano, 15) benzeno, octil-, \*1) ácido tetradecanóico, \*2) 14-heptacosanona, #1) 1-dodecanamina, n, n-dimetil, #2) tetradecanonitrila, #3) tetradecanamida.

Poucos produtos foram gerados no processo de pirólise na temperatura de 500°C. O catalisador Nb350 (**Graf.16b**) gerou como produtos principais o tridecano e a tetradecanonitrila. A pirólise sem catalisador mostrou uma pequena conversão do ácido mirístico em olefinas, a olefina de maior teor sendo o 1-trideceno, molécula obtida por descarboxilação e perda de uma molécula de água do ácido de partida. O catalisador

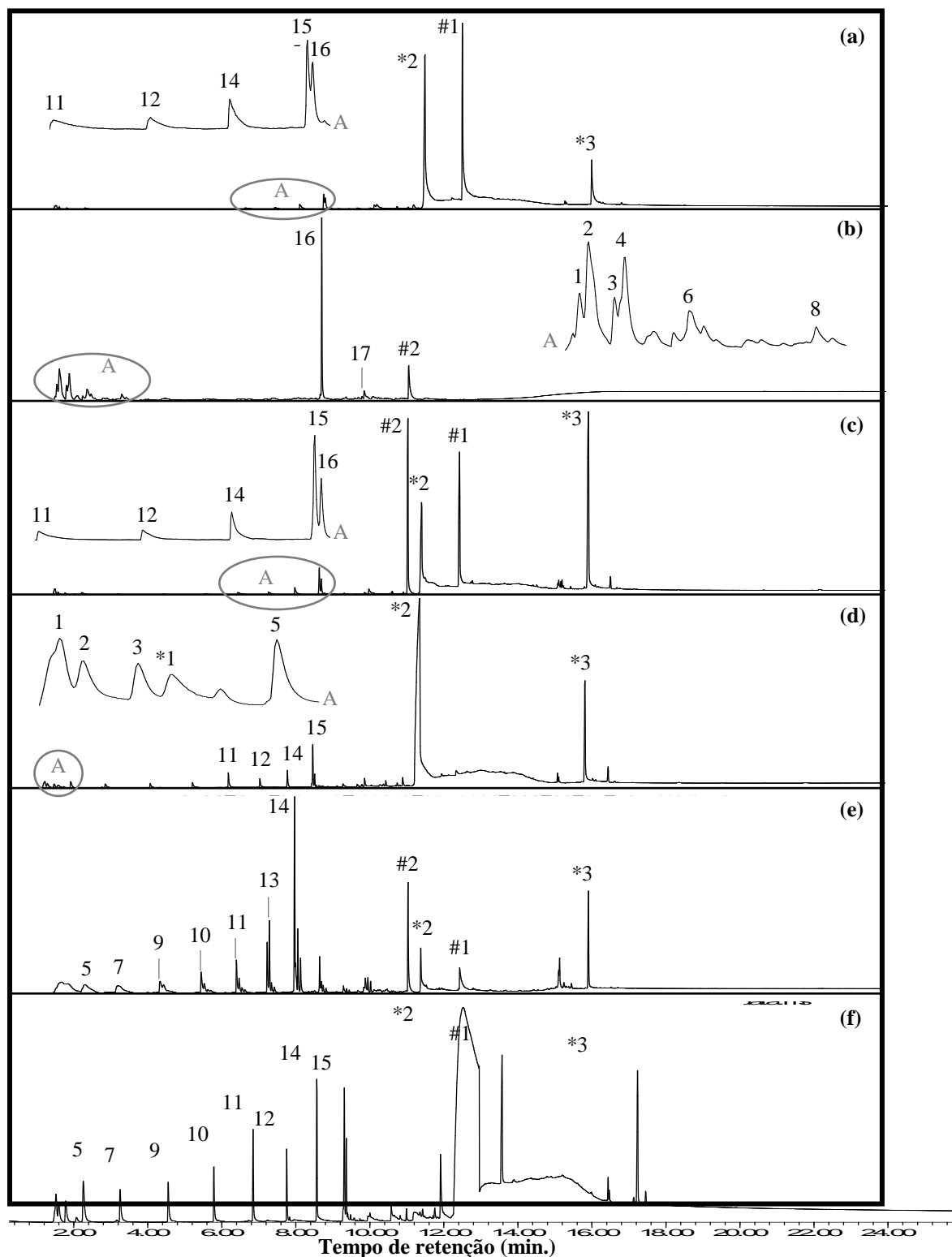
Nb350 formou o tridecano, obtido da descarboxilação simples do C14:0 e a tetradecanenitrila, composto cuja origem não é conhecida.

A presença das nitrilas, aminas e amidas nestas reações de pirolises serão discutidas no final deste trabalho. O tridecano apareceu, sobretudo quando comparado com os outros picos de hidrocarbonetos de menor peso molecular como: buteno, penteno, hexeno, 3-metil-3-hexeno, 3-hepteno e 4-octeno. Enquanto o catalisador Nb700 (**Graf. 16c**) produziu a heptacosanona, cetona simétrica obtida pela condensação de duas moléculas de ácido mirístico e eliminação de CO e H<sub>2</sub>O, e a tetradecanenitrila, o catalisador NbB700 (**Graf. 16d**) não teve eficiência na desoxigenação completa do ácido mirístico nesta temperatura.

O Gráfico 17 apresenta os pirogramas completos e frações deles, obtidos durante a pirólise do ácido mirístico à 600°C, na ausência ou na presença dos catalisadores a base de nióbio e/ou alumina. Uma lista dos principais produtos obtidos foi também incluída. No gráfico anterior, o ácido mirístico estava apresentado como \*1, observa-se que os catalisadores NbB700 (**Graf. 17d**) e o AlNb700 (**Graf. 17f**) apresentaram as mais baixas conversões do ácido mirístico, enquanto o Nb700 (**Graf. 17c**) e Al700 (**Graf. 17e**) exibiram conversão quase completa do mesmo, em condições idênticas. O Nb350 (**Graf. 17b**) apresentou alta conversão, porém um pouco inferior aos dois últimos citados. Produtos diversificados foram gerados no processo de pirólise. O catalisador Nb350 (**Graf. 17b**) gerou como produto principal o tridecano, enquanto o catalisador Nb700 (**Graf. 17c**) produziu como produtos principais a 14-heptacosanona e a tetradecanamida. O catalisador NbB700 (**Graf. 17d**) formou quase exclusivamente a 14-heptacosanona. O catalisador Al700 (**Graf. 17e**) produziu 1-dodoceno, tetradecanenitrila e 14-heptacosanona. O catalisador de maior complexidade, AlNb700 (**Graf. 17f**) produziu 1-dodoceno, 1-tridecano, tetradecanamida e a 14-heptacosanona. Estas observações sugerem que o elemento nióbio não teve papel preponderante, nem na atividade, nem na distribuição dos produtos majoritários, apesar dos principais produtos quase sempre aparecerem.

Propriedades específicas dos catalisadores e dos eventuais modificadores devem também contribuir. Comparando os resultados obtidos usando Nb350 e Nb700 como catalisadores, um ponto inusitado apareceu: com Nb350, tridecano apareceu como produto principal, enquanto no caso do Nb700, o tridecano foi menos produzido que o

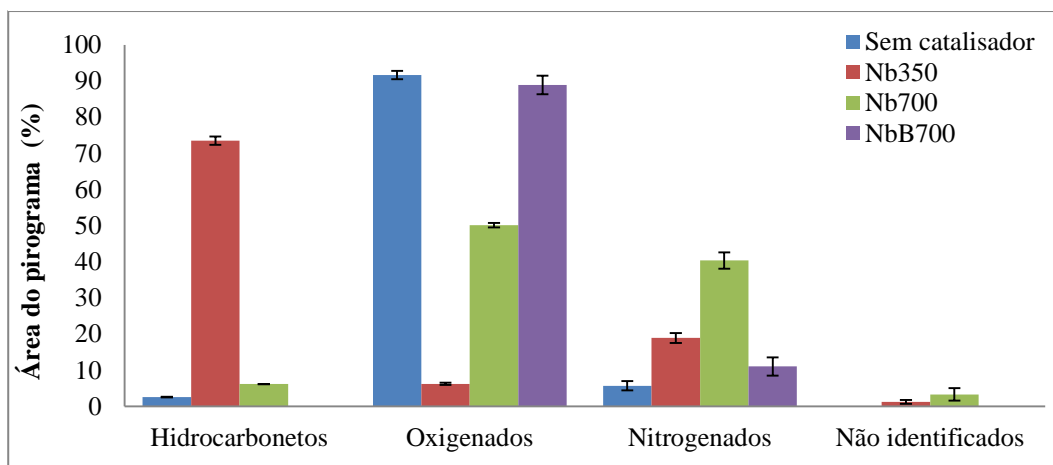
**Gráfico 17:** Pirogramas do ácido mirístico a 600°C: (a) sem catalisador (b) Nb350, (c) Nb700, (d) NbB700, (e) Al700 (f) AlNb. O gráfico inclui janelas dos pirogramas para detalhar alguns produtos.



Fonte: Autoria própria (2020) 1) Propeno, 2) 1-Buteno, 3) 2-Penteno, 4) 2-Buteno, 2-metil-, 5) 1-Hexeno, 6) Pentano, 3-metileno-, 7) 1-Hepteno, 8) 3-Metil-3-hexeno, 9) 1-Octeno, 10) 1-Noneno, 11) 1-Deceno, 12) 1-Undeceno, 13) Undecano, 14) 1-Dodeceno, 15) 1-Trideceno, 16) Tridecano, 17) Benzeno, octil-, \*1) Ciclobutanol, \*2) Ácido tetradecanóico, \*3) 14-Heptacosanona, #1) Tetradecanamida, #2) Tetradecanenitrila.

O Gráfico 18 resume as classes dos produtos gerados no processo de pirólise do C14 puro e com catalisadores a base de nióbio na temperatura de 500°C.

**Gráfico 18:** Classes de produtos gerados na pirólise de C14:0 a 500° C, sem catalisador com os catalisadores Nb350, Nb700 e NbB700



Fonte: Autoria própria (2020)

As classes de produtos foram separadas em hidrocarbonetos, (totalmente desoxigenados), oxigenadas (mono e dioxigenados), nitrogenados e não identificados. De maneira geral, a quantidade de compostos não identificados permaneceu a um nível baixo, principalmente devido ao fato que somente foram considerados os picos cromatográficos com área maior ou igual a 0,5% da área total.

O segundo ponto importante se refere à presença de altos níveis de compostos “nitrogenados”, estes sendo essencialmente nitrila e amida lineares com 12 e ou 14 átomos de carbonos nas cadeias. No caso do Nb700, há uma maior formação de nitrogenados (tetradecanenitrila).

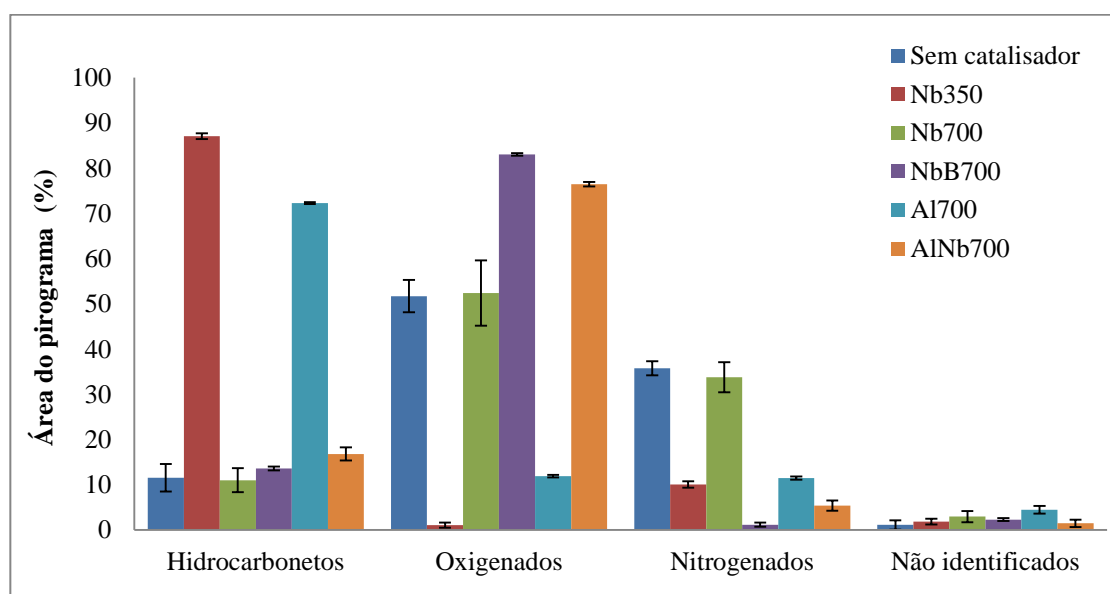
A origem destes compostos não é conhecida, mas seguramente eles não provêm de impurezas dos catalisadores ou reagente usados. Suspeita-se que pode existir uma interação entre o ácido mirístico e elementos do porta amostra; este fato foi questionado ao fornecedor do equipamento de pirólise, sendo solicitado o processo de fabricação do porta amostra, mas não foi possível obter resposta até o presente momento. Sabe-se somente que o material usado é um aço inoxidável apassivado com uma camada de sílica, e que foi vendido para ser usado até 1100°C.

As duas outras classes representam os compostos oxigenados e os desoxigenados. Nas pirólises a 500°C, a maior fração de compostos oxigenados é devida principalmente ao ácido mirístico que não reagiu, seguido pela 14

heptacosanona, produto formado por condensação de duas moléculas de ácido mirístico, acompanhada pela formação de gás carbônico e água.

O Gráfico 19 resume as classes dos produtos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico puro e com catalisadores a base de nióbio na temperatura de 600°C. Para efeito de comparação nesta temperatura foram usados Al700 e AlNb700 ambos calcinados a 700°C.

**Gráfico 19:** Classes de produtos gerados na pirólise do ácido mirístico a 600°C sem catalisador, e com os catalisadores Nb350, Nb700, NbB700, Al700 e AlNb700



Fonte: Autoria própria (2020)

Comparando-se os Gráficos 18 e 19, observa-se que com o aumento da temperatura de pirólise de 500 para 600°C, para todos os casos, houve uma diminuição das quantidades de compostos oxigenados, mostrando que a desoxigenação é favorecida pelo aumento de temperatura de pirólise. Comparando-se as pirólises sem catalisador e com catalisadores, em ambas as temperaturas nota-se que alguns catalisadores tem um efeito significativo na diminuição dos compostos oxigenados formados.

Quanto ao desempenho dos catalisadores para formação de hidrocarbonetos, observa-se que nas pirólises em ambas as temperaturas, o Nb350 foi o catalisador que exibiu a maior propriedade de formação de hidrocarbonetos (chegando a 87,1% para pirólise a 600°C). Este comportamento está diretamente ligado às duas propriedades físico-químicas iniciais deste material, ou seja, maior área superficial e maior acidez.

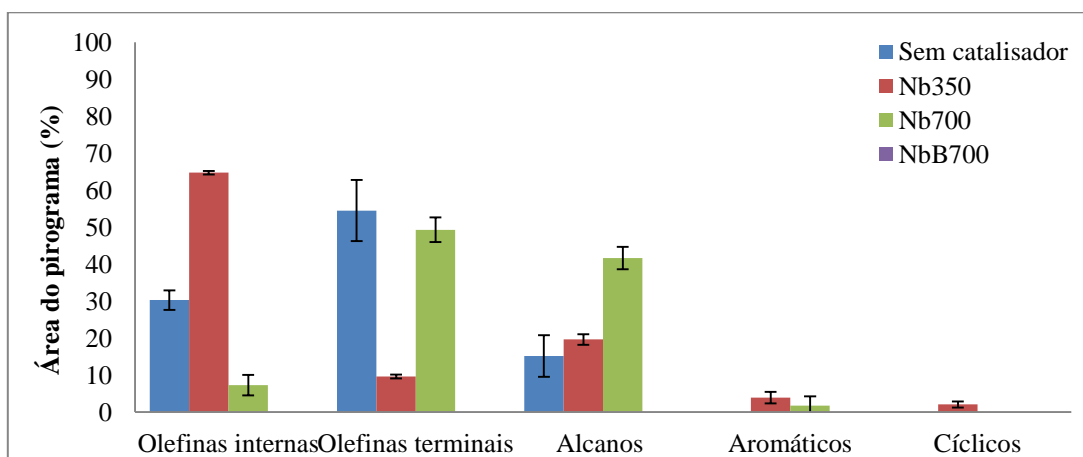
Nas pirólises realizadas na temperatura de 600°C, outros catalisadores foram testados, para terem elementos de comparação sobre a natureza do material usado. Os

catalisadores Nb350 e Al700 tiveram comportamentos catalíticos parecidos, produzindo (87,1% e 72,2%) de hidrocarbonetos respectivamente. Para os catalisadores calcinados a 700°C, Al700 mostrou-se mais eficiente que Nb700. A adição de ácido bórico ao catalisador de nióbio melhorou levemente a produção de hidrocarbonetos, enquanto a adição de nióbio a alumina inibiu claramente a produção de hidrocarbonetos.

O uso do Nb350 reduziu as quantidades dos oxigenados e nitrogenados que são produtos indesejados na produção de biocombustíveis. Através da análise BET, verificou-se como o catalisador Nb350 possui uma área superficial maior comparada com o Nb700, logo os presentes resultados mostram que uma alta área superficial favorece a interação entre os produtos primários da pirólise e os sítios catalíticos, o que promove craqueamento secundário e maior desoxigenação dos produtos.

A adição de boro (NbB700), inicialmente prevista para aumentar a acidez do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tratado a 700°C, não resultou em aumento de acidez do catalisador, ao contrário. Entretanto, mesmo que pouco ativo na promoção da desoxigenação do ácido mirístico, mostrou-se capaz de reduzir a formação de produtos nitrogenados, sendo neste sentido o melhor dos catalisadores testados, antes da amostra AlNb700, também eficiente na diminuição da presença dos nitrogenados. O Gráfico 20 apresenta as classes de hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico a 500°C.

**Gráfico 20:** Classes de hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise a 500°C sem catalisador e com catalisadores Nb350, Nb700, NbB700



Fonte: Autoria própria (2020)

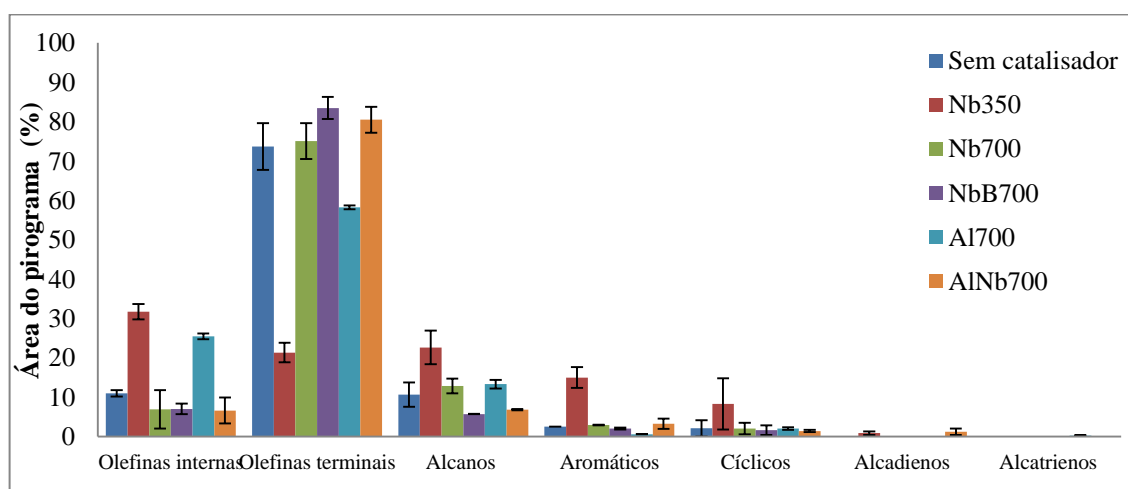
Podemos observar na pirólise do C14:0 a 500°C que o catalisador Nb350 favoreceu uma maior produção de olefinas internas (64,8%) enquanto a reação sem catalisador produziu 30,3%. O Nb700 foi o que menos produziu as olefinas internas



(7,3%). A presença dos catalisadores de nióbio não teve efeito aparente na produção de olefinas terminais quando comparada à pirólise sem catalisador (54,5%) Nb350 (9,6%) e Nb700 (49,3 %). As barras de erro apresentadas no Gráfico 20 mostram que a reprodutibilidade para os compostos olefinas internas e terminais assim como os alcanos foi melhor com o catalisador Nb350 do que durante uma pirólise sem catalisador ou com o catalisador Nb700. Tanto a maior área específica do Nb350 quanto uma melhor geometria do dispositivo catalisador-reagente dentro do porta amostra parece responsável por esta situação.

Também, com este catalisador Nb350, a maior quantidade de olefinas internas comparadas com olefinas terminais, deve-se a maior acidez da amostra comparada as outras situações; a acidez também é responsável pela maior quantidade de aromáticos e cíclicos formados. O Gráfico 21 resume as classes dos produtos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico sem catalisador e com catalisadores a base de nióbio e ou alumina na temperatura de pirólise de 600°C.

**Gráfico 21:** Classes de produtos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico a 600°C sem catalisador e com catalisadores, Nb350, Nb700, NbB700, Al700 e AlNb700



Fonte: Autoria própria (2020)

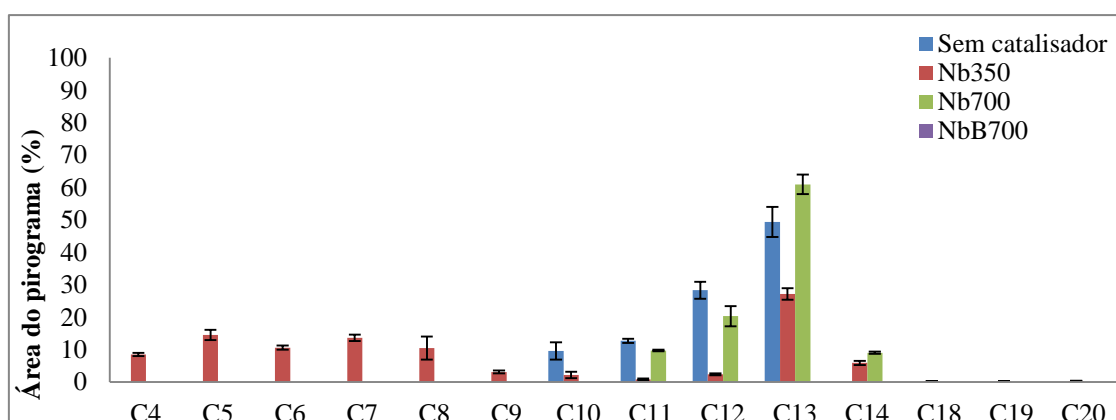
O Gráfico 21 apresenta várias classes de hidrocarbonetos gerados na pirólise do ácido mirístico. O Nb350 foi o catalisador que promoveu a maior produção de olefinas internas, passando de 11,0% sem catalisador para 31,7% quando catalisado com Nb350, seguido da amostra Al700 com 25,5%. Por oposição, os outros catalisadores inibiram a produção de olefinas internas, favorecendo a formação de olefinas terminais. Aqui também, podemos indicar que esta formação de olefinas internas deve ser ligada a acidez, provavelmente aos sítios de tipo Lewis, dos dois catalisadores Nb350 e Al700.

A formação de olefinas internas em presença de catalisadores alumina durante a pirólise de ácidos graxos já foi descrita anteriormente (SANTOS *et al.* 2020).

Já que os catalisadores Nb350 e Al700 formam muitas olefinas internas, eles formam menos olefinas terminais; ao contrário, as olefinas terminais foram obtidas na presença de Nb700, NbB700 e AlNb700 com respectivamente 75,1, 83,5 e 80, 5%, os catalisadores sendo mais eficientes para estas olefinas terminais que a simples pirólise sem catalisador (73,6%). O mesmo ocorreu na produção de hidrocarbonetos aromáticos, quando utilizado o Nb350, passando de 2,5% na pirólise sem catalisador para 15% na pirólise com Nb350. A produção de hidrocarbonetos aromáticos foi encontrada em vários trabalhos usando catalisadores ácidos (CHAGAS; DORADO; SERAPIGLIA; MULLEN *et al.* 2016).

O presente catalisador Nb350 mostrou uma acidez importante seguida por termodessorção de amônia (ver gráfico 15), e assim pode produzir aromáticos, mas bem menos que catalisadores mais ácidos tais a zeólitas protonadas. O Gráfico 22 resume a distribuição dos hidrocarbonetos por tamanho de cadeia carbônica, após o processo de pirólise do ácido mirístico a 500°C, sem catalisador e com catalisadores a base de nióbio.

**Gráfico 22:** Distribuição de tamanho de cadeia dos hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico a 500°C sem catalisador e com catalisadores Nb350, Nb700, NbB700



Fonte: Autoria própria (2020)

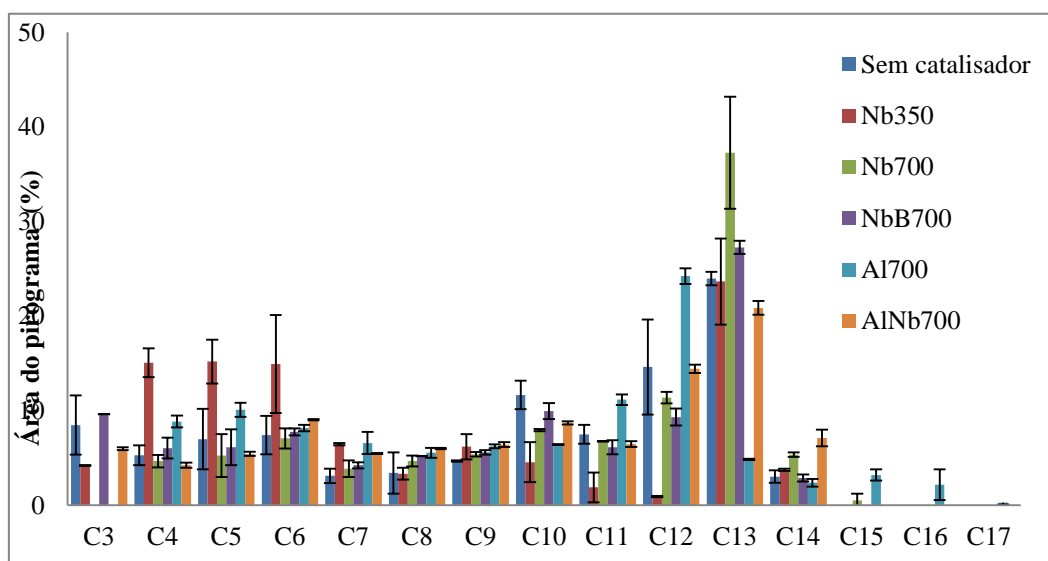
Observa-se que em todas as condições de pirólise hidrocarbonetos com cadeias de 13 carbonos foram majoritários; isso é esperado devido à desoxigenação principal da matéria prima o ácido mirístico, tanto via descarboxilação quanto via descarbonilação. Verifica-se que o Nb350 inibiu a produção do C13 devido à característica ácida do

catalisador que favoreceu a quebra em hidrocarbonetos menores, com tamanho de cadeia C4 a C9.

É importante ressaltar que tanto a pirólise térmica quanto a pirólise em presença de Nb700 produzem C13>C12>C11>C10. Em outros termos estas condições parecem mais importantes para obter hidrocarbonetos com tamanho de cadeia próximo à molécula de partida. Para obtenção de hidrocarbonetos compatíveis com Diesel, será então necessário ter moléculas de partida com número de átomos de carbono na faixa C14-C22, que é uma faixa que algumas microalgas podem sintetizar. É importante ressaltar que o catalisador NbB700 não produziu hidrocarbonetos na pirólise a 500°C.

O Gráfico 23 resume a distribuição dos hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico sem catalisador e com catalisadores na temperatura de pirólise de 600°C, classificados pelo tamanho da cadeia carbônica.

**Gráfico 23:** Distribuição de tamanho dos hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico sem catalisador e com catalisadores Nb350, Nb700, NbB700, Al700 e AlNb700 na temperatura de pirólise de 600°C



Fonte: Autoria própria (2020)

O mesmo é observado para as pirólises realizadas a 600°C, nas quais as principais tendências observadas após pirólise a 500°C permanecem.

Verifica-se que as quantidades de hidrocarbonetos têm mostrado aumento, como já relatado por Fonseca *et al* (2018). Os hidrocarbonetos em C13 foram majoritários. Entretanto, as quebras secundárias levando a hidrocarbonetos de cadeias menores aparecem para todos os casos, implicando quebras múltiplas dos C13 originais. Tal situação sugere que para direcionar as pirólises na direção de moléculas de maior

tamanho, a temperatura de pirólise deveria ser bem controlada, ao lado do tamanho da cadeia orgânica inicial.

Verifica-se ainda que com o aumento da temperatura de pirólise foram obtidos hidrocarbonetos de tamanho de cadeia variável desde C3 a C16, tanto no processo puramente térmico quanto no catalítico. Na temperatura de 500°C o Nb350 produziu hidrocarbonetos na faixa de C4 a C14 e o Nb700 na faixa de C11 até C19. Com relação ao catalisador NbB700 não se pode afirmar que ele tenha influenciado a geração de hidrocarbonetos a 600°C, pois teve comportamento similar à pirólise não catalítica, indicando que o processo dominante foi o térmico, na fase gasosa não adsorvida.

Os catalisadores Nb350 e a Al700 promoveram maior desoxigenação e craqueamento, levando a um conjunto de hidrocarbonetos mais diversificados; com o Nb350 obteve-se hidrocarbonetos na faixa de C3 a C14 e com Al700 de C4 a C16.

Neste último caso, sugere-se que a formação de cadeias de 16 átomos de C seja resultante da desoxigenação e craqueamento de cetonas simétricas e assimétricas formadas por associação de ácidos graxos e ou carboxílicos, através de mecanismos de redução/desidratação (Fonseca *et al.*, 2019; Kumar *et al.*, 2018; Billaud *et al.*, 2005).

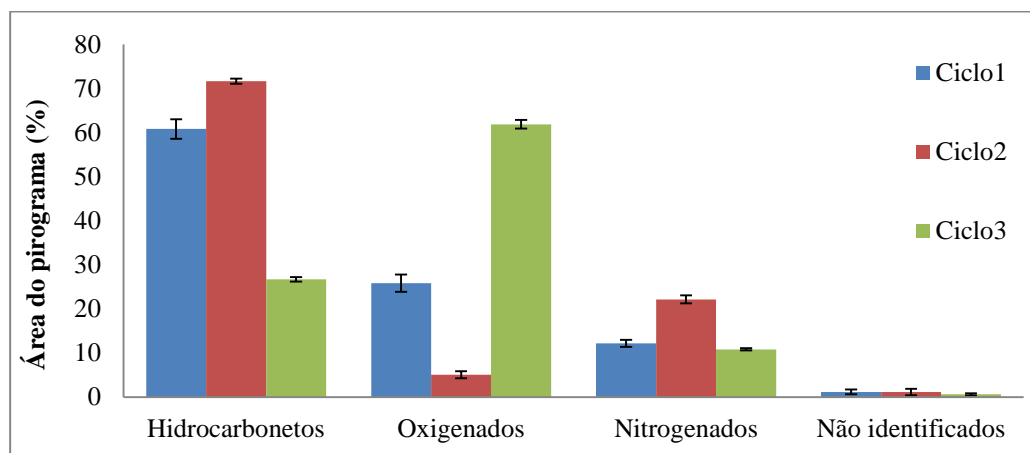
Tais cetonas podem ser transformadas em hidrocarbonetos de comprimento de cadeias maior que o comprimento dos ácidos graxos de partida. Considerando simplesmente os hidrocarbonetos de cadeias C12-C14, que poderiam ser adicionados a um diesel leve, percebe-se que o catalisador de maior interesse foi Nb700 (54%).

## 5.5 CICLOS DO USO DO CATALISADOR NB350 NA PIRÓLISE DO C14:0

Considerando que o catalisador de nióbio calcinado a 350°C (Nb350) mostrou-se mais eficaz em termos de desoxigenação do que os outros catalisadores usados, e que a temperatura de preparo foi muito menor que a temperatura da pirólise, foi verificado se este tipo de catalisador poderia ser usado mais que uma vez. A literatura mostra que óxidos de nióbio perdem com facilidade as suas áreas específicas quando aquecidos a temperaturas maiores que 400-500°C, o que poderia desqualificar o Nb350 como amostra de estudo para pirólise rápida de ácidos graxos (Santos *et al.*, 2017).

Foram realizados três ciclos de pirólises usando o mesmo catalisador, a fim de avaliar o desempenho do mesmo após cada ciclo. Após cada pirólise o catalisador passava pelo tratamento térmico na temperatura de 350°C. O Gráfico 24 resume as classes dos produtos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico na temperatura de 600°C, considerando os três ciclos de uso.

**Gráfico 24:** Classes dos produtos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico usando três ciclos de pirólise a 600°C



Fonte: Autoria própria (2020)

As classes de produtos foram separadas em hidrocarbonetos (totalmente desoxigenados), oxigenados (mono e dioxigenados), nitrogenados e não identificados. De maneira geral, a quantidade de compostos não identificados permaneceu a um nível baixo, principalmente devido ao fato que somente foram considerados os picos cromatográficos com área maior ou igual a 0,5% da área total.

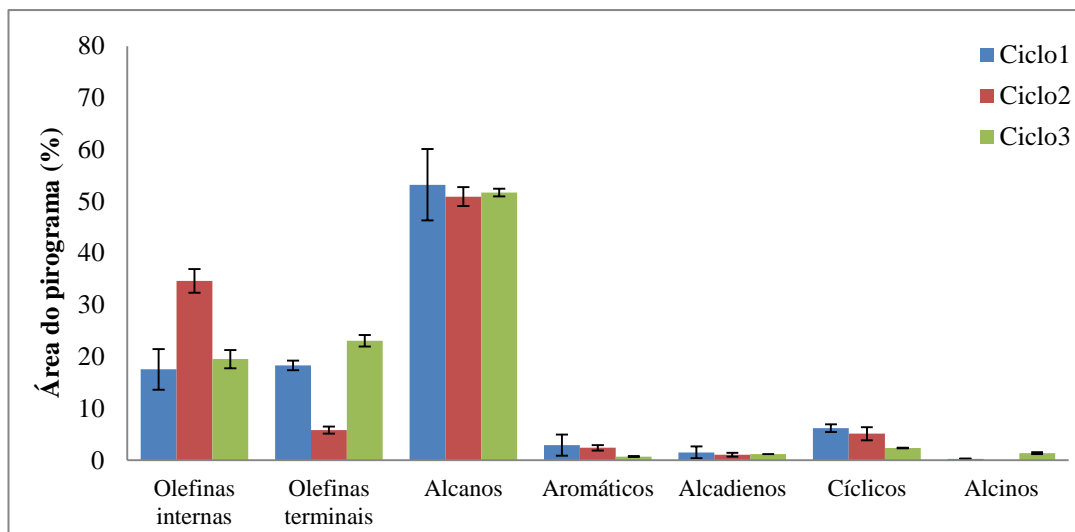
Observa-se que o catalisador Nb350 obteve desempenho na produção de hidrocarbonetos (71,6%) no ciclo 2, quando comparado com o ciclo1 (60,8%), enquanto no ciclo 3 houve uma diminuição drástica dos hidrocarbonetos (26,7%).

Este resultado já era esperado devido às propriedades físico químicas deste catalisador que foram observadas quando calcinado em temperaturas diferentes, pois há uma grande redução da superfície específica total e, conseqüentemente, da acidez do catalisador, com a elevação da temperatura de 350 para 700°C (Tabela 9).

Este mesmo comportamento foi observado nos produtos oxigenados (25,9 e 5,1%) respectivamente, tendo um maior percentual no terceiro ciclo (61,9%). Houve uma maior quantidade de produtos nitrogenados na pirólise realizada no ciclo2 (22,1%), o que prejudica o uso deste catalisador em corridas sucessivas.

Apesar do aumento da produção de compostos nitrogenados, o catalisador Nb350, considerando os compostos desoxigenados buscados neste trabalho poderia ser usado duas vezes seguidas. O Gráfico 25 resume as classes dos hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico na temperatura de 600°C considerando os três ciclos de uso.

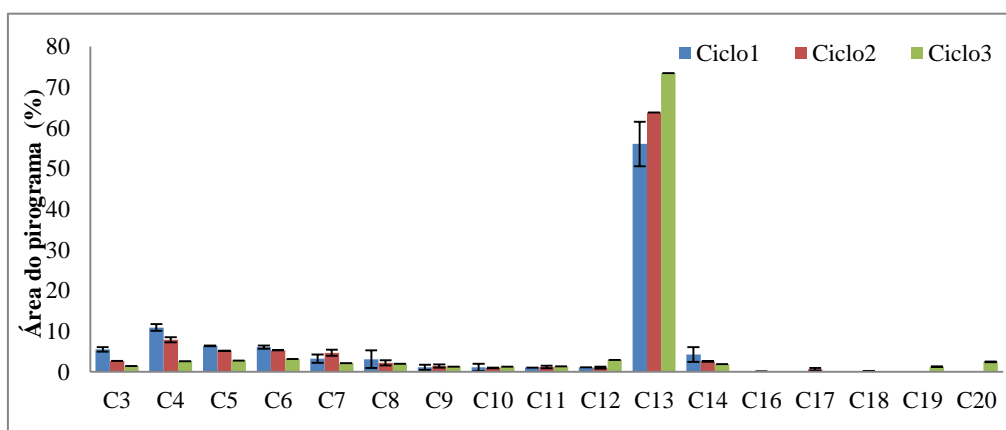
**Gráfico 25:** Classes de hidrocarbonetos gerados por Nb350 na pirólise a 600°C do ácido mirístico, em três ciclos sucessivos



Fonte: Autoria própria (2020)

Verifica-se que a produção de olefinas internas foi bem acentuada no ciclo2 (34,6%), enquanto no ciclo1 e ciclo3 não houve diferença significativa (17,6% e 19,5% respectivamente). As olefinas terminais tiveram produção semelhante no ciclo1 (18,3%) e ciclo3 (23,1%), enquanto no ciclo2 apresentaram apenas (5,8%). Fato interessante ocorreu na produção de alcanos: nos três ciclos, a proporção de alcanos foi comparável, 53,2, 50,9 e 51,7% para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente. O Gráfico 26 resume a distribuição dos hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico na temperatura de 600°C considerando os três ciclos de uso, classificados pelo tamanho da cadeia carbônica.

**Gráfico 26:** Distribuição de tamanho dos hidrocarbonetos gerados no processo de pirólise do ácido mirístico a 600°C



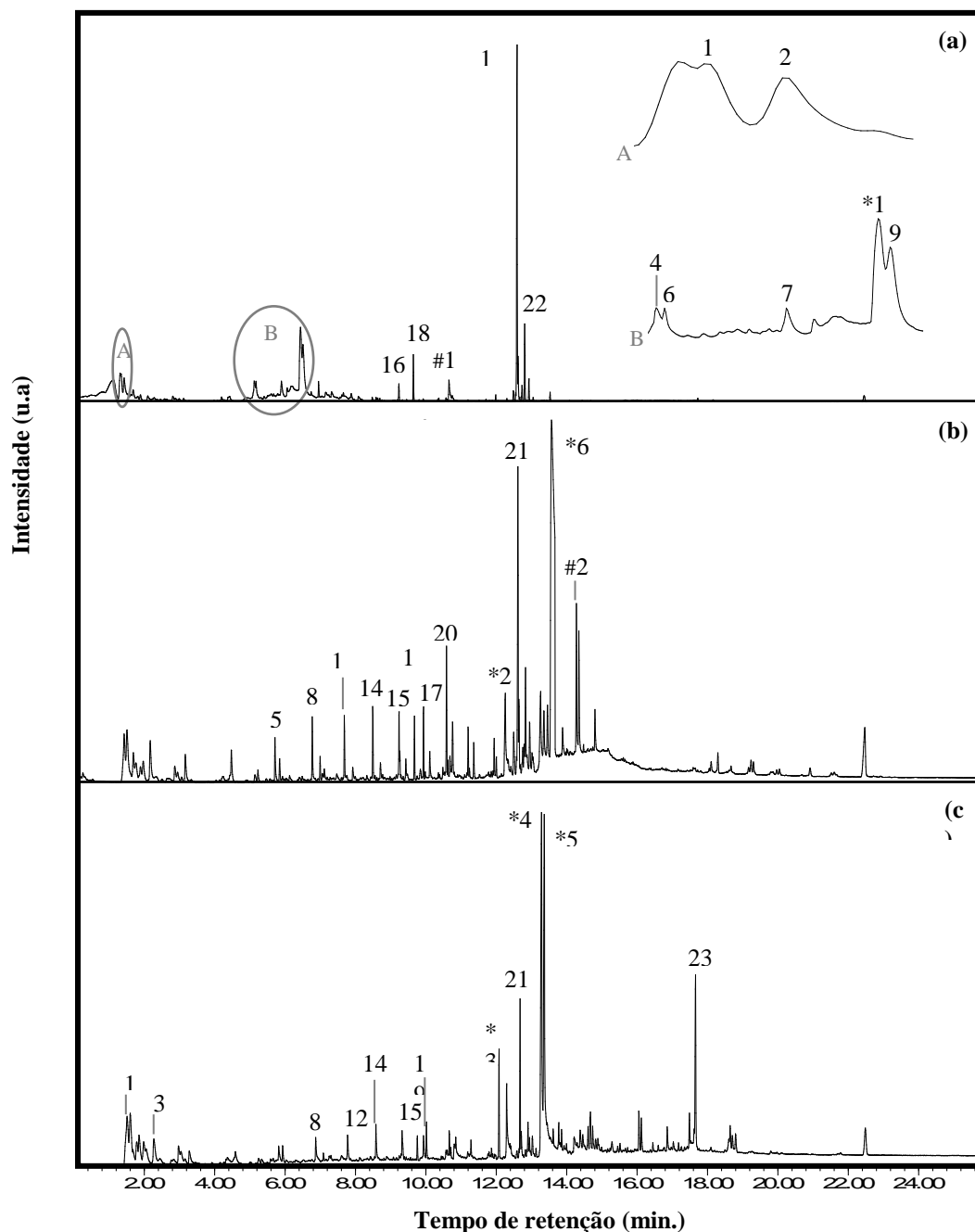
Fonte: Autoria própria (2020)

Verifica-se no Gráfico 26 que os hidrocarbonetos com cadeia de 13 átomos de C são majoritários para os três ciclos, com uma tendência a aumento quando o número de ciclo aumenta: Este aumento corresponde a uma diminuição da presença de compostos leves, C3-C7, resultando de craqueamentos múltiplos das cadeias quando a acidez do catalisador Nb350 ainda está presente. Mas à medida que a acidez decresce e que a área superficial diminui, a descarboxilação simples com perda de um átomo C do ácido mirístico é predominante no mecanismo de pirólise. O aumento do número de ciclos modifica o catalisador no sentido de favorecer principalmente a descarboxilação do ácido mirístico.

#### 5.6 PIRÓLISE RÁPIDA DO EXTRATO LIPÍDICO DAS MICROALGAS: *Cv Hc* e *No*.

A partir da biomassa das microalgas *Cv*, *Hc* e *No* foi extraída com n-hexano a fração lipídica e após a evaporação do solvente, foram pirolisados os extratos purificados na temperatura de 600°C. O Gráfico 27 apresenta os pirogramas das pirólises realizadas nos tempos de retenção de 1 a 25min para as espécies *Cv* (a), *Hc* (b) e *No* (c).

**Gráfico 27:** Pirograma a 600°C do extrato das microalgas *Cv* (a), *Hc* (b), e *No* (c)



Fonte: Autoria própria (2020). 1) Propeno, 2) 1-Buteno, 3) 1-Hexeno, 4) Hexano, 3-etil-, 5) 1-Noneno, 6) 1-Hepteno, 2,6-dimetil-, 7) Octano, 4-metil-, 8) 1-Deceno, 9) Octano, 2,7-dimetil-, 10) Bíciclo [3.1.1] heptano, 2,6,6-trimetil-, (1.alfa, 2.beta, 5.alfa) -, 11) 1-Undeceno, 12) 3-Undeceno, (Z)-, 13) Ciclopropano, octil-, 14) 1-Dodeceno, 15) 1-Trideceno, 16) 6-Trideceno, 17) 1-Tetradeceno, 18) 3-Tetradeceno, (E)-, 19) 2-Tetradeceno, (E)-, 20) 1-Pentadeceno, 21) 3-Octadeceno, 22) 1,4-Eicosadieno, 23) Colesta-3,5-dieno, \*1) 2,3-Octanediona, \*2) Ácido tetradecanóico, \*3) 1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-, \*4) Ácido cis-9-hexadecenóico, \*5) Ácido n-hexadecanóico, \*6) Ácido heptadecanóico, metil éster, #1) 1-Dodecanamina, N,N-dimetil-, #2) 9-Octadecenamida, (Z).

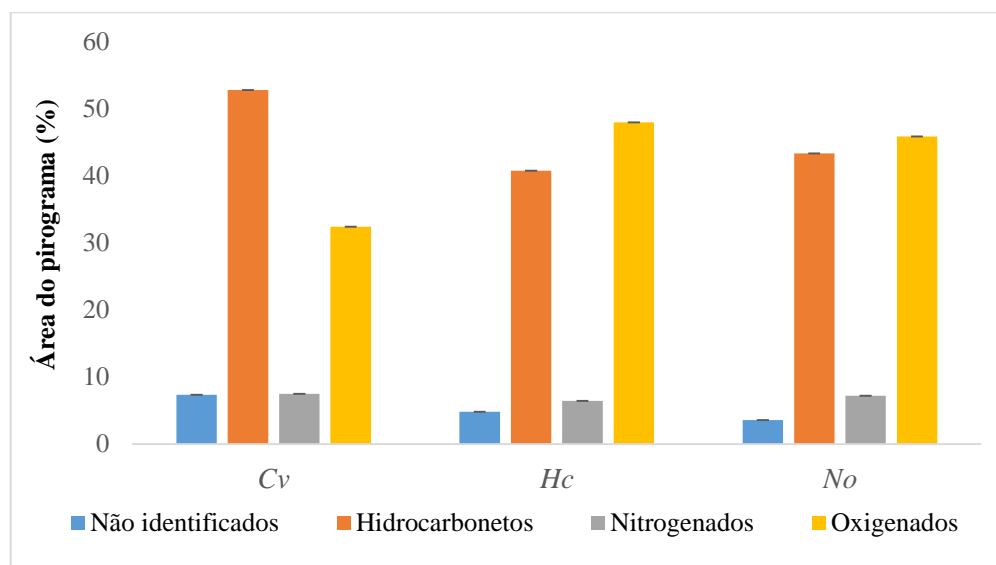


Produtos diversificados foram gerados com os extratos das microalgas nas pirólises puramente térmica. As espécies *Hc* (b) e *No* (c) foram as que apresentaram produtos similares como 1-deceno, 1- dodeceno, 1- trideceno e 3- octadecino.

O extrato da microalga *Cv* gerou como produto principal o biciclo [3.1.1] heptano, 2,6,6-trimetil-, (1.alfa, 2.beta, 5.alfa), enquanto o extrato da espécie *Hc* gerou uma maior quantidade de produtos diversificados e teve como produtos em maior destaque octadecino, ácido heptadecanóico e ácido tetradecanóico. A espécie *No* mostrou ácido cis 9–hexadecanóico, ácido n-hexadecanóico não transformados nas condições usadas, a dupla no ácido oleico está na posição 9, a posição 3 no octadecino sugere reações complexas para passar do oleico a 3 octadecino: precisamos de isômeros, não vistos e de uma perda de H<sub>2</sub>.

O Gráfico 28 apresenta as principais classes de produtos obtidos da pirólise térmica a 600°C dos extratos lipídicos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*.

**Gráfico 28:** Pirólise a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No* nos tempos de retenção de 1 a 25 min: agrupamento por classes de picos analisados

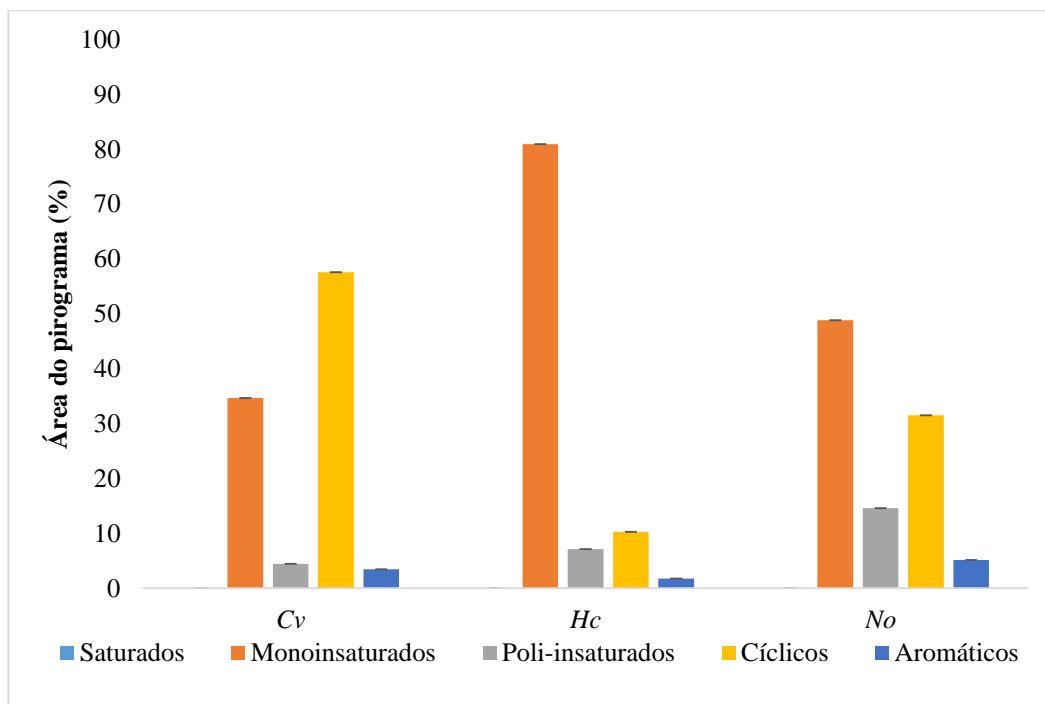


Fonte: Autoria própria (2020)

Observa-se no Gráfico 28 que a quantidade de produtos não identificados e de produtos nitrogenados não teve muita variação; é possível por se tratar de uma pirólise térmica. Os principais compostos identificados foram os oxigenados, dentro dos quais os ácidos graxos não transformados representam a maior parte e os hidrocarbonetos produzidos da degradação de ácidos graxos que não foram simplesmente volatilizados. Em termo de quantidade dos hidrocarbonetos, nota-se que os extratos seguem a

sequência  $Cv > No > Hc$ , com 53, 43 e 41%, respectivamente. Os oxigenados seguem praticamente uma ordem inversa. O Gráfico 29 apresenta as principais famílias de produtos desoxigenados (saturados, cíclicos, mono e poli-insaturados e aromáticos) obtidos na pirólise térmica a 600°C dos extratos lipídicos das microalgas  $Cv$ ,  $Hc$  e  $No$ , nos tempos de retenção de 1 a 25 min.

**Gráfico 29:** Principais famílias de compostos obtidos na pirólise térmica a 600°C dos extratos lipídicos das microalgas  $Cv$ ,  $Hc$  e  $No$ , nos tempos de retenção de 1 a 25 min



Fonte: Autoria própria (2020)

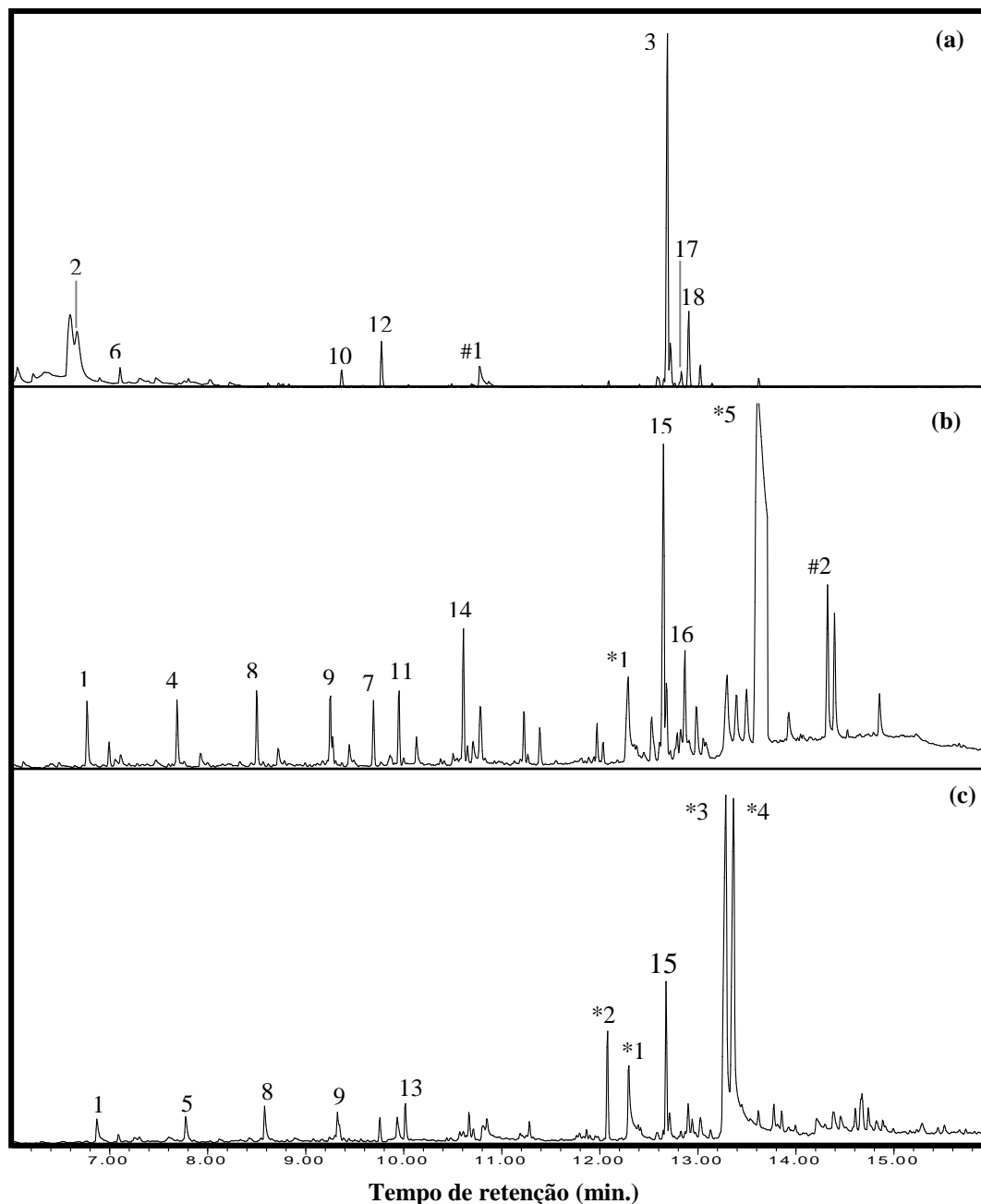
No Gráfico 29 podemos verificar a ausência de hidrocarbonetos saturados para todas as espécies estudadas; o mesmo ocorreu com a pirólise do ácido mirístico sem adição de catalisador.

A espécie  $Hc$  apresentou a maior quantidade de hidrocarbonetos monoinsaturados (81%), seguida da  $No$  (49%) e da  $Cv$  (35%). Outra família de hidrocarbonetos mais abundante foram os cíclicos nas espécies  $Cv$  (58%) e  $No$  (31%), porém pouco expressivos na  $Hc$  (10 %).

Para efeito de avaliação e para contemplar o objetivo geral deste trabalho, foi feito o tratamento dos dados, considerando apenas os produtos na faixa do diesel nos tempos de retenção de 6 a 16 min. O

Gráfico 30 mostra os pirogramas obtidos na pirólise térmica a 600°C dos extratos lipídicos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No* nos tempos de retenção de 6 a 16 min,

**Gráfico 30:** Fragmentos de pirograma obtido por pirólise a 600°C, sem catalisador, (tempo de retenção – 6/16 min, comprimentos de cadeia na faixa de C10-C20) dos extratos lipídicos das microalgas (a) *Cv*, (b) *Hc* e (c) *No* e identificação das principais moléculas



correspondendo a moléculas com comprimento de cadeia carbônica na faixa de C10-C20.

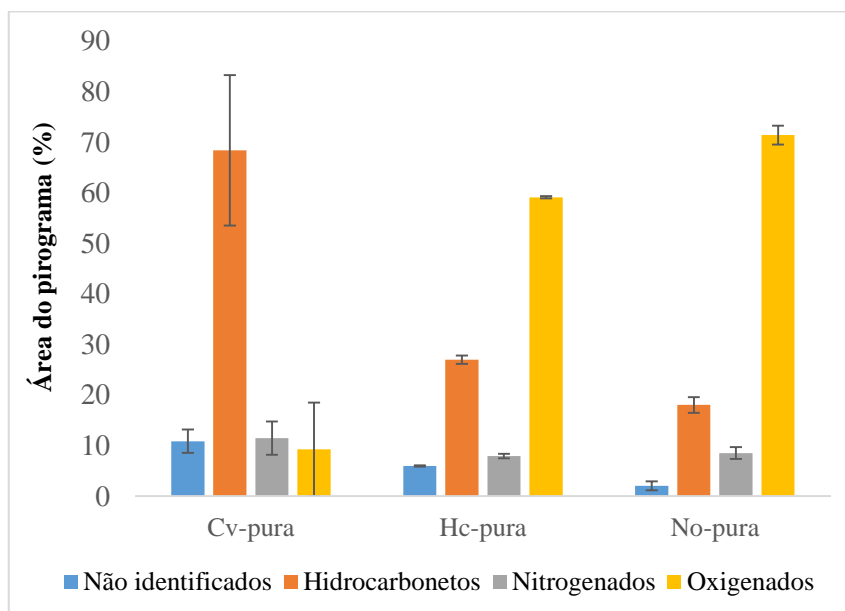
Fonte: Autoria própria (2020). 1) 1-Deceno, 2) Octano, 2,7-dimetil-, 3) Biciclo [3.1.1] heptano, 2,6,6-trimetil-, (1.alfa, 2.beta, 5.alfa) -, 4) 1-Undeceno, 5) 3-Undeceno, (Z)-, 6) 1-Deceno, 4-metil-, 7) Cyclopropano, octil- 8) 1- Dodeceno, 9) 1-Trideceno, 10) 6-Trideceno, 11) 1-Tetradeceno, 12) 3-Tetradeceno, (E)-, 13) 2-Tetradeceno, (E)-, 14) 1-Pentadeceno 15) 3-

Octadecino, 16) 9-Octadecino, 17) 9-Nonadecino, 18) 1,4-Eicosadieno, \*1) Ácido tetradecanóico, \*2) 1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-, \*3) Ácido cis-9-hexadecenóico, \*4) Ácido n-hexadecanóico, \*5) Ácido heptadecanóico, éster metílico, #1) 1-Dodecanamina, N,N-dimetil-, #2) 9-Octadecenamida, (Z)-.

Dentro dos compostos oxigenados, tanto os ácidos graxos quanto os ésteres podem fazer parte dos extratos e vaporizar antes de quebrar. A situação parece mais complicada para o trimetil-álcool identificado: este álcool deve resultar de uma transformação complexa e não conhecida de um ácido graxo. Entretanto, sabe-se que os álcoois dificilmente resistem a temperaturas maiores que 300-350°C, já que eles podem se desidratar e gerar olefinas ou se desidrogenar para gerar aldeídos.

Então, o 1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-, identificado não deveria aparecer nos produtos de uma pirólise realizada a 600°C. Sugere-se que tal composto e todos os álcoois vistos na literatura após pirólises a temperaturas maiores que 400-500°C são produtos formados durante o resfriamento dos produtos de pirólise, e se formam a partir da reidratação de uma olefina ou de um trieno. O Gráfico 31 apresenta as classes de compostos obtidos na pirólise a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*, para os comprimentos de cadeia na faixa de C10-C20; porcentagem das famílias: não identificados, hidrocarbonetos, nitrogenados e oxigenados.

**Gráfico 31:** Classes de compostos obtidos na pirólise a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*, para os comprimentos de cadeia na faixa de C10-C20



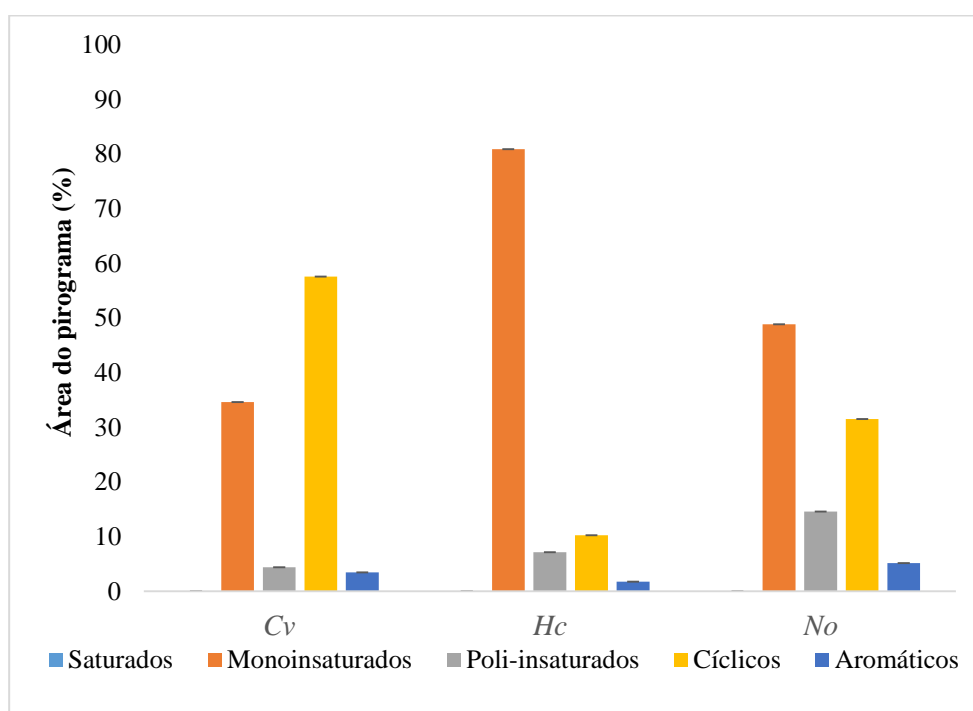
Fonte: Autoria própria (2020)

Verifica-se no Gráfico 31 que nesta faixa de tempos de retenção de 6 a 16 min o extrato pirolisado da microalga *Cv* gerou uma maior quantidade de hidrocarbonetos

(62%) quando comparado com os extratos das microalgas *Hc* (27%) e *No* (18%). Os produtos oxigenados também tiveram uma diminuição no extrato da espécie *Cv* (15%). Esse resultado já era esperado, ou seja, maior produção de hidrocarbonetos quanto menor a quantidade de produtos oxigenados.

Os produtos não identificados e os nitrogenados não mostram diferença significativa para os três extratos, nesta faixa C10-C20 de comprimento de cadeia, como mencionado para os pirogramas completos (ver gráfico 28). O Gráfico 32 apresenta, em porcentagem o comprimento de cadeia na faixa de C10-C20, as famílias de hidrocarbonetos (saturados, monoinsaturados, poli-insaturados, cíclicos e aromáticos) obtidos na pirólise sem catalisador à 600°C dos extratos lipídicos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*.

**Gráfico 32:** Tipos de hidrocarbonetos obtidos na pirólise a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*, para os comprimentos de cadeia na faixa de C10-C20

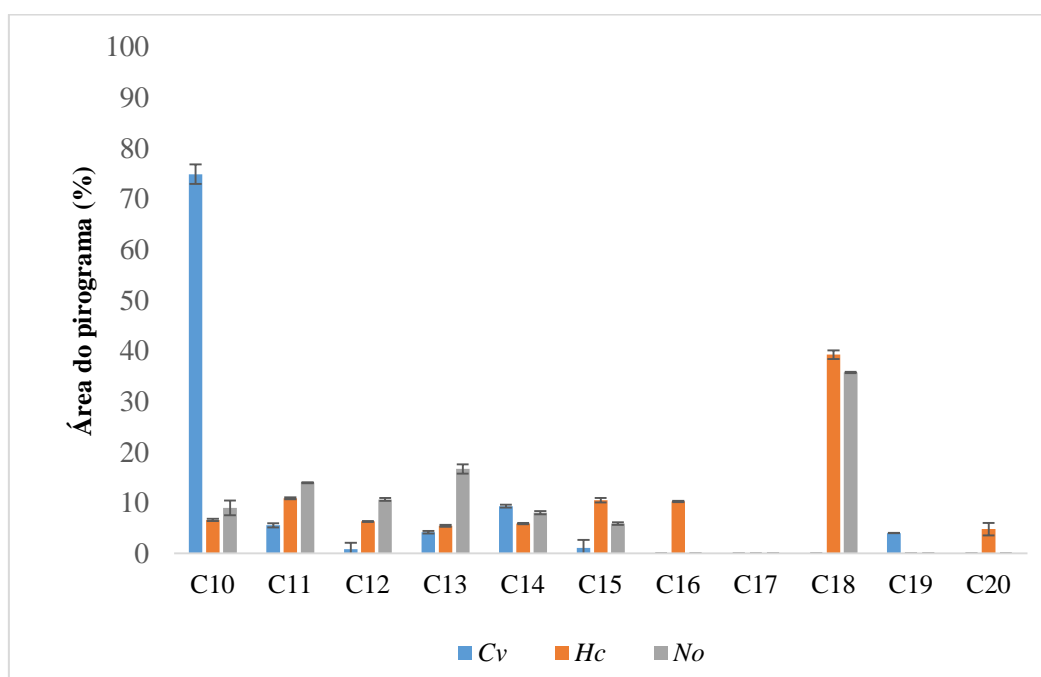


Fonte: Autoria própria (2020)

O Gráfico 32 mostra que produtos saturados não aparecem enquanto produtos poliinsaturados e aromáticos aparecem em quantidade mínima. Por oposição, tanto produtos monoinsaturados como compostos cíclicos foram vistos em maior quantidade. Um destes compostos cíclicos é um biciclo hepteno trimetil, composto complexo cujo mecanismo de formação não parece simples de entender.

O segundo composto cíclico também, o octil-ciclopropano, apesar de outros ciclopropanos terem sido citados na literatura, faz parte dos compostos cujo mecanismo de formação ainda é desconhecido, além de gerar um problema, já que a estabilidade nas condições de pirólise dos ciclopropanos deve ser baixíssima. O banco NIST usado para identificação mostra que o metil ciclopropano, por exemplo, e o 1-buteno diverge de 2 a 3 unidades com probabilidades de identificação próximas de 90%; outros ciclos propanos e as olefinas de mesmo número de átomos de carbonos tem sempre probabilidade de identificação muito próxima. Em outros termos o octil ciclopropane poderia também ser um 1- ou 2-undeceno. O Gráfico 33 apresenta a distribuição de tamanho da cadeia carbônica na faixa de C10-C20 dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise térmica a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*.

**Gráfico 33:** Distribuição de tamanho da cadeia carbônica na faixa de C10-C20 dos hidrocarbonetos obtidos na pirólise térmica e a 600°C dos extratos das microalgas *Cv*, *Hc* e *No*



Fonte: Autoria própria (2020)

Observa-se que os hidrocarbonetos C18 são claramente predominantes após a pirólise térmica dos extratos lipídicos das espécies *Hc* (39%) e *No* (36%), enquanto que a espécie *Cv* gerou preferencialmente hidrocarbonetos C10 (75%).

Na biomassa inicial foi detectada uma quantidade importante de ácidos graxos C18 na espécie *Cv* o que justifica a presença de hidrocarbonetos de menor cadeia carbônica como C10, C11, C12, C13, C14 e C15.

Ao mesmo tempo em que para as espécies *Hc* e *No* encontrou-se na biomassa inicial ácidos C18 em menores quantidades. Vale ressaltar a presença significativa dos hidrocarbonetos monoinsaturados nas condições de pirólise utilizadas no presente trabalho. A Tabela 10 mostra os hidrocarbonetos encontrados na análise do diesel de petróleo e nos extratos das microalgas (indicados pelo X) *Cv*, *Hc* e *No*, após pirólise sem catalisador a 600°C.

**Tabela 10:** Hidrocarbonetos encontrados no Diesel e nos extratos pirolisados a 600°C das microalgas

	<i>Diesel</i>	<i>Cv</i>	<i>Hc</i>	<i>No</i>
1-Deceno		-	X	X
1-Trideceno		-	X	X
1-Pentadeceno		X	X	X
1-Hexadeceno		-	X	-
1-Heptadeceno		-	-	-
1-Octadeceno		-	-	-
9-Eicoseno, (E)-		-	-	-
5-Eicoseno, (E)-		-	X	-
3-Eicoseno, (E)-		-	-	-

Fonte: Autoria própria (2021)

Alguns tipos de hidrocarbonetos do tipo alcenos como 1-deceno, 1-trideceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno e 5-eicoseno foram encontradas na análise do diesel de petróleo e nas pirólises do extrato lipídico das espécies de microalgas estudadas. Entretanto, parece que a pirólise térmica a 600°C dos extratos lipídicos das 3 microalgas deste estudo, não produz uma gama ampla e uma qualidade suficiente de compostos, para contribuir sem novas transformações a um “drop in” diesel.

### 5.7 PIRÓLISE RÁPIDA DO EXTRATO LIPÍDICO DA MICROALGA NANNOCHLOROPSIS OCULATA: INFLUÊNCIA DE CATALISADORES DE NIÓBIO

O extrato com n-hexano da microalga *No* mostrou menos ácidos poliinsaturados e melhor estabilidade no produto final. Desta forma, apresentou-se como a espécie mais susceptível de ser afetada positivamente pela presença de catalisadores. Por esse motivo, este extrato foi escolhido a ser testado com os catalisadores já usados na pirólise do ácido mirístico.

O Gráfico 34 mostra o pirograma do extrato com n-hexano da *Nannochloropsis oculata* obtidos após pirólise a 600°C na ausência ou na presença de catalisadores. Uma lista dos principais compostos encontrados esta associada aos pirogramas.

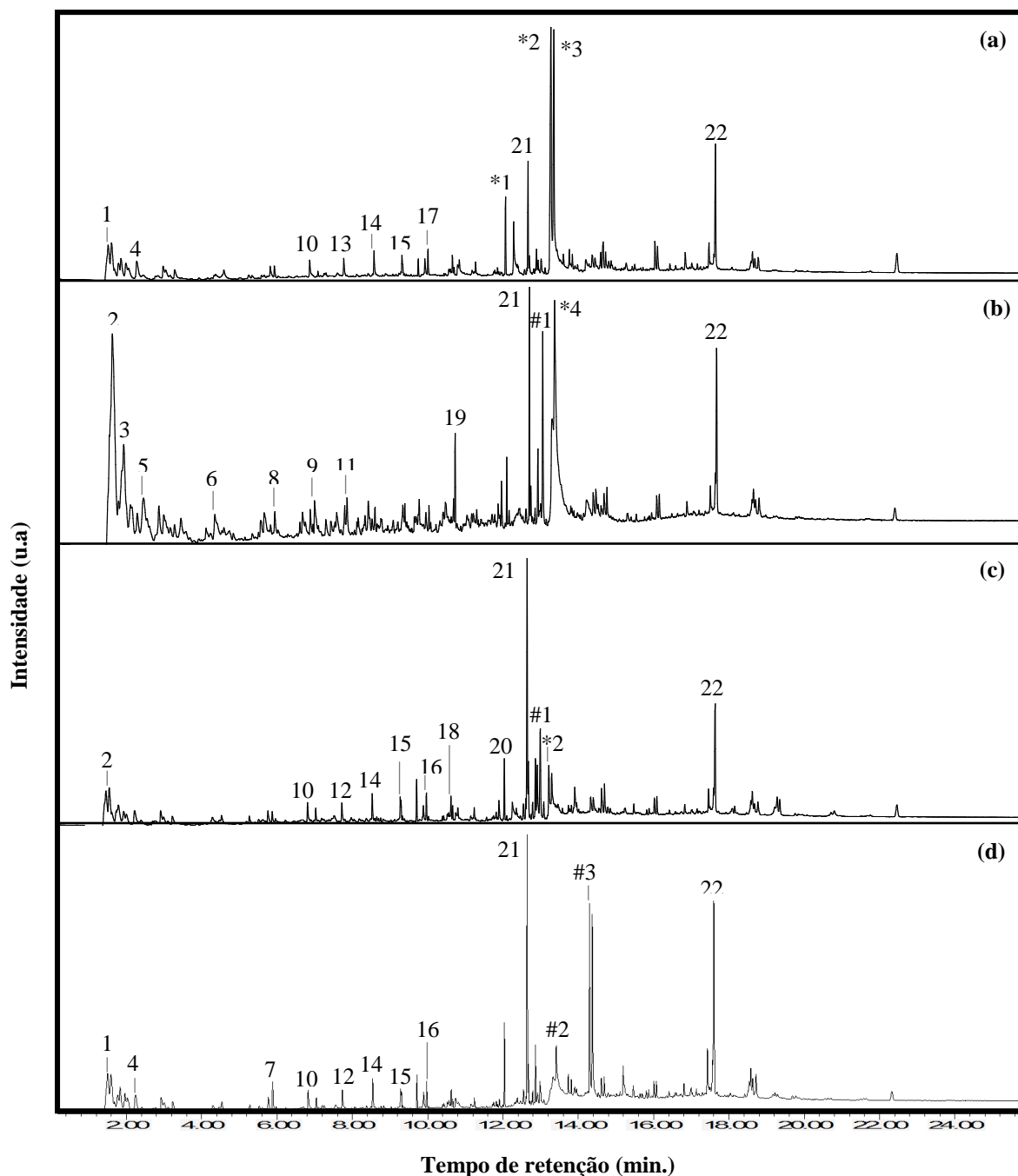
O Gráfico 34 mostra claramente que os compostos oxigenados do tipo ácidos graxos (\*2, \*3, e \*4) têm diminuído muito de intensidade nos pirogramas em presença dos catalisadores, comparados com o caso da pirólise sem catalisador. Ele mostra também que a presença de Nb350 causou mudanças significativas no processo de pirólise, apresentando um maior número de produtos e uma maior quantidade de espécies leves.

Os produtos de pirólise do extrato da espécie *No* mostraram produtos insaturados como: 1-buteno, 2-penteno, 1,3,5-cicloheptatrieno, 1,2,3-trimetilbenzeno 1-deceno, 1-etil-2,3-dimetilbenzeno. O principal pico cromatográfico dos pirogramas foi o 3-octadecino que apareceu em maior intensidade nas pirólises realizadas em presença de catalisadores.

Já o Gráfico 35 agrupa as famílias de produtos (não identificados, hidrocarbonetos, nitrogenados e oxigenados) obtidos após a pirólise do extrato lipídico da microalga *No*, considerando o pirograma completo (1 a 25 min).

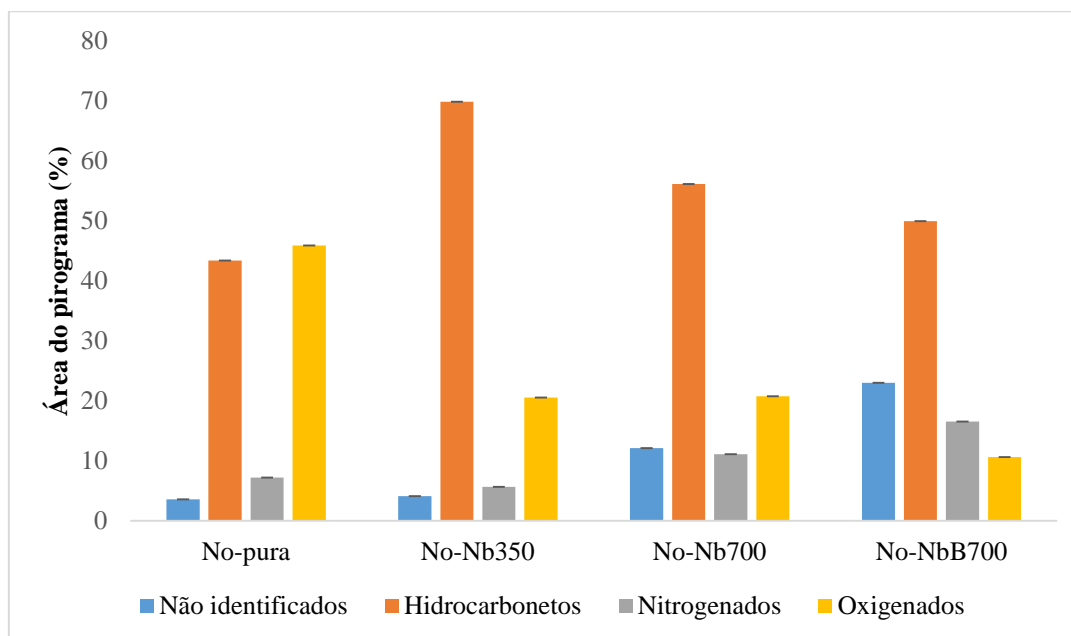


**Gráfico 34:** Pirograma a 600°C do extrato da *No* (a) sem catalisador (b) Nb350, (c) Nb700 e (d) NbB700 nos tempos de retenção de 1 a 25 min, junto a uma lista de compostos mais prováveis



Fonte: Autoria própria (2020). 1) Propeno, 2) 1-Buteno, 3) 2-Penteno, (E)-, 4) 1-Hexeno, 5) 2 Penteno, 3-metil-, 6) 1,3,5-Cicloheptatrieno, 7) Cicloocteno, 8) Benzeno, 1,3-dimetil-, 9) Benzeno, 1,2,3-trimetil-, 10) 1-Deceno, 11) Benzeno, 1-etil-2,3-dimetil-, 12) 1-Undeceno, 13) 3-Undeceno, (Z)-, 14) 1-Dodeceno, 15) 1-Trideceno, 16) 1-Tetradeceno, 17) 2-Tetradeceno, (E)-, 18) 1-Pentadeceno, 19) Pentadecano, 20) 5-Octadeceno, (E)-, 21) 3-Octadecino, 22) Colesta-3,5-dieno, \*1) 1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-, \*2) Ácido cis-9-hexadecenóico, \*3) Ácido n-hexadecanóico, \*4) Ácido 9-hexadecenóico, #1) Pentadecanenitrila, #2) Hexadecanamida, #3) 9-Octadecenamida, (Z).

**Gráfico 35:** Famílias de compostos da pirólise do extrato da *No* com n-hexano na temperatura de 600°C nos tempo de retenção de 1 a 25 min: agrupamento por classes de picos analisados.

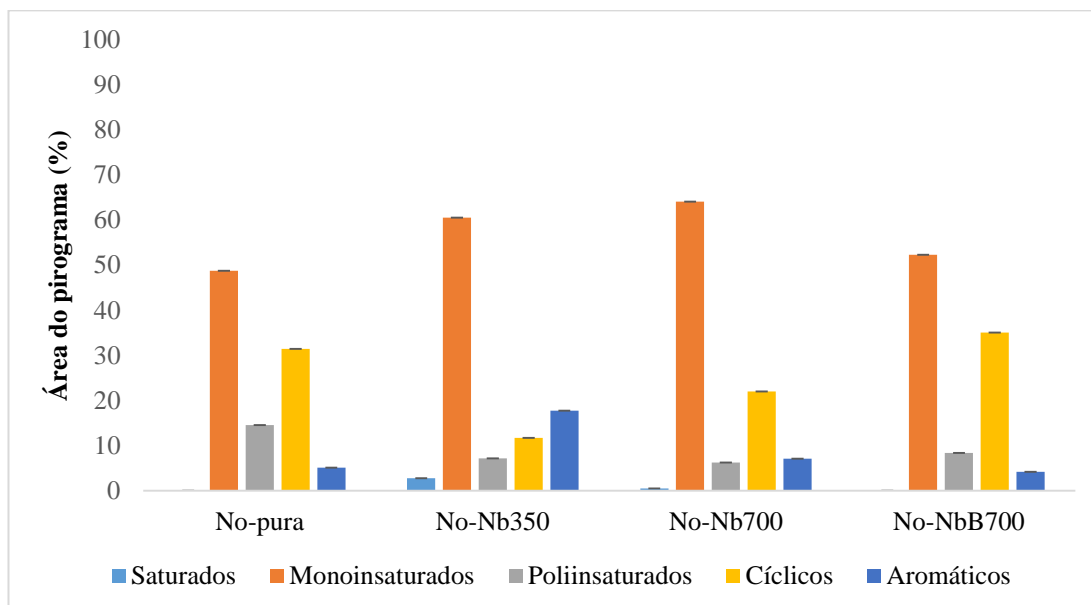


Fonte: Autoria própria (2020)

Observa-se no Gráfico 35 que os catalisadores de nióbio levaram a uma diminuição dos produtos oxigenados, indicando que os catalisadores estudados favorecem as vias de desoxigenação dos compostos oleosos presentes na microalga *Nannochloropsis oculata*. Os produtos oxigenados diminuíram significativamente, de 46% na ausência de catalisador para 21, 21 e 11% para as pirólises utilizando Nb350, Nb700 e NbB700 respectivamente conforme estudado por Yakovlev, Khromova, e Bukhtiyarov (2011), e Kubicka, Kubicková e Cejka (2013) que usaram outros tipos de catalisadores na pirólise de ácidos graxos.

Por fim, a pirólise catalítica que permitiu o melhor rendimento em hidrocarbonetos foi utilizando o Nb350 que passou de 43% sem catalisador para 70%. Como visto antes, este catalisador foi o que apresentou maior acidez e maior área superficial específica e que também se destacou na pirólise do ácido mirístico. O Gráfico 36 apresenta a porcentagem de famílias de hidrocarbonetos saturados, monoinsaturados, poliinsaturados, aromáticos e cíclicos durante a pirólise a 600°C do extrato lipídico da microalga *No* nos tempos de retenção de 1 a 25 min.

**Gráfico 36:** Famílias dos hidrocarbonetos por pirólise do extrato da microalga *No* na temperatura de 600°C nos tempos de retenção de 1 a 25 min



Fonte: Autoria própria (2020)

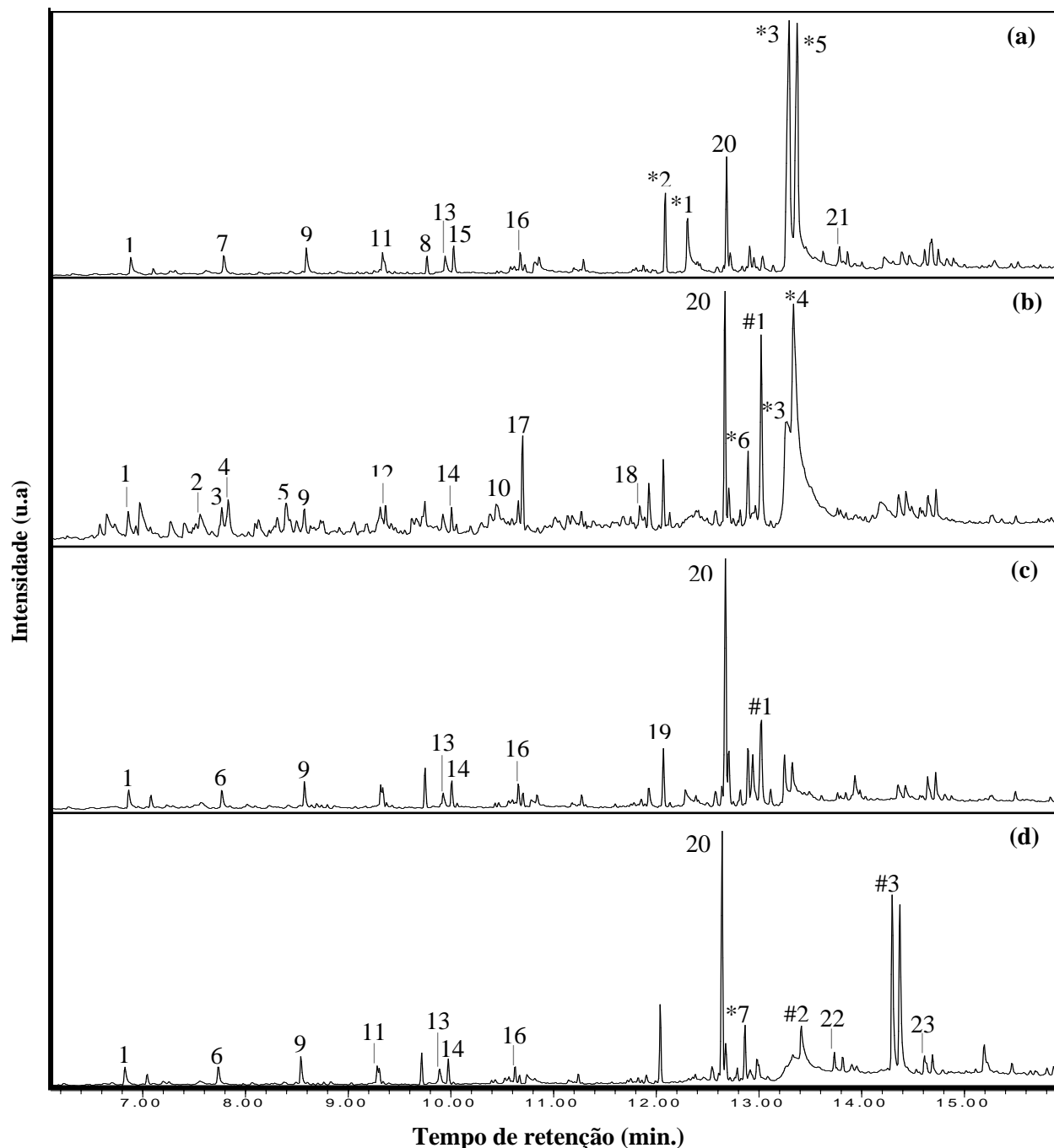
Considerando a distribuição dos hidrocarbonetos para os quatro casos, o Gráfico 36 mostra que entre a pirólise sem catalisador e a catálise em presença do catalisador NbB700, não há diferença: o catalisador NbB700 não atuou como catalisador na distribuição dos hidrocarbonetos: uma situação semelhante aparecia quando pirólises a 600°C eram realizadas com o ácido C14:0, sem catalisador e com o catalisador NbB700. As principais diferenças aparecem com os catalisadores Nb350 e Nb700. Nos dois casos os hidrocarbonetos saturados e aromáticos aparecem.

Outro ponto a ser comentado é que quando os hidrocarbonetos saturados aparecem, os aromáticos mostram quantidades maiores. Isto sugere que o hidrogênio liberado durante a formação dos aromáticos pode ser usado para saturar alguns dos compostos insaturados formados sempre nas pirólises de ácidos graxos e compostos semelhantes. Obviamente, o fenômeno apareceu mais intenso no caso do catalisador Nb350, de maior acidez e de maior área BET.

Como um dos objetivos específicos deste trabalho foi analisar o potencial das microalgas em estudo para gerar hidrocarbonetos na faixa de cadeia carbônica C10 a C20 a partir do processo de pirólise, com o intuito de produzir compostos compatíveis com o diesel de petróleo, foi realizada a partir do pirograma completo uma análise em maiores detalhes da fração compatível com a fração do tipo diesel. O Gráfico 37 mostra os pirogramas das pirólises realizadas na temperatura de 600°C dos extratos da *No* (a)

sem catalisador, e com os catalisadores (b) Nb350, (c) Nb700 e (d) NbB700, nos tempos de retenção de 6 a 16 minutos.

**Gráfico 37:** Os pirogramas das pirólises realizadas na temperatura de 600°C dos extratos da *No* (a) sem catalisador, e com os catalisadores (b) Nb350, (c) Nb700 e (d) NbB700.



Fonte: Autoria própria (2021). 1)1-Deceno, 2) Benzeno, 1,2-dietil-, 3) Benzeno, 1-etil-2,3 dimetil-, 4) Benzeno, (2-metil-1-propenil)-, 5) Benzeno, (1-metil-1-propenil)-, (Z)-, 6) 1-Undeceno, 7) 3-Undeceno, (Z)-, 8) Ciclopropano, 1-heptil-2-metil-, 9) 1-Dodeceno, 10) Naftaleno, 1,3-dimetil-, 11) 1-Trideceno, 12) Tridecano, 13) Naftaleno, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimetil-, 14) 1-Tetradeceno, 15) 2-Tetradeceno, (E)-, 16) 1-Pentadeceno, 17) Pentadecano, 18) Benzeno, decil-, 19) 5-Octadeceno, (E)-, 20) 3-Octadecino, 21) Ciclopropano, 1-(1,2-dimetilpropil)-1-metil-2-nonil, 22) 1H-Indene, 5-butil-6-hexilooctahidro-, 23) .Ciclohexano, 1-

(1,5-dimetilhexil)-4-(4-metilpentil)-, \*1) Ácido tetradecanóico, \*2) 1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-, \*3) Ácido cis-9-hexadecenóico, \*4) Ácido 9-hexadecenóico, \*5) Ácido n-hexadecanóico, \*6) Octadecanal, \*7) Oxirano, hexadecil-, #1) Pentadecanenitrila, #2) Hexadecanamida, #3) 9-Octadecenamida,

O Gráfico 37 mostra importantes semelhanças para os 3 pirogramas (a), (c) e (d) principalmente para os tempos de retenção entre 6 e 12 minutos, onde as mono olefinas lineares com 10, 11, 12, 13 e 14 átomos de C foram bem identificadas. Neste intervalo, o 5-octadeceno e o 1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil- são compostos que podem ser confundidos devido a picos mal separados

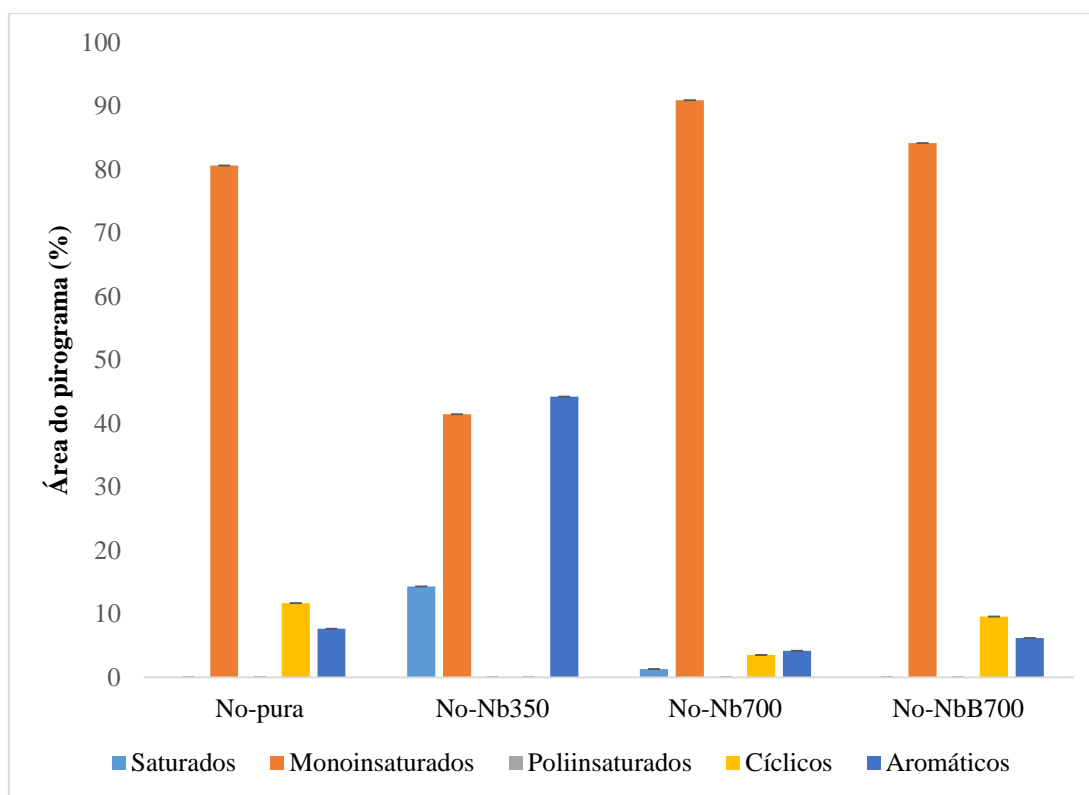
As principais diferenças entre estas 3 porções de pirogramas vem dos produtos mais pesados, ricos em oxigênio (ácidos graxos não transformados) e nitrogênio (nitrilas e amidas), oriundas das proteínas das microalgas (Chagas *et al.*, 2016). Os pontos novos aparecem mais na fração (b) dos pirogramas, relativa à pirólise do extrato em presença de Nb350. Foi visto anteriormente que este catalisador permitiu a formação de aromáticos (ver Gráfico 36).

As identificações mais detalhadas permitem detalhar os principais aromáticos, como compostos contendo núcleos benzênicos, (benzeno, naftaleno e indeno) polialquilados (2,3,4,5,10 e 22), tipos de produtos geralmente obtidos na pirólise de ácidos graxos usando catalisadores ácidos. Um aromático particular, monoalquilado, o benzeno decil-, foi observado quando o ácido palmítico foi pirolisado em presença de alumina, material considerado como ácido, rico em sítios de Lewis (Santos *et al.*, 2020).

No Gráfico 37, pirograma (b) foram também identificados compostos saturados cíclicos polialquilados (8, 21 com base ciclopropano e 23) como base o ciclohexano. Mas uma vez, a presença de ciclopropanos nas presentes condições de pirolise permanece surpreendente.

O Gráfico 38 apresenta as famílias de compostos obtidos por pirólise do extrato da *No* na temperatura de 600°C nos tempos de retenção de 6 a 16 min na ausência ou na presença de catalisadores a base de nióbio.

**Gráfico 38:** Famílias dos hidrocarbonetos obtidos por pirólise do extrato da *No* na temperatura de 600°C, nos tempos de retenção de 6 a 16 min na ausência ou na presença de catalisadores a base de nióbio.

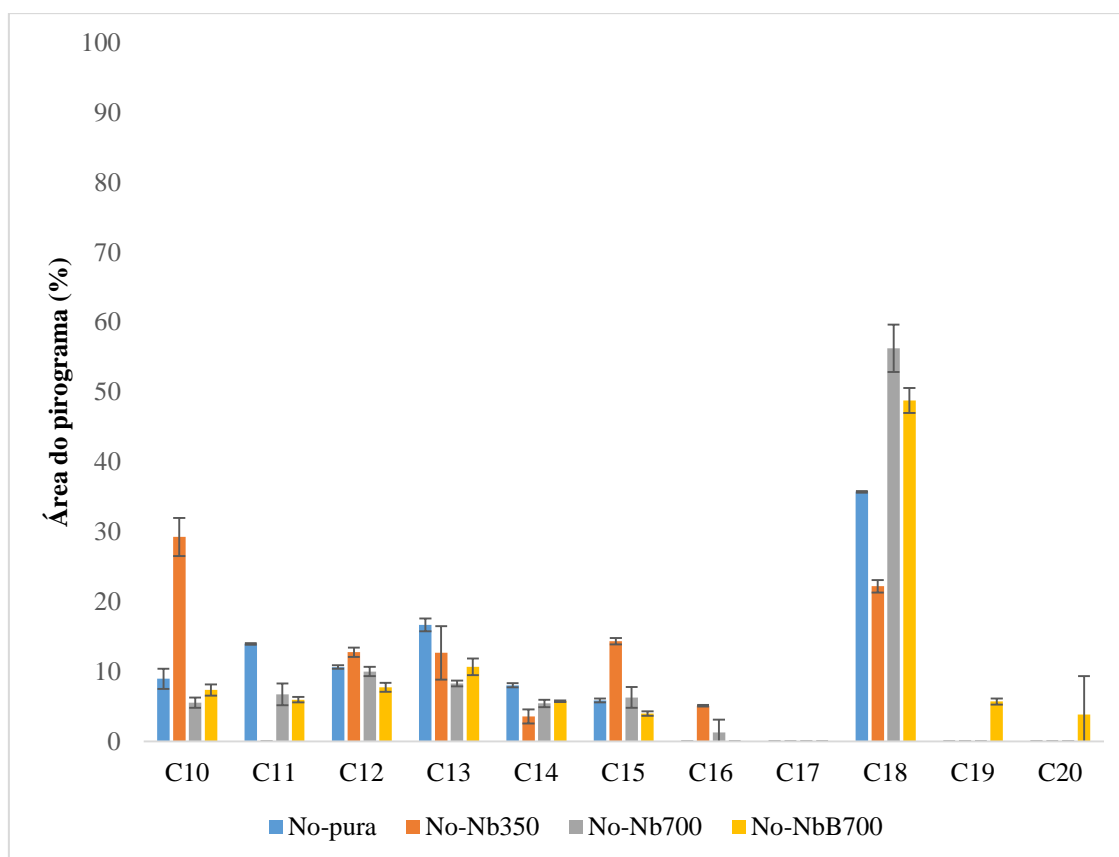


Fonte: Autoria própria (2020)

Observa-se no Gráfico 38 que a pirólise sem catalisador e as pirólises com os catalisadores Nb700 e NbB700 mostram fortes semelhanças tais como, alta formação de produtos insaturados, baixa formação de saturados, e formação moderada de cíclicos e aromáticos. Ao contrário, a pirólise do extrato da microalga *No*, na presença do catalisador Nb350 levou a famílias de hidrocarbonetos bastante diferentes dos outros casos. A formação de insaturados decresceu significativamente (40% comparado a 80 e 90% nos outros casos), este decréscimo sendo obtido devido a forte elevação dos teores de aromáticos e hidrocarbonetos saturados.

Tal situação pode ser explicada por comparação com dados da literatura usando catalisadores de acidez moderada, permitindo na pirólise de ácidos graxos menor quantidade de insaturados compensada por maiores teores de saturados e aromáticos (Boocock *et al*, 1992, Santos *et al*, 2020). O Gráfico 39 apresenta a distribuição dos hidrocarbonetos em função do comprimento de cadeia, na faixa de C10-C20.

**Gráfico 39:** Distribuição dos hidrocarbonetos obtidos por pirólise do extrato da *No* na temperatura de 600°C, em função do comprimento de cadeia, na faixa de C10-C20 na ausência ou na presença de catalisadores a base de nióbio

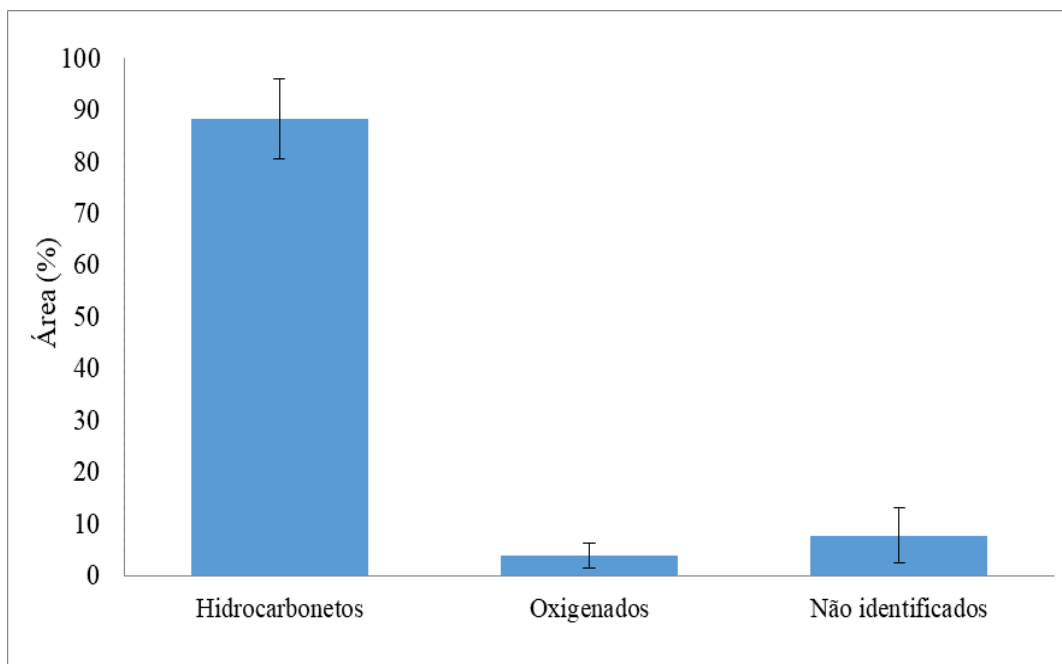


Fonte: Autoria própria (2020)

Observa-se que os hidrocarbonetos C18 são claramente predominantes mesmo sem catalisadores. Na biomassa inicial foi detectada uma quantidade importante de ácidos graxos C16 e outros ácidos em menores quantidades como C18. Vale ressaltar a presença significativa dos hidrocarbonetos insaturados nas condições utilizadas no presente trabalho.

### 5.6.1 Análise cromatográfica do diesel de petróleo

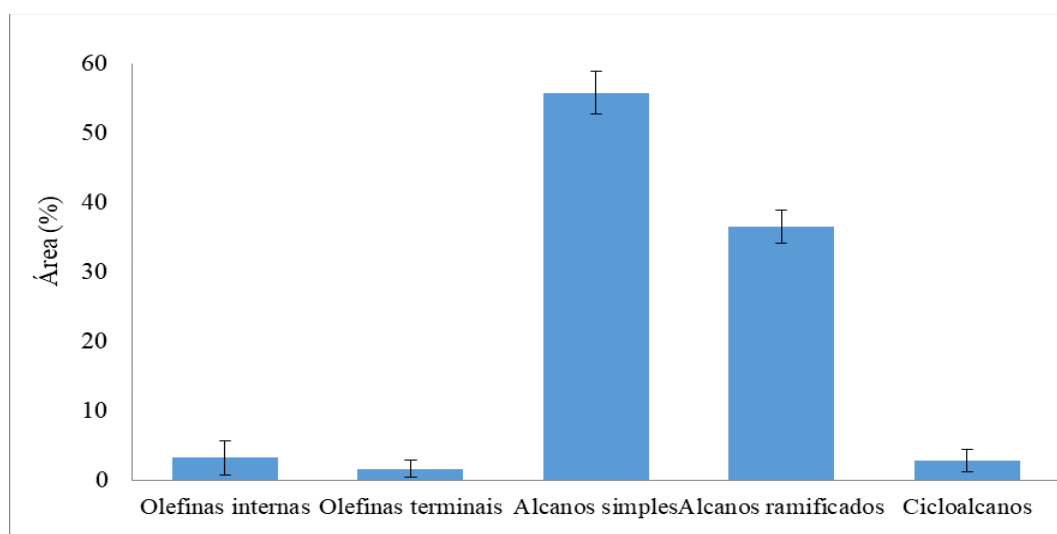
Para efeito de conhecimento referencial foi realizada uma análise cromatográfica do diesel de petróleo obtido da distribuidora sem adição de biodiesel. O Gráfico 40 mostra os principais grupos de moléculas observadas, com uma maioria de hidrocarbonetos, e pequenas quantidades de oxigenados e não identificados.

**Gráfico 40:** Produtos obtidos na análise cromatográfica do diesel de petróleo

Fonte: Autoria própria (2020)

O diesel de petróleo é obtido a partir de hidrocarbonetos de origem fóssil, desta forma 88,4% dos produtos encontrados na análise do diesel foram os hidrocarbonetos, seguidos de oxigenados (3,9%) e de não identificados (7,7%).

O Gráfico 41 mostra os tipos de hidrocarbonetos identificados pela análise cromatográfica do diesel de petróleo.

**Gráfico 41:** Tipos de hidrocarbonetos obtidos na análise cromatográfica do diesel de petróleo

Fonte: Autoria própria (2020)

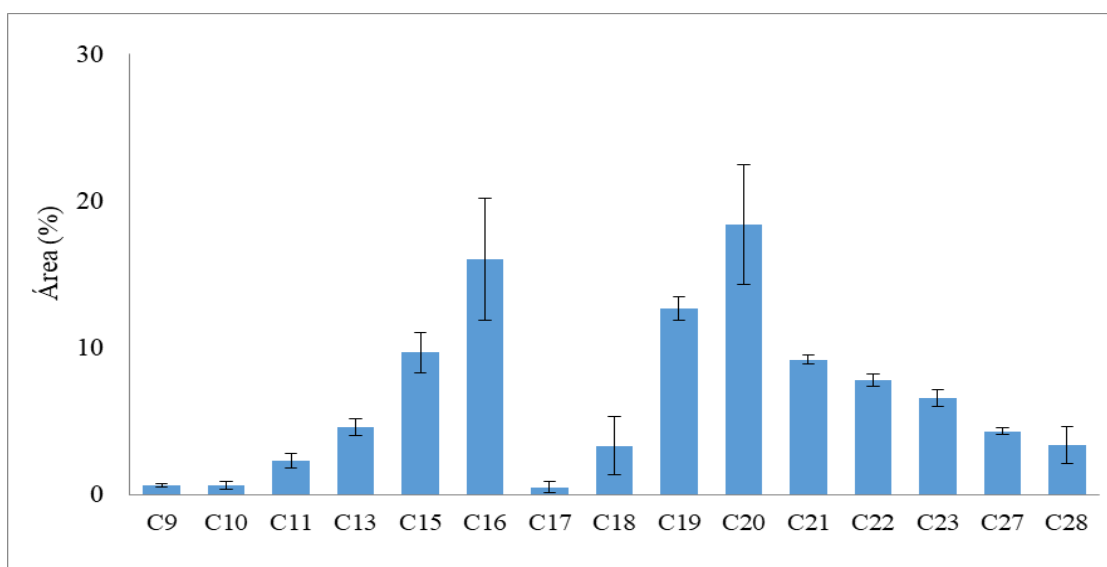


Os alcanos simples foram os hidrocarbonetos em maior quantidade (55,8%), seguidos dos alcanos ramificados (36,5%).

Esta análise mostra que os produtos obtidos das pirólises sem catalisador e com catalisadores a base de nióbio geraram poucas moléculas totalmente compatíveis com os produtos observados em uma amostra de diesel de origem petrolífera. Isto implica que pelo menos, os produtos produzidos neste trabalho por pirólise dos extratos, necessitarão de uma hidrogenação suave, para transformar as moléculas mono e poliinsaturadas em compostos saturados, capazes de serem adicionados como *drop in* como mistura ao diesel de petróleo.

O Gráfico 42 mostra a distribuição por cadeia carbônica dos hidrocarbonetos encontrados na análise cromatográfica do diesel de petróleo.

**Gráfico 42:** Distribuição por cadeia carbônica dos hidrocarbonetos obtidos na análise cromatográfica do Diesel de petróleo



Fonte: Autoria própria (2020)

Os hidrocarbonetos majoritários na análise do diesel de petróleo foram o C20 (18,4%), C16 (16%), C19 (12,7%), C15 (9,7%) e C21 com (9,2%).

## 6. CONCLUSÕES

A prospecção tecnológica mostra que o uso das microalgas para a produção de biocombustíveis tem levado a um respeitoso número de depósitos visando o uso de compostos oleosos e carboidratos sintetizados por esses microrganismos. Entretanto, o aproveitamento desses microrganismos nos processos de pirólise na ausência ou na presença de catalisadores para a produção de biocombustíveis permanece escasso, visto que, o processo de pirólise na transformação de biomassas de microalgas na presença de um catalisador, aparece como uma alternativa de produção de hidrocarbonetos verdes.

A espécie *No* apresentou um maior percentual de lipídeos no processo de extração com n-hexano e menor quantidade de ácidos graxos poliinsaturados, sugerindo assim simplificação nos mecanismos de transformação dos compostos oleosos transformados em precursores de biocombustíveis. Quanto menos ácidos poliinsaturados melhor estabilidade no produto final.

A pirólise rápida demonstrou ser um método promissor na conversão. De maneira geral, a quantidade de compostos desoxigenados produzidos na pirólise térmica do ácido mirístico na temperatura de 500°C permaneceu em um nível baixo, aumentado consideravelmente quando a pirólise foi realizada na temperatura de 600°C. Os melhores rendimentos em hidrocarbonetos foram observados ao usar-se a condição de 600°C, fato esse que nos motivou a diversificar os catalisadores nesta temperatura. O catalisador Nb350 mostrou-se tão eficiente quanto o catalisador alumina na produção de hidrocarbonetos, ambos promovendo uma eficiente desoxigenação e craqueamento, ao passo que os catalisadores NbB700 e Nb700 proporcionaram desoxigenação e craqueamento menos eficiente.

Durante a pirólise do extrato das microalgas observou-se que a quantidade de produtos não identificados e de produtos nitrogenados não teve muita variação, isso é possível por se tratar de uma pirólise puramente térmica. As famílias de hidrocarbonetos mais encontrados nas três espécies foram os monoinsaturados, cíclicos, poli-insaturados e aromáticos, respectivamente.

A pirólise a 600°C do extrato da microalga *Nannochloropsis oculata* (*No*) na presença de catalisadores à base de nióbio diminuiu significativamente o rendimento em produtos oxigenados.

O catalisador Nb350, teve uma maior atividade comparando com os outros catalisadores, diminuindo os produtos de nitrogênio (nitrilas e amidas). Ainda com este

catalisador os hidrocarbonetos totais foram bastante significativos exibindo notáveis rendimentos em aromáticos.

Os resultados gerais mostraram que o ácido tetradecanóico e extrato da *No*, pirolisado na presença de catalisadores à base de nióbio, pode produzir moléculas desoxigenadas precursoras do diesel verde, e, podem ser usadas com *drop in* principalmente quando catalisada com Nb350.

### ***RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS***

- 1) Realizar cultivos em diferentes estágios, potencializando o rendimento em biomassa e valorizando o rendimento de lipídeos.
- 2) Determinar a composição de biocompostos nos extratos das microalgas estudadas.
- 3) Realizar a produção em maior escala, que possibilite caracterizar as propriedades físicas, e testar em motores o combustível verde obtido, similar ao diesel.
- 4) Utilizar padrões de hidrocarbonetos para a confecção de curvas que possam referenciar e propiciar uma base de cálculo para se conhecer os percentuais em peso dos componentes do diesel, bem como propiciar o balanço de massa, e cálculo de rendimento e conversões reais.

## REFERÊNCIAS

ALEXANDER, D. G. *Method for Extracting Ingredient from Natural Products*. DE2424612 (A1), 1973.

Ambiente Brasil -

[https://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos\\_energia/a\\_tecnologia\\_de\\_piroli se\\_no\\_contexto\\_da\\_producao\\_moderna\\_de\\_biocombustivies\\_uma\\_visao\\_perspectiva.ht ml](https://ambientes.ambientebrasil.com.br/energia/artigos_energia/a_tecnologia_de_piroli se_no_contexto_da_producao_moderna_de_biocombustivies_uma_visao_perspectiva.html). Acesso em 03/01/2022.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Resolução N. 45 de 25/08/2014. Qualidade do Produto. 2014.

ARIZONA. Disponível em

<<https://global.arizona.edu/admissions/portugu%C3%AAs>>. Acesso em: Junho, 2020.

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.

ASTM. *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry ASTM International*, 2008.

ASTM. *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry ASTM International*, 2011.

AUSSANT, J; GUIHÉNEUF, F; STENGEL, D. *Impact of temperature on fatty acid composition and nutritional value in eight species of microalgae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, v. 102, p. 5279-5297.

AZÊVEDO, S. H. de. *Produção de Biodiesel em Reator de Fluxo Contínuo a partir do Óleo de Algodão em Condições Supercíticas*, Centro de Tecnologia, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Tese de Doutorado 2017.

BIODIESEL BR. Disponível em <

<https://www.biodieselbr.com/destaques/2007/bolha-dos-biocombustiveis>, acesso em: Junho, 2020.

BIODIESEL BR. Disponível em <  
<https://www.biodieselbr.com/biodiesel/retrospectiva//2007-alimentos-x-biocombustiveis>, acesso em: Junho, 2020.

BILLAUD, F.; MINH TRAN, A. K.; LOZANO, P.; PIOCH, D. *Catalytic Cracking of Octanoic Acid*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.58–59; p. 605–616, 2001.

BITOG, J. P.; LEE, I. B.; LEE, C.G.; KIM, K. -S.; HWANG, H. -S.; HONG, S. -W.; SEO, I. -H.; KWON, K. -S.; MOSTAFA, E. *Application of Computational Fluid Dynamics for Modeling and Designing Photobioreactors for Microalgae Production: A review*. *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 76, n. 2, p. 131–147, 2011.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, v. 37, n. 8, p. 911–917, 1959.

BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A.; LY, L. D. *Fuels and Chemicals from Sewage Sludge: 1. The Solvent Extraction and Composition of a Lipid from a Raw Sewage Sludge*. *Fuel*, v. 71, p. 1291–1297, 1992.

BORGES, L.; MORÓN-VILLARREYES, J. A.; D'OCA, M. G. M.; ABREU, P. C. *Effects of Flocculants on Lipid Extraction and Fatty Acid Composition of the Microalgae *Nannochloropsis Oculata* and *Thalassiosira Weissflogii**. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 10, p. 4449-4454, 2011.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORD, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. *New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants*. *Catalysis Today*, v. 106, n. 1–4, p. 190–192, 2005.

BRAGA, V. S.; BARROS, I. C. L.; GARCIA, F. A. C.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. *Esterification of Acetic Acid with Alcohols Using Supported Niobium Pentoxide on Silica-Alumina Catalysts*. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 106–112, 2008.

CAMPOS, A. F. P. de. *Avaliação de Catalisadores na Reação de Desidratação do Glicerol*. Faculdade de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, 2011, Dissertação de Mestrado.

CARDOSO, C. R. *Efeito da Temperatura e da Adição de Sais Inorgânicos na Pirólise Analítica de Resíduo de Tabaco*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, 2012, Tese de Doutorado.

CARVALHO, A. P.; MEIRELES, L. A.; MALCATA, F. X. *Microalgae Reactors: A Review of Enclosed Systems and Performances*. *Biotechnology Progress*, v. 22, n. 6, p. 1490–1506, 2006.

CHAGAS, B. M. E. de E. **Pirólise Rápida da Cianobactéria *Spirulina* para Produção de Biocombustíveis e Químicos**. Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte / Natal, 2016, Tese de Doutorado.

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.

CHERUBINI, F. *The Biorefinery Concept: Using Biomass Instead of Oil for Producing Energy and Chemicals*. *Energy Conversion and Management*, v.51, p.1412–1421, 2010.

CHEN, C; MA, X; LIU, K. *Thermogravimetric Analysis of Microalgae Combustion Under Different Oxygen Supply Concentrations*. *Applied Energy*, v.88, p. 3189–3196, 2011.

CNT; SEST; SENAT. *Os Impactos da Má Qualidade do Óleo Diesel Brasileiro*. Brasília: CNT. 2012.

CONVERTI, A.; CASAZZ, A. A.; ORTIZ, E. Y.; PEREGO, P.; BORGHI, M. D. *Effect of Temperature and Nitrogen Concentration on the Growth and Lipid Content of *Nannochloropsis Oculata* and *Chlorella Vulgaris* for Biodiesel Production*. *Chemical Engineering and Processing*, v. 48, n. 6, p. 1146–1151, 2009.

CRISE FINANCEIRA de 2008 arrasava a economia mundial. [S. l.], 14 set. 2018. Disponível em: <<https://exame.abril.com.br/economia/ha-10-anos-crise-financeira-de-2008-arrasava-a-economia-mundial/>>. Acesso em: 28 abr. 2020.

CSIRO. Disponível em < <https://www.csiro.au/>>. Acesso em: Junho, 2020.

DOURADO, M. S. **Esterificação Etilica dos Ácidos Graxos Residuais Obtidos da Purificação do Glicerol Gerado na Produção Industrial de Biodiesel, Utilizando Ácido Nióbico Como Catalisador**. Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial. Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2015 Dissertação de Mestrado.

DSM. Disponível em < <https://www.dsm.com/corporate/home.html>>. Acesso em: 15

de junho de 2020.

DU, Z. -Y.; LI, Y.; WANG, X.; WAN, Y.; CHEN, Q.; WANG, C.; LIN, X.; LIU, Y.; CHEN, P.; RUAN, R. *Microwave-assisted Pyrolysis of Microalgae for Biofuel Production*. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 7, p. 4890–4896, 2011.

EL TAHCHY, A.; LIU QING, P. J. R.; SINGH, S. P.; SINGH, S. P.; VANHERCKE, T. *Processes for Producing Hydrocarbon Products*. Patente N° US2014256006 (A1), 2011.

FONSECA, N. S. C. *Obtenção de Bioquerosene por Pirólise Rápida Catalítica de Biomassa de Microalgas*. Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial. Universidade Federal da Bahia, 2019. Dissertação de Mestrado.

FONSECA, N. S. C.; DOURADO M, S.; SALES, E, A.; FRÉTY, R. *Catalytic Pyrolysis of Myristic Acid: Impact of Catalyst Nature on Ketones Formation*. *Congress International Biomass and Bioenergy Conference*. Abril, 2018.

FORT JEAN, J. *Method for Obtaining Fatty Acids*. DE2756977 (A1), 1976.

FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A.; SANTOS, M. R.; PADILHA, J. F.; AZEVEDO, A. F.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M. *Flash Pyrolysis of Model Compounds Adsorbed on Catalyst Surface: A Method for Screening Catalysts for Cracking of Fatty Molecules*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 109, p. 56–64, 2014.

FRÉTY, R.; SANTOS, M. R.; SALES, R. F.; SILVA, A. O. S.; BARBOSA, C. B. M.; PACHECO, J. G. A. *Flash Pyrolysis of Oleic Acid as a Model Compound Adsorbed on Supported Nickel Catalysts for Biofuel Production*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 12, p. 2433–2443, 2014.

GRIFFITHS, M. J.; HARRISON, S. T. L. *Lipid Productivity as a Key Characteristic for Choosing Algal Species for Biodiesel Production*. *Journal of Applied Phycology*, v. 21, n. 5, p. 493–507, 2009.

GOSELINK, R. W.; HOLLAK, S. A. W.; CHANG, S. W.; HAVEREN, J. V.; JONG, K. P.; BITTER, J. H.; VAN ES, D. S. *Reaction pathways for the deoxygenation of vegetable oils and related model compounds*. *ChemSusChem*, v.6 n. 9, p. 1576-1594, 2013.

HODGSON, P. A.; HENDERSON, R. J.; SARGENT, J.; LEFTLEY, J. W. *Patterns of Variation in the Lipid Class and Fatty Acid Composition of *Nannochloropsis Oculata**



(*Eustigmatophyceae*) During Batch Culture. *Journal of Applied Phycology*, v. 3, p. 169-181, 1991.

HUANG, X.; HUANG, Z.; WEN, W.; YAN, J. *Effects of Nitrogen Supplementation of the Culture Medium on the Growth, Total Lipid Content and Fatty Acid Profiles of Three Microalgae (Tetraselmis Subcordiformis, Nannochloropsis Oculata and Pavlova Viridis)*. *Journal of Applied Phycology*, v. 25, p. 129-137, 2013.

HU, Q.; SOMMERFELD, M. *Algal Medium Chain Length Fatty Acids and Hydrocarbons*. CA2663808A1, 2008.

KIM, D.; BAKJIYEON.; KUAN, O. Y.; LEE, J. *Efficient Recovery of Oil from Oleaginous Microorganisms*. Patente N° KR101826816 (B1), 2016.

KUBIČKA, D.; KUBIČKOVÁ, I.; ČEJKA, J. *Application of Molecular Sieves in Transformations of Biomass and Biomass-Derived Feedstocks*. *Catalysis Reviews*, v. 55, n. 1, p. 1–78, 2013.

KUMAR, R.; ENJAMURI, N.; SHAH, S.; AL-FATESH, A. S.; BRAVO-SUAREZ, J. J.; CHOWDHURY, B. *Ketonization of Oxygenated Hydrocarbons on Metal Oxide Based Catalysts*. *Catalysis Today*, v. 302; p. 16-49, 2018.

LEÃO, S. L. *Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Graxos Saturados Sobre o Ácido Nióbbico*. Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009, Dissertação de Mestrado.

LIAU, B. -C.; SHEN, C. -T.; LIANG, F. -P.; HONG, S. -E.; HSU, S. -L.; JONG, T. -T.; CHANG, C. -M. J. *Supercritical Fluids Extraction and Anti-solvent Purification of Carotenoids from Microalgae and Associated Bioactivity*. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 55, n. 1, p. 169–175, 2010.

LIN, L.; CUNSHAN, Z.; VITTAYAPADUNG, S.; XIANGQIAN, S.; MINGDONG, D. *Opportunities and Challenges for Biodiesel Fuel*. *Applied Energy*, v. 88, n. 4, p. 1020–1031, 2011.

LOPES, O. F. ; MENDONÇA, V. R. De. ; SILVA, F. B. F. ; PARIS, E. C. ; RIBEIRO, C. *Óxidos de Nióbio: Uma Visão Sobre a Síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua Aplicação em Fotocatálise Heterogênea*. *Química Nova*, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

LOURENÇO, S. O. *Cultivo de Microalgas Marinhas: Princípios e Aplicações*. São Carlos: Rima, 2006.

Lu, G. Q.; Low, J. C. F.; Liu, C. Y.; Lua, A. C. *Surface Area Development of Sewage Sludge During Pyrolysis*. *Fuel*, v. 74, n. 3, p. 344-348, 1995.

MACHADO, G. D.; SOUZA, T. L. DE.; ARANDA, D. A. G.; PESSOA, F. L. P.; CASTIER, M.; CABRAL, V. F.; CASDOZO-FILHO, L. *Computer Simulation of Biodiesel Production by Hydro-esterification*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 103, p. 37-45, 2016.

MAHER, K. D.; BRESSLER, D. C. *Pyrolysis of Triglyceride Materials for the Production of Renewable Fuels and Chemicals*. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 12, p. 2351-2368, 2007.

MARTÍN, L. A.; POPOVICH, C. A.; MARTÍNEZ, A. M.; BILBAO, P. G. S.; DAMIANI, M. C.; LEONARDI, P. I. Hybrid Two-stage Culture of *Halamphora Coffeaeformis* for Biodiesel Production: Growth Phases, Nutritional Stages and Biorefinery Approach. *Renewable Energy*, v. 118, p. 984-992, 2018.

MARTÍN, L. A.; POPOVICH, C. A.; MARTINEZ, A. M.; DAMIANI, M. C.; LEONARDI, P. I. *Oil Assessment of Halamphora Coffeaeformis Diatom Growing in a Hybrid Two-stage System for Biodiesel Production*. *Renewable Energy*, v. 92, p. 127-135, 2016.

MERCER, P.; ARMENTA, R. E. *Developments in Oil Extraction from Microalgae*. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 113, n. 5, p. 539-547, 2011.

MILANO, J.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; CHONG, W. T.; LAM, M. K.; LOH, P. K.; VELLAYAN, V. *Microalgae Biofuels as an Alternative to Fossil Fuel for Power Generation*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 58, p. 180-197, 2016.

MOLINA GRIMA, E.; BELARBI, E. H.; ACIÉN FERNÁNDEZ, F. G.; ROBLES MEDINA, A.; CHISTI, Y. *Recovery of Microalgal Biomass and Metabolites: Process Options and Economics*. *Biotechnology Advances*, v. 20, n. 7-8, p. 491-515, 2003.

MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R.T.P.; MONTEIRO Jr, N.; ARANDA, D.A.G. Biodiesel Metílico e Etilico de Palma Sobre Ácido Nióbico. 3º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005.

MONSALVO, V. M.; MOHEDANO, A. F.; RODRIGUEZ, J. J. *Activated Carbons From Sewage Sludge: Application to Aqueous-phase Adsorption of 4-Chlorophenol*. *Desalination*, v. 277, n. 1-3, p. 377-382, 2011.

MUBARAK, M.; SHAIJA, A.; SUCHITHRA, T. V. *A Review on the Extraction of*

*Lipid from Microalgae for Biodiesel Production. Algal Research*, v. 7, p. 117–123, 2015.

NA, J. G.; HAN, J. K.; OH, Y. K.; PARK, J. O.; JUNG, T. S.; HAN, S. S.; YOON, H. C.; CHUNG, S. H.; KIM, J. M.; KO, C. H. *Decarboxylation of Microalgal Oil Without Hydrogen into Hydrocarbon for the Production of Transportation Fuel. Catalysis Today*, v. 185, n. 1, p. 313–317, 2012.

NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. *Niobium Oxides and Niobates Physical Properties: Review and prospects. Progress in Materials Science*, v. 80, p. 1–37, 2016.

OLIVEIRA, V. C. **Desenvolvimento de um método de extração de lipídios de microalgas com foco na produção de biocombustíveis líquidos.** Universidade Federal da Bahia. Salvador Ba, Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) 2021.

OLIVEIRA, A. C. De. **Produção de Biomassa de Microalgas Scenedesmus sp em Efluentes de Bovinocultura Biodigerido.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná Curitiba, 2013, Dissertação de Mestrado.

OLMSTEAD, I. L. D.; KENTISH, S. E.; SCALES, P. J.; MARTIN, G. J. O. *Low Solvent, Low Temperature Method for Extracting Biodiesel Lipids from Concentrated Microalgal Biomass. Bioresource Technology*, v. 148, p. 615–619, 2013.

RABA, A. M.; BAUTISTA-RUIZ, J.; JOYA, M. R. *Synthesis and Structural Properties of Niobium Pentoxide Powders: A Comparative Study of the Growth Process. Materials Research*, v. 19, n. 6, p. 1381–1387, 2016.

REDFORD, S. G. Composições Oleosas e Métodos de Produção. **Patente N° BR112014020547 (A2)**, 2014.

REDSHAW, C. *Niob and Tantal Complexes as Catalysts for Olefin Polymerization. Patente N° WO2014135824 (A1)*, 2014.

REGUERA, F. M.; ARAUJO, L. R. R. De; PICARDO, M. C.; BELLO, F. De. O.; SCOFIELD, C. F.; PASTURA, N. M. R.; GONZALEZ, W. De. A. *The use of Niobium Based Catalysts for Liquid Fuel Production. Materials Research*, v. 7, n. 2, p. 343–348, 2004.

RODRIGUES, T. T. M. *Estudo da Pirólise da Microalga Chlorella Vulgaris : Determinação das Classes de Produtos e dos Parâmetros Cinéticos.* Escola

politécnica, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química, Universidade de São paulo, 2017, Tese de Doutorado.

ROSS, A. B.; JONES, J. M. ; KUBACKI, M. L. ; BRIDGEMAN, T. *Classification of Macroalgae as Fuel and Its Thermochemical Behaviour*. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6494–6504, 2008.

ROY, P.; DIAS, G. *Prospects for Pyrolysis Technologies in the Bioenergy Sector: A Review*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 59–69, 2017.

SAFI, C.; ZEBIB, B.; MERAH, O.; PONTALIER, P. -Y.; VACA-GARCIA, C. *Morphology, Composition, Production, Processing and Applications of Chlorella Vulgaris: A Review*. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 35, p. 265–278, 2014.

SALES, E. A., BENHAMIDA, B., CAIZERGUES, V., LAGIER, J. P., FIÉVET, F., & BOZON-VERDURAZ, F. *Alumina-Supported Pd, Ag and Pd–Ag Catalysts: Preparation Through the Polyol Process, Characterization and Reactivity in Hexa-1, 5-Diene Hydrogenation*. **Applied Catalysis A: General**, v. 172, p. 273-283, 1998.

SANTOS, D. P. B.; SILVA, C. T.; ALBUQUERQUE, R. V. T. De. *Preparação e Caracterização do Óxido de Nióbio Obtido a Partir do Ácido Nióbico (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>nH<sub>2</sub>O) por Decomposição Térmica Direta*. **Ex@tas Online**, v. 8, n. 2, p. 1–8, 2017.

SANTOS, P. C. Dos. **Biocombustíveis líquidos e a pressão de demanda por fertilizantes nitrogenados: um papel não energético do gás natural no Brasil?** Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós - Graduação e Pesquisa de Engenharia em Ciências em Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016, Tese de Doutorado.

SANTOS, M. R.; ARIAS, S.; PADILHA, J. F.; CARNEIRO, M. C. N.; SALES, E. A.; PACHECO, J. G. A.; FRÉTY, R. *Catalytic Cracking of Palmitic and Oleic Acids Pre-Adsorbed on  $\gamma$ -alumina*. **Catalysis Today**, v. 344, p. 234–239, 2020.

SCHERER, M. D. **Avaliação do ciclo de vida (ACV) da produção de biodiesel de microalgas cultivadas em fotobiorreatores compactos industriais**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná / Curitiba, 2015, Tese de Doutorado.

SILVA, Â.; WILSON, K.; LEE, A. F.; SANTOS, V. C. Dos; BACILLA, A. C. C.; MANTOVANI, K. M.; NAKAGAKI, S.; *Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15 Catalyzed Propanoic Acid Esterification*. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 498–504, 2017.

SILVA, J. B. da. *Síntese, Caracterização e Avaliação de Compostos de Nióbio como Catalisador Ácido em Reação Modelo*. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2010, São José dos Campos, Tese Doutorado.

SOARES, M. C. Q. *Method for Recovery of Lipids or Hydrocarbons*. Patente N° JP201751206 (2A), 2014.

SOARES, P. M. **Estudo Catalítico de Compostos à Base de Nióbio na Esterificação do Ácido Oleico com Etanol**. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharelado em Química. Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

SOETARDJI, J. P. ; WIDJAJA, C. ; DOJORAHARDJO, Y. ; SOETAREDJO, F. E. ; ISMADJI, S. *Bio-oil from Jackfruit Peel Waste*. *Procedia Chemistry*, v. 9, p. 158–164, 2014.

Source: CCAC, University of Cologne. <http://www.ccae.uni-koeln> de 3.1.2. Acesso em (2020)

SUALI, E.; SARBATLY, R. **Conversion of microalgae to biofuel**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 6, p. 4316–4342, 2012.

TANABE, K. *Catalytic Application of Niobium Compounds*. *Catalysis Today*, v. 78, n. 1–4 SPEC., p. 65–77, 2003.

TAKASE, M.; CHEN, Y.; LIU, H.; ZHAO, T.; YANG, L.; WU, X. *Biodiesel Production from Non-edible Silybum Marianum Oil Using Heterogeneous Solid Base Catalyst Under Ultrasonication*. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, n. 5, p. 1752–1762, 2014.

UEKAWA, N.; KUDO, T.; MORI, F.; WU, Y. J.; KAKEGAWA, K. *Low-temperature Synthesis of Niobium Oxide Nanoparticles from Peroxo Niobic Acid Sol*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 264, n. 2, p. 378–384, 2003.

US-EPA. 5: Biomass Conversion Technologies. **Biomass Combined Heat and Power Catalog of Technologies**, p. 30–61, 2007.

US-EPA. Section 5: Biomass Conversion Technologies. **Biomass Combined Heat and Power Catalog of Technologies**, p. 30–61, 2007.

WALNE, P. R. *Experiments in the Large-scale Culture of the Larvae of Ostrea Edulis*, *Fishery Investigations*, 2(25), 1-53. London: Her Majesty's Stationery Office, 1966.

WANG, G.; SHEN, L.; SHENG, C. *Characterization of Biomass Ashes from Power Plants Firing Agricultural Residues*. *Energy and Fuels*, v. 26, n. 1, p. 102–111, 2012.

WALNE, P. R. *Experiments in the Large Scale Culture of the Larvae of Ostrea Edulis*, *Fishery Investigations*, 2(25), 1-53, (1966). Disponível em; <<http://wwwccac.unikoeln.de3.1.2>>.

YAKOVLEV, V. A.; KHROMOVA, S. A.; BUKHTIYAROV, V. I. *Heterogeneous Catalysts for the Transformation of Fatty Acid Triglycerides and Their Derivatives to Fuel Hydrocarbons*. *Russian Chemical Reviews*, v. 80, n. 10, p. 911–925, 2011.

YEH, K. L.; CHANG, J. S. *Effects of Cultivation Conditions and Media Composition on Cell Growth and Lipid Productivity of Indigenous Microalga Chlorella Vulgaris ESP-31*. *Bioresource Technology*, v. 105, p. 120–127, 2012.

YEN, H. W.; HU, C.; CHEN, C-Y.; HO, S-S.; LEE, D-J.; CHANG, J-S. *Microalgae-based Biorefinery - From Biofuels to Natural Products*. *Bioresource Technology*, v. 135, p. 166–174, 2013.

YU, K. L.; LAU, B. F.; SHOW, P. L.; ONG, H. C.; LING, T. C.; CHEN, W. -H.; NG, E. P.; CHANG, J. -S. *Recent Developments on Algal Biochar Production and Characterization*. *Bioresource Technology*, v. 246, p. 2–11, 2017.

ZAINAN, N. H. ; SRIVATSA, S. C. ; LI, F. ; BHATTACHARYA, S. *Quality of Bio-oil from Catalytic Pyrolysis of Microalgae Chlorella Vulgaris*. *Fuel*, v. 223, p. 12–19, 2018.

ZHANG, X. W.; GONG, X. D.; CHEN, F. *Kinetic Models for Astaxanthin Production by High Cell Density Mixotrophic Culture of the Microalga Haematococcus Pluvialis*. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 23, n. 1, p. 691-696, 1999.

ZHOU, L.; LAWAL, A. Hydrodeoxygenation of Microalgae Oil to Green Diesel Over Pt, Rh and Presulfided NiMo Catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, n. 5, p. 1, 2016.

## APÊNDICE 1 - PRODUÇÃO CIENTÍFICA RESULTANTE DESTA TESE

### *Publicações em Congressos:*

Dourado, M. S., Oliveira, V. C., Rodriguez, G. S., Fonseca, N. S. C., Fréty, R., Sales, E. A. Pirólise do Ácido Mirístico puro e Misturado com Óxido de Nióbio para a Produção de Hidrocarbonetos. **20º CBCat, Congresso Brasileiro de Catálise**. São Paulo. Setembro, 2019.

Dourado, M. S., Oliveira, V. C., Rodriguez, G. S., Fonseca, N. S. C., Fréty, R., Sales, E. A. Microalgas como Matéria Prima para a Produção de Compostos Lipídicos Precursores de Combustíveis Verdes. **7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**. Florianópolis, Santa Catarina. Novembro, 2019.

Dourado, M. S., Santos, C. C. A., Calado, C., Fréty, R., Sales, E. A. Pirólise da microalga *Nannochloropsis Oculata* para a Produção de Diesel Verde. **7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel**. Florianópolis, Santa Catarina. Novembro, 2019.

Dourado, M. S., Fonseca, N. S. C., Fréty, R., Sales, E. A. Catalytic Pyrolysis of Myristic acid: impact of catalyst nature on ketones formation. **Biomass and Bioenergy Conference**. Sorocaba, São Paulo. Abril, 2018.

### *Publicações em Revistas:*

Dourado, M. S., Fonseca, N. C. S., Fréty, R. T. F., Sales, E. A. *Fast catalytic* pyrolysis of tetradecanoic acid: formation of ketones as intermediate compounds in the production of hydrocarbons. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.00, n. 00, 2022.

Dourado, M. S., Cardoso, C. C. A., Calado, C. S. C., Fréty, R. T. F., Sales, E. A. Microalgas como matéria prima para a produção de compostos lipídicos precursores de combustíveis verdes. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 3, p. 13985-13994, 2020.

Dourado, M. S., Mascarenhas, B. A., Gonçalves, O. G., Fréty, R. T., Sales, A. E. Prospecção Tecnológica de Patentes a Respeito da Produção de Diesel Verde a partir de Microalgas com Catalisadores de Nióbio por Pirólise Rápida. **Caderno de Prospecção da Universidade Federal da Bahia**, v. 14, n. 3 p. 950-963.

Dourado, M. S., Fonseca, N., Mascarenhas, B., Gomes, B., Fréty, R., Sales, E. A. Fast pyrolysis of microalgae *Nannochloropsis Oculata* for production of green diesel fraction. **International Journal of Engineering Research and Applications**, v. 10, n. 11, p. 54-68, 2020.

**APÊNDICE 2 - PRODUTOS ENCONTRADOS NO TRATAMENTO DE DADOS  
DA BIBLIOTECA NIST**

<b>C14 500°C</b>				
<b>Nº</b>	<b>Substância</b>	<b>Tempo de retenção</b>	<b>Área</b>	<b>% Área</b>
1	1-Deceno	7.081	16624767	0,21%
2	3-Undeceno, (Z)-	7.893	4215081	0,05%
3	Undecano	7.913	24152775	0,30%
4	2-Dodeceno, (Z)-	8.633	57006459	0,71%
5	1-Trideceno	9.353	113397350	1,41%
6	Tridecanal	10.897	15302324	0,19%
7	1-Dodecanamina, N, N-dimetil-	11.013	145986072	1,82%
8	2-Pentadecanona	11.977	5749385	0,07%
9	Tetradecanenitrila	12.002	3874487	0,05%
10	Ácido tetradecanóico	12.521	7286980963	90,82%
11	Tetradecanamida	13.484	237959844	2,97%
12	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster diisooctil	15.982	17898913	0,22%
13	14-Heptacosanona	17.261	94561855	1,18%

<b>C14 Nb350 500°C</b>				
<b>Nº</b>	<b>Substância</b>	<b>Tempo de retenção</b>	<b>Área</b>	<b>% Área</b>
1	Dióxido de carbono	1.594	16227772	1,39%
2	1-Buteno	1.776	74758255	6,41%
3	2-Penteno, (E)-	1.992	132444620	11,35%
4	3-Hexeno, (Z)-	2.590	93902776	8,05%
5	3-Hexeno, 2-metil-, (E)-	3.065	37235904	3,19%
6	3-Metil-3-hexeno	3.506	84618875	7,25%
7	3-Hepteno, 4-metil-	4.212	22398282	1,92%
8	4-Octeno, (E)-	4.743	32936025	2,82%
9	4-Octeno, (Z)-	4.848	12415707	1,06%
10	2-Noneno, (E)-	5.351	6017913	0,52%
11	Ciclohexano, 1,2,3-trimetil-	5.555	3215597	0,28%
12	cis-4-Noneno	5.701	2902228	0,25%
13	trans-4-Noneno	5.802	4193906	0,36%
14	4-Noneno	5.915	7519059	0,64%



15	4-Deceno	6.519	1163055	0,10%
16	cis-4-Deceno	6.600	1663653	0,14%
17	3-Octeno, 2,6-dimetil-	6.679	493650	0,04%
18	5-Deceno	6.733	1546624	0,13%
19	5-Deceno, (E)-	6.914	5291800	0,45%
20	trans-4-Decene	9.949	2526190	0,22%
21	5-Undeceno, (E)-	7.790	1679676	0,14%
22	3-Undeceno, (Z)	7.833	3842087	0,33%
23	6-Dodeceno, (E)-	8.531	429400	0,04%
24	5-Dodeceno, (Z)-	8.573	5559755	0,48%
25	1-Dodeceno	8.620	6518546	0,56%
26	5-Dodeceno, (E)-	8.727	9176716	0,79%
27	6-Trideceno, (E)-	8.810	7922417	0,68%
28	2-Trideceno, (Z)-	8.861	5248491	0,45%
29	3-Trideceno, (Z)-	8.974	6139852	0,53%
30	4-Noneno, 5-butil-	9.015	4959422	0,43%
31	6-Trideceno, (Z)-	9.056	4691327	0,40%
32	6-Trideceno	9.085	2741332	0,23%
33	3-Trideceno, (E)-	9.141	7602198	0,65%
34	4-Trideceno, (Z)-	9.231	2921727	0,25%
35	5-Trideceno, (E)-	9.278	23866816	2,05%
36	Tridecano	9.345	169425521	14,52%
37	2-Trideceno, (E)-	9.401	5215562	0,45%
38	1-Tetradeceno	9.481	3236473	0,28%
39	7-Tetradeceno	9.699	4315650	0,37%
40	5-Tetradeceno, (E)-	9.971	6842530	0,59%
41	Tetradecano	10.035	5645862	0,48%
42	Ciclotetradecano	10.090	803992	0,07%
43	Benzeno, (1-metil-heptil)	10.123	438873	0,04%
44	Spiro [3.6] deca-5,7-dien-1-ona, 5,9,9-trimetil	10.160	756104	0,06%
45	Triciclo [4.2.2.0 (2,5)] dec-7-eno, 7-butil-	10.273	4114814	0,35%
46	Não identificado	10.375	1415902	0,12%
47	Não identificado	10.408	2684997	0,23%
48	Piridina, 5-etil-2-metil-	10.501	4501184	0,39%
49	Benzeno, octil-	10.573	11190554	0,96%

50	Não identificado	10.670	3972256	0,34%
51	1,1-Dietil-1,2,3,4-tetra- hidronaftaleno	10.836	3816259	0,33%
52	Não identificado	10.915	2304637	0,20%
53	1H-Pirrolo [2,3-b] piridina, 1-metil-	10.992	3181706	0,27%
54	Benzeno, 1- (1-metil-2-propenil) - 4- (2-metilpropil) -	11.045	1386315	0,12%
55	Benzeno, (1-ciclohexiletil) -	11.159	768290	0,07%
56	Naftaleno, 6-butil-1,2,3,4-tetra- hidro-	11.208	877179	0,08%
57	Biciclo [4.2.0] oct-1-eno, exo-7- (1- ciclo-hexen-1-il) -	11.245	676255	0,06%
58	Naftaleno, 2-metil-1-propil-	11.485	1886005	0,16%
59	1,1'-Bifenil, 4-metoxi-	11.620	3551802	0,30%
60	1-Acenaftilenol, 1,2-dihidro-1- metil-	11.756	1162365	0,10%
61	Tetradecanenitrila	11.897	223859523	19,19%
62	Ácido tetradecanóico	12.267	53959025	4,61%
63	Benzeno, dodecil-	12.958	2470269	0,21%
64	Ácido benzenobutanóico, éster 4- amino-, metílico	13.397	985781	0,08%
65	Benzeno, tridecil-	13.490	2176362	0,19%
66	Benzeno, tetradecil-	13.993	2415038	0,21%

**C14-Nb700 500°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Dióxido de carbono	1.517	18882239	1,48%
2	1-Undeceno	8.001	7858351	0,62%
3	1-Dodeceno	8.700	17893393	1,40%
4	1-Trideceno	9.351	15388938	1,21%
5	Tridecano	9.385	31470129	2,47%
6	3-Tetradeceno, (E)-	10.095	4224245	0,33%
7	Benzeno, octil-	10,701	2780752	0,22%
8	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.771	81433403	6,39%
9	Tetradecanal	11,521	4994905	0,39%
10	Tetradecanenitrila	11,912	453082602	35,58%
11	Ácido tetradecanóico	12.286	160715593	12,62%

12	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, éster dipropílico	15.959	5595407	0,44%
13	Não identificado	16.350	9398368	0,74%
14	Não identificado	16.377	17297992	1,36%
15	14-Heptacosanona	17,231	442549636	34,75%

**C14-NbB700 500°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.904	9833945	0,41%
2	Tetradecanenitrila	11.898	63025999	2,63%
3	Ácido tetradecanóico	12.420	2136826128	89,18%
4	Tetradecanamida	13.409	148535997	6,20%
5	14-Heptacosanona	17.195	37873263	1,58%

**C14-600°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Dióxido de carbono	1.440	11658853	0,55%
2	Propeno	1.473	21156275	1,00%
3	2-Buteno	1.563	8983282	0,42%
4	2-Penteno	1.785	8014490	0,38%
5	Ciclopenteno	2.086	1326419	0,06%
6	1-Hexeno	2.325	11822463	0,56%
7	1-Hepteno	3.543	5066820	0,24%
8	3-Octeno, (E)-	4.921	3646958	0,17%
9	1-Noneno	6.150	9144975	0,43%
10	1-Deceno	7,054	25142618	1,19%
11	1-Undeceno	7,936	16200433	0,77%
12	1-Dodeceno	8.659	35926135	1,70%
13	1-Trideceno	9.364	29626658	1,40%
14	Tridecano	9.412	16772810	0,79%
15	Dodecanal	10.349	8720233	0,41%
16	Benzeno, octil-	10.736	5042549	0,24%
17	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.854	21510399	1,02%
18	Não identificado	10.925	35862040	1,70%
19	Tetradecanal	11.527	5738437	0,27%

20	Não identificado	11.854	2623935	0,12%
21	Não identificado	12.009	7015600	0,33%
22	Tetradecanenitrila	12.017	12866122	0,61%
23	Ácido tetradecanóico	12.349	914685376	43,26%
24	Tetradecanamida	13.456	690728133	32,67%
25	14-Heptacosanona	17.268	205210261	9,70%

**C14-Nb350 600°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Dióxido de carbono	1.497	8994017	0,66%
2	Propeno	1.551	49532133	3,66%
3	1-Butena	1.622	189129070	13,98%
4	2-Pentena	1.833	37714748	2,79%
5	2-Buteno, 2-metil-	1.915	132240347	9,77%
6	Ciclopenteno	2.150	27171727	2,01%
7	1-Penteno, 2-metil-	2.312	13951923	1,03%
8	Pentano, 3-metileno-	2.438	69998433	5,17%
9	2-Penteno, 3-metil-, (Z)-	2.553	24503619	1,81%
10	2-Pentene, 3-metil-	2.654	6886956	0,51%
11	1,4-Hexadieno	2.913	14416944	1,07%
12	3-Hexeno, 2-metil-, (E)-	3.019	10021824	0,74%
13	Benzeno	3.197	2148053	0,16%
14	2-Penteno, 4,4-dimetil-	3.289	1047908	0,08%
15	1-Hepteno	3.331	2632265	0,19%
16	2-Hexeno, 3-metil-, (Z)-	3.382	3558881	0,26%
17	3-Metil-3-hexeno	3.462	30553531	2,26%
18	1-Buteno, 2-etil-3-metil-	3.594	15635738	1,16%
19	(Z)-3-Hepteno	4.164	4662922	0,34%
20	2-Penteno, 3-etil-	4.243	6223657	0,46%
21	2-Pentenal, 2-metil-	4.588	1610907	0,12%
22	Ciclohexano, 1,2-dimetil-, cis-	4.683	8806923	0,65%
23	4-Octeno, (E)-	4.759	16049927	1,19%
24	4-Octeno, (Z)-	4.839	8933341	0,66%
25	trans-4-Noneno	5.867	4002632	0,30%
26	4-Noneno	5.976	9850854	0,73%
27	Não identificado	6.165	5654422	0,42%

28	Não identificado	6.231	4097493	0,30%
29	Benzeno, 1,3,5-trimetil-	6.906	11747909	0,87%
30	Benzeno, 1-etil-3-metil-	7.028	12540964	0,93%
31	Benzeno, 1,2,3-trimetil-	7.199	15935460	1,18%
32	Benzeno, 1,2,4-trimetil-	7.451	4664483	0,34%
33	Benzeno, 1-etil-4-metil-	7.605	2834300	0,21%
34	Benzeno, ciclopropil-	7.689	10980772	0,81%
35	cis-beta-metilestireno	7.893	10946237	0,81%
36	Benzeno, 2-butenil-	7.949	17567703	1,30%
37	Benzeno, 1-metil-3- (1-metiletil) -	8.193	1930054	0,14%
38	Benzeno, 1,2,4,5-tetrametil-	8.264	3860134	0,29%
39	1,4-Ciclohexadieno, 3-etenil-1,2-dimetil-	8.344	2599608	0,19%
40	1,3,5-Cicloheptatrieno, 3,7,7-trimetil-	8.414	2626223	0,19%
41	1-Fenil-1-buteno	8.506	3166311	0,23%
42	Benzeno, 1-metil-2-(2-propenil)-	8.551	4086615	0,30%
43	Benzeno, (1-etilpropil)-	8.646	4705817	0,35%
44	Benzenocetaldeído, alfa-etil-	8.670	9222046	0,68%
45	Benzeno, 1,4-dietil-2-metil-	8.848	4303628	0,32%
46	4-Dodeceno, (E)-	8.917	2529897	0,19%
47	4-Dodeceno, (Z)-	9.023	2347294	0,17%
48	Ciclopropano, nonil-	9.050	2725031	0,20%
49	2-Dodeceno, (E)-	9.104	2551603	0,19%
50	3-Trideceno, (Z)-	9.184	4001943	0,30%
51	Não identificado	9.275	863551	0,06%
52	3-Trideceno, (E)-	9.319	10097982	0,75%
53	Tridecano	9.359	300822729	22,23%
54	Não identificado	10.546	7820562	0,58%
55	Benzeno, octil-	10.610	42733345	3,16%
56	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.868	16378785	1,21%
57	Tetradecanenitrila	11.923	126394300	9,34%

**C14Nb700 600°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Dióxido de carbono	1.514	64335347	1,08%
2	1-Buteno	1.603	22680394	0,38%

3	1-Penteno	1.810	13973103	0,23%
4	Ciclopenteno	2.101	5807327	0,10%
5	1-Hexeno	2.313	34151222	0,57%
6	1-Hepteno	3.379	17490191	0,29%
7	1-Octeno	4.716	23041860	0,39%
8	1-Noneno	5.940	28186601	0,47%
9	1-Deceno	6.914	43458158	0,73%
10	1-Undeceno	7.818	36585120	0,61%
11	1-Dodeceno	8.591	63964964	1,07%
12	1-Trideceno	9.307	128845631	2,16%
13	Tridecano	9.365	76928811	1,29%
14	3-Trideceno, (Z)-	9.459	10842221	0,18%
15	6-Trideceno, (Z)-	9.535	8107473	0,14%
16	1-Tetradeceno	10.044	12031233	0,20%
17	Benzeno, octil-	10.641	15953974	0,27%
18	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.771	66694095	1,12%
19	9-Tetradecenal, (Z)-	11.404	5354197	0,09%
20	Tetradecanal	11.457	15027600	0,25%
21	Não identificado	11.786	12380709	0,21%
22	Tetradecanenitrila	11.923	884916372	14,86%
23	Ácido tetradecanóico	12.326	1952997397	32,79%
24	Tetradecanamida	13.445	919603592	15,44%
25	Acetato de 13-tetradecen-1-ol	16.371	53425913	0,90%
26	Não identificado	16.435	25800512	0,43%
27	Não identificado	16.466	25134985	0,42%
28	Acetato de Z-8-pentadecen-1-ol	16.501	19352749	0,32%
29	14-Heptacosanona	17.246	1312132993	22,03%
30	Não identificado	17.894	57748401	0,97%

**C14-NbB700 600°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Propeno	1.512	83579339	1,28%
2	1-Buteno	1.592	45658909	0,70%
3	2-Penteno	1.785	34758354	0,53%
4	Ciclobutanol	1.901	30439525	0,47%
5	Ciclopenteno	2.072	6840377	0,10%

6	1-Hexeno	2.269	64909233	0,99%
7	1-Hepteno	3.277	38634549	0,59%
8	1-Octeno	4.584	45030295	0,69%
9	1-Noneno	5.819	49874303	0,76%
10	1-Deceno	6.864	91721233	1,40%
11	1-Undeceno	7.781	57621459	0,88%
12	1-Dodeceno	8.581	86338670	1,32%
13	1-Trideceno	9.321	178976320	2,74%
14	Tridecano	9.377	49584671	0,76%
15	3-Trideceno, (Z)-	9.432	5972760	0,09%
16	3-Trideceno, (E)-	9.508	6356369	0,10%
17	2-Tetradeceno, (E)-	10.031	5846623	0,09%
18	Dodecanal	10.203	26167922	0,40%
19	Benzeno, octil-	10.617	16725975	0,26%
20	2-Tridecanona	10.753	8739705	0,13%
21	Tridecanal	10.832	42115426	0,64%
22	Não identificado	11.285	13923720	0,21%
23	Não identificado	11.381	11352675	0,17%
24	Tetradecanal	11.450	24353524	0,37%
25	Não identificado	11.784	13405881	0,21%
26	Tetradecanenitrila	11.942	44829904	0,69%
27	Ácido tetradecanoico	12.434	4672289425	71,46%
28	Tetradecanamida	13.499	50475655	0,77%
29	Álcool oleico	16.454	33018787	0,50%
30	Não identificado	16.488	19548682	0,30%
31	14-Heptacosanona	17.252	605780836	9,26%
32	Não identificado	17.927	73851354	1,13%

**C14-NbAl700 600°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Propeno	1.521	248596113	1,04%
2	1-Buteno	1.594	187660384	0,79%
3	2-Penteno, (Z)-	1.782	184488437	0,77%
4	Ciclopenteno	2.074	52550270	0,22%
5	1-Hexeno	2.259	381258565	1,60%
6	1-Hepteno	3.252	230718662	0,97%

7	1-Octeno	4.552	251806148	1,05%
8	1-Noneno	5.785	264270533	1,11%
9	1-Deceno	6.845	365030985	1,53%
10	1-Undeceno	7.754	248294044	1,04%
11	Undecano	7.831	17061616	0,07%
12	1-Dodeceno	8.568	626542958	2,63%
13	1-Trideceno	9.311	518486864	2,17%
14	Tridecano	9.363	268754818	1,13%
15	4-Trideceno, (Z)-	9.401	41242897	0,17%
16	2-Trideceno, (E)-	9.479	26603269	0,11%
17	E-12-Tetradecenal	9.577	14547431	0,06%
18	6-Trideceno, (Z)-	9.733	9549248	0,04%
19	7-Tetradeceno, (Z)-	10.003	119094237	0,50%
20	Benzeno, octil-	10.580	180322502	0,76%
21	Tridecanal	10.818	44822781	0,19%
22	Não identificado	10.991	52269262	0,22%
23	Tetradecanal	11.426	28512837	0,12%
24	Ciclohexanona, 2-octil-	11.755	43459973	0,18%
25	Tetradecanenitrila	11.912	405033109	1,70%
26	Ácido tetradecanóico	12.521	17602912266	73,75%
27	Tetradecanamida	13.572	684780909	2,87%
28	Não identificado	16.438	70047072	0,29%
29	Não identificado	16.470	27892151	0,12%
30	Éster isobutílico do ácido mirístico	17.129	31873791	0,13%
31	14-Heptacosanona	17.233	589502126	2,47%
32	Não identificado	17.453	50232698	0,21%

## Cv 600°C

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Propeno	1.504	70157608	3,09%
2	1-Buteno	1.592	99068741	4,36 %
3	1,4-Pentadieno	1.846	25879217	1,14%
4	Ciclopenteno	2.052	14570175	0,64%
5	1-Hexeno	2.261	22095933	0,97%
6	1,4-Hexadieno	2.439	22992972	1,01%
7	Benzeno	2.968	15235327	0,67%
8	Tolueno	4.344	18439038	0,81%



9	2-Octeno, (Z)-	4.575	21655601	0,95%
10	Hexano, 3-etil-	5.271	70447090	3,10%
11	1-Hepteno, 2,6-dimetil-	5.320	44631475	1,96%
12	Octano, 4-metil-	6.037	54432493	2,40%
13	Hexano, 2,3,5-trimetil-	6.198	27985145	1,23%
14	2,3-Octanodiona	6.577	328003494	14,44%
15	Octano, 2,7-dimetil-	6.646	235452696	10,36%
16	1-Deceno, 4-metil-	7.087	24904775	1,10%
17	Não identificado	7.292	24426891	1,08%
18	Pirrol, 4-etil-2-metil-	7.454	21154910	0,93%
19	3-Undeceno, (Z)-	7.788	14561020	0,64%
20	1H-Pirrol, 3-etil-2,5-dimetil-	8.012	18150966	0,80%
21	1H-Pirrol, 3-etil-2,4-dimetil-	8.212	18617044	0,82%
22	3-Dodeceno, (Z)-	8.603	13104050	0,58%
23	6-Trideceno	9.357	30102024	1,32%
24	3-Tetradeceno, (E)-	9.765	68172782	3,00%
25	1-Pentadeceno	10.690	16639703	0,73%
26	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.771	73470798	3,23%
27	Fenol, 2,4-bis (1,1-dimetiletil) -	10.865	25200048	1,11%
28	Undecano, 2-ciclohexil-	12.593	29633693	1,30%
29	Biciclo [3.1.1] heptano, 2,6,6-trimetil-, (1.alfa, 2.beta, 5.alfa) -	12.694	549171560	24,17%
30	Não identificado	12.726	73756366	3,25%
31	9-Nonadecino	12.838	30356117	1,34%
32	1,4-Eicosadieno	12.913	120748524	5,31%
33	Não identificado	13.031	34449565	1,52%
34	Ácido heptadecanóico, éster metílico	13.630	14246006	0,63%

**Hc 600°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Propeno	1.506	329532541	2,91%
2	1-Propeno, 2-metil-	1.587	425023433	3,76%
3	2-Penteno	1.768	149412195	1,32%
4	1,2-Pentadieno	1.841	125434007	1,11%
5	1,3-Ciclopentadieno	1.970	95308069	0,84%
6	Ciclopenteno	2.049	136857323	1,21%

7	1-Hexeno	2.247	239599685	2,12%
8	Benzeno	2.944	87556628	0,77%
9	1,4-Ciclohexadieno	3.023	71039900	0,63%
10	1-Hepteno	3.243	142240489	1,26%
11	1-Octeno	4.551	141706746	1,25%
12	1-Noneno	5.790	125997979	1,11%
13	Cicloocteno, (Z)-	5.922	69795953	0,62%
14	1-Deceno	6.849	169875558	1,50%
15	1-Undeceno	7.761	156813705	1,39%
16	1-Dodeceno	8.568	157494929	1,39%
17	1-Trideceno	9.313	133130263	1,18%
18	Ciclopropano, octil-	9.751	119696286	1,06%
19	1-Tetradeceno	10.008	145847591	1,29%
20	Ácido 10-undecenóico, éster metílico	10.187	78633305	0,70%
21	1-Pentadeceno	10.662	271910651	2,40%
22	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.759	78370617	0,69%
23	Fenol, 2,4-bis (1,1-dimetiletil) -	10.835	165331409	1,46%
24	1-Hexadeceno	11.276	109982319	0,97%
25	Ácido ciclopropanenonanóico, éster metílico	11.436	79471040	0,70%
26	Ácido Z-11-tetradecenóico	12.015	75865353	0,67%
27	Ácido tetradecanóico	12.330	337205971	2,98%
28	1,15-Hexadecadieno	12.569	145651157	1,29%
29	3-Octadecino	12.689	714668017	6,32%
30	Não identificado	12.720	170172105	1,50%
31	Não identificado	12.828	80973611	0,72%
32	Ácido pentadecanóico	12.863	85534348	0,76%
33	9-Octadecino	12.906	285302617	2,52%
34	E-11-Hexadecenal	12.948	75446134	0,67%
35	Oxirano, tetradecil-	13.022	177669794	1,57%
36	Ácido cis-9-hexadecenóico	13.333	250747916	2,22%
37	Ácido n-hexadecanóico	13.429	161755440	1,43%
38	Hexadecanamida	13.530	168121465	1,49%
39	Ácido heptadecanóico, éster metílico	13.645	3874981294	34,25%
40	5-Eicoseno, (E)-	13.958	98916691	0,87%
41	9-Octadecenamida, (Z)-	14.351	346084142	3,06%

42	Não identificado	14.422	282738937	2,50%
43	Octadecanamida	14.878	101708956	0,90%
44	Estigmastan-3,5,22-trien	18.369	72776239	0,64%

*No 600°C*

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Propeno	1.511	212216755	4,65%
2	1,3-Butadieno	1.601	181195834	3,97%
3	Ciclobuteno	1.673	42158446	0,92%
4	2-Penteno, (Z)-	1.786	64222147	1,41%
5	1,2-Pentadieno	1.851	96313419	2,11%
6	1,3-Ciclopentadieno	1.983	76587687	1,68%
7	Ciclopenteno	2.052	65581185	1,44%
8	1-Hexeno	2.272	107836499	2,36%
9	1,3-Butadieno, 2,3-dimetil-	2.444	44392588	0,97%
10	1,3-Hexadieno-5-ino	2.972	50692154	1,11%
11	Benzeno	3.043	49154309	1,08%
12	1-Hepteno	3.280	68720492	1,50%
13	1-Octeno	4.587	72790381	1,59%
14	1-Noneno	5.819	38954381	0,85%
15	Cicloocteno	5.932	29327375	0,64%
16	1-Deceno	6.871	49480781	1,08%
17	3-Undeceno, (Z)-	7.776	44754904	0,98%
18	1-Dodeceno	8.581	53684409	1,18%
19	1-Trideceno	9.324	42036094	0,92%
20	Ciclopropano, 1-heptil-2-metil-	9.756	23888591	0,52%
21	Naftaleno, 1,2,3,4-tetra-hidro-1,1,6-trimetil-	9.934	37338237	0,82%
22	2-Tetradeceno, (E)-	10.015	38820729	0,85%
23	1-Pentadeceno	10.665	28219849	0,62%
24	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.806	25277651	0,55%
25	Undecanal, 2-metil-	10.848	63573859	1,39%
26	1-Dodecanol, 3,7,11-trimetil-	12.077	104744663	2,29%
27	Ácido tetradecanóico	12.294	148664101	3,25%
28	3-Octadecino	12.676	133806374	2,93%
29	Não identificado	12.711	38350614	0,84%

30	Z,Z-2,5-Pentadecadien-1-ol	12.901	41791837	0,91%
31	cis-9-Hexadecenal	12.942	26275757	0,58%
32	2-Heptadecanona	13.026	43399784	0,95%
33	Ácido cis-9-hexadecenóico	13.284	635013499	13,90%
34	Ácido n-hexadecanóico	13.363	784940285	17,19%
35	Ácido heptadecanóico, éster metílico	13.617	35116072	0,77%
36	Ciclopropano, 1- (1,2-dimetilpropil) -1-metil-2-nonil-	13.775	42329869	0,93%
37	Estra-1,3,5 (10) -trien-17.-beta-ol	13.855	28191950	0,62%
38	Ácido 6-octadecenóico	14.212	43421312	0,95%
39	9-Octadecenamida, (Z)-	14.383	49820202	1,09%
40	Octadecanamida	14.455	47564754	1,04%
41	Z,E-2,13-Octadecadien-1-ol	14.606	35747522	0,78%
42	Ácido hexadecanóico, éster 2-hidroxi-1- (hidroximetil) etílico	14.673	77216567	1,69%
43	Não identificado	14.739	39644528	0,87%
44	Ácido 18-nonadecenóico	14.822	26256956	0,57%
45	Ácido cis-13-eicosenóico	14.886	27844508	0,61%
46	Ácido 9-hexadecenóico, pirrolidida	16.051	56680309	1,24%
47	Ácido hexadecanóico, pirrolidida	16.120	45332490	0,99%
48	Pirrolidina, 1- (1-oxo-9-octadecenil) -	16.857	38654805	0,85%
49	Não identificado	17.487	49161835	1,08%
50	Colesta-3,5-dieno	17.659	231433038	5,07%
51	Biciclo [10.8.0] eicosano, cis-	18.607	24916644	0,55%
52	Heptadecanenitrila	18.644	43778594	0,96%
53	3-Metoxi-D-homoestra-1,3,5 (10), 8-tetraeno-17a-ona (14.a)	18.707	30359577	0,66%
54	1- (3-Hidroxi-4-metilfenil) -1,3,3,6-tetrametilindan-5-ol	18.799	29875822	0,65%

**No-Nb350 600°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	1-Buteno	1.581	272860778	20,43%
2	Butano, 2-metil-	1.744	18934461	1,42%

3	1-Penteno	1.837	38532415	2,88%
4	2-Penteno, (E)-	1.882	70059170	5,24%
5	Ciclopenteno	2.061	18935331	1,42%
6	1,3-Pentadieno, (E)-	2.099	19877305	1,49%
7	1-Hexeno	2.239	20994559	1,57%
8	2-Penteno, 3-metil-	2.406	41925133	3,14%
9	2-Penteno, 3-metil-, (Z)-	2.500	12710414	0,95%
10	Ciclopentano, metil-	2.562	9394561	0,70%
11	1,4-Hexadieno	2.813	22207098	1,66%
12	1,5-Hexadien-3-ino	2.944	13351420	1,00%
13	Benzeno	3.113	9783890	0,73%
14	1-Hepteno	3.227	10432467	0,78%
15	3-Hexeno, 2-metil-, (E)-	3.399	18624111	1,39%
16	1,3,5-Cicloheptatrieno	4.297	14611379	1,09%
17	Tolueno	4.341	12223517	0,92%
18	1-Octeno	4.537	6967125	0,52%
19	Benzeno, 1,3-dimetil-	5.608	17605204	1,32%
20	1-Noneno	5.776	4569068	0,34%
21	Benzeno, 1,3-dimetil-	5.887	10764700	0,81%
22	Benzeno, 1-etil-3-metil-	6.620	10789440	0,81%
23	1-Deceno	6.829	8715557	0,65%
24	Benzeno, 1,2,3-trimetil-	6.942	16962312	1,27%
25	Benzeno, 1,2-dietil-	7.529	10935433	0,82%
26	Benzeno, 1-etil-2,3-dimetil-	7.739	9321276	0,70%
27	Benzeno, (2-metil-1-propenil)-	7.803	13419889	1,00%
28	Benzeno, (1-metil-1-propenil)-, (Z)-	8.366	10112804	0,76%
29	1-Dodeceno	8542	6972771	0,52%
30	2-Propenal, 3- (4-metilfenil) -	9.283	9575799	0,72%
31	Tridecano	9.334	7213409	0,54%
32	1-Tetradeceno	9.976	4841986	0,36%
33	Naftaleno, 1,3-dimetil-	10.413	15355598	1,15%
34	1-Pentadeceno	10.626	7705951	0,58%
35	Pentadecano	10.668	17007709	1,27%
36	Hexadecano	11.280	1301373	0,10%
37	Benzeno, decil-	11.809	7466590	0,56%
38	Tetradecanenitrila	11.898	10474391	0,78%
39	Não identificado	12.039	10563629	0,79%

40	3-Octadecino	12.638	38444781	2,88%
41	Não identificado	12.676	7743656	0,58%
42	Octadecanal	12.864	15799099	1,18%
43	Pentadecanenitrila	12.992	40551730	3,04%
44	Ácido cis-9-hexadecenóico	13.233	60968901	4,56%
45	Ácido 9-hexadecenóico	13.307	202571866	15,17%
46	Não identificado	14.150	16708600	1,25%
47	Não identificado	14.219	7455645	0,56%
48	9-Octadecenamida, (Z) -	14.330	11396511	0,85%
49	Octadecanamida	14.402	10764318	0,81%
50	Não identificado	14.458	7552715	0,57%
51	Não identificado	14.616	10548520	0,79%
52	Não identificado	14.695	10774960	0,81%
53	Colesta-3,5-dieno	17.601	50386234	3,77%

**No-Nb700 600°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Propeno	1.523	233846241	5,37%
2	1-Buteno	1.611	176284053	4,05%
3	2-Buteno, (Z)-	1.677	61967278	1,42%
4	1-Penteno	1.799	42901577	0,99%
5	2-Penteno, (E)-	1.834	31884828	0,73%
6	1,2-Pentadieno	1.852	102573563	2,36%
7	1,3-Ciclopentadieno	1.994	71422764	1,64%
8	Ciclopenteno	2.066	71381327	1,64%
9	1-Hexeno	2.283	94438534	2,17%
10	1,4-Hexadieno	2.452	52507578	1,21%
11	1,4-Ciclohexadieno	2.815	42740850	0,98%
12	Benzeno	2.972	58147738	1,34%
13	Ciclopenteno,3-metileno-	3.050	48629177	1,12%
14	1-Hepteno	3.282	54274943	1,25%
15	Tolueno	4.344	47930022	1,10%
16	1-Octeno	4.584	46099049	1,06%
17	1-Noneno	5.812	39824340	0,91%
18	Cicloocteno	5.927	31648383	0,73%
19	1-Deceno	6.862	50135313	1,15%

20	Não identificado	7.078	29030932	0,67%
21	Benzeno, 1-propinil-	7.566	33240653	0,76%
22	1-Undeceno	7.770	46522587	1,07%
23	1-Dodeceno	8.574	56816382	1,31%
24	1-Trideceno	9.317	32433680	0,75%
25	Ciclopropano, 1-butil-2-pentil-, cis-	9.337	29562963	0,68%
26	Não identificado	9.749	62678432	1,44%
27	Naftaleno, 1,2,3,4-tetra-hidro-1,1,6-trimetil-	9.926	33780711	0,78%
28	1-Tetradeceno	10.009	48107677	1,11%
29	1-Pentadeceno	10.658	43331349	1,00%
30	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.784	33313197	0,77%
31	Fenol, 2,4-bis (1,1-dimetiletil) -	10.841	32661076	0,75%
32	Tetradecanenitrila	11.929	45596830	1,05%
33	5-Octadeceno, (E)-	12.072	91834246	2,11%
34	Ácido tetradecanóico	12.285	68559193	1,57%
35	Não identificado	12.387	26467401	0,61%
36	Não identificado	12.578	41401825	0,95%
37	Não identificado	12.642	25947364	0,60%
38	3-Octadecino	12.676	391791884	9,00%
39	Não identificado	12.708	100786696	2,32%
40	11-Tetradecen-1-ol, acetato, (Z) -	12.896	100306740	2,30%
41	Ciclopentadecanona, 2-hidroxi-	12.941	132300995	3,04%
42	Pentadecanenitrila	13.023	208747790	4,80%
43	Não identificado	13.116	31610365	0,73%
44	Ácido cis-9-hexadecenóico	13.250	112296629	2,58%
45	Ácido n-hexadecanóico	13.326	117597365	2,70%
46	Ácido hexadecenóico, Z-11-	13.376	42322043	0,97%
47	Ácido 9-octadecenóico, (E) -	13.938	72509664	1,67%
48	9-Octadecenamida, (Z)-	14.357	51995585	1,19%
49	Octadecanamida	14.429	42238773	0,97%
50	Ácido metacrílico, éster pentadecílico	14.646	57860480	1,33%
51	Ácido 9-octadecenóico (Z) -, éster metílico	14.724	56217295	1,29%
52	Ácido 9-hexadecenóico, pirrolidida	16.044	36178147	0,83%
53	Ácido 13-metilpentadecanóico, pirrolidida	16.111	33977430	0,78%

54	Não identificado	17.479	47198053	1,08%
55	Não identificado	17.614	61280090	1,41%
56	Colesta-3,5-dieno	17.652	223911032	5,14%
57	Não identificado	18.600	48473853	1,11%
58	(Z)-14-Tricosenil	18.638	61876566	1,42%
59	Não identificado	18.695	31236603	0,72%
60	Não identificado	18.787	39822887	0,91%
61	Ciclohexano, (1-butylhexadecil)-	19.296	68311766	1,57%
62	Ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, éster 4-dodecil-dimetílico	19.364	42386269	1,97%

**No-NbB700 600°C**

Nº	Substância	Tempo de retenção	Área	% Área
1	Propeno	1.500	57462851	4,72%
2	1-Buteno	1.591	50535560	4,15%
3	1,3-Butadieno	1.682	8954034	0,73%
4	1-Penteno	1.769	19061729	1,56%
5	1,4-Pentadieno	1.832	27712541	2,27%
6	1,3-Ciclopentadieno	1.959	20628181	1,69%
7	Ciclopenteno	2.027	21227352	1,74%
8	1-Hexene	2.242	24193354	1,99%
9	trans-1,4-Hexadieno	2.411	11041328	0,91 %
10	Benzeno	2.923	13533857	1,11 %
11	1,3-Ciclopentadieno, 5-metil-	2.998	12216697	1,00%
12	1-Hepteno	3.230	13475886	1,11%
13	1-Octeno	4.533	12373992	1,02%
14	1-Noneno	5.769	7814749	0,64%
15	Cicloocteno	5.884	14135639	1,16%
16	1-Deceno	6.826	12168798	1,00%
17	1-Undeceno	7.735	10229076	0,84%
18	1-Dodeceno	8.540	13059680	1,07%
19	1-Trideceno	9.283	5726524	0,47%
20	Naftaleno, 1,2,3,4-tetra-hidro-1,1,6-trimetil-	9.890	11921770	0,98%
21	1-Tetradeceno	9.975	10475014	0,86%
22	1-Pentadeceno	10.624	6739456	0,55%



23	1-Dodecanamina, N,N-dimetil-	10.742	8889789	0,73%
24	Não identificado	12.038	27552910	2,26%
25	Não identificado	12.543	8199994	0,67%
26	3-Octadecino	12.640	85033932	6,98%
27	Não identificado	12.675	15681389	1,29%
28	E-2-Hexadecacen-1-ol	12.914	8852186	0,73%
29	Não identificado	12.980	10714382	0,88%
30	Ácido cis-9-hexadecenóico	13.285	11085601	0,91%
31	Ácido n-hexadecanóico	13.329	34647065	2,84%
32	Hexadecanamida	13.411	70740022	5,81%
33	1H-indeno, 5-butil-6-hexil-octa-hidro-	13.733	9718925	0,80%
34	Octadecano, 1- (eteniloxi) -	13.814	11706787	0,96%
35	Não identificado	13.904	12153441	1,00 %
36	Ácido 6-octadecenóico, (Z) -	13.951	8552831	0,70%
37	9-Octadecenamida, (Z) -	14.296	88104822	7,23%
38	Não identificado	14.370	91536533	7,51%
39	Ciclo-hexano, 1- (1,5-dimetil-hexil)-4- (4-metilpentil) -	14.611	13892201	1,14%
40	Não identificado	14.688	13673284	1,12%
41	Ácido 9-octadecenóico (Z) -, éster 2,3-di-hidroxipropílico	15.191	17533979	1,44%
42	Não identificado	15.221	9191160	0,75%
43	9-Octadecenamida, N, N-dimetil-	15.462	9660735	0,79%
44	Ácido 9-hexadecenóico, pirrolidida	16.007	10110162	0,83%
45	Ácido 13-metilpentadecanóico, pirrolidida	16.074	10688820	0,88%
46	4,4-Dimetiloxazolina, 2-pentadec-8-enil-	16.806	11559540	0,95%
47	Ácido fenilacético, éster 2- (1-adamantil) etílico	16.996	10815038	0,89%
48	Não identificado	17.430	25965684	2,13%
49	Não identificado	17.499	8580653	0,70%
50	Não identificado	17.565	19932954	1,64%
51	Colesta-3,5-dieno	17.601	100131444	8,22%
52	Não identificado	18.539	10328190	0,85%
53	Não identificado	18.578	17645466	1,45%
54	Não identificado	18.628	13737430	1,13%

55	Pregn-5-en-20-ona, 3- (acetiloxi) - 17-hidroxi-, (3.beta) -	18.719	20632658	1,69%
56	Não identificado	19.227	6635666	0,54%



**UFBA**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI**

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: [pei@ufba.br](mailto:pei@ufba.br)

Home page: <http://www.pei.ufba.br>