



UFBA

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

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

NOYALA SOUZA CERQUEIRA FONSECA

Obtenção de biocombustíveis líquidos por
pirólise e hidropirólise rápida catalítica da
microalga *Halamphora coffeaeformis*.





UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL



Obtenção de biocombustíveis líquidos por pirólise e hidropirólise rápida catalítica da microalga *Halamphora coffeaeformis*.

Noyala Souza Cerqueira Fonseca

Salvador, Bahia

2026



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL



Obtenção de biocombustíveis líquidos por pirólise e hidropirólise rápida catalítica da microalga *Halamphora coffeaeformis*.

Tese apresentada ao Programa de Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia (PEI/UFBA). Realizado pela discente Noyala Souza Cerqueira Fonseca, sob a matrícula nº 2019128103, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Industrial.

Orientador: Dr. Emerson Andrade Sales

Coorientador: Dr. Roger Fréty

Salvador, Bahia

2026

F676 Fonseca, Noyala Souza Cerqueira.

Obtenção de biocombustíveis líquidos por pirólise e hidropirólise rápida catalítica da microalga *Halamphora coffeaeformis* / Noyala Souza Cerqueira Fonseca. – Salvador, 2026.

104f.: il.; color.

Orientador: Prof. Dr. Emerson Andrade Sales.

Coorientador: Prof. Dr. Roger Fréty

Tese (doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2026.

1. Biocombustíveis. 2. Microalgas. 3. Pirólise. 4. Hidropirólise. 5. Hidrocarbonetos. I. Sales, Emerson Andrade. II. Fréty, Roger. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 579.8

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Bernadete
Sinay Neves, Escola Politécnica – UFBA.

“Obtenção de biocombustíveis líquidos por pirólise e hidropirólise rápida catalítica da microalga *Halamphora coffeaeformis*.”

NOYALA SOUZA CERQUEIRA FONSECA

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 doutora em Engenharia Industrial.

Examinada por:



Documento assinado digitalmente
EMERSON ANDRADE SALES
Data: 25/03/2026 09:13:50-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Emerson Andrade Sales _____

Doutor, pela Universidade Paris VII, FRANÇA, 1996



Documento assinado digitalmente
ROGER THOMAS FRANCOIS FRETY
Data: 25/03/2026 10:09:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Roger Thomas François Fréty _____

Doutor, pela Universidade Claude Bernard, FRANÇA, 1969



Documento assinado digitalmente
JOSE GERALDO DE ANDRADE PACHECO FILHO
Data: 27/03/2026 16:06:01-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. José Geraldo De Andrade Pacheco Filho _____

Doutor, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, BRASIL, 1995



Documento assinado digitalmente
ROSANGELA REGIA LIMA VIDAL
Data: 25/03/2026 16:16:27-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Rosângela Régia Lima Vidal _____

Doutora 2019, pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, BRASIL, 2006



Documento assinado digitalmente
LUCAS GUIMARAES CARDOSO
Data: 30/03/2026 10:59:07-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lucas Guimaraes Cardoso _____

Doutor, pela Universidade Federal da Bahia, BRASIL, 2019



Documento assinado digitalmente
LUIGGI CAVALCANTI PESSOA
Data: 12/05/2026 21:23:30-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luiggi Cavalcante Pessoa _____

Doutor, pela Universidade Federal da Bahia, BRASIL, 2024

Salvador, BA - BRASIL Março/2026

À memória de minha avó, Noiala a 'doutora pasta pura', cuja força e sabedoria continuam a me inspirar todos os dias. Aos meus pais, Vilma e Carlos pelo amor e apoio inabaláveis. Àquela que recente deixou saudade, e a lição de amar o que se faz, tia Helena. Esta conquista é nossa.

Agradecimentos

A conclusão desta tese representa não apenas o fim de um ciclo acadêmico, mas também a materialização de um sonho que só foi possível graças ao apoio e incentivo de muitas pessoas. Ao longo desses anos, tantas coisas passaram por baixo dessa ponte - entre sonho e realidade! Pandemia, maternidade, despedidas, concursos, mudanças, distância, cansaço, alegrias, saudade [...] E aqui está meu agradecimento as pessoas que ajudaram a esta jovem mulher preta a persistir. Agradeço aquelas que vieram antes de mim, e às contemporâneas. E não tem como iniciar o agradecimento de minha tese, sem falar de Fréty! Esse bom homem foi a espinha dorsal da minha trajetória acadêmica. Ele me apoiou, aconselhou, ofereceu conhecimento, apoio financeiro, e me impulsionou com a admiração que sinto por ele, muito obrigada Fréty! Não obstante, está professor Emerson, obrigada pela confiança depositada em meu trabalho. Sua dedicação e conhecimento foram fundamentais para o amadurecimento desta pesquisa e de toda a bagagem que trago desde a graduação!!! O LABEC foi minha segunda casa, ou a primeira, afinal fiquei mais lá do que na minha residência!!! E lá conheci muita coisa, muita gente! Não deixando de mencionar Mailena, obrigada minha amiga por suas palavras, por sua energia...!

Agradeço aos companheiros que me auxiliaram nas medidas: Santiago, Juan, Libório, e ao professor Zé, lá em Recife! Agradeço a minha amiga Maria Fernanda, pelo acolhimento! Agradeço aos velhos e bons amigos, Rodrigo e Roger.

E por fim, agradeço a base de tudo! Minha família! Minha super mãe, Vilma, ao meu pai, Carlos. Ao meu esposo, Saulo!!! Agradeço também às minhas tias(o) e primas(o): Helena (*in memoriam*), Noélia, Edméa, João, Natalie, Natasha e Alisson! Gratidão DEUS!

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB.

*“O tempo é um recurso não renovável.”
(Ndjizas Sabino)*

Resumo

A biomassa de microalgas tem mostrado grande potencial para a produção de biocombustíveis. Estes microrganismos, nos diversos meios de cultura, sintetizam compostos que são matérias-primas renováveis para geração de hidrocarbonetos verdes, utilizados como alternativa aos combustíveis fósseis na transição energética. As microalgas apresentam capacidade fitoextrativa para alguns metais, que podem estimular a produção de ácidos graxos pelas células. A pirólise rápida (PY) e a da hidropirólise rápida (H2PY), com auxílio de catalisadores, são rotas tecnológicas utilizadas atualmente na conversão de microalgas em hidrocarbonetos verdes. Neste trabalho foi selecionada a diatomácea *Halamphora coffeaeformis*, o íon metálico Ni^{2+} , a 3ppm, em dois meios de cultivo Conway. Associado a PY na produção de biocombustíveis para *drop in* na biogasolina, bioquerosene e diesel verde. Foi utilizado como catalisador a alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), a 600°C , por 15s, na PY e na H2PY foi utilizado também um catalisador sintetizado: óxido de níquel e cério suportados em alumina ($\text{NiO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), a 450°C , sob a pressão 1atm de H_2 , por 2 min. A produção de biomassa alcançou 1g/L em 30 dias, e o maior percentual de ácidos graxos livres foi alcançado na condição com o íon Ni^{2+} no meio Conway tradicional. A biomassa foi caracterizada principalmente por termogravimetria (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por pirólise rápida (térmica) associada à cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas (PY-CG-MS). Os ácidos graxos C14:0, C15:0, C16:0 C16:1 e C18:0, foram quantificados, representando cerca de 7,8% (m/m), sendo os mais abundantes C16:0 e C16:1. Nas conversões, investigou-se efeito desoxigenação e produção de hidrocarbonetos (HC). A presença do catalisador aumentou a conversão e seletividade a HC, principalmente olefínicos, parafínicos e aromáticos de cadeia média na PY, obtendo-se 58,1% de HC na faixa carbônica de C4 a C18. Na H2PY, com o $\text{NiO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, obteve-se 84% de HC que variaram de C7 a C23. Este catalisador foi mais seletivo a produção parafinas se comparado a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com uma razão α/n (olefina/parafina) de 1,4, enquanto com $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi de 2,4. Nos diferentes processos reacionais foram obtidos hidrocarbonetos compatíveis com os combustíveis líquidos desejados. Na PY maior conversão em biogasolina de melhor qualidade, enquanto na H2PY a produção de bioquerosene e diesel verde foi maximizada, comprovando o potencial da microalga como matéria-prima para o biorrefino, na obtenção de biocombustíveis, colaborando com a transição energética sem grandes alterações tecnológicas de motores e turbinas.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Verdes, Biocombustíveis; Pirólise; Hidropirólise; Microalga

Abstract

Microalgae biomass has shown great potential for biofuel production. These microorganisms, in various culture media, synthesize compounds that are renewable raw materials for generating green hydrocarbons, used as an alternative to fossil fuels in the energy transition. Microalgae have phytoextractive capacity for certain metals, which can stimulate fatty acid production by the cells. Fast pyrolysis (PY) and fast hydrolysis (H2PY), with the aid of catalysts, are technological routes currently used in converting microalgae into green hydrocarbons. In this work, the diatom *Halimnion lobosum*, the metal ion Ni^{2+} , at 3 ppm, in two Conway culture media were selected. Associated with PY in the production of drop-in biofuels in biogasoline, biojet fuel, and green diesel, alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) was used at 600°C for 15 seconds. In P. E and H2PY, a synthesized catalyst was also used: nickel and cerium oxide supported on alumina ($\text{NiO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) at 450°C under 1 atm H_2 pressure for 2 minutes. Biomass production reached 1 g/L in 30 days, and the highest percentage of free fatty acids was achieved in the condition with the Ni^{2+} ion in the traditional Conway medium. The biomass was mainly characterized by thermogravimetry (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and by fast (thermal) pyrolysis coupled with gas chromatography-mass spectrometry (PY-GC-MS). Fatty acids C14:0, C15:0, C16:0, C16:1, and C18:0 were quantified, representing about 7.8% (w/w), with C16:0 and C16:1 being the most abundant. In the conversions, the deoxygenation effect and hydrocarbon (HC) production were investigated. The presence of a catalyst increased the conversion and selectivity to hydrocarbons, mainly olefinic, paraffinic, and aromatic medium-chain hydrocarbons in PY, obtaining 58.1% of hydrocarbons in the carbon range of C4 to C18. In H2PY, with $\text{NiO-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 84% of hydrocarbons ranging from C7 to C23 were obtained. This catalyst was more selective to paraffin production compared to Al_2O_3 , with an α/n (olefin/paraffin) ratio of 1.4, while with $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ it was 2.4. In the different reaction processes, hydrocarbons compatible with the desired liquid fuels were obtained. In PY, higher conversion to higher quality biogasoline was achieved, while in H2PY, the production of bio-kerosene and green diesel was maximized, demonstrating the potential of microalgae as a raw material for biorefining in obtaining biofuels, contributing to the energy transition without major technological changes to engines and turbines.

Keywords: Green Hydrocarbons, biofuels; Fast pyrolysis; Fast hydrolysis; Microalgae

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema com as principais reações primárias e secundárias de transformação alguns aminoácidos durante a pirólise térmica (Adaptado de MILIUTINA <i>et al.</i> , 2017).....	24
Figura 2: Principal decomposição de monômero dissacarídeo (maltose) em presença de catalisador ácido, reação secundária com fragmento de proteína (Adaptado de CHAGAS, 2016)	25
Figura 3: Esquema reacional da decomposição térmica da celulose em levoglucosan (SHAFIZADEH, 1982; HU <i>et al.</i> , 2024).....	26
Figura 4: Preparo de 1litro de meio Conway de cultivo	36
Figura 5: Procedimento de síntese (a) preparo das soluções aquosas dos nitratos e do ácido cítrico; (b) preparo dos catalisadores mistos; (c) preparo do suporte de óxido de cério; (d) calcinação; (e) rampa térmica de calcinação ..	41
Figura 6: Curva de crescimento da primeira etapa de cultivo da <i>Halumphora co.</i> , para condição com 100% de silicato.....	45
Figura 7: Curva de crescimento da primeira etapa de cultivo da <i>Halumphora co.</i> , para condição com 50% de silicato	46
Figura 8: Termograma H_100_M0, com os patamares térmicos.....	50
Figura 9: Termogramas das biomassas cultivadas (a) H_100_M0; (b) H_100_Ni; (c) H_50_M0; (d) H_50_Ni, em presença de ar	52
Figura 10: Curvas do fluxo de calor versus temperatura das amostras (a) H_100_M0; (b) H_100_Ni; (c) H_50_M0; (d) H_50_Ni, obtidas por calorimetria diferencial exploratória, sob atmosfera oxidante	56
Fonte: elaborado pela própria autora.	56
Figura 11: Fotografia ampliada de <i>Halumphora co.</i> , amostra (a) H_100_Ni obtida por MEV- EDS. Legenda: Frústula	59
Figura 12: Fotografia (a) ampliada 10 ² vezes, (b) ampliada 5x10 ³ vezes do catalisador 20%_NiO_CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , obtida por MEV; de (c) até (f), são imagens com mapeamento dos elementos mais abundantes contidos no enquadramento da Figura (b).	60
Figura 13-a: Difratomogramas de compostos de referência.....	61
Figura 13-b: Difratomogramas dos catalisadores e óxidos de referência	62
Figura 13-c: Perfil de consumo de H ₂ versus temperatura.....	62
Figura 14: Pirólise a 600°C de biomassas cultivadas no meio de cultivo com 100% de Si, em vários períodos de crescimento: (a) Pirograma completo após 20 dias de cultivo; (b) distribuição de ácidos graxos a cada dia de cultivo amostrado; (c) quantidade total em área de ácidos graxo por grama de biomassa seca a cada dia de cultivo amostrado.	64
Figura 15: Pirólise a 600°C de biomassas cultivadas no meio de cultivo com 50% de Si em vários períodos de crescimento: (a) Pirograma completo após 30 dias de cultivo; (b) distribuição de ácidos graxos a cada dia de cultivo amostrado; (c) quantidade total em área de ácidos graxo por grama de biomassa seca a cada dia de cultivo amostrado.	65
Figura 16: Pirograma da amostra H_100_Ni sem catalisador à 600 °C, na ausência de catalisador adicionado. O pirograma e as duas janelas mostram alguns dos produtos identificados, adicionados à legenda: 1- Dióxido de carbono (CO ₂), 2- ácido tetradecanóico (C14:0), 3- ácido pentadecanóico (C15:0), 4- ácido 9-hexadecenóico (C16:1), ácido hexadecanóico (C16:0), 6- ácido 13-octadecenóico (C18:1). (#) Hidrocarbonetos: 1- tolueno; 2- 1-deceno; 3- 1-dodeceno; 4- 1-tetradeceno. (°) Oxigenados: 1- 3-metil-fenol; 2- alose; 3- hexadecenoato de metila; 4- hexadecanoato de metila; 5- 3,5-dedihidro-stigmastan-6,22-dieno; 6- tetradecanoato de hexadecila; 7- stigmasterol; 8- 9-hexadecenoato de octadecila; 9- hexadecanoato de hexadecila. (*) Nitrogenados: 1- tetradecanoamida; 2- hexadecenoamida; 3- hexadecanoamida.....	68
Figura 17: Identificação e quantidade de ácidos por grama de biomassa pirolisada à 600 °C, sem catalisador adicionado, das amostras do bloco 1 de experimentos.....	69
Figura 18: Mecanismo de craqueamento primário de triglicerídeos por (a) eliminação de hidrogênio-γ (triglicerídeo (A), ácidos graxos (B), ceteno (C) e acroleína (D)), (b) eliminação β à carbonila e (c) principais reações de craqueamento catalítico de ésteres e formação de hidrocarbonetos, as setas vermelhas representam o caminho da reação de transferência de hidrogênio. As espécies de hidrogênio liberadas pelo R8 são consumidas preferencialmente na reação de hidrodessoxigenação (setas vermelhas sólidas) em vez da hidrogenação de olefinas (setas vermelhas tracejadas).....	70

Figura 19: Pirograma da amostra H_100_Ni submetida a 600 °C em presença do catalisador Al ₂ O ₃ . No pirograma algumas famílias de hidrocarbonetos foram indicadas a partir do número de carbono. E algumas áreas foram maximizadas para detalhamento de produtos identificados	72
Figura 20: Distribuição de hidrocarbonetos, de C5 a C15, da pirólise catalítica em presença de Al ₂ O ₃ a 600 °C, da amostra H_100_Ni.....	73
Figura 21: Reações de desoxigenação (a) descarboxilação, (b) descarbonilação e (c) desoxigenação de cetonas simétricas e metil-cetonas	74
Figura 22: Perfil da gasolina (fóssil) tipo A (a), seleção do íon trolinho para aromático m/z=91 (b), seleção de alquilbenzeno m/z= 82 (c), m/z=106 (d) e m/z=120 (e).....	75
Figura 23: Composição da gasolina A obtida por CG/MS: distribuição por famílias de hidrocarbonetos	77
Figura 24: Reações de hidrodessoxigenação por diferentes mecanismos	84
Figura B1: Distribuição dos hidrocarbonetos obtido por pirólise rápida catalítica, a 600°C da microalga de <i>Desmodesmus sp.</i>	104
Figura B2: Distribuição dos hidrocarbonetos obtido por pirólise rápida catalítica, a 600°C da microalga de <i>Nannochloropsis oc.</i>	105
Figura B3: Distribuição dos hidrocarbonetos obtido por pirólise rápida catalítica, a 600°C da microalga de <i>Halamphora co.</i>	106

Lista de Tabelas

Tabela 1: Artigos científicos recentes que envolvem o uso da pirólise e hidropirólise de microalgas e outras biomassas.....	28
Tabela 2: Principais parâmetros e condições de cultivo utilizadas	36
Tabela 3: Composição a cada litro das soluções do meio de cultivo Conway	36
Tabela 4: Experimentos de cultivo	38
Tabela 5: Acompanhamento do crescimento de <i>Halamphora co.</i> por peso seco extrapolado para cada 1 litro de cultivo, como 100% de silicato de sódio.....	45
Tabela 6: Acompanhamento do crescimento de <i>Halamphora co.</i> por peso seco extrapolado para cada 1 litro de cultivo, como 50% de silicato de sódio.....	46
Tabela 7: Produção mássica de biomassa seca dos experimentos, extrapolado para 1L de cultivo.....	48
Tabela 8: Estimativa do conteúdo lipídico das biomassas, usando termogravimetria e o protocolo de Meddi <i>et al.</i> 2017	49
Tabela 9: Análise de umidade (I), voláteis (II) e cinzas das biomassas cultivadas	54
Tabela 10: Estimativa do conteúdo energético a partir de DSC das biomassas do bloco 1 de experimentos	58
Tabela 11: Resumo da quantidade em percentual mássico e atômico de Ni, Al, Ce e O na composição do catalisador e do suporte sintetizado.....	60
Tabela 12: Quantidade em gramas de ácido graxos presentes nas biomassas de maior potencial lipídico observado por Pirólise direta a 600 °C.....	69
Tabela 13: Proporção olefina/alceno, em área, da pirólise catalítica das biomassas com maior potencial lipídico.....	78
Tabela 14: Teor em gramas de hidrocarbonetos referência	78
Tabela 15: Perfil de produtos da hidropirólise da amostra H_100_Ni, a 450 °C, sem catalisador (direta), na presença de alumina e 20%_NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ pseudo-passivado.....	83
Tabela A1: Compostos obtidos na pirólise catalítica em presença de γ -alumina e atmosfera inerte, a 600 °C da H_AL_100_Ni_1	97
Tabela A2: Compostos presente na gasolina comercial tipo A, a 350 °C.....	100
Tabela A3: Compostos obtidos na hidropirólise em atmosfera de H ₂ , a 450 °C da H_100_Ni	101
Tabela A4: Compostos obtidos na hidropirólise em presença de alumina em atmosfera de H ₂ , a 450 °C da H_100_Ni	101
Tabela A5: Compostos obtidos na hidropirólise em presença de 20%_NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃ em atmosfera de H ₂ , a 450 °C da H_100_Ni	102
Tabela B1: Comparativos entre os percentuais de hidrocarbonetos nas faixas da biogolina e bioquerosene de pirólise catalítica das microalgas <i>Halamphora co.</i> , <i>Desmodesmus sp.</i> e <i>Nannochloropsis oc.</i>	106

SUMÁRIO

1.0 Introdução	13
2.0 Objetivo Geral.....	15
2.1 Objetivos específicos	15
3.0 Revisão da literatura	15
3.1 Microalgas como matéria prima para obtenção de combustíveis.....	20
3.2 Efeito dos principais biocompostos das microalgas nos produtos por rota termoquímica	23
3.3 Rotas de Obtenção de Biogasolina e Bioquerosene	27
4.0 Metodologia.....	34
5.0 Materiais e Métodos.....	36
5.1 Cultivo da <i>Halamphora co.</i>	36
5.1.1 Cultivo de <i>Halamphora co.</i> em presença de níquel e diferentes níveis de silicato	37
5.1.2 Curva de crescimento da primeira fase de cultivo da <i>Halamphora co.</i>	38
5.2 Análises Termogravimétricas	38
5.2.1 Análise do teor de umidade, voláteis e cinzas das biomassas	38
5.2.2 Análise do teor total de lipídios	38
5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial- DSC.....	39
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento e Espectrometria de raio - X por Energia Dispersiva de Superfície (EDS)	39
5.4 Catalisadores.....	39
5.4.1 Suporte	39
5.4.2 Síntese de catalisador	39
5.5 Difratomia de Raio-X	42
5.6 Redução Termo Programada (TPR-H ₂) do 20%_NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	42
5.7 Análise de Área Superficial	42
5.8 Pirólise da Biomassa Seca.....	42
5.9 Hidropirólise Rápida (H2PY) da biomassa seca	43
6.0 Resultados e Discussão	45
6.1 Cultivos.....	45
6.1.1 Curva de Crescimento.....	45
6.1.2 Cultivo de <i>Halamphora co.</i> em presença de níquel	47
6.2 Termogravimetria	49
6.2.1 Análise do teor total de lipídios	49
6.2.2 Análise do teor de umidade, voláteis e cinzas das biomassas	51
6.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial- DSC.....	55
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura, Mapeamento e EDS	58
6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura, Mapeamento e EDS da <i>Halamphora coffeaeformis</i> cultivada em presença de sal de níquel.....	58
6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura, mapeamento e EDS do catalisador misto	59
6.5 Redução Termo Programada (TPR-H ₂) do 20%_NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	62
6.6 Análise de Área Superficial	63
6.7 Pirólise Rápida	64
6.7.1 Estudo do teor de ácidos graxos nas biomassas das curvas de crescimento a partir da pirólise rápida direta, a 600 °C	64
6.7.2 Pirólise Rápida Direta do Bloco 1 de Experimentos (adição de 10 µL da solução de nitrato de níquel).67	
6.7.3 Pirólise Rápida Catalítica das biomassas	72

6.8 Hidropirólise rápida catalítica (H2PY)	78
7.0 Conclusões	86
Referências	88
APÊNDICE A: Lista de produtos obtidos	97
APÊNDICE B: Análise da biogasolina de pirólise de biomassa de microalgas	104
APÊNDICE C: Análise de Área Superficial Específica dos catalisadores por adsorção de N ₂ -Método Brunauer–Emmett–Teller (BET)	107

1.0 Introdução

A perspectiva de aumento populacional, o uso incoerente e crescente dos recursos fósseis, o desperdício e, principalmente, o uso discreto de fontes renováveis para produção de combustíveis são fatores que aumentam o consumo de matéria-prima mineral e os preços dos derivados. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), haverá aumento em até 20% no consumo de combustíveis e outros derivados do petróleo, sendo que até 2026 haverá um aumento de 11,2% do consumo de combustíveis do ciclo de Otto. O Brasil demandou 7 bilhões de litros, no ano de 2025, de diesel e desses, cerca de 21% é diesel internacional. A produção interna não atingiu a enorme demanda, o país tem a distribuição logística concentrada no tipo rodoviária, 77% do diesel consumido no país é destinado ao transporte (MME, 2025). O relatório da ANP, cujo ano base foi 2017, revela que o Brasil, o sétimo consumidor mundial de petróleo, terá que aumentar o consumo de biocombustíveis líquidos em 26% (v/v) para atender as recomendações da Conferência das Nações Unidas sobre as Mudanças Climáticas de 2015 (COP-21) e para atender as projeções do aumento do transporte de passageiros, de cargas e da demanda de energia do setor aéreo, que são de 4%, 3,5% e 1,6% a.a., respectivamente. O consumo mundial de combustíveis de petróleo para aviação é 8 a 10% (WANG *et al.*, 2024) e representa cerca de 30% dos custos operacionais das companhias aéreas (CHIARAMONTI *et al.*, 2014; CREMONEZ *et al.*, 2015), já o diesel corresponde a quase 42% dos custos no transporte rodoviário. O setor aeronáutico, sozinho, é responsável por 2 a 3,5 % das emissões de CO₂, a depender do método de quantificação, com tendência de aumento para 5% até 2030 (CREMONEZ *et al.*, 2015; ROSILLO-CALLE *et al.*, 2012).

Nesse âmbito, a criação de políticas públicas para o segmento de biocombustíveis e de derivados é um fator primordial para institucionalizar diretrizes de longo prazo e viabilizar as oportunidades de investimentos. O programa RenovaBio resulta de uma política de investimentos sustentáveis em desenvolvimento no Brasil. Nesse programa algumas ações como expansão dos biocombustíveis na matriz energética, redução nas emissões de gases de efeito estufa (GEE) e aumento da eficiência energética disponível, estão sendo promovidas para alcançar as demandas energéticas e ambientais, cumprindo as metas do acordo de Paris (COP-21) (ANP, 2018). No setor aeronáutico, mais crítico e específico, a Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA), em 2015, também programou como meta global alcançar crescimento neutro de carbono, e reduzir as emissões de CO₂ em 50% em relação aos níveis de 2005 até 2050 (GEGG *et al.*, 2014), este último objetivo reafirmado em 2016 por 191 países da ONU, além de, em 2035, atingir os níveis de emissão do ano de 2020. Órgãos como a Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC) e Organização da Aviação Civil Internacional (OACI), têm implementado programas

como o *Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation* (CORSIA), para a redução e compensação de emissões de CO₂ provenientes dos voos internacionais, para atingir o crescimento neutro de carbono, ou seja, que as emissões sejam estabilizadas nos níveis observados em 2020, sem que o setor aéreo precise parar de crescer. O CORSIA define metodologias para o monitoramento, verificação e compensação das emissões anuais de CO₂ dos operadores aéreos, como apresentado na resolução de N° 743, de 15 de maio de 2024, em que o órgão determina as diretrizes e base de cálculo para quantificar as emissões de CO₂ na aviação mundial. A resolução informa os valores das multas para o não cumprimento das diretrizes. Em resumo, o tipo, a matéria-prima, processo de conversão, quantidades adquiridas e fabricante dos combustíveis utilizados nas aeronaves também fazem parte do cálculo, de modo que também concede benefício pelo uso dos combustíveis admissíveis pelo CORSIA, que cumpram com os critérios de sustentabilidade definidos pela OACI e que sejam adquiridos de produtores de combustíveis detentores de Certificação de Sustentabilidade aceita pela OACI (BOFAN *et al.*, 2024).

Em 2024, foi sancionada a Lei do Combustível do Futuro, que visa promover a mobilidade sustentável e a descarbonização do Brasil, como um dos principais pilares da transição energética justa. A lei estabelece um aumento gradual na mistura de biocombustíveis, como o etanol e o biodiesel em combustíveis, além de criar programas nacionais com foco na produção de diesel verde, combustível sustentável para aviação (SAF) e biometano. Estima-se investimentos de R\$ 260 bilhões até 2037, a lei busca alavancar a produção de biocombustíveis e evitar a emissão 705 milhões de toneladas de CO₂ até 2037. A expectativa é de que haja incremento de 15% para 25-30% (v/v) de biodiesel no diesel, e pelo menos 3% de diesel verde, e até 35% de etanol na gasolina até 2030 (MME, 2025). Nesse sentido este trabalho visa contribuir com rotas e matéria-prima alternativa para produção de diferentes frações de hidrocarbonetos quimicamente compatíveis com os de combustíveis fósseis, acelerando o processo de descarbonização, sem maiores impactos no crescimento econômico do setor de transportes.

2.0 Objetivo Geral

Avaliar o potencial da biomassa da microalga *Halamphora coffeaeformis* para a produção de hidrocarbonetos compatíveis com gasolina, querosene e diesel, provenientes da desoxigenação da mesma a partir da pirólise rápida e hidropirólise rápida catalíticas.

2.1 Objetivos específicos

Com o intuito de alcançar o objetivo geral proposto, os seguintes objetivos específicos deverão ser alcançados:

- Conhecer o efeito fitoextrativo da microalga *Halamphora coffeaeformis* de sal de Ni adicionado ao meio de cultivo com análises termogravimétricas (TG, DTG e DTA) das biomassas;
- Verificar o efeito do Ni na bioestimulação de compostos precursores dos hidrocarbonetos e provável atividade catalítica do metal;
- Preparar e caracterizar o catalisador o sólido NiO_CeO₂/Al₂O₃;
- Converter as biomassas em hidrocarbonetos compatíveis com biogolina, bioquerosene e diesel verde, a partir da pirólise e hidropirólise diretas e catalíticas;

3.0 Revisão da literatura

A biorrefinaria consiste em um conjunto de processos e operações (bioquímicas e/ou termoquímicas), cujo objetivo é refinar diversas substâncias como combustíveis, e moléculas plataformas provenientes de biomassa (TAYLOR, 2008). O uso de microalgas como biomassa e matéria-prima para produtos de grande interesse comercial tem papel fundamental na corrida para menores emissões de gases estufa. As microalgas são capazes de promover a maior mitigação de CO₂ entre microrganismos fotossintetizantes, e, por isto, no ciclo global de CO₂, reduzem as emissões desse gás ao ser usada como fonte (FAN *et al.*, 2020). As microalgas não competem diretamente com a alimentação (GRIERSON *et al.*, 2013), possuem diversos *habitats* e grande adaptabilidade (GONÇALVES *et al.*, 2016), também não são cultivadas no solo, e podem ter o cultivo verticalizado, sendo produzida por metro cúbico (m³) (FONSECA, 2016). O refino da biomassa de microalgas pode ser uma das soluções para o mundo fóssil-dependente em termos energéticos e ambientais. O uso de tecnologias limpas permite amenizar, retardar ou até impedir a crise mundial, provocada pelo colapso ecológico (CHERUBINI, 2010; PINTO, 2012, LAURENS *et al.*, 2017).

A biomassa de microalgas tem sido apontada como matriz potencial para obter produtos úteis, hoje fornecidos pela indústria petroquímica (HUNTELY *et al.*, 2007). Entretanto o número de trabalhos publicados que explora esta matéria como fonte de combustíveis líquidos ainda não permite projetar soluções industriais (SUALI & SARBATLY, 2012, HARI *et al.*, 2015). A enorme variedade de espécies de microalgas viabiliza adaptações quanto às condições de cultivo, temperatura, luminosidade [...], nos *sites* de produção (LOURENÇO *et al.*, 2009 e 2006, ABO *et al.*, 2019), e não necessitam de grande extensão de terra, pois o cultivo pode ser verticalizado e não usufrui de nutrientes do solo (CORSIA, 2022); todavia, assim como nos diversos tipos de petróleo, a bioprodução de compostos pelas células de cada espécie de microalga é diferenciada, modificando parcialmente a natureza e a produtividade dos compostos sintetizados e consequentemente dos produtos refinados (PANDEY *et al.*, 2015; ENAMALA *et al.*, 2018).

As biomassas de microalgas obtidas podem ser submetidas a rotas tratamento e conversão, como a extração de compostos por solvente, a pirólise da biomassa seca: processo térmico, no qual há o craqueamento de compostos químicos expostos a condições de tempo e temperatura diversificadas, na ausência de O₂. Este processo termoquímico permite converter grande parte da matéria orgânica da biomassa em diversos produtos, incluindo uma faixa de hidrocarbonetos compatíveis com combustíveis líquidos, mais usados na atualidade. Trata-se de uma rota já utilizada no craqueio de petróleo (SIMÃO *et al.*, 2016; PIRES *et al.*, 2018, SHIMADA *et al.*, 2018, WANG *et al.*, 2017). Gang *et al.* (2015), no estudo do ciclo de vida, do cultivo à pirólise da biomassa de microalga, no qual avaliaram os índices de eficiência energética e o potencial do impacto ambiental global, verificaram que o índice de eficiência de conversão de energia do processo de pirólise foi superior a 1, ou seja, o processo de pirólise foi benéfico (KLEIN *et al.*, 2013; COX, *et al.*, 2014). A pirólise rápida possui altas taxas térmicas, temperaturas elevadas e pequeno tempo de residência no reator. Adamczyk *et al.* (2018), investigaram a *Nannochloropsis gaditana*, sob diferentes temperaturas (400, 500, 600 °C) na pirólise rápida. Verificaram que na maior temperatura obtiveram produtos com maior conteúdo energético e maior rendimento, aproximadamente 40%, se comparado às demais condições. Identificaram também que no bio-óleo (fração constituída por líquidos condensáveis) havia hidrocarbonetos principalmente do tipo alcenos e alcanos como tetradecano, pentadecano, heptadeceno e octadeceno.

A pirólise rápida aumenta a fração líquida dos produtos e conteúdo com aumento do poder calorífico desta fração se comparada ao da matéria-prima. Fração na qual os hidrocarbonetos compatíveis com os combustíveis líquidos de grande demanda mundial são encontrados (ANAND *et al.*, 2017; CHAGAS, 2016). Associado a estas condições térmicas, a adição de

catalisadores na pirólise pode promover novos mecanismos reacionais e aumentar o número de produtos obtidos de modo mais específico, aumentando o interesse industrial, por melhor direcionar aos produtos mais desejados (KAN, T. *et al.*, 2016). No caso deste trabalho, pretende-se obter combustíveis líquidos como bioquerosene, biogasolina e diesel verde (ANP, 2011; HARI, 2015).

A hidropirólise, pirólise em presença de gás hidrogênio (YAN *et al.*, 2017), pode ser utilizada como alternativa tecnológica à pirólise tradicional para melhorar ainda mais a qualidade dos hidrocarbonetos obtidos (ZHOU & LAWAL, 2012; JOSHI & LAWAL, 2017). Duan *et al.*, 2013, estudaram a hidropirólise (H₂PY) da microalga *Chlorella pyrenoidosa*, na ausência de catalisador para produção de combustíveis líquidos. Utilizaram a H₂PY para integrar à pirólise um grau de hidroprocessamento em uma única unidade de operação, para superar algumas deficiências da pirólise rápida como alta conversão em olefinas e aromáticos, a não conversão total de alguns oxigenados, como ácidos graxos, e para propiciar a desnitrogenação. De acordo com Duan *et al.* (2013), na hidropirólise os radicais hidrogênio produzidos a partir da dissociação do hidrogênio molecular (H₂) podem estabilizar intermediários voláteis liberados pela biomassa, o que diminui a polimerização de intermediários e a coqueificação. A presença de H₂ pode promover a hidrogenação de olefinas, e assim aumentar a estabilidade do produto de pirólise. Também acelera a quebra das ligações de macromoléculas na biomassa e ajuda na fácil remoção de heteroátomos, o que facilita a formação de hidrocarbonetos líquidos compatíveis com combustíveis tradicionais. A presença de catalisadores específicos, assim como na pirólise, pode aumentar os rendimentos de hidrocarbonetos desejáveis na hidropirólise (CHANG *et al.*, 2015).

A pirólise rápida e hidropirólise de microalgas ainda não são processos/ matéria-prima certificados no CORSIA (2022), que aceita combustíveis sustentáveis de aviação (SAFs) do tipo *drop in*. SAF's podem ser derivados de fontes renováveis, tais como biomassa, e rotas para obtenção, como a rota de Ácidos Graxos e Ésteres Hidroprocessados (HEFA); querosene parafínico sintético (FT-SPK); *alcohol-to-jet* (ATJ), entre outras. Todavia, a conversão de microalgas em biocombustíveis proposta neste trabalho, com o uso da pirólise aliada a outras estratégias bioquímica e termoquímicas pode colocar essa biomassa e esses processos como alternativas para produção de bioquerosene e outros biocombustíveis.

Um artifício já utilizado para outros fins, como no tratamento de água residuárias por biossorção (SANTOS, 2017; PENG *et al.*, 2017, JENA *et al.*, 2014), permite a fitoextração de íons metálicos do meio de cultivo da microalga forçando-a ao estresse, aumentando a bioprodução de ácidos graxos (MIAZEK *et al.*, 2015; GADD, 2009). Pode-se pensar que estes íons metálicos ou os produtos derivados deles atuem como catalisadores *in situ*, durante a pirólise

ou hidropirólise da biomassa, particularmente dos ácidos graxos bio-sintetizados, os convertendo majoritariamente em hidrocarbonetos.

Gadd (2009), no trabalho intitulado – “Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment”, definiu bioissorção como a remoção de substâncias, nas diversas formas físicas e naturezas, da solução por material biológico. É um processo físico-químico e inclui mecanismos como absorção via sistemas de transporte de metal e adsorção na parede celular contendo grupos funcionais (troca iônica, complexação superficial ou precipitação). A bioissorção é uma propriedade de organismos vivos e mortos (atividade química dos componentes da biomassa), é considerada uma rota biotecnológica promissora para a remoção de poluentes da solução e/ou recuperação de poluentes, devido à sua eficiência e simplicidade. Este trabalho teve o objetivo de relacionar as vantagens e desvantagens da bioissorção no âmbito industrial, proveniente de bactérias, microalgas e fungos, com diversos metais. Confirmou que praticamente todo material biológico tem afinidade por espécies metálicas (MIAZEK *et al* 2015). Os íons de Ni, se fitoextraídos do meio de cultivo da microalga, e concentrados nas células, podem se comportar como catalisador.

Elementos como Ni e Ce, são mencionados na literatura como componentes de processos termocatalíticos capazes de promover desoxigenação (HDO), desnitração (HDN) e desaromatização (HDA) por Aysu *et al.*, 2015, Yu *et al.*, 2018, e Wang *et al.*, 2017. Estes elementos, em paralelo ao uso da alumina (Al₂O₃) durante a pirólise e/ou sob atmosfera de gás hidrogênio (H₂), podem permitir o aumento da conversão da biomassa e da qualidade dos combustíveis, biogásolina, bioquerosene e diesel verde, almejados nesse trabalho (AYSU *et al.*, 2016). Martínez-Arias, *et al.* (2000), no trabalho científico intitulado: Propriedades estruturais e redox do óxido de cério (céria) em suportes de catalisador alumina, estudaram algumas propriedades da céria suportada em alumina, e destacaram o potencial aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio na estrutura do catalisador, a qual está particularmente ao CeO₂ para sofrer ciclos profundos e rápidos de redução/oxidação de acordo com a reação $CeO_2 \leftrightarrow CeO_{2-x} + x/2O_2$ em interação com componentes redutores ou oxidantes presentes nas misturas de reagentes. Esta propriedade pode auxiliar diretamente os processos de redução dos compostos oxigenados, e na produção de compostos saturados, bem como no retardamento da impregnação e desativação do catalisador pela presença de coque adsorvido, bloqueador de sítios ativos (CHEN *et al*, 2025).

A biogásolina, o bioquerosene e o diesel verde são bicomustíveis quimicamente similares aos derivados do petróleo, e, portanto, podem ser utilizados como *drop in*, isto é, não requerem adaptação ou alteração nos motores/ turbina para serem usados. O querosene é constituído por hidrocarbonetos essencialmente parafínicos, misturados com naftênicos e

aromáticos substituídos, na faixa de 9 a 15 átomos de carbono. É também um dos combustíveis mais específicos do mundo, pois possui propriedades físico-químicas críticas, adequadas as condições de voo, como alto poder calorífico, baixo ponto de congelamento e baixa viscosidade em baixas temperaturas (HEYNE *et al.*, 2021; ASTM, 2022). A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos leves, de maioria saturada (n-parafina) e ramificadas (iso-parafinas), aromática na faixa de 5 a 12 átomos de carbono, cujos teores de aromáticos e olefínicos não devem ultrapassar 35% (v/v) e 25% (v/v), respectivamente (ANP, 2013). Ela pode ser utilizada nos motores, na forma de *blend* com álcool (gasolina tipo C) ou na forma pura (gasolina tipo A), essa última é também utilizada em motores a pistão de aviões de pequeno porte. Neste último caso ela deve possuir faixa carbônica entre 5 e 10 átomos de carbono, maior estabilidade química, menor ponto de fulgor e maior poder antidetonante que a gasolina automotiva. Há maior flexibilidade quanto ao teor de aromáticos, todavia, exige aditivos mais caros, e perigosos como o etil-fluido. Este aditivo é composto de chumbo tetraetila (61,45%), brometo de etileno (17,85%), cloreto de etileno (18,80%) e corantes (1,9%).

No Brasil, a gasolina de aviação utilizada é a azul, com o corante azul de metileno, também chamada de AVGAS 100LL (LL= Low Lead - baixo chumbo) (PETROBRAS, 2014; BAIA *et al.*, 2021; CHOI, *et al.*, 2025). O diesel é uma mistura combustível composta essencialmente por hidrocarbonetos na faixa carbônica de 10 a 24 átomos de carbono (C10 a C24), com menor proporção de compostos sulfurados (entre 10 e 1800 ppm, a depender da aplicação) e nitrogenados, como o dibenzotiofeno e carbazol. Estes compostos entregam lubricidade natural ao combustível. O diesel de qualidade tem queima à alta taxa de compressão no interior da câmara de combustão, sem o centelhamento (ciclo diesel). O tempo decorrido entre o início da injeção na câmara e o início da combustão é chamado de atraso de ignição. Quanto menor o atraso, melhor é a qualidade de ignição do combustível, que pode ser medida pelo número de cetano (NC) do combustível. NC é uma propriedade diretamente associada ao teor de n-parafinas, tendo como referência a n-parafina com 16 átomos de carbono, o hexadecano (DOURADO, 2020; TYAGI *et al.*, 2022). A comercialização do diesel pode ser feita para diferentes finalidades do transporte, desde o rodoviário, o agrícola e até o marítimo. As distinções se concentram na faixa de carbono, teor de enxofre de 10 a 1800 ppm e o teor de aromáticos. A adição de biodiesel (alquil ésteres metílicos ou etílicos) é feita pelas distribuidoras de combustíveis, tal que, no ano 2025, tem percentual de 15% em volume, sendo classificado com diesel B15. A Petrobras, comercializa desde 2022 o diesel R (R5), no qual há 5% de diesel verde agregado ao diesel A (diesel de petróleo), obtido por hidrocessamento de ésteres e ácido graxos (HEFA), do óleo de soja. A redução das emissões associada à parcela renovável é em torno de 60 % em comparação com o diesel mineral (PETROBRAS, 2024).

3.1 Microalgas como matéria prima para obtenção de combustíveis

As microalgas, grupo de microrganismos capazes de biossintetizar moléculas e macromoléculas que podem ter grande interesse socioeconômico principalmente para fins alimentícios, farmacológicos e energéticos (CHERUBINI, 2010; SARANGI *et al.*, 2018; STEPHY *et al.*, 2024). Em geral produzem mais óleo do que as culturas convencionais de biocombustíveis, como colza, soja e óleo de palma (apenas 0,5% de eficiência com $<10 \text{ g/m}^2\text{d}^1$) (LIM *et al.*, 2021). As microalgas têm sido estudadas como matéria-prima renovável alternativa para obtenção de biocombustíveis (PANDEY *et al.*, 2015; SARANGI *et al.*, 2018).

Na literatura, a biomassa de microalgas é uma das fontes inovadoras da biorrefinaria. Estudos têm valorizado e aproveitamento integral dessa biomassa para produção de diversos produtos combustíveis, desde o bio-óleo, biodiesel e etanol, até outros combustíveis líquidos mais específicos e complexos como bioquerosene e biogasolina (FONSECA, 2016; BAKHTYARI *et al.*, 2017; LIM *et al.*, 2021; EMMANOUILIDOU, *et al.*, 2023; NAZALOO *et al.*, 2024). Entre as frações das microalgas, os bioprodutos mais valorizados para produção de combustíveis líquidos estão os compostos oleosos, principalmente triglicerídeos e ácidos graxos (VIÊGAS, 2010). São compostos com cadeias alquil na estrutura molecular, cuja quantidade de átomos de carbono permite compatibilidade com o dos hidrocarbonetos na faixa dos combustíveis. As cadeias mais abundantes das células variam de C14 a C18, saturadas até poli-insaturadas. Devido a este fato, muitos estudos têm objetivado estimular a bioprodução da fração oleosa, através de alterações no cultivo das espécies que já possuam maior predisposição à produção de compostos oleosos, caso da *Halamphora coffeaeformis*, *Nannochloropsis oculata* entre outras (STEPANEK *et al.*, 2016; GANIL *et al.*, 2017; PENG *et al.*, 2017; MARTÍN *et al.*, 2018). Os compostos desta classe são mais facilmente convertidos em hidrocarbonetos, por desoxigenação principalmente via descarboxilação e descarbonilação (GUSMÃO *et al.*, 1989). Uma das estratégias para obter maior conteúdo lipídico nas células de microalgas consiste em modificar a composição do meio de cultivo com o *pool* de íons metálicos, que influenciam em rotas metabólicas da célula. A adição de metais em concentrações toleráveis à saúde celular permite a bio-estimulação na produção da fração lipídica (PENG *et al.*, 2017). Esta estratégia tem sido utilizada com duplo interesse além da bio-estimulação: a síntese de nanopartículas e a recuperação de metais (MIAZEK *et al.*, 2015), através do processo conhecido como biossorção ou fitoextração. As células normalmente biossorvem através da redução dos cátions metálicos (YEN *et al.*, 2017). A depender da concentração da espécie metálica no meio, o metal pode entrar

na célula (absorção) e/ou adsorver-se na membrana celular, na forma iônica e principalmente na forma metálica, a depender do elemento químico, resultando na diminuição da concentração no meio.

De acordo com Lourenço (2006), as microalgas precisam de nutrientes para o desenvolvimento, e o meio de cultura deve suprir estas demandas (NAZLOO *et al.*, 2024). A *Halamphora co.* é uma espécie de origem marinha. Deste modo, considerando apenas a água marinha mais de 70 elementos químicos podem ser encontrados, quase todos na forma inorgânica, na função de sais. Alguns meios de cultura são propostos para estimular crescimento e bioprodução de produtos simulando o *habitat* natural da espécie, um dos meios propostos para a *Halamphora co.* é o meio Conway, em que na água do mar é enriquecida dos nutrientes necessários (LOURENÇO, 2006).

O fósforo e o nitrogênio, que estão presentes principalmente nas formas de PO_4^{3-} e NO_3^- , são responsáveis pela síntese orgânica durante a fotossíntese. O silício é principal componente da carapaça (frústula) das células, possui demanda tão alta quanto a de nitrogênio. A limitação desse nutriente pode levar a supressão de crescimento de diatomáceas. E outros elementos como boro, cobalto, manganês e cobre são exemplos de nutrientes que não estão presentes em concentração constante na água do mar, chamados de constituintes não-conservativos, e tornam-se fatores limitantes no cultivo de microalgas. Gases dissolvidos, como CO_2 , e algumas substâncias orgânicas como vitaminas também são fundamentais. Lourenço, 2006, elencou três critérios macroscópicos para avaliar importância de um determinado nutriente: i- a deficiência do elemento impossibilita o desenvolvimento da célula; ii- a impossibilidade do elemento em foco ser substituído por outro, e iii- a existência de efeito direto às células, não sendo resultado da interação com outros elementos químico a da interação biológica com outros microorganismo.

Carbono, nitrogênio, fósforo, molibdênio, magnésio, cobre e zinco são elementos fundamentais para todas as espécies. Enxofre, potássio e cálcio são fundamentais, mas podem ser substituídos por outros elementos. Dependendo da quantidade exigida de cada elemento, os nutrientes podem ser classificados como macronutrientes - aqueles com necessidade da ordem de 10^2 - 10^3 $\mu\text{g/g}$ de massa seca, como C, N, S, P, K, Si; e micronutrientes - aqueles com menor demanda de 0,5-10 $\mu\text{g/g}$ de massa seca, como Mn, Co, Ni, Cu, Mo, V, Se, Ca, Na. A presença de um elemento na célula da microalga, não implica em que ele seja essencial. Mas os elementos essenciais estão sempre em concentrações maiores no interior da célula do que no meio, em uma ordem de até 10^3 vezes. Os elementos do meio podem ser absorvidos ou assimilados. O primeiro termo refere-se ao transporte do elemento através da membrana plasmática, geralmente na forma iônica. O segundo refere-se a um conjunto de reações de redução promovidas por enzimas, geralmente incorporando o elemento na forma de íon à moléculas orgânicas (NAZLOO *et al.*,

2024).

O N é o componente fundamental de moléculas estruturais como proteínas, ácidos nucléicos e pigmentos (clorofila). Kamp *et al.*, 2011, investigaram o desenvolvimento de diatomáceas, entre elas a *Halamphora co.*, sob condições extremas e controladas. Verificaram que elas estocavam NO_3^- , para que quando expostas a condições adversas, o nitrato servisse de fonte de energia, durante o estado de resistência, o qual duraria até que a microalga voltasse a um ambiente adequado. Este mecanismo possibilitou a sobrevivência da cultura por 28 semanas. Em condições não extremas o excesso da fonte desse elemento pode aumentar o teor de proteínas e clorofilas, enquanto a deficiência pode elevar a concentração relativa de polissacarídeos e outros produtos de reserva energética das células. O P está envolvido em todos os processos energéticos da célula, é o componente fundamental da ATP, fosfoenzimas, ácidos nucléicos, entre outros. O S, disponível principalmente na forma de SO_4^{2-} , é um dos integrantes estruturas de aminoácidos como metionina e cisteína, é um co-fator de enzimas, como acetil coenzima. Também está presente nas vitaminas como a biotina e a tiamina. O K possui as funções: regulação osmótica, controle interno do pH da célula e estabilidade de proteínas. O Mg é essencial por ser constituinte da molécula de clorofila, é ácido de Lewis no composto de coordenação, é co-fator de várias enzimas entre outras funções. O Zn é exigido pelas células para auxiliar em várias funções, entre elas como co-fator da enzima peptidases, é também componente estrutural da anidrase carbônica responsável pelo transporte e fixação de CO_2 (NAZLOO *et al.*, 2024).

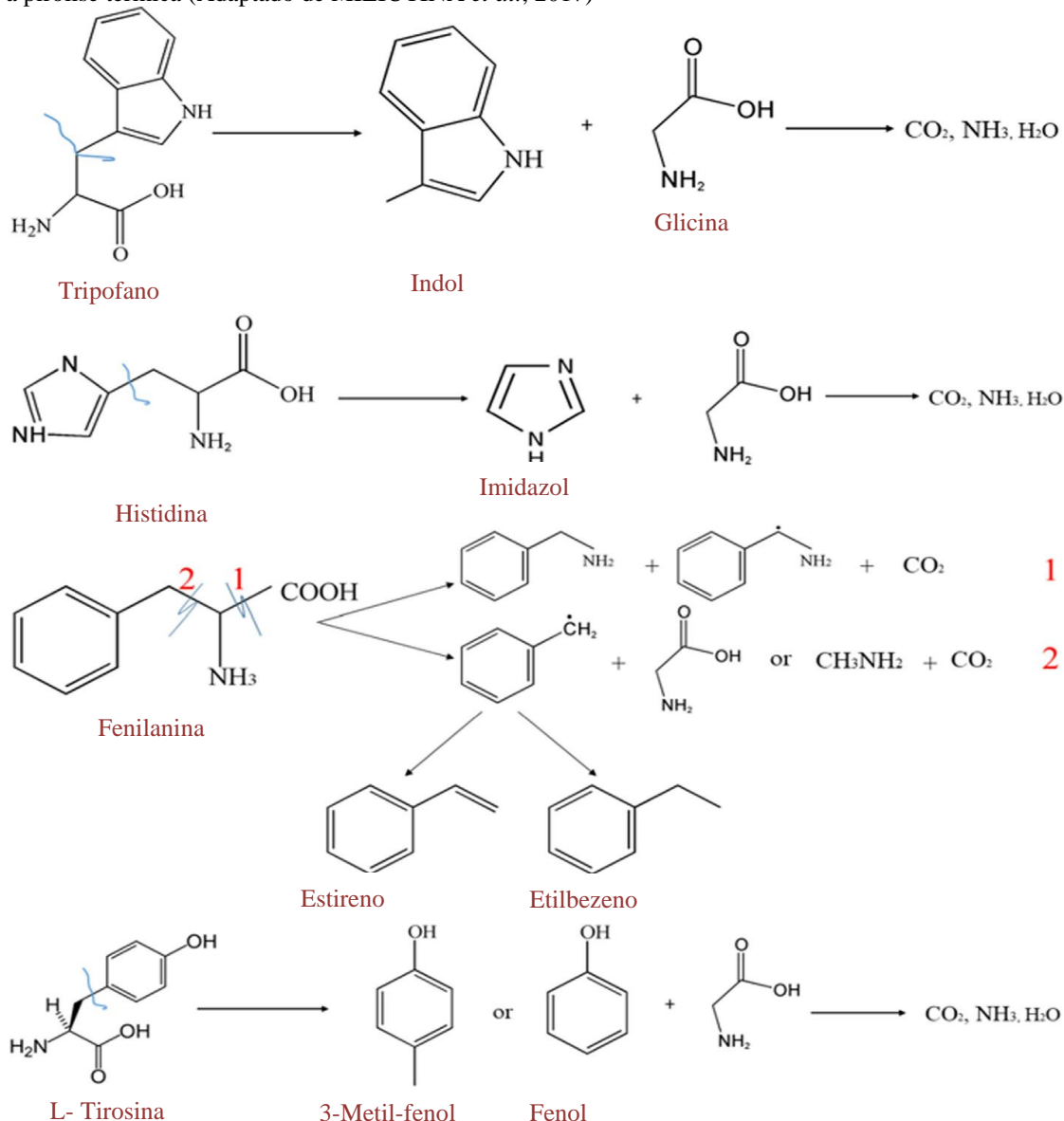
O Mo tem como principal função a constituir enzimas responsáveis pela assimilação de nitrogênio, que realizam a redução do nitrato a nitrito. O Co está presente na vitamina B12 (cianocobalamina). Está associado aos processos de fixação de nitrogênio. O B faz parte de algumas enzimas envolvidas no metabolismo primário. O Cu é um constituinte de enzimas, como a citocromo oxidase, responsáveis pelo transporte de elétrons na fotossíntese. O níquel está presente na composição da enzima uréase requisitada no uso da uréia como fonte de nitrogênio. As vitaminas B12, H (tiamina), B1 (biotina) são sintetizadas pelas células, todavia é recomendada a adição destas no meio para estimular o desenvolvimento da cultura. A tiamina é uma vitamina envolvida no processo de respiração, a biotina é uma transportadora de CO_2 , função também desempenhada por outras vitaminas; e cianocobalamina atua também como co-fator enzimático na síntese de metionina. Quelantes como EDTA são necessários para auxiliar na dissolução de elementos metálicos não solúveis (LOURENÇO, 2006; MIAZEK *et al.*, 2015; NAZLOO *et al.*, 2024).

3.2 Efeito dos principais biocompostos das microalgas nos produtos por rota termoquímica

Apesar de mais facilmente convertidos em hidrocarbonetos, os lipídios e ácidos graxos não são os mais abundantes biocompostos presentes na maioria das espécies de microalgas. Existem ainda as frações proteicas e os carboidratos em grandes percentuais (LOURENÇO, 2006; WANG *et al.* 2017). Estas outras duas classes de biocompostos podem ser convertidas em hidrocarbonetos específicos quando submetidos a atmosferas e catalisadores adequados, no processo de remoção de N e O, os quais exigem maior custo no processo de conversão. Uma grande parte dos compostos convertidos e desnitrógenados oriundos de proteínas são aromáticos, geralmente formados quando se usam catalisadores muito ácidos que promovem desidrogenação e desnitrógenação. Todavia, a remoção não efetiva do nitrogênio e as reações paralelas propiciam a formação de amidas e nitrilas de cadeias longas, resultantes da combinação *in-situ* do grupo amino com ácidos graxos, N-aromáticos como pirróis, piridina e indóis (CHAGAS, 2016; ZHOU *et al.*, 2017; YU *et al.*, 2018). Mullen & Boateng, 2011, investigaram a qualidade do bio-óleo de pirólise rápida de biomassas com diferentes teores de proteínas. Concluíram que a pirólise de biomassas com níveis elevados desse grupo de moléculas propicia maior desoxigenação do bio-óleo através de desidratação de fragmentos de proteína (aminoácidos). Esta desoxigenação fornece ao bio-óleo obtido maior densidade energética.

Miliutina *et al.*, 2017, estudaram a decomposição proteínas e aminoácidos durante a pirólise rápida de microalgas. Confirmaram que N-compostos podem ser formados durante as decomposições primárias dos componentes estruturais das microalgas e reações secundárias entre voláteis. As reações primárias de decomposição dos aminoácidos triptofano e histidina atuam como precursores do indol e imidazol, respectivamente. A amônia é formada durante o craqueamento térmico do triptofano e da histidina. Estas reações estão ilustradas na Figura 1.

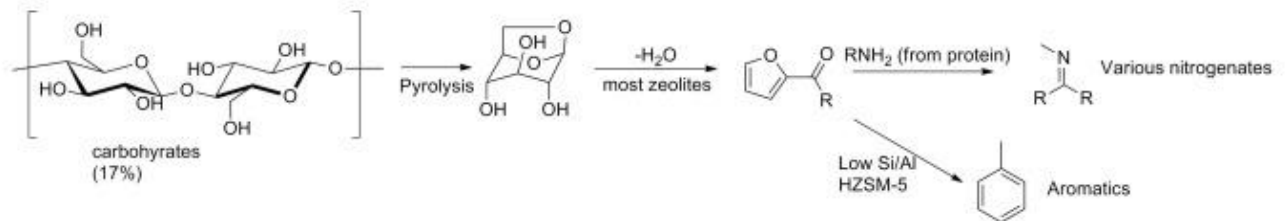
Figura 1: Esquema com as principais reações primárias e secundárias de transformação alguns aminoácidos durante a pirólise térmica (Adaptado de MILIUTINA *et al.*, 2017)



A liberação de amônia durante o craqueamento térmico de aminoácidos pode contribuir para a geração de amidas e nitrilas durante reações secundárias de pirólise (ANAND *et al.* 2016; ANAND *et al.* 2017). O craqueamento secundário dos voláteis derivados de proteínas resulta na geração de hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, estireno e etilbenzeno. De acordo com John *et al.* (1973), os compostos mais abundantes na pirólise de fenilalanina e fenetilamina, a 650 °C, foram respectivamente tolueno e estireno. De modo que a formação de hidrocarbonetos aromáticos aumenta com o aumento da temperatura, devido à promoção de reações de ciclização e condensação para compostos simples e poliaromáticos. Já a cisão das cadeias laterais durante a decomposição térmica, como a do aminoácido L-tirosina, pode formar compostos fenólicos (YU *et al.*, 2018; HU *et al.*, 2024).

Os compostos fenólicos são também produzidos a partir da pirólise de carboidratos. De acordo com Wang *et al.* (2017), a pirólise de polissacarídeos tem reações primárias de decomposição: a desidratação, clivagem da ligação glicosídica, cisão do anel e rearranjo (ver Figura 2). Os principais produtos destas reações são: água, fenóis, álcoois, cetonas, furanos, hidrocarbonetos entre outros.

Figura 2: Principal decomposição de monômero dissacarídeo (maltose) em presença de catalisador ácido, reação secundária com fragmento de proteína (Adaptado de CHAGAS, 2016)

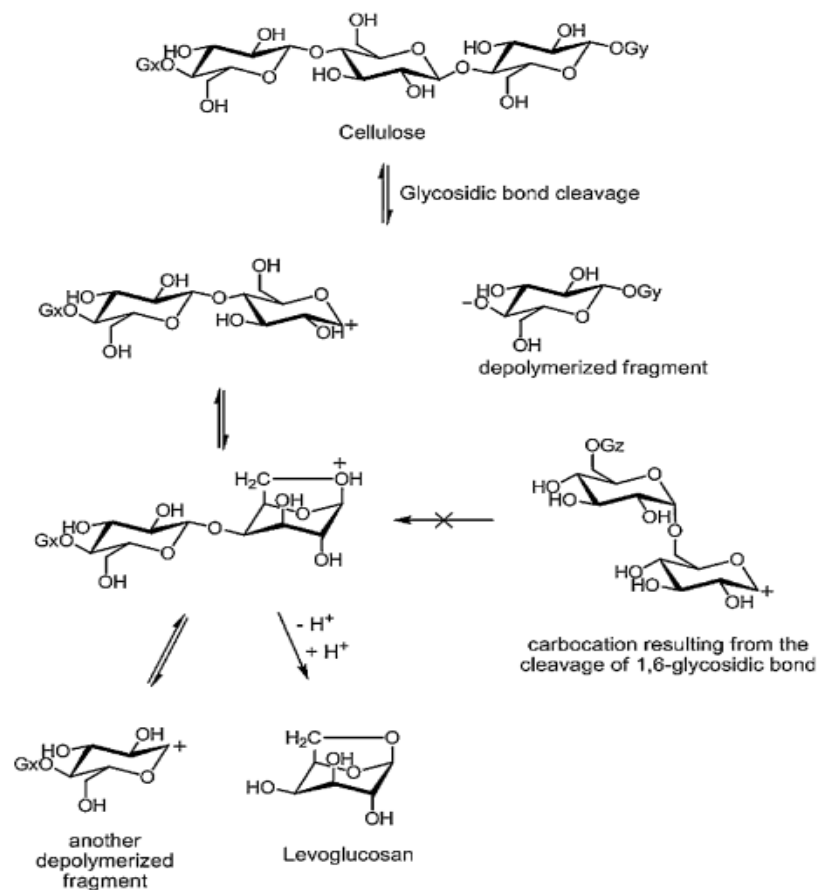


A crisolaminarana, também chamada leucosina (β -(1 \rightarrow 3) *D*-glucana), é um polissacarídeo (em torno de 11 unidades) formado por unidades de glicose encontrado nas diatomáceas. Este é normalmente um açúcar de reserva energética (BEATTIE *et al.*, 1961). A exoenzima β -(1 \rightarrow 3) *D*-glucanase em diatomáceas marinhas provavelmente tem a função de hidrolisar esta glucana. A glicose produzida em quantidade considerável fornece energia para os ciclos metabólicos das microalgas e pode suprir o esqueleto carbônico para a biossíntese de aminoácidos (MYKLESTAD, 1989). A frústula é envolvida por um componente orgânico composto por aminoácidos e principalmente carboidratos (LEE, 1989). Esses carboidratos são chamados de polissacarídeos da parede celular. A composição monossacarídica dos polissacarídeos de parede celular varia conforme a espécie de diatomácea, mas trata-se de uma mistura complexa de açúcares, entre eles fucose, xilose, manose, galactose, ácido glucurônico e glicose, em grandes variações quantitativas. Substâncias orgânicas são liberadas das células das microalgas durante todas as fases do crescimento. Há também polissacarídeos que constituem mucos, também chamados de mucilagem, secretados por diatomáceas. Estes polissacarídeos possuem função adesiva das células as superfícies e na adesão intercelular. Compreendem de 40 a 80% da liberação extracelular. A produção da mucilagem depende do estado nutricional, em que a limitação de N e P favorece a produção. A quantidade produzida, e a fase de maior produção variam de espécie para espécie (ASCENCIO, 2004).

Du *et al.*, 2013, realizaram a pirólise de microalgas e dos principais constituintes utilizando moléculas modelo. Utilizaram como carboidrato modelo a celulose. Verificaram que furfural e levoglucosan foram resultantes da pirólise térmica (500 °C) da celulose e das células de microalgas. Patwardhan *et al.*, 2009, realizaram a micropirólise rápida de glicose, e alguns dissacarídeos e polissacarídeos derivados da glicose. Verificaram que todos os sacarídeos

utilizados no estudo levaram à formação de produtos de pirólise semelhantes. Classificaram os produtos em três categorias principais: (i) compostos de baixa massa molecular, como ácido fórmico, ácido acético, acetol; (ii) furano / pirano derivados, como 2-furaldeído, 2-furano-metanol, 5-metil-furfural, 2-hidroxi-3-metil ciclopenten-1-ona e levoglucosan-piranoses – o mais abundante, e (iii) açúcares anidros. Estes produtos foram considerados como primários das pirólises. A Figura 3 ilustra as primeiras reações de decomposição de um fragmento de celulose até a formação de levoglucosan. Deste modo, pirólise puramente térmica de carboidratos não oferece boa desoxigenação e formação de hidrocarbonetos, como apresentado no trabalho de Felix, *et al.* (2017). Estes autores fizeram pirólise rápida de biomassa seca de eucalípto usando AL-MCM-41, enquanto a adição de catalisadores ácidos, como HZM5, pode viabilizar a desoxigenação e formar benzeno, alquil aromáticos e poliaromáticos (MULLEN & BOATENG, 2010; DU *et al.*, 2003).

Figura 3: Esquema reacional da decomposição térmica da celulose em levoglucosan (SHAFIZADEH, 1982; HU *et al.*, 2024)



3.3 Rotas de Obtenção de Biogasolina e Bioquerosene

Os bioquerosenes mais estudados são obtidos a partir de Hidrogenação e Despolimerização da Celulose (HDCJ), por Fischer-Tropsch com adição de aromáticos (FT-SKA), e por Hidrotratamento de Ésteres e Ácidos graxos (HEFA). Até 2020 estas duas últimas rotas são comercialmente aceitas no mundo para obtenção de hidrocarbonetos para combustíveis de aviação (PIRES *et al.*, 2018; GEGG *et al.*, 2014). Todavia, não de maneira integral, podem ser utilizados em até no máximo 50% v/v na forma de *blend* ou *drop in* no combustível fóssil tradicional (ASTM D 7566; ANP, 2016). O processo de FT, por exemplo, produz geralmente n-parafinas e baixa concentração em aromáticos, além de subprodutos como álcoois superiores. A redução de aromáticos aumenta o calor específico, aumenta o calor de combustão, mas reduz a condutividade térmica, a viscosidade e a densidade. Os aromáticos também são essenciais para lubrificação dos componentes internos do motor. Para corrigir estes problemas são adicionados aromáticos em quantidades suficientes para garantir um teor mínimo de 8% (HEMIGHAUS *et al.*, 2006; MOSES, 2008; PIRES *et al.*, 2018). Outro problema está em torno da grande quantidade de CO₂ e resíduos gerados no processo de purificação dos gases de síntese no processo FT. Já o HDCJ, produz essencialmente aromáticos, cerca de 60%, muito acima do recomendado pela norma regulamentadora. No HEFA óleos vegetais, constituídos de ácidos graxos e triglicerídeos, podem ser transesterificados ou esterificados, e convertidos a ésteres, os quais são sequencialmente hidrotratados para desoxigenação, craqueamento e isomerização, na faixa do bioquerosene (STEPANA *et al.*, 2016). Nesta rota, utilizam-se pelo menos duas etapas de conversão, as quais demandam cuidados. Na primeira etapa, na qual os ácidos graxos são convertidos à metil-ésteres ou etil-ésteres (FAME/FAE), chamados de biodiesel, exige precauções quanto à corrosividade. Na segunda etapa, os ésteres são convertidos em hidrocarbonetos parafínicos, um perfil que não satisfaz todas as propriedades exigidas para o querosene de aviação (QAV) (YANG *et al.*, 2019; PIRES *et al.*, 2018; SPATH *et al.*, 2005; FONSECA, 2009).

Em 2001, nos EUA, a biogasolina derivada de açúcares foi produzida por um processo chamado de reforma de fase aquosa (APR) (PI 0619976-3 A2, 2006). Esta rota possui muitas etapas, incluindo reforma catalítica para gerar hidrogênio, desidrogenação de álcoois/hidrogenação de carbonilas, reações de desoxigenação, hidrogenólise e ciclização. Em comparação, a pirólise de microalgas secas permite realizar a maioria dessas reações de uma única vez, sem utilizar matrizes que competem com a alimentação (HASSAN *et al.*, 2015), e permite o aproveitamento de todo conteúdo energético da biomassa: carboidratos, lipídios e proteínas (BAKHTYARI *et al.*, 2017). As reações de FT também podem ser utilizadas para

obtenção de biogasolina, porém apresentam os mesmos problemas citados anteriormente. Wang *et al.*, 2017, produziram hidrocarbonetos na faixa da gasolina, C5-C12, entre aromáticos e isoalcanos, a partir do craqueamento de biomassa e da oligomerização das olefinas leves, etileno, propileno e buteno. Utilizaram sílica alumina (Si/Al aproximadamente = 8,7) a 320 °C e obtiveram rendimento em torno de 50%, com aumento do poder calorífico de 21MJ/Kg da biomassa para 46 MJ/Kg da biogasolina. Shamsul *et al.*, 2017, em revisão elencou a conversão de biomassas lignocelulósicas, em biogasolina via pirólise catalítica. Ao usarem ZSM-5 (Si/Al= 56) como um dos catalisadores obtiveram de 46,7 a 90% de rendimento em bio-óleo. E com MCM produziram um bio-óleo com 97,72% em peso de gasolina, na qual consideraram hidrocarbonetos de C8 a C12, faixa que exclui a gasolina de aviação (C5-C8) de acordo com a ANP, resolução nº 5 de 2009.

A biomassa de microalgas pode ser convertida em hidrocarbonetos através de diferentes processos térmicos. No processo de pirólise, a biomassa é submetida à atmosfera ausente de gás oxigênio (O₂), sob diferentes taxas de aquecimento, temperaturas e tempos de residência. Pode acontecer na presença de catalisadores e sob pressão de gases reagentes, como o H₂ ou inertes, como o He. Estas variáveis de processo são ajustadas para obtenção de produtos específicos (GALADIMA & MURAZA, 2015; ENAMALA *et al.*, 2018).

A pirólise rápida, que consiste em tempos de residência curtos, altas taxas de aquecimento e temperaturas em torno de 350 a 600 °C, tem sido bastante explorada por possuir variáveis muito próximas do processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) do petróleo, etapa importante nas sequências reacionais do refino. Wang *et al.*, 2017, utilizaram esse processo aplicado a biomassa de microalgas de modo integral e de compostos modelo das principais substâncias que compõe a microalga, para obtenção de combustíveis líquidos, investigando as melhores condições e os principais produtos para cada combustível. Yang *et al.*, 2019, em sua revisão sobre pirólise de microalgas, apresentaram o potencial tecnológico da pirólise catalítica no processamento de microalgas em biocombustíveis e produtos químicos finos, sobre o impacto da composição bioquímica de microalgas nos produtos pirolíticos obtidos, e os principais mecanismos de pirólise direta e catalítica de microalgas, reunindo mais de 40 trabalhos com a temática.

Catalisadores têm sido aplicados à pirólise para o direcionamento aos produtos (SHANSULA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017), permitindo desoxigenação e desnitrogenação, viabilizando o aumento da conversão, a qualidade de combustíveis e de outros produtos químicos específicos (GALADIMA & MURAZA, 2015). Moléculas modelo são também utilizadas para definir as rotas reacionais (FREITAS *et al.*, 2019; FRETU *et al.*, 2015). Aysu *et al.*, 2016, pirolisaram a microalga *Thalassiosira weissflogii* e compostos modelo, em presença de

catalisadores tipo CeO_2 , $\text{NiCe/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{MgCe/Al}_2\text{O}_3$ para produção de hidrocarbonetos combustíveis desoxigenados e desnitrógenados, uma vez que compostos oxigenados e nitrogenados são bastante negativos para a qualidade de combustíveis líquidos. Verificaram que o N, foi removido na forma de NH_3 , HCN, e na forma de nitrilas de cadeia longa. Yu *et al.*, 2018, pirolisaram microalgas para obtenção de compostos nitrogenados, utilizando catalisadores de desnitrógenação, baseados em níquel e platina.

Aysu *et al.*, 2015, investigaram a pirólise de *Nannochloropsis sp.* realizada na presença de catalisadores à base de cério. Verificaram um rendimento em bio-óleo de 23,28% em peso e significativa desoxigenação na presença de $\text{Ni-Ce/Al}_2\text{O}_3$, a 500 °C. Nessa mesma condição, o bio-óleo teve 59% da energia inicial da microalga, comparado a apenas 41% na ausência de catalisador. Muitos trabalhos apostam em catalisadores com acidez significativa para aumentar o potencial de desoxigenação, assim como possível desnitrógenação e aromatização, associam acidez à propriedades de oxirredução a fim de viabilizar a conversão de bio-óleo de pirólise de biomassa em bicomcombustível (GALADIMA & MURAZA, 2015; CHAGAS *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017).

Acidez elevada dos catalisadores colaboram com alta desoxigenação e avanço até a desidrogenação e formação de aromáticos. Song *et al.*, 2025, revisou alguns trabalhos sobre a pirólise catalítica de lipídios para a produção de hidrocarbonetos aromáticos alternativos a partir de zeólitas porosas hierárquicas e mecanismo de aromatização. Neste sentido a fim de diversificar a produção de hidrocarbonetos e prezar pela qualidade dos combustíveis líquidos, principalmente o diesel, é interessante o uso de catalisador cuja acidez seja moderada, tal qual aluminas (FONSECA, *et al.*, 2019; 2022; WANG *et al.*, 2025; SANTOSA *et al.*, 2025).

O uso da pirólise catalítica em atmosfera de gás hidrogênio, a hidropirólise (H₂Py), permite reformar parcialmente de forma *in situ*, os hidrocarbonetos obtidos numa pirólise clássica (HONG *et al.*, 2017). A associação de catalisadores específicos, em camadas com a biomassa (FONSECA *et al.*, 2019), permite incrementar diferentes reações. Quando o sistema é submetido à atmosfera redutora, o processo de hidrogenação de olefinas, aromáticos e compostos nitrogenados, valorizam e aumentam o rendimento em a biogasolina e o bioquerosene obtido com compostos essencialmente saturados (Yu *et al.*, 2018). Savitri *et al.*, 2015, utilizaram a hidropirólise para conversão de óleo de *Callophyllum innophyllum*, rico nos ácidos linoléico (C16:1), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0) e abiético (C20), em biogasolina. Utilizaram como catalisador $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ e NiMo/H-Zeolita e obtiveram predominantemente parafinas (C10-C19) com até 59,5% da área dos picos identificados por cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas (CG-MS).

A Tabela 1 a seguir reúne alguns trabalhos que envolvem o uso da pirólise e hidropirólise de microalgas e subprodutos, apresentando a diversidade, amadurecimento tecnológico e o potencial destes microrganismos associados aos processos termoquímicos: pirólise hidropirólise, na produção de biocombustíveis.

Tabela 1: Artigos científicos recentes que envolvem o uso da pirólise e hidropirólise de microalgas e outras biomassas.

Pirólise de Microalgas						
Título	Autores	Condições gerais	Principais Resultados	Ano	Revista	Link Doi
Pyrolysis Behaviours of Microalgae <i>Nannochloropsis gaditana</i> .	Adamczyk, M.; Saldak, M.	Pirólise direta 400, 500 e 600°C;	O bio-óleo da py de <i>Nannochloropsis gaditana</i> a 600 °C apresentou o maior potencial calorífico (12,6 MJ / kg) e maior eficiência (38-40%). Alcanos e alcenos, como tetradecano, pentadecano, heptadeceno e octadeceno, foram identificados nos produtos líquidos, e os motores teores de alcanos e alcenos foram determinados no bio-óleo obtido a 500°C. Nestas condições de pirólise, os produtos gasosos exibiram as maiores concentrações de metano (acima de 50% na faixa máxima). Essas propriedades do bio-óleo e de seus produtos gasosos demonstraram que <i>Nannochloropsis ga</i> , pode ser usada como recurso de energia renovável e como matéria-prima química. O biocarvão de todos os processos continha quase 70% de cinzas e, nesse caso em particular, pode ser usado como, por exemplo, um fertilizante, pois não contém metais pesados	2018	Waste and Biomass Valorization	DOI 10.1007/s12649-017-9996-8
Pyrolysis characteristics and pathways of protein, lipid and carbohydrate isolated from microalgae <i>Nannochloropsis sp</i>	Xin Wang, Lili Sheng, Xiaoyi Yang	TG, 25° C a 900 C.	As vias de pirólise dos lipídios são descarboxilação, descarbonilação, fragmentação de porções de glicerina e esteróide para formar hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos e ésteres. As vias de pirólise da proteína são descarboxilação, desaminação, fragmentação de resíduos de hidrocarbonetos, dimerização e fragmentação de ligações peptídicas para formar amida / aníns / nitrilos, ésteres, hidrocarbonetos e compostos N-heterocíclicos, especialmente dietopiperazinas (DKPs). As vias de pirólise do carboidrato são reações desidratadas e fragmentação adicional para formar cetonas e aldeído, decomposição da lignina para formar fenóis e fragmentação de hipopolissacarídeos.	2017	Bioresourc Technology	https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.018
Analytical study on pyrolyzed products of <i>Desmodesmus sp.</i> cultivated in BG11	Li Gang, Ji Fang, Xiang Shunan, Zhou Yuguang, Jiang Mengmeng, Huang Zhigang	Pirólise direta- 300°C-800°C (a cada 100°C)	Os produtos da PY <i>Desmodesmus sp.</i> (BG11 / 8-10) a diferentes temperaturas incluíam principalmente hidrocarbonetos alifáticos, compostos de nitrogênio, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos graxos, cetonas, álcoois, aldeídos e furanos. Comparado com o bio-óleo (42,36%) gerado pela pirólise a 700 ° C, o teor relativo de bio-óleo gerado a 800 ° C foi o mais alto até 56,96%. Entretanto, temperaturas mais altas podem facilmente causar a geração de grandes quantidades de poluentes, como compostos de nitrogênio e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). Portanto, com base em menor descarga de poluentes e maior rendimento de bio-óleo, a temperatura ideal de pirólise de BG11 / 8-10 era de cerca de 700 ° C.	2017	International Journal of Agricultural and Biological Engineering	10.3965/ijabe.20171003.2942

<p>Thermal cracking products and bio-oil production from microalgae <i>Desmodesmus sp.</i></p>	<p>Li G, Xiang S N, Ji F, Zhou Y G, Huang Z G</p>	<p>Py-Direta CG-MS, 350°C-750°C</p>	<p>Os produtos de craqueamento térmico de <i>Desmodesmus sp.</i> obtidos por regimes de diferentes temperaturas, compreendem principalmente hidrocarbonetos alifáticos, compostos de nitrogênio, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos graxos, cetonas, álcoois, aldeídos e compostos de furano. Comparado à produção de bio-óleo a 650 °C (32,07%), <i>Desmodesmus sp.</i> pirólisado a 750 ° C pode produzir o maior teor de bio-óleo de 42,25%. No entanto, temperaturas mais altas podem levar à formação de contaminantes (compostos de nitrogênio e HAP) com mais facilidade. Portanto, considerando o maior teor de conversão de bio-óleo e menor geração de poluentes, a temperatura ideal para <i>Desmodesmus sp.</i> a conversão de craqueamento térmico foi de cerca de 650 ° C.</p>	<p>2017</p>	<p>International Journal of Agricultural and Biological Engineering.</p>	<p>10.25165/ijabe.20171004.3348</p>
<p>Ceria promoted deoxygenation and denitrogenation of <i>Thalassiosira weissflogii</i> and its model compounds by catalytic in-situ pyrolysis</p>	<p>Tevfik Aysu, M. Mercedes Maroto-Valer, Almara Sanna</p>	<p>Py-CeO₂, NiCeAl₂O₃ e MgCe / Al₂O₃</p>	<p>Os catalisadores de cério reduziram consistentemente o teor de N no bio-óleo. A pirólise de celulose microcristalina, clara de ovo em pó, misturas de óleos de palma-jojôba, compostos do modelo para <i>Thalassiosira weissflogii</i> foram realizados com CeO₂ a 500 ° C, para avaliar seu mecanismo de aprimoramento catalítico. Produtos orgânicos leves, aromáticos e alifáticos foram originados de carbonídrato, proteínas e lipídios, respectivamente. Desidratação e descarboxilação foram as principais reações envolvidas na desoxigenação de algas e compostos modelo, enquanto o nitrogênio foi removido como NH₃ e HCN. O CeO₂ aumentou as reações de descarboxilação em comparação com a ausência de catalisador, com a produção de cetonas. Os resultados mostraram que os catalisadores tiveram um efeito significativo na composição dos produtos de pirólise de <i>T. weissflogii</i>. Os catalisadores CeO₂, NiCeAl₂O₃ e MgCe / Al₂O₃ aumentaram os alifáticos e diminuíram o conteúdo de oxigênio nos bio-óleos para 6–7% em peso do conteúdo inicial de O₂ nas algas. Os catalisadores de céria também foram capazes de reduzir consistentemente o conteúdo de N no bio-óleo para 20-38% do conteúdo no material original, sendo o NiCe / Al₂O₃ o mais eficaz.</p>	<p>2016</p>	<p>Bioresource Technology</p>	<p>http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.050</p>

<p>Non-catalytic fast pyrolysis and catalytic fast pyrolysis of <i>Nannochloropsis oculata</i> using Co-Mo/γ-Al₂O₃ catalyst for valuable chemicals</p>	<p>Ribhu Gautam , R. Vinu</p>	<p>Co-Mo/γ-Al₂O₃</p>	<p>Experimentos de pirólise rápida não catalítica e catalítica (CFP) foram conduzidos em um micropirólisador acoplado a um CG-MS, para estudar os efeitos da temperatura, razão catalisador / alga e carga de metal no suporte na composição de pirólisado. As razões de massa de catalisador para algas usadas foram 1: 3, 1: 1 e 2: 1. Os principais compostos orgânicos da pirólise rápida não catalítica e da CFP da microalga foram nitrilos de cadeia longa, alcanos e alcenos de cadeia longa, hidrocarbonetos poliaromáticos e monoaromáticos. A temperatura ótima de pirólise rápida sob condições não catalíticas que promoveu a seletividade de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos foi de 500 °C. A incorporação do catalisador Co-Mo / γ-Al₂O₃ promoveu a formação de compostos orgânicos específicos como 1-isocianobutano e dimetilceteno na faixa de 35% de seletividade. Propõe-se que as vias de formação desses compostos envolvam reações de desidratação, isomerização, cetonização e adição de CH das porções amida e ácido carboxílico geradas a partir das frações protéicas e lipídicas da alga. Devido ao baixo conteúdo de oxigênio nos pirólisados da PCP, o valor calorífico estimado dos orgânicos nos pirólisados foi maior (33-39MJkg⁻¹) do que o da microalga (18MJkg⁻¹).</p>	<p>2018</p>	<p>Algal Research,</p>	<p>https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.06.024</p>
<p>Produção de Quinimons e outros produtos de pirólise de microalgas catalisadas por Co/γ-Al₂O₃</p>	<p>Rocha, S. et al</p>	<p>Co/γ-Al₂O₃</p>	<p>Este estudo investigou a pirólise de microalgas <i>Desmodesmus sp.</i> previamente acetiladas, utilizando catalisadores γ-Al₂O₃ impregnados com Mo e Co. As amostras foram caracterizadas por DRX, FTIR e TGA/DTG, e os produtos analisados por Py-GC/MS. A acetilação aumentou a fração lipídica da biomassa possibilitando maior rendimento de fração pirólítica líquida. A pirólise catalítica com Mo/γ-Al₂O₃ a 500 °C apresentou alta seletividade para ésteres, com destaque para o 2-hidroxi-2-metilpropionato de metila (81,61%), enquanto o Co/γ-Al₂O₃ favoreceu a produção de hidrocarbonetos na faixa C5-C10. Os resultados demonstram o potencial da combinação entre pré-tratamento químico e catalise na melhoria do bio-óleo de microalgas.</p>	<p>2025</p>	<p>23° CBCAT</p>	<p>https://submissao.cbcat.ufscar.br/index.php/23CBCAT/article/view/204161</p>
<p>Catalytic pyrolysis-GC/MS of <i>Spirulina</i>: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals</p>	<p>Bruna M.E.Chagas, Christina Dorado, Michelle J.Serapigli, Charles A. Mullen, Akwasi A. Boateng, Marcus A.F.Melo, Carlos H.Ataide</p>	<p>450°C, 30s, SiO₂/Al₂O₃/H-SM5</p>	<p>Verificou-se que os catalisadores HZSM-5 de alta acidez e proporção Si/Al= 23, isto é baixo teor de Al, poderiam maximizar a conversão de Spirulina em hidrocarbonetos aromáticos, mas catalisadores de menor acidez aumentaram a produção de hidrocarbonetos alifáticos, fenóis e certos nitrogenados. A análise do componente mostra que é possível favorecer um conjunto de espécies químicas sobre outra para a conversão de <i>Spirulina</i> variando os tipos de catalisadores e cargas permitindo a flexibilidade para projetar sistemas escalados para maiores rendimentos de determinadas classes químicas, como hidrocarbonetos aromáticos, fenóis e nitrogenados aromáticos através da manipulação das propriedades ou cargas do catalisador.</p>	<p>2016</p>	<p>Fuel</p>	<p>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.076</p>

<p>Comparison of direct and indirect pyrolysis of micro-algae <i>Kochrysia</i></p>	<p>Xin Wang, Bingwei Zhao, Xiaohan Tang, Xiaoyi Yang</p>	<p>475 °C</p>	<p>Foram investigados o rendimento e a composição do óleo de pirólise no processo de pirólise direta e indireta, o que indicou que a pirólise das microalgas forneceu uma maneira potencial de converter proteína e carboidratos em biocombustíveis. A pirólise de microalgas com extração lipídica tem maior rendimento total de óleo do que apenas a pirólise direta das microalgas. Houve um aumento para compostos fenólicos e n-heterocíclicos e uma diminuição para hidrocarbonetos em óleo de pirólise de microalgas. Há uma diminuição aparente de C12 - C16 e quase nenhuma distribuição de carbono de C17 - C22 para pirólise de microalgas. Com base na composição da matéria-prima pirólise, os rendimentos do óleo de pirólise foram simulados por compostos modelo de combustível e sua precisão foi inferior a ±4,4%. Considerando o rendimento total do óleo e as características, a pirólise das microalgas após o processo de extração lipídica é uma forma promissora de utilização de microalgas.</p>	<p>2015</p>	<p>Bioresource Technology</p>	<p>https://doi.org/10.1016/j.biores.2014.11.015</p>
<p>Catalytic pyrolysis of microalgae <i>Tetraselmis suecica</i> and characterization study using <i>in situ</i> Synchrotron-based Infrared Microscopy</p>	<p>Nur Hidayah Zainan, Srikanth Chakravartul Srivatsa, Sankar Bhattacharya</p>	<p>TG, (SI / AI = 30, 60), 300, 400, 500 e 600°C</p>	<p>Neste estudo, a pirólise direta e catalítica das microalgas <i>Tetraselmis suecica</i> foi realizada para determinar a composição do bio-óleo obtido. A análise termogravimétrica mostrou que a altas taxas de aquecimento, a temperatura de decomposição e a evolução da matéria volátil aumentaram. Os resultados da pirólise direta identificaram que a temperatura ideal para a produção de bio-óleo é de 400°C. O bio-óleo produzido a partir da pirólise catalítica mostrou uma diminuição nos compostos oxigenados, o que indica que a adição de catalisador de zeólito (SI/AI = 30, 60) pode melhorar a composição do bio-óleo. No entanto, o catalisador zeólito (SI/AI = 30) apresentou uma diminuição maior nos compostos oxigenados em comparação com (SI/AI = 60). Além disso, este estudo mostrou que alguns grupos funcionais estão ainda presentes na biomassa <i>Tetraselmis suecica</i> após pirólise 550 °C (taxa de aquecimento de 5 °C/min), enquanto a maioria já desapareceu a 350 °C (150 °C/min) ao usar a microscopia infravermelha <i>in situ</i> baseada em síncrotron.</p>	<p>2015</p>	<p>Fuel</p>	<p>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.030</p>
<p>Comparative study on flash pyrolysis characteristics of microalgal and lignocellulosic biomass in entrained-flow reactor</p>	<p>IKrisnita Malitina, Arash Tahmasebi, Jianglong Yu, Sergey N. Saltykov</p>	<p>600-900°C</p>	<p>A pirólise rápida de uma mistura de microalga <i>Chlorella vulgaris</i> microalgas (MA) e casca de palmeira (PKS) foi investigada na faixa de temperatura de 600 a 900 °C. Os maiores rendimentos de bio-óleo de 60,22 % em peso e 73,74 % em peso foram obtidos durante a pirólise MA e PKS a 800°C e 600 °C, respectivamente. Os resultados mostram que o bio-óleo MA era rico em hidrocarbonetos e compostos contendo nitrogênio, enquanto o bio-óleo PKS continha principalmente fenóis, ésteres e hidrocarbonetos. A alta concentração de compostos contendo nitrogênio no bio-óleo da MA foi atribuída à sua natureza de alta proteína. Compostos primários de aminoácidos básicos, como triptofano e histidina na MA. A formação de aromáticos de anel único (como estireno) durante a pirólise de MA foi o resultado da decomposição de aminoácidos fenilalanina. O maior teor de fenóis na PKS foi atribuído à decomposição da lignina em sua estrutura. Os HAP no bio-óleo PKS foram formados durante as reações secundárias da fase gasosa resultado da combinação direta de anéis aromáticos. A concentração de H₂ e CO em bio-gás geralmente aumenta com a temperatura, enquanto a concentração CO₂ mostrou uma tendência oposta. A análise de bio-carvão mostrou que, em temperaturas mais altas de pirólise, a concentração de grupos funcionais diminuiu em bio-carvão, enquanto a formação de anéis aromáticos de grande porte e carbono amorfo foi aprimorada. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram que a esfericidade e a suavidade da superfície aumentavam com a temperatura, indicando amolecimento das partículas de biomassa sob altas taxas de aquecimento.</p>	<p>2017</p>	<p>Energy Conversion and Management</p>	<p>https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.013</p>

Hidropirólise

Catalytic hydrolysis of microalgae: Influence of operating variables on the formation and composition of bio-oil	Zhoufan Chang, Peigao Duan, Yuping Xu	A hidropirólise catalítica de microalgas foi realizada em um reator descontínuo. O Mo ₂ C foi identificado como o catalisador mais adequado entre os catalisadores estudados. A reação de hidropirólise foi controlada termicamente. O Mo ₂ C promoveu a desoxigenação e dessulfuração do HPO. Os HHVs do óleo de pirólise variam entre 35,3 e 39,3 MJ / kg.	2015	Bioresource Technology https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.014
Nitrogen Removal from Oil: A Review*	Glaucaia H. C. Prado, Yuan Rao, Arno de Klek	A remoção seletiva de compostos contendo nitrogênio do óleo e das frações é de interesse devido ao potencial impacto de tais compostos nos produtos e processos. Incluem formação de goma, inibição e desativação de catalisador ácido, corrosão relacionada ao par ácido-base e complexação de metais. É fornecida uma breve visão geral das classes de compostos nitrogenados encontrados no óleo. A revisão dos processos para remover o nitrogênio do petróleo enfatiza estudos que investigaram a desnitrogenação de matérias-primas. Os principais processos são hidrotreamento, particionamento fase líquido-líquido, desafatagem de solventes, adsorção, conversão química seguida de separação e conversão microbiana. Os processos de conversão química incluem desnitrogenação oxidativa, N-alkilação, complexação com sais metálicos e conversão em água a alta temperatura. Existem muitos processos para a desnitrogenação por separação dos produtos ricos em nitrogênio do óleo sem remover o grupo nitrogênio dos compostos que o contêm. Como consequência, a maioria desses processos é viável principalmente para a remoção de nitrogênio de óleos com baixo teor de nitrogênio, normalmente com <0,1% em peso de N. Atualmente, a hidrodemnitrogenação parece ser o único processo industrialmente viável para remoção de óleos com alto teor de nitrogênio. Foram examinadas a hidropirólise catalítica e a co-hidropirólise de microalgas e macroalgas e óleo de motor usado (UEO) para a produção de possíveis combustíveis para automóveis. A co-hidropirólise de algas e UEO produziram óleos que possuíam um teor ligeiramente superior de H e C, uma relação atômica H/C mais alta e um heteroátomo extensivamente reduzido (59,78 e 75,62% para O, 6,98 e 81,65 para N e 43,30 e 86,41 quanto ao teor de S) e razão atômica C/C comparados aos óleos obtidos por hidropirólise de algas, com exceção do óleo produzido a partir de UEO e <i>Schizochytrium limacinum</i> (SL). Verificou-se que a co-hidropirólise de microalgas e UEO diminui as quantidades de hidrocarbonetos saturados e aromáticos presentes nos óleos em comparação com a hidropirólise das microalgas, exceto a espécie SP. Por outro lado, a co-hidropirólise de macroalgas e UEO resultou em um número aumentado de hidrocarbonetos saturados e em um conteúdo aromático diminuído nos óleos em comparação com a hidropirólise das macroalgas, exceto a espécie LM. A co-hidropirólise de algas e UEO também levou a um aumento da recuperação de energia variando de 80,19 a 91,26% em comparação com a hidropirólise de algas variando de 53,25 a 79,58%. Todos os óleos de pirólise fluíram bem e tinham viscosidades semelhantes de aproximadamente 8,0 mPa.s.	2016	Energy Fuels https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.energyfuels.6b02779
Catalytic hydrolysis and co-hydrolysis of algae and used engine oil for the production of hydrocarbon-rich fuel	Wei-Hong Yan, Kai Wang, Pei-Gao Duan, Bing Wang, Feng Wang, Xian-Lei Shi, Yu-Ping Xu	As sementes de <i>Callophyllum inophyllum</i> L. possuem alto teor de óleo; os ácidos graxos e triglicérides dessas sementes podem ser quebrados na bio-gasolina, que não contém oxigênio na estrutura de hidrocarbonetos. Este trabalho teve como foco a preparação e formulação dos catalisadores NiMo /Al ₂ O ₃ e NiMo / H-Zeolite, utilizados no processo de craqueamento de óleo de sementes de <i>Callophyllum inophyllum</i> L. para produção de bio-gasolina. Os produtos foram principalmente de cadeia linear de parafina (C10-C19), com área de pico de 59,5% com base na análise de GC-MS.	2017	Energy https://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.054
Cracking <i>Callophyllum inophyllum</i> L. Oil to Bio-gasoline by Micro-porous Based Zeolite and Al ₂ O ₃ Catalysts *	Savitri, R.Effendi, G.Primahana, S.Tursiloadi	A hidropirólise (H2Py) é uma maneira eficaz de converter microalgas em bio-óleo com baixo oxigênio. A pressão inicial moderada de hidrogênio é indispensável no H2PY. A temperatura afeta significativamente o rendimento do produto e as propriedades dos HPOs. Os HHVs dos HPOs são estimados entre 32,8 e 38,9 MJ/kg. Cerca de 85% da energia originalmente presente nas microalgas é recuperada como óleo.	2015	Procedia Chemistry https://doi.org/10.1016/j.proci.2015.12.092
Non-catalytic hydrolysis of microalgae to produce liquid biofuels	Peigao Duan, Xiujun Bai, Yaping Xu, Aiyun Zhang, Feng Wang, Lei Zhang, Juan Miao	Os produtos líquidos da separação bifásica óleo-água foram obtidos por co-hidropirólise. Quase não existem compostos oxigenados na fase oleosa. A seletividade máxima dos hidrocarbonetos aromáticos atingiu 67,8% na fase oleosa, principalmente aromáticos monocíclicos. As vias de formação de aromáticos no processo de co-hidropirólise foram discutidas.	2013	Bioresource Technology http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.050
Aromatic hydrocarbons production and synergistic effect of plastics and biomass via one-pot catalytic co-hydrolysis on HZSM-5	Wenjun Chen, Jifu Lub, Changsen Zhang, Yanyun Xie, Yuhang Wang, Jie Wang, Ruiqin Zhang		2018	Journal of Analytical and Applied Pyrolysis https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104800

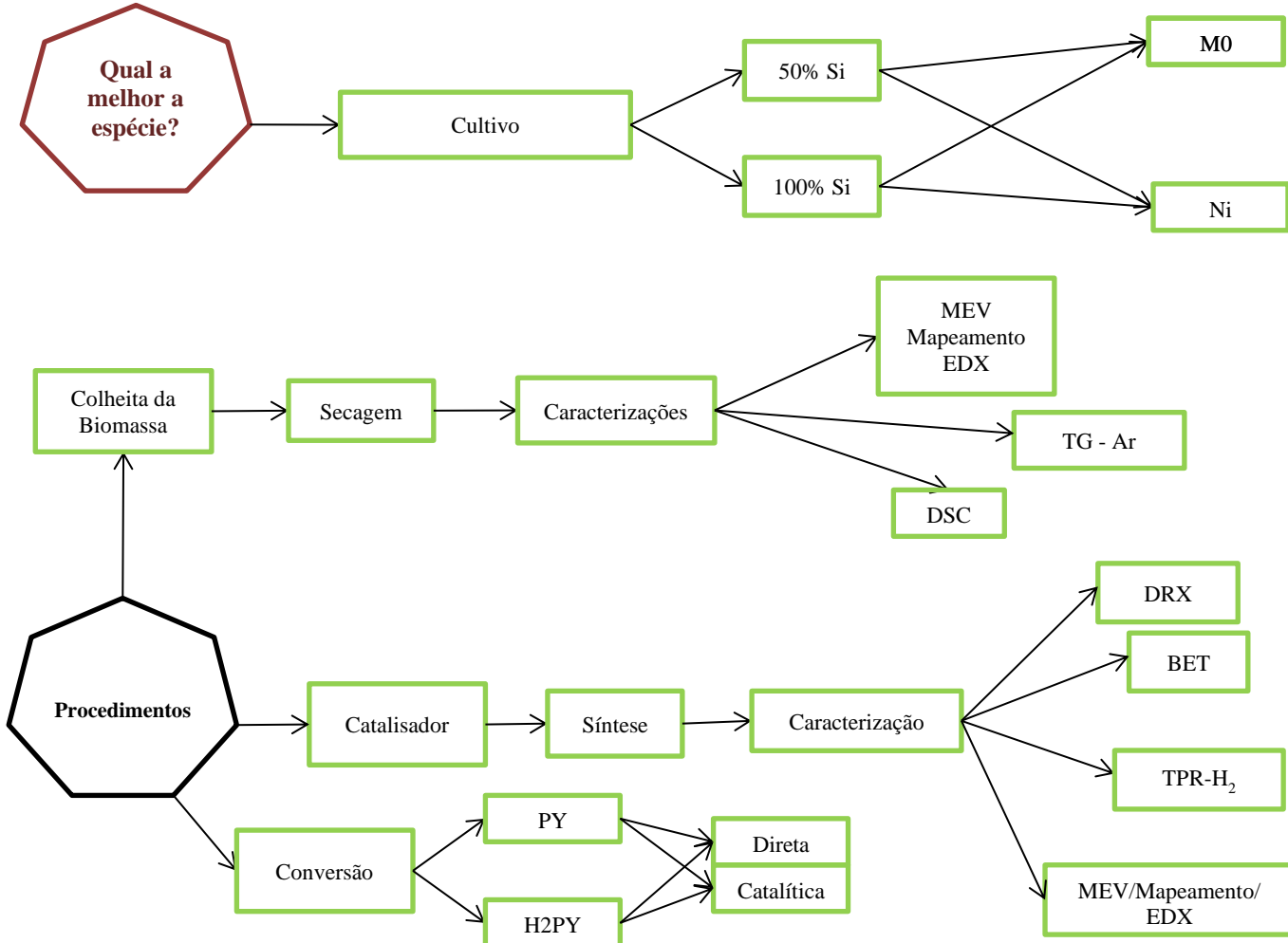
Comparative study of fast pyrolysis, hydrolysis and catalytic hydrolysis of poplar sawdust and rice husk in a modified Py-GC/MS microreactor system: Insights into product distribution, quantum description and reaction mechanism*	Yifeng He, Yingnan Zhao, Meiyun Chai, Zhongyue Zhou, Manobendra Sarker, Chong Li, Rongzhou Lin, Junmeng Cai, Xinghua Liu	Um estudo abrangente de Py, H2PY e H2PY catalítico de serragem de alamo e casca de arroz foi relatado. O H2PY de serragem de alamo assistida por Rh / ZrO ₂ obteve a maior quantidade de hidrocarbonetos (49,14%) e DE (87,6%), sendo a desoxigenação semelhante no H2PY e no H2PY catalítico da casca de arroz.	2020	Renewable and Sustainable Energy Reviews	https://doi.org/10.1016/j.sre.2019.109604
Catalytic hydrolysis of licuri oil for the production of sustainable biofuels*	DA Gírlane, ROCHA, ARIAS, Santiago; ANDRADE, José Geraldo; FRANCISSCO, José Marcos.	A dependência de fontes de energia que poluem o meio ambiente e contribuem para o aquecimento global é um problema que requer múltiplas soluções para ser superado. O Brasil é um grande produtor de oleaginosas que podem servir como matéria-prima para a produção de biocombustíveis sustentáveis, como a palma de licuri (<i>Syagras coronata</i>). O óleo de licuri é composto principalmente por ácidos graxos saturados de cadeia média, predominantemente ácidos láurico e mirístico. A pirólise desses ácidos graxos pode produzir hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação. Entretanto, a pirólise em um ambiente inerte produz muitos compostos oxigenados. Uma forma de reduzir esses oxigenados é o uso de catalisadores e o processo de pirólise na presença de hidrogênio, a hidropirólise. Este estudo tem como objetivo avaliar o potencial de hidrodeseoxigenação (HDO) do óleo de licuri na presença de catalisadores para a produção de biocombustíveis via hidropirólise catalítica. Catalisadores de zeólita HZSM-5, puros ou impregnados com 15% e 3,5% de Mo.	2024	XIV Encontro de Catalise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste	https://submissao.sbcnar.org/index.php/sbcnar/article/view/32
Recent advances on fast hydrolysis of biomass	Fernando Resende	Embora a hidropirólise da biomassa tenha sido estudada por muitos anos, ela foi caracterizada por longos períodos de residência e baixas taxas de aquecimento. Por outro lado, a hidropirólise rápida, a rápida decomposição de um material orgânico sob uma atmosfera de hidrogênio, foi relatada principalmente nos últimos cinco anos. Há um interesse crescente no tópico, e este artigo revisa a hidropirólise rápida da biomassa, descrevendo descobertas anteriores, desafios atuais e oportunidades de pesquisa para o futuro. A literatura atual mostra que a hidropirólise rápida catalítica produz principalmente hidrocarbonetos aromáticos, mas também podem ser produzidos alcanos e naftênicos sob condições apropriadas se for adicionada uma unidade secundária para hidrotreamento (melhoramento ex situ). Em comparação com a pirólise rápida catalítica, os rendimentos em hidrocarbonetos são mais elevados e a desativação do catalisador mais lenta.	2016	Catalysis Today	http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.004
Fast hydrolysis of biomass Conversion: A comparative review *	Shinyoung Oh, Jechan Lee, Su Shung Lam, Eihann E. Kwon, Jeong-Myeong Ha, Daniel C.W. Tsang, Yong Sik Ok, Wei-Hsin Chen, Young-Kwon Park	Hidropirólise rápida (ou seja, pirólise sob atmosfera de hidrogênio operando em alta velocidade) é uma tecnologia promissora para a conversão de biomassa em combustíveis líquidos. Essa abordagem de pirólise é relatada como mais eficaz do que a pirólise rápida convencional na produção de hidrocarbonetos aromáticos e na redução do teor de oxigênio do bio-óleo obtido em comparação com a hidrodeseoxigenação. Com base na literatura atual, diversos processos de hidropirólise rápida e não catalítica são revisados e discutidos. Também são destacados esforços para combinar o processo rápido de hidropirólise e hidrotreamento. Pontos a serem considerados para futuras pesquisas sobre hidropirólise rápida e desafios pendentes também são discutidos.	2021	Bioresource Technology	https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126067

* Não contempla microalgas

4.0 Metodologia

O fluxograma 1 simplifica a metodologia utilizada no trabalho, bem como os tópicos subsequente ao fluxograma indicam interesse em cada etapa. Mais detalhes dos métodos e processos utilizados podem ser encontrados na seção de materiais e métodos.

Fluxograma 1: Metodologia geral do trabalho de tese



Fonte: elaborado pela própria autora.

1. Cultivo axênico da microalga *Halimnobia co.*, em fotobioreatores fechados, sob condições controladas;
2. Caracterização da biomassa obtida por análise morfológica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); análise da estabilidade térmica, teor de cinzas, e da macro composição mineral das biomassas por Termogravimetria (TG e DTA), análise do teor de ácidos graxos das biomassas por Pirólise rápida associada à cromatografia a gás e espectrometria de massas (PY-GC-MS); Medida do poder calorífico por Calorimetria Diferencial (DSC);

3. Pirólise térmica e catalítica das biomassas produzidas, utilizando um micropirolisador diretamente acoplado a um cromatógrafo a gás, ligado a um espectrômetro de massas (GC/MS);
4. Síntese de catalisadores que valorizem os rendimentos e a qualidade dos biocombustíveis;
5. Caracterização dos catalisadores por: Difração de Raio-X (DRX); Fluorescência de Raio-X (FRX) e Redução Termoprogramada sob atmosfera de Hidrogênio (TPR-H₂);
6. Pirólise catalítica, com o catalisador sintetizado (etapa 4), utilizando um micropirolisador diretamente acoplado a um cromatógrafo a gás, ligado a um espectrômetro de massas (PY-GC/MS);
7. Identificação e análise qualitativa dos produtos de pirólise via cromatografia e espectrometria de massas (CG-MS), utilizando a base de dados NIST
8. Investigação da influência da atmosfera de H₂ na reação de hidropirólise, tanto térmica quanto catalítica (H₂PY/CG/MS);

5.0 Materiais e Métodos

5.1 Cultivo da *Halamphora co.*

Halamphora co., obtida do banco de cepas do Laboratório de Bioenergia e Catálise (LABEC), foi pré-inoculada por 10 dias, sempre em condições do cultivo controladas, como apresentado na Tabela 2, usando o Meio Conway modificado (preparo do meio ilustrado na Figura 4 e na Tabela 3) no teor de silicato, 100% - quantidade tradicional e 50% - a metade da tradicional, e nos parâmetros que seguem na Tabela 2, abaixo:

Tabela 2: Principais parâmetros e condições de cultivo utilizadas

Parâmetros	<i>Halamphora coffeaeformis</i>
Luminosidade	50 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}^{-1}$ * em fotoperíodo: 12 por 12h
Agitação	140 rpm
Adição de CO ₂	Não
Temperatura (°C)	35
Volume de cultivo	200 mL
pH	8,5

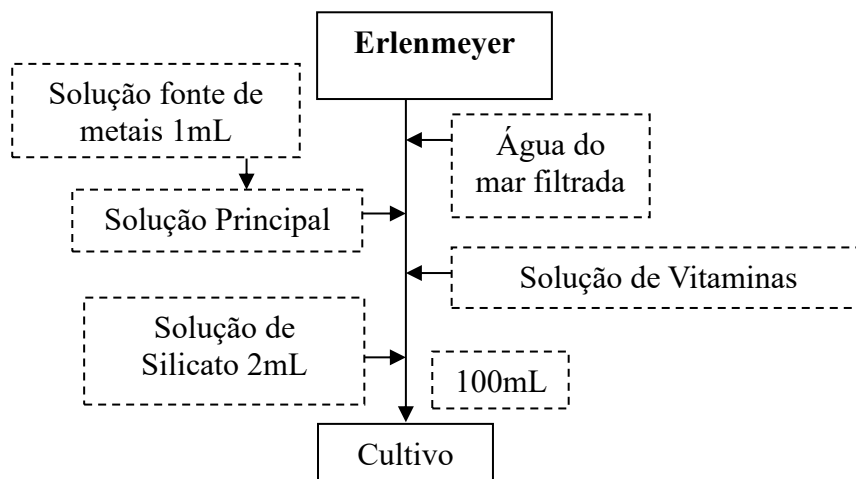


Figura 4: Preparo de 1 litro de meio Conway de cultivo

Tabela 3: Composição a cada litro das soluções do meio de cultivo Conway

Solução Principal	Quantidades
Na ₂ EDTA	45,0 g
FeCl ₃ 6H ₂ O	1,30 g
MnCl ₂ 4H ₂ O	0,36 g
H ₃ BO ₃	33,6 g
NaH ₂ PO ₄ 2H ₂ O	20,0 g
NaNO ₃	100,0 g

Água Destilada	1000 mL
Solução de sais: fonte de metais	
ZnCl ₂	2,1 g
CoCl ₂ 6H ₂ O	2,0 g
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O	0,9 g
CuSO ₄ 5 H ₂ O	2,0 g
Água Destilada	100 mL
Solução de Vitaminas	
Tiamina	100 mg
Cianocobalamina	2,0 mg
Biotina	1,0 mg
Água Destilada	1000 mL
Solução de Silicato	
Na ₂ SiO ₄ .5H ₂ O	4,0 g
Água Destilada	100 mL
<u>Adicionar 2 mL para cada litro de água do mar, se 100% Si, ou 1 mL por litro de água do mar se 50 % Si</u>	

5.1.1 Cultivo de *Halamphora co.* em presença de níquel e diferentes níveis de silicato

Os ensaios ocorreram segundo um planejamento simples com dois blocos experimentais. Em cada bloco foram consideradas duas etapas: uma com 30 dias e outra com 20 dias de cultivo. Na primeira etapa foram preparados 8 meios de cultivos (de 200mL), em dois níveis de teor de silicato de sódio, 100% - nível superior (+) e 50% - nível inferior (-), ou seja 4 de cada. Nestes iniciou-se o cultivo com 20% em volume de *Halamphora co.* pré-inoculada por 10 dias. Após os 30 dias, iniciou-se a segunda etapa, em que foram adicionados 10 µL nitrato de níquel nos cultivos com os dois níveis de teor de silicato, mantendo uma referência sem a adição de metais (M0) para cada. Após os 20 dias de duração da segunda etapa, a biomassa foi recolhida, lavada, seca por 24 horas a 60 °C, e armazenada em freezer (-4°C). O sal níquel (Ni(NO₃)₂ .6H₂O), possui alto grau de hidratação, então a concentração de Ni²⁺ da solução de trabalho, e por consequência a quantidade de níquel adicionada ao experimento foi determinada por Espectrometria por Fluorescência de Raio-X. A concentração da solução de nitrato de níquel foram 5,98 x10⁻² g/mL, o que implica em uma concentração no cultivo de 3ppm. A matriz na tabela 4, resume os experimentos e as respectivas condições.

Por se tratar de experimentos de longo tempo de duração, mais de 50 dias, os mesmos não foram realizados todos em duplicatas, mas para realizar uma análise estatística simples. Após

os cultivos uma amostra de cada meio pós cultivo foi reservada para futuras análises.

Tabela 4: Experimentos de cultivo

Silicato	Metal	Amostra
+	MO	H_100_MO (duplicata)
+	MO	H_100_MO
-	MO	H_50_MO (duplicata)
-	MO	H_50_MO
+	Ni	H_100_Ni
-	Ni	H_50_Ni

H= *Halamphora* co.; 100= 100% de silicato sugerido no meio Conway; 50= 50% de silicato sugerido no meio Conway; MO= Sem metais adicionados além do meio Conway; Ni- Solução de nitrato de níquel adicionado;

5.1.2 Curva de crescimento da primeira fase de cultivo da *Halamphora* co.

A curva de crescimento da primeira fase de cultivo (primeiros 30 dias) foi determinada usando gravimetria. Para esta medida, foi utilizado filtro da marca Macherey – Nagel-GF6, tratado a 60 °C por 24 h, e tarado. Uma alíquota de 20 mL do cultivo foi centrifugada (10 min a 1400 rpm), o sobrenadante descartado e a biomassa de fundo foi lavada com 20 mL de solução de NaCl a 0,9% (m/v). Essa mistura menos salgada foi filtrada à vácuo, utilizando o respectivo filtro tarado. O filtro e a biomassa nele impregnada foram mantidos na estufa por mais 24 h a 60 °C, em seguida novamente pesados, e a massa da biomassa seca obtida por diferença.

5.2 Análises Termogravimétricas

5.2.1 Análise do teor de umidade, voláteis e cinzas das biomassas

A técnica de termogravimetria diferencial foi utilizada para determinar a quantidade de material altamente volátil (umidade), material volátil médio (voláteis) e teor de cinzas. As análises foram realizadas em termobalança modelo DTG-60/60H (Shimadzu), com sensibilidade de 0,1 µg, empregando massa de amostra de aproximadamente 2 mg, cadinho de platina e razão de aquecimento de 20 °C/min. O intervalo de aquecimento foi entre 20 a 750 °C usando atmosfera oxidante, ar sintético, com vazão de 10 mL/min.

5.2.2 Análise do teor total de lipídios

Para analisar o teor de lipídios contido na biomassa foi utilizado uma rampa térmica descontínua com dois patamares, segundo o método utilizado por Maddi *et al.*, 2017, em que os autores consideram que o teor em massa de triglicerídeos dentro da biomassa de *Chlorella* sp.,

Scenedesmus sp. e *Schizochytrium sp.*, consistia da perda de massa entre 320 e 420 °C. Foi usado cadinho de alumina, com aproximadamente 2 mg de amostra de biomassa seca. Uma vazão de 50 mL/min de N₂(g) foi usada como gás de varredura para manter uma atmosfera inerte. As amostras foram primeiro aquecidas até 320 °C e mantidas isotermicamente por 15 minutos e reaquecidas até 420 °C e mantidas por 15 minutos nesta temperatura. A taxa de aquecimento foi 20 °C/min.

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial- DSC

Para determinar a densidade energética inicial da biomassa, foi utilizada a calorimetria exploratória diferencial (DSC) como técnica, e foi usado o equipamento DSC-60 da Shimadzu. A rampa térmica utilizada teve taxa de aquecimento igual a 10 °C/min, da temperatura ambiente até 600 °C, sob fluxo de ar sintético de 50 mL/min. O cadinho utilizado foi de alumínio, contendo aproximadamente 2 mg de biomassa.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Mapeamento e Espectrometria de raio - X por Energia Dispersiva de Superfície (EDS)

Para análise morfológica, do catalisador e da biomassa foi empregada a técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV), com instrumento de marca JEOL, modelo JSM-6610LV. Este é equipado com espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDS), permitindo conhecer a composição elementar (quantitativa) da região analisada; e um analisador de difração de elétrons retro-espalhados produzindo um mapa dos elementos presentes na amostra.

As amostras foram previamente depositadas sobre fita de carbono, e recobertas com filme de ouro, por metalização, em seguida foram submetidas à análise usando uma potência de 15 KV. Estas análises foram realizadas pelo Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica, localizado no Instituto de Física Nuclear da Universidade Federal da Bahia.

5.4 Catalisadores

5.4.1 Suporte

Foi utilizada gama-alumina (γ -Al₂O₃) comercial (A1) tanto como suporte como catalisador de referência. A Al₂O₃ foi fornecida pela Alcoa Alumínio S/A.

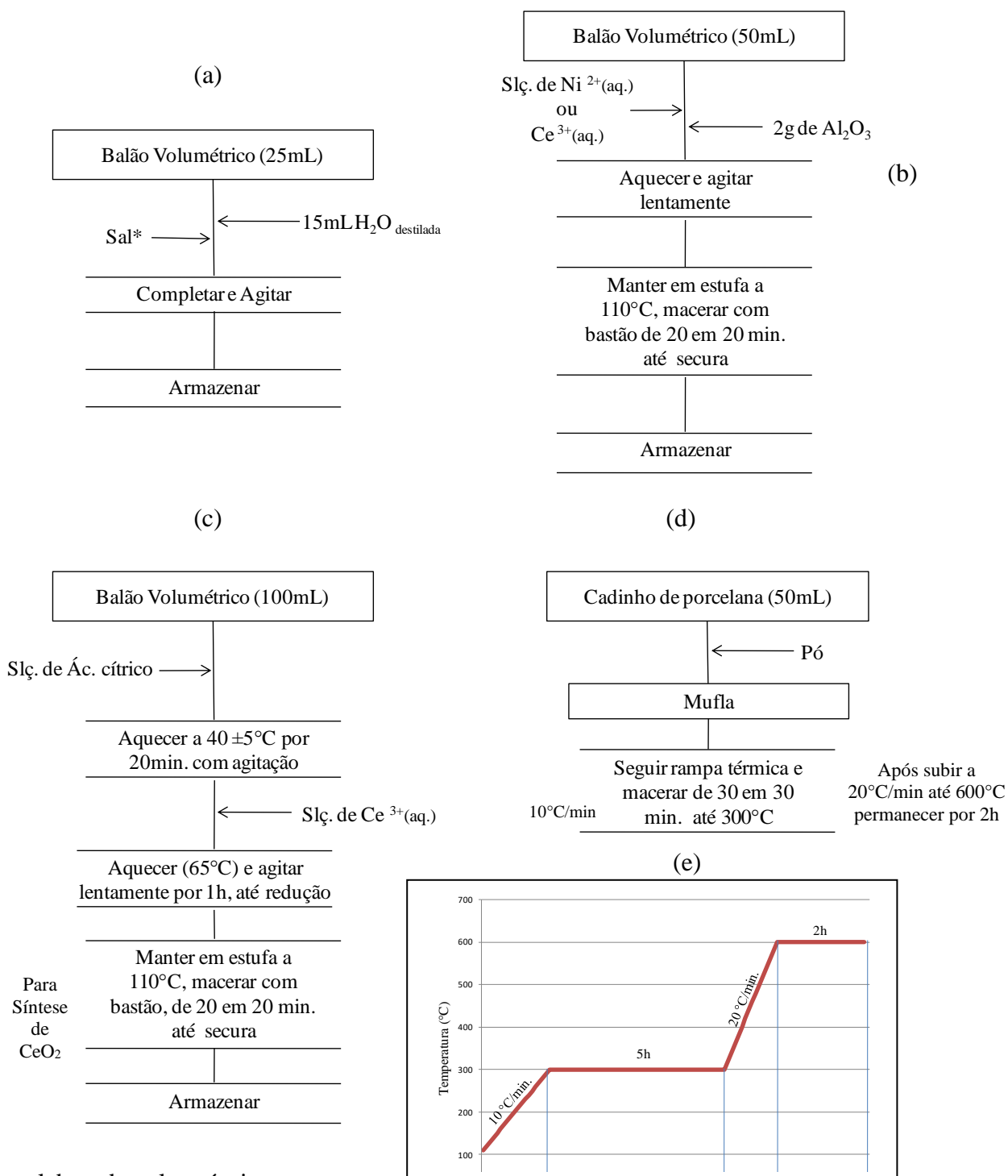
5.4.2 Síntese de catalisador

O suporte, γ -alumina (γ - Al_2O_3), foi impregnado por via úmida com soluções de Ce^{3+} (aq.) e Ni^{2+} (aq.), obtidas pela dissolução dos sais $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, P.A. 97%, e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, P.A. 99,99%, ambos Sigma Aldrich. O procedimento de preparo das soluções está contido na Figura 5(a) e o da impregnação na Figura 5(b).

A proposta foi sintetizar catalisador com total de 20 %, em massa, de óxido NiO e CeO_2 impregnados no suporte ácido, sendo 50% em massa de cada metal. Para síntese do catalisador misto nomeado de 20%_NiO- $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, seguiu-se o fluxograma da Figura 5(b). Nota-se que, a adição da solução de nitrato de cério (III) é precedida pela solução de nitrato de níquel (II).

Uma solução de cada nitrato foi calcinada para produção dos óxidos puros, e dos óxidos adsorvidos na alumina, para fins comparativos na caracterização. O tratamento térmico realizado nas misturas precursoras dos catalisadores e do suporte está disposto nas Figura 5(d) e (e). Os óxidos de NiO e CeO_2 para comparação interna foram obtidos seguindo a Figura 5(d) e (c), respectivamente.

Figura 5: Procedimento de síntese (a) preparo das soluções aquosas dos nitratos e do ácido cítrico; (b) preparo dos catalisadores mistos; (c) preparo do suporte de óxido de cério; (d) calcinação; (e) rampa térmica de calcinação



Fonte: elaborado pela própria autora.

5.5 Difractometria de Raio-X

Para análise das fases cristalográficas contidas nos catalisadores utilizou-se a técnica de difratometria de raio-X, cujo difratômetro foi da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com a radiação Cu K, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, eixo de acionamento Theta-2Theta, intervalo de varredura = 10 – 70, velocidade de varredura de 1°/min, passo de amostragem 0,02°.

5.6 Redução Termo Programada (TPR-H₂) do 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃

A redução ocorreu a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 700 °C, com o patamar de 10 minutos nessa temperatura, sob fluxo de 30 ml/min gás H₂/N₂ com concentração molar de H₂ a 2 %. A massa de catalisador utilizada foi da ordem de 130 mg.

5.7 Análise de Área Superficial

O catalisador comercial e o sintetizado após tratamento em atmosfera de hidrogênio (item 5.6) foram analisados quanto a área superficial por adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂), por isoterma de BET, e ao volume de poros por BJH. As amostras foram mantida sob vácuo a -196 °C, a análise ocorreu a 300°C, com rampa de aquecimento de 10 °C/minuto, utilizando o equipamento da Micromeritics, modelo ASAP 2020.

5.8 Pirólise da Biomassa Seca

A biomassa recolhida e centrifugada (1400 rpm, por 10 minutos) foi seca em estufa a 60 °C por 24 h. Cerca de 0,00100 ± 0,00010g da biomassa seca foi adicionada ao porta amostra de aço inox apassivado (Cup PY1-EC80F, da Frontier LAB) e recoberta por lâ de quartzo, para prevenir fuga de partículas sólida. As reações de pirólise ocorreram no micropirólizador Multi-shot Pyrolyzer Model EGA/PY-3030d, da Frontier Laboratories LTD, conectado *on-line* com um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa do tipo quadrupolo, GC-MS 5799A, da marca Agilent. As pirólises ocorreram a 600 °C, no método térmico de pirólise *Single-Shot- SS* por 15 s. O método cromatográfico de análise do GC-MS usou a coluna capilar UA5-30M- 0,25F, da Frontier Laboratories, com 30m de comprimento, diâmetro de 0,25 mm, com fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano, cujo filme possui espessura de 0,25 µm, submetida a uma temperatura inicial de 40 °C durante 2 minutos, seguida por uma rampa de aquecimento com taxa

de 20°C/min 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 adquiriu massas no intervalo de 40 a 400 m/z.

Para análise dos produtos obtidos, apenas os picos com área maior que 0,1% da área total foram considerados significativos. Eles foram identificados com o auxílio do Banco de Dados NIST, cujos produtos com probabilidade de identificação igual ou superior a 70% foram considerados na análise de dados. Aqueles que apresentaram uma identificação incoerente em termos de lógica na sequência de aparição, e os que possuíram probabilidade de identificação inferior a 70 %, foram agrupados na série Não Identificados – NI.

5.9 Hidropirólise Rápida (H2PY) da biomassa seca

A biomassa hidropirolisada foi a H_100_Ni dessa etapa do estudo. As condições de tratamento foram semelhantes as condições de tratamento descritas na seção anterior (item 5.8). Cerca de $0,000200 \pm 0,000010$ g da biomassa seca foi adicionada ao porta amostra de aço inox apassivado (Cup PY1-EC80F, da Frontier LAB) e recoberta por lâ de quartzo, para prevenir fuga de partículas sólida. As reações de pirólise ocorreram no micropirolisador Multi-shot Pyrolyzer Model EGA/PY-Rx-3050TR, da Frontier Laboratories Tandem LTD, conectado *on-line* com um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa do tipo quadrupolo, GC-MS-QP2020, da marca Shimadzu. As hidropirólises ocorreram a 450 °C, no método térmico de pirólise *Single-Shot- SS* por 2 minutos. O método cromatográfico de análise do GC-MS usou a coluna capilar SH-RTx-5SM com 60m de comprimento, diâmetro de 0,25 mm, com fase estacionária 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano, cujo filme possui espessura de 0,25 µm, submetida a uma temperatura inicial de 40 °C durante 2 minutos, seguida por uma rampa de aquecimento com taxa de 5°C min⁻¹ até 200 °C, seguido por uma taxa de 10°C min⁻¹ até 270 °C onde permaneceu por 5 minutos, seguido de outra rampa de taxa 10 °C/min até 280 °C, onde permaneceu por mais 15 minutos. O fluxo da coluna foi de 84 mL/min, o split de 80, e pressão de 112 kPa. A fonte de íons foi mantida a 250°C, a interface a 280°C, no modo *scan*. As massas/ cagas do detector foram adquiridas no intervalo de 40 a 400 m/z.

O catalisador usado foi 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ pré-reduzido e apassivado na proporção 1 de biomassa para 40 de catalisador (1:40). A pressão de hidrogênio (H₂) no pirolisador foi de 112,0 kPa, e o mesmo foi usado como gás de arraste. Este catalisador foi previamente apassivado em um processo de aquecimento a 10 °C/min até 700 °C, fluxo de 30 mL/min com 2% de H₂/N₂. Foi mantida a atmosfera durante o resfriamento. A temperatura máxima de consumo de hidrogênio foi de 534 °C, identificada por detector de condutividade térmica (TCD).

Para efeito comparativo foi utilizado na mesma temperatura de hidropirólise a biomassa (H_100_Ni) pura e na presença de alumina comercial. Para análise dos produtos obtidos, apenas os picos com área maior que 0,5 % da área total foram considerados significativos. Eles foram identificados com o auxílio do Banco de Dados NIST, cujos produtos com probabilidade de identificação igual ou superior a 70 % foram considerados na análise de dados. Aqueles que apresentaram uma identificação incoerente em termos de lógica na sequência de aparição, e os que possuíram probabilidade de identificação inferior a 70 %, foram agrupados na série Não Identificados – NI.

6.0 Resultados e Discussão

6.1 Cultivos

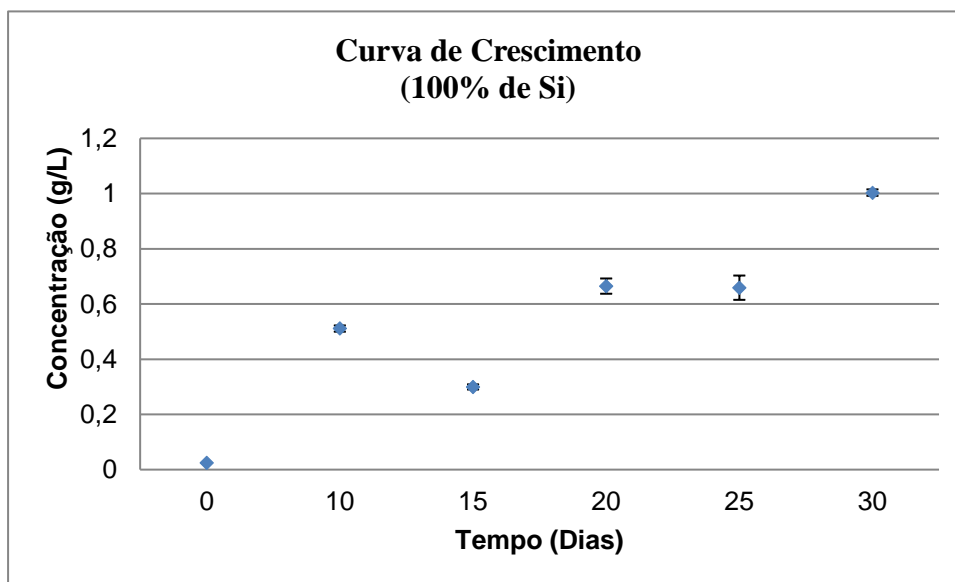
6.1.1 Curva de Crescimento

As quantidades de biomassa estimadas via pesagem da *Halamphora co.*, segundo o protocolo descrito anteriormente para as curvas de crescimento da primeira etapa de cultivo, seguem nas Tabelas 5 e 6 abaixo.

Tabela 5: Acompanhamento do crescimento de *Halamphora co.* por peso seco extrapolado para cada 1 litro de cultivo, como 100% de silicato de sódio

Dias	Duplicata 1 (g)	Duplicata 2 (g)	Média	Desvio
0	0,0245	0,0245	0,0245	-
10	0,5335	0,4885	0,5110	0,0112
15	0,2810	0,3180	0,2995	0,0092
20	0,7200	0,6095	0,6650	0,0276
25	0,7470	0,5710	0,6590	0,0440
30	1,0270	0,9800	1,0035	0,0118

Figura 6: Curva de crescimento da primeira etapa de cultivo da *Halamphora co.*, para condição com 100% de silicato



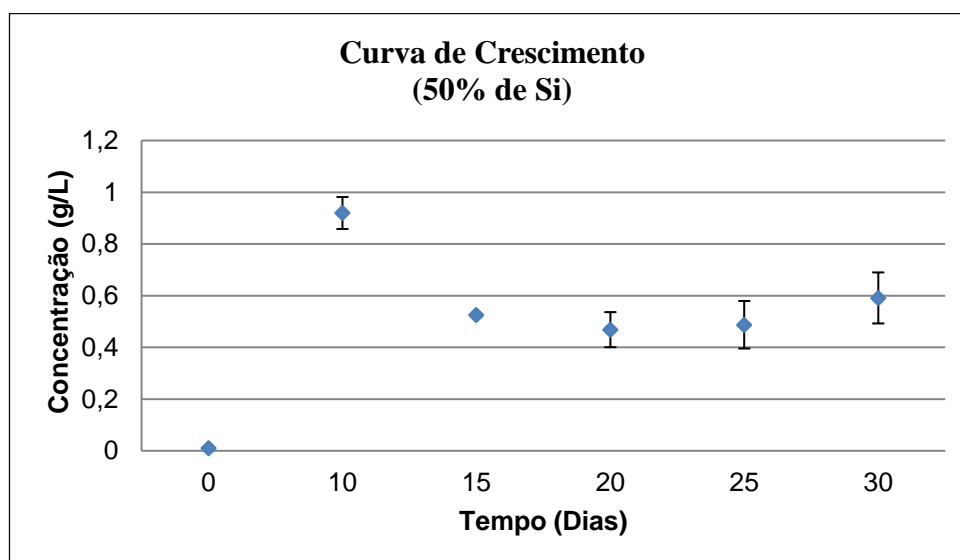
Fonte: elaborado pela própria autora.

Tabela 6: Acompanhamento do crescimento de *Halamphora co.* por peso seco extrapolado para cada 1 litro de cultivo, como 50% de silicato de sódio

Dias	Duplicata 1 (g)	Duplicata 2 (g)	Média	Desvio
0	0,0106	0,0106	0,0106	0,0000
10	0,8760	0,9635	0,9198	0,0619
15*	0,5265	0,5245	0,5255	0,0014
20*	0,5165	0,4205	0,4685	0,0679
25	0,4225	0,5525	0,4875	0,0919
30	0,5215	0,6610	0,5912	0,0987

*Morte e lise de células, presença de gotículas sobrenadante

Figura 7: Curva de crescimento da primeira etapa de cultivo da *Halamphora co.*, para condição com 50% de silicato



Fonte: elaborado pela própria autora.

As massas obtidas nas duplicatas não se diferenciaram muito, dando um pequeno desvio padrão ao resultado, ver Tabelas 5 e 6. Na condição de cultivo com 100% de silicato, os últimos dias ofereceram maior conteúdo mássico, tendo o máximo de massa no 30º dia. Na condição com nível inferior de silicato (50%), houve um máximo mássico no 10º dia. Este fato pode ser atribuído à nova condição com maior oferta nutricional e de silício que no pré-inóculo, viabilizando a multiplicação celular. Na condição com 100% de silicato há um crescimento rápido nos primeiros 10 dias de cultivo, seguido de uma queda no peso do conjunto amostral. Após esta fase de adaptação com maior oferta de silicato e nutrientes que a condição de pré-inoculação, a maior massa é obtida também no 30º dia de cultivo. Todavia, a condição com maior teor de silicato proporcionou mais produção em massa de biomassa de *Halamphora co.*

D' Ippolito, *et al.* (2015), revisaram na literatura o potencial mecanismo de produção de lipídios por diatomáceas. Descreveram que em algumas cepas, ao diminuir em 20% a concentração de nitrogênio e silício do meio de cultivo, houve o aumento da produção de lipídios, especialmente triglicerídeos. No cultivo de *T. weissflogii* e *C. cryptica*, verificaram que estas diatomáceas consumiram silício e nitrogênio em diferentes graus durante a fase de crescimento exponencial, mas este resultado foi acompanhado da redução na taxa de crescimento. As duas espécies responderam de maneira diferente à limitação do Si. A *C. cryptica* cresceu melhor que *T. weissflogii* quando o Si foi reduzido ou ausente no meio. De acordo com Jeffryes *et al.* (2013) e Adams & Bugbee, 2014, após 2 dias, o silício foi imediatamente incorporado quando adicionado ao meio e diminuiu de concentração para quase zero. Já os níveis de nitrogênio diminuíram mais lentamente até 1/3 do valor inicial fornecido quando as células entraram na fase estacionária. Por outro lado, o nitrogênio foi menos consumido com a privação do Si. Estes relatos sugerem que generalizações dos efeitos da limitação de nutrientes não são universais (Machado, 2014).

Foi realizada uma análise do teor de ácidos graxos em uma das duplicatas de cada ponto da curva de crescimento, usando o protocolo de pirólise a 600 °C. Os resultados desses experimentos encontram-se na seção de pirólise.

6.1.2 Cultivo de *Halamphora co.* em presença de níquel

O Ni é essencial para o cultivo de diatomáceas marinhas, como *Phaeodactylum tricornutum*, *Thalassiosira weissflogii* e *Thalassiosira pseudonana*, quando ureia é única fonte de nitrogênio disponível. Este elemento serve como cofator da enzima urease; todavia o Ni em concentrações mais altas inibe o crescimento das diatomáceas, pois metais nas células de microalgas podem causar a formação de espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroxila; ânion superóxido, oxigênio singlete e peróxido de hidrogênio, os quais promovem oxidação dos lipídios, proteínas e ácidos nucleicos, resultando degradação e morte celular. Sob o estresse da presença de metais como Ni, as células tentam se proteger maximizando a síntese de quelantes como fitoquelatina ou exopolímeros em maiores quantidades. Estes quelantes formam ligações com um íon metálico, criando assim um complexo de coordenação quelato-metal e impedindo que íons metálicos interajam com macromoléculas biológicas (SEARS, 2013). Em casos particulares o Ni pode ser parcialmente substituído por cobalto (OLIEVIERA *et al.*, 1984; EGLESTON *et al.*, 2008; MIAZEK *et al.*, 2015).

É importante salientar que a comparação na produção das amostras deve se manter dentro do mesmo bloco de experimentos, pois as massas de inóculo foram diferentes para cada teor de silicato. As amostras sem adição de metais (M0) foram adotadas como referência interna. Ao analisar a Tabela 7, nota-se que para 50% de Si do bloco 1, a presença dos metais causou diminuição da produtividade em biomassa seca. Já para 100% de Si o metal aumentou a produção. No resultado mássico contido na Tabela 7, não se observa uma tendência clara e significativa (diferença da grandeza de 0,1 g) para as amostras além do já comentado em relação aos teores de Si.

Tabela 7: Produção mássica de biomassa seca dos experimentos, extrapolado para 1L de cultivo

Amostra	Massa para 1L de cultivo (g)	Média \mp Desvio
H_100_M0	0,9345	0,8320 \mp 0,1025
H_100_M0 duplicata	0,7295	
H_100_Ni	1,0430	-
H_50_M0	1,1590	0,8199 \mp 0,3391
H_50_M0 duplicata	0,4807	
H_50_Ni	0,8615	-

A acumulação de metais, como cério e níquel, nas células de microalgas pode causar a formação de espécies reativas de oxigênio (OH^\bullet , O_2^- , O_2^* , O_2^{2-}) que oxidam lipídios, proteínas e ácidos nucleicos, os degradando e implicando na morte celular. Como resposta protetora ao estresse oxidativo induzido pelo metal, as microalgas sintetizam agentes quelantes como exopolímeros- exopolissacarídeos (EPS) - em maiores quantidades. Outro mecanismo de defesa contra o estresse é a síntese de compostos antioxidantes (pigmentos, ascorbato) e enzimas (superóxido dismutase, catalase) que são responsáveis por tentarem extinguir as espécies reativas de oxigênio e reduzir os íons metálicos a formas menos reativas. O acúmulo de lipídios também pode ser resultado de estresse oxidativo. Estas biossínteses também podem modificar o tamanho da célula (PERALES-VELA *et al.*, 2006; MIAZEK *et al.*, 2015).

Não é adequado fazer inferências a respeito da biocomposição média das células levando em consideração apenas a massa obtida. O volume médio celular pode compensar o número de células, isto é, as células mais volumosas possuem estrutura maior e podem conter maior teor dos biocompostos desejados como os ácidos graxos, ou nem tanto, como as proteínas, açúcares e umidade. Assim, massas próximas não garantem quantidade semelhantes de biocompostos de interesse. Outros dois fatores contribuem para reduzir a exatidão da determinação da

produtividade em peso seco: o efeito do volume da alíquota e de cultivo global, e o efeito aglutinante dos estimulados principalmente com a redução da sílica no meio. Ambos diminuem a representatividade amostral. Outras medidas devem ser feitas para permitir mais afirmações, como as medidas termogravimétricas, que podem dar noção do percentual de orgânicos e cinzas contidos a cada grama de biomassa (LOURENÇO, 2006; STEPANEK *et al.*, 2016).

6.2 Termogravimetria

6.2.1 Análise do teor total de lipídios

A Tabela 8 mostra as massas de triglicerídeo estimadas para os experimentos.

Tabela 8: Estimativa do conteúdo lipídico das biomassas, usando termogravimetria e o protocolo de Meddi *et al.* 2017

Amostra	Massa inicial (mg)	Massa de triglicerídeos (mg)	% de triglicerídeo
H_100_M0	2,1308	0,2257	10,6**
H_100_Ni	2,1556	0,1951	9,1
H_50_M0	2,1589	0,1876	8,7
H_50_Ni	2,1341	0,1903	8,9

* Massa inicial indicada pela termo-balança.

** 14,7% desprezando umidade e cinzas

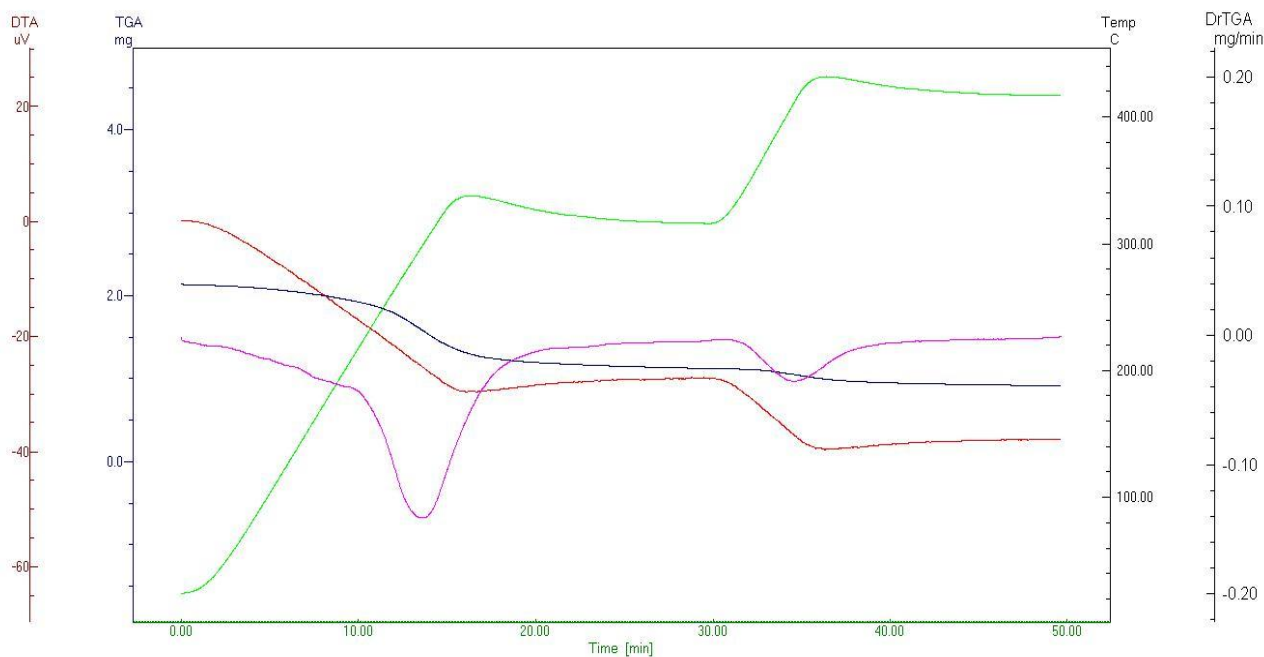
Segundo o protocolo de Maddi *et al.* 2017, a massa perdida na etapa correspondente ao fim da isoterma a 320 °C até o fim da isoterma a 420 °C (ver seção 5.2.2), corresponde a aproximadamente 92 % dos triglicerídeos totais, pois cerca de 8% são perdidos na primeira etapa térmica, estes são considerados lábeis e volatilizam/degradam, junto com proteínas e carboidratos. Os autores afirmaram que a perda de massa observada em amostras de biomassa de oleaginosas, a temperaturas próximas de 420 °C, é devida à volatilização dos triglicerídeos, pois as frações de vapor coletadas durante a pirólise nessa faixa de temperatura consistem principalmente em glicerídeos, ácidos graxos e hidrocarbonetos, que são produtos de degradação dos triglicerídeos. Biopolímeros: carboidratos e proteínas decompõem-se principalmente abaixo de 350 °C (MENDES, *et al.*, 2003).

Du *et al.*, 2012, utilizou uma estratégia térmica parecida com a de Maddi *et al.*, 2017, ao remover proteínas previamente ao craqueio de lipídios e produção de bio-óleo de microalga. Todavia no procedimento citado por eles, a amostra foi mantida de 150 a 250 °C por 10 a 60 minutos. As microalgas pré-tratadas apresentaram maior conteúdo de carbono e redução do teor de nitrogênio e cinzas em comparação com as não tratadas. Mais de 70% dos lipídios iniciais

permaneceram na biomassa durante o tratamento. Além disso, o bio-óleo pirolítico das microalgas pré-tratadas tinham teor reduzido de compostos contendo nitrogênio e era dominado por ácidos graxos de cadeia longa que podem ser facilmente convertidos em hidrocarbonetos na presença de catalisadores.

Alguns fatores devem ser considerados na determinação de triglicerídeos totais baseado na metodologia de Maddi, *et al.*, 2017. Na perspectiva da bio-acumulação de metais, como Ni e Ce que podem oferecer efeito catalítico, pois são enunciados como catalisadores de combustão, promovendo oxidação em temperaturas menores (MEI *et al.*, 2016; HE *et al.*, 2015; DEY & DHAL, 2020). Considerando essa hipótese catalítica, é possível que mais de 8% de triglicerídeos tenham se decomposto ou volatilizado na primeira etapa. Outro fator foi o perfil de temperatura obtido não totalmente satisfatório, ver Figura 8, no qual a temperatura passou de 15 °C para estabilização. Nesta condição, alguns compostos podem ter sido eliminados.

Figura 8: Termograma H_100_M0, com os patamares térmicos



Fonte: elaborado pela própria autora.

A energia necessária para volatilizar os biocompostos pode sofrer influência da massa molecular e da matriz em que se encontram. As microalgas a depender do grau de estresse e do período de coleta podem conter composição lipídica muito discrepante. Podem conter mais ou menos tri, di, monoglicerídeos, e apresentar alto teor de ácidos graxos livres, todos com cadeias carbônicas diferentes. A *Halamphora co.* possui maior teor em ácidos graxos livres com o passar do tempo de cultivo se comparado ao teor de glicerídeos, e também possui grande percentual de cinzas, por se tratar de uma diatomácea (MARTÍN *et al.*, 2018). Assim, o tempo de exposição e as temperaturas utilizadas podem não ser muito adequados para garantir a determinação do teor

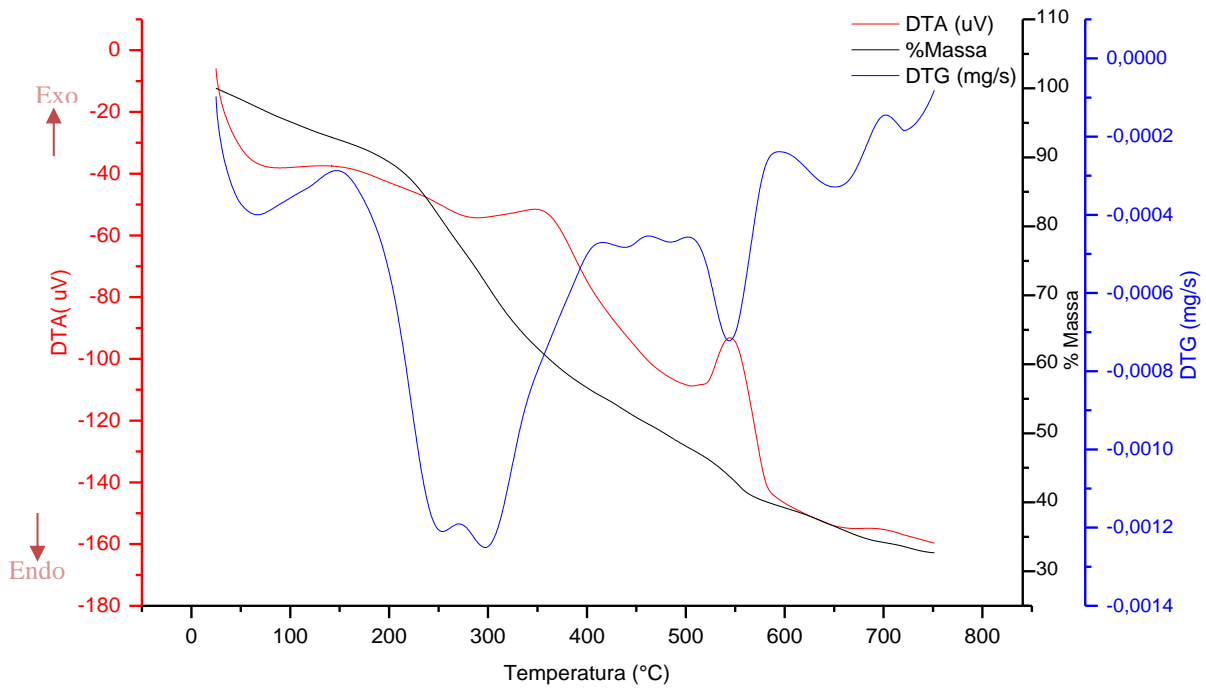
de triglicerídeos destas biomassas, pois, uma vez que haja alto teor de ácidos graxos, a temperatura de volatilização média é deslocada para temperaturas menores que as descritas por Maddi *et al.*, 2017. O aumento do tempo de exposição à baixa temperatura poderia conservar outros compostos graxos mais voláteis que os triglicerídeos, como o realizado por Du *et al.*, 2012. Portanto os valores apresentados na Tabela 8 devem ser considerados apenas como uma estimativa do percentual (m/m) de triglicerídeos.

6.2.2 Análise do teor de umidade, voláteis e cinzas das biomassas

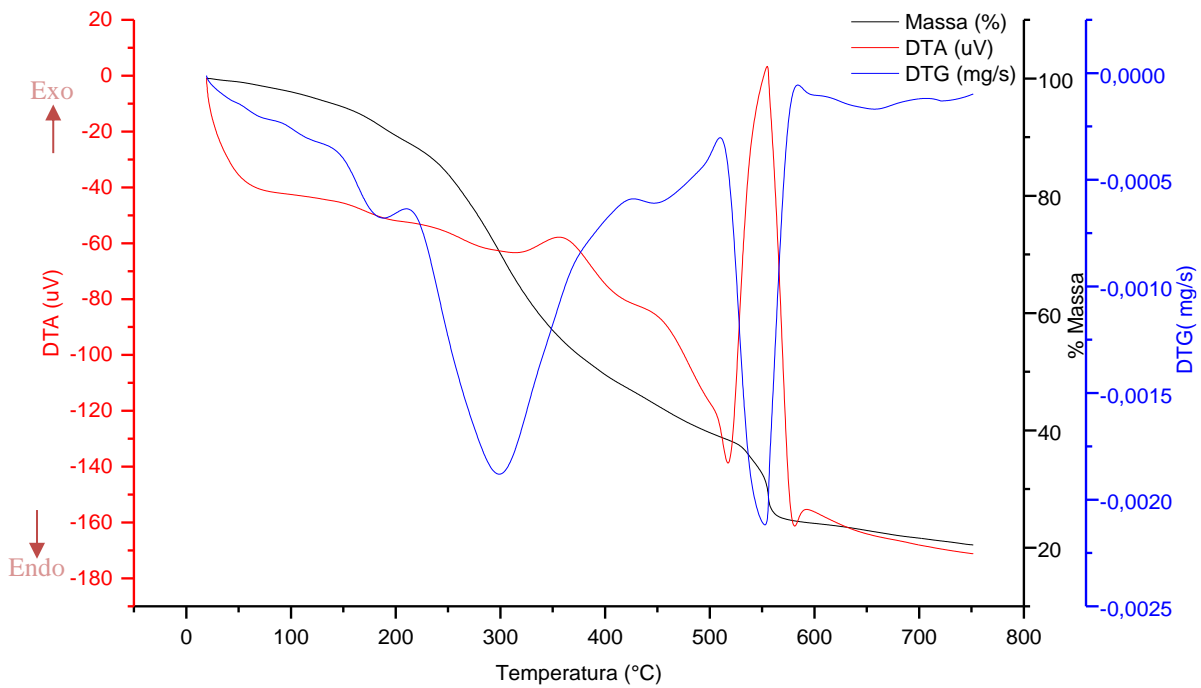
Os termogramas obtidos estão apresentados na Figura 9. Há três conjuntos de fenômenos acompanhados de perda de massa em todos os sistemas. O fenômeno I, endotérmico entre as temperaturas iniciais e 200°C, pode estar ligado principalmente à perda de água residual e outros compostos leves. O fenômeno II está acompanhado de mais de um processo, pois as diferenças de energia (DTA) não estão sincronizadas com as perdas de massa (DTG). Os eventos que ocorrem nessa faixa térmica podem então ser resultado da contribuição de processos endotérmicos ligados a volatilização de compostos orgânicos, e exotérmicos que podem estar ligados a oxidação e/ou auto-oxidação (degradação). O fenômeno III de perda de massa, a partir de 450°C, apresenta sincronia com DTA, de modo que é um fenômeno exotérmico ligado à combustão de compostos carbonáceos.

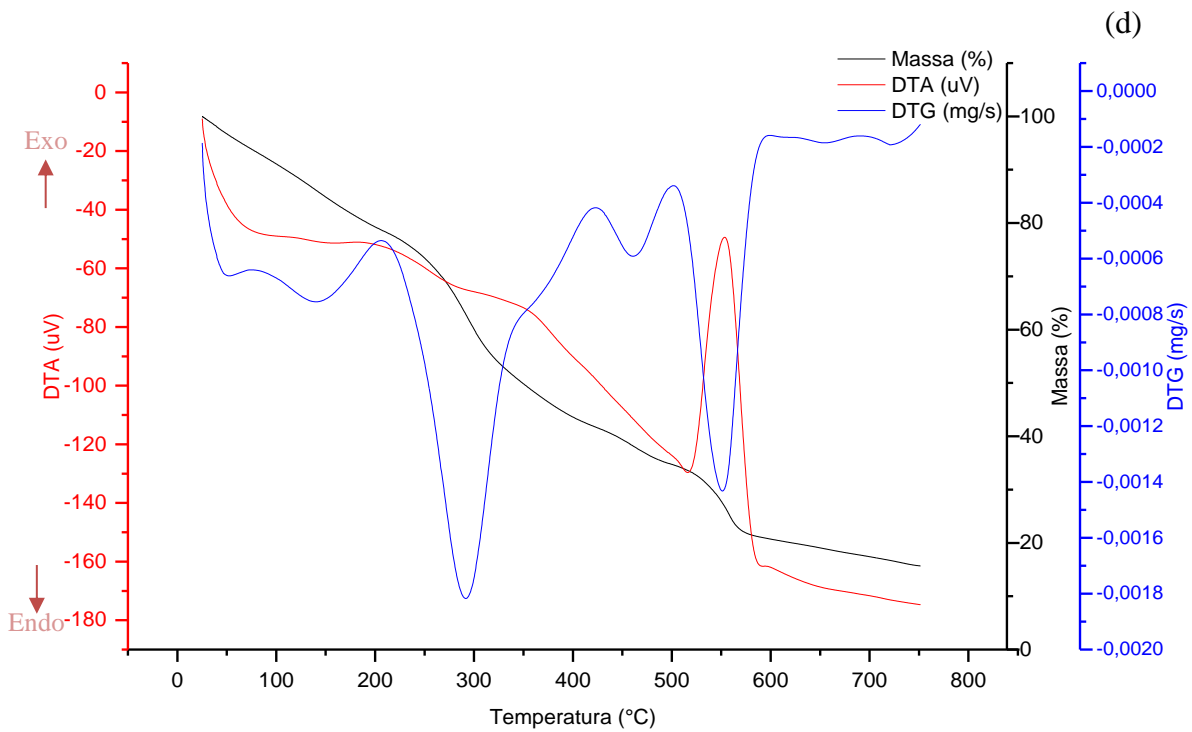
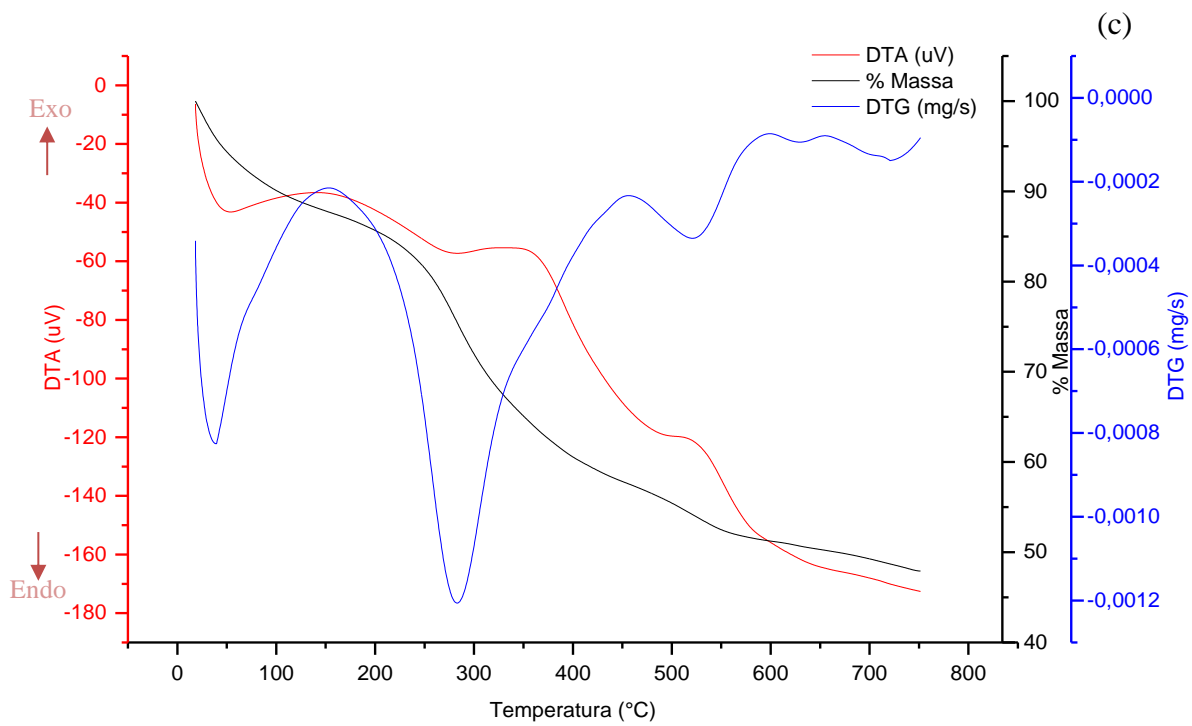
Figura 9: Termogramas das biomassas cultivadas (a) H_100_M0; (b) H_100_Ni; (c) H_50_M0; (d) H_50_Ni, em presença de ar

(a)



(b)





Fonte: elaborado pela própria autora.

Os mesmos comportamentos dos termogramas observados neste trabalho, também foram observados por Chen *et al.*, 2011, ao realizarem termogravimetria em atmosfera oxidante da *Chlorella vulgaris*. Este autores sugeriram que o primeiro fenômeno está ligado à desidratação e, que o segundo e terceiro eventos estão associados a oxidação. Agrawal *et al.*, 2013, também investigaram por termogravimetria a *Chlorella vulgaris*, e verificaram a presença de três estágios, atribuíram igualmente os eventos aos fenômenos já citados. Todavia, Chen *et al.*, 2011 sugeriram que no fenômeno II há a contribuição dos eventos de volatilização e combustão de proteínas e carboidratos, e a combustão de lipídios, que na velocidade de aquecimento (10 °C/min) acontecem aproximadamente entre 200 °C e 615 °C, enquanto para Chen *et al.*, 2011, foi na faixa compreendida entre 170 °C e 657 °C. O evento de perda de massa relacionado principalmente a combustão de lipídios não volatilizados e de resíduo carbônico das moléculas quebradas anteriormente, neste trabalho, foi incluso no fenômeno III (450 °C – 750 °C) por se tratar de um fenômeno exotérmico (VALDÉS *et al.*, 2013)

Na Tabela 9 são apresentados os percentuais de cinzas e de cada fenômeno, assim como o percentual de massa perdida no evento associado a combustão de resíduo dos demais biocomponentes, e dos lipídios com máximo de temperatura em torno de 550°C.

Tabela 9: Análise de umidade (I), voláteis (II) e cinzas das biomassas cultivadas

Biomassa	Massa inicial (g)	Massa final (Cinzas) (g)	Cinzas (%)	Fenômeno			
				I	II	III	
				Até 200 °C	200 °C -450 °C	A partir de 450 °C	500 °C - 600 °C
				(%)	(%)	(%)	(%)
H_100_M0	1,9086	0,4105	21,5	8,2	56,1	14,2	5,6
H_100_Ni	1,7761	0,3637	20,5	9,7	46,1	23,8	15,5
H_50_M0	1,6658	0,7981	47,9	14,4	27,8	9,9	4,2
H_50_Ni	1,6639	0,2610	15,7	20,7	39,9	23,7	14,0

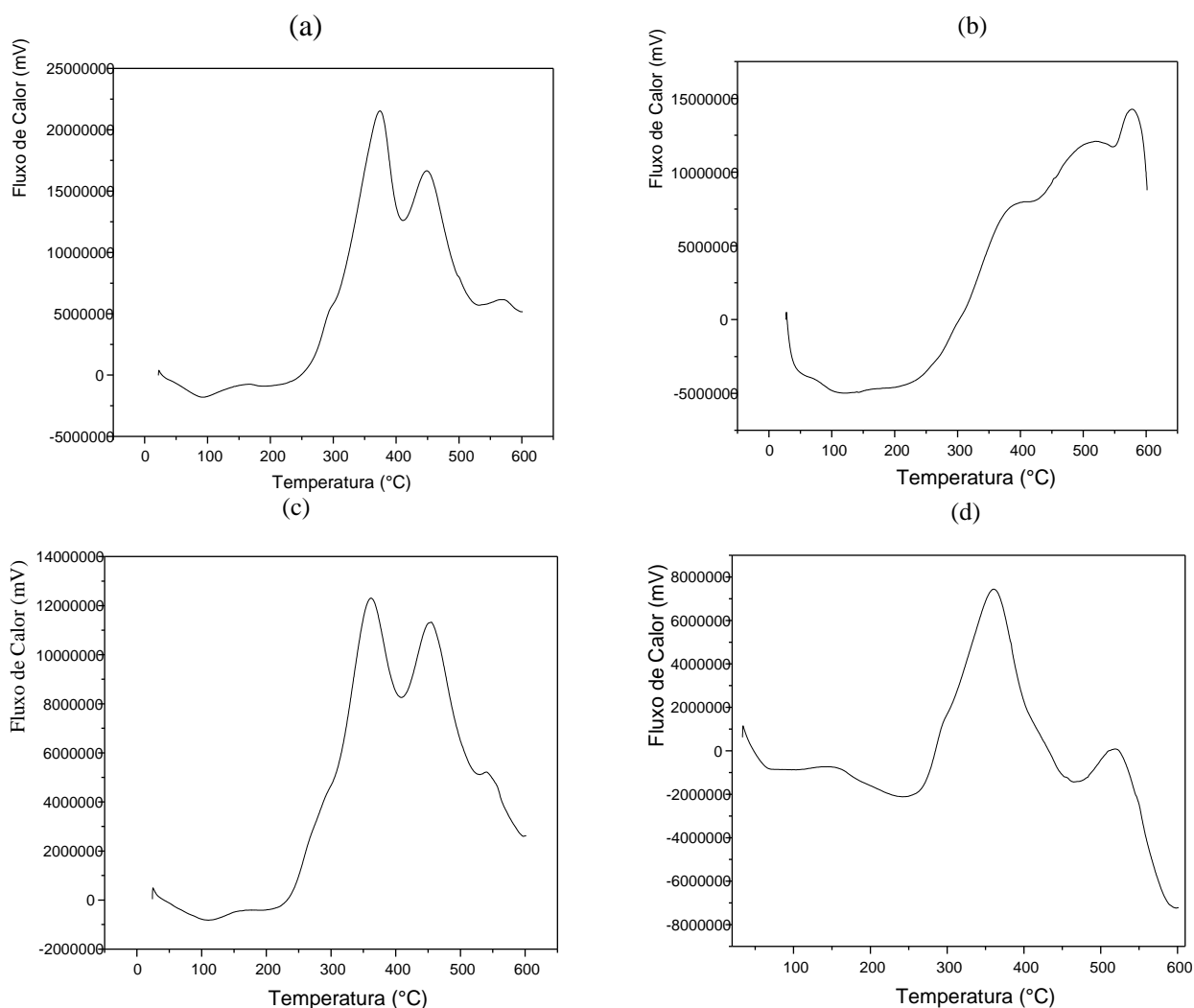
Pode ser observado na Tabela 9 e nos termogramas da Figura 9 que existem grandes discrepâncias entre os teores de cinzas e orgânicos nas amostras. Este fato confirma a significativa influência do níquel e de silicato na composição celular, em acordo com Stepanek *et al.*, 2016. Estes autores compararam seis diferentes gêneros de *Halimphora*, e a espécie *H. coffeaeformis* apresentou 30-35% em massa de cinzas. Este teor foi atribuído principalmente à estrutura de sílica das células. Posteriormente será discutida composição das cinzas de uma das amostras, na seção 6.3.1. A amostra H_50_M0 foi a com maior teor de cinzas, quase metade da massa, este fato está atrelado ao significativo impacto da restrição de silicato do meio. As células que sobrevivem tendem a se aglutinar como forma solidária, produzindo EPS (carboidratos,

decomposição na faixa do fenômeno II) ao invés de produzir outras estruturas orgânicas, biocompostos, como proteínas e lipídios – células menos gordas, aumentando percentual relativo de inorgânicos. Aparentemente, seguindo os autores citados e considerando a massa sem cinzas e umidade, a presença de níquel no meio aumentou, para ambas as amostras o teor de orgânicos nas duas faixas térmicas. Na faixa de 500 °C a 600 °C, compatível com lipídios, foi cerca de 2 vezes maior que nos pares sem níquel.

6.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial- DSC

A Figura 10 apresenta os perfis de fluxo térmico registrado pela combustão a temperatura crescente das biomassas durante oxidação. As curvas indicam, portanto, um processo complexo de transformação da biomassa nas condições usadas. Os perfis das curvas obtidas sugerem a existência de três fenômenos exotérmicos consecutivos, ou um fenômeno exotérmico lento perturbado por outros fenômenos endotérmicos. Os fenômenos endotérmicos podem estar associados à volatilização antes da combustão de compostos, podendo ser o caso de hidrocarbonetos.

Figura 10: Curvas do fluxo de calor versus temperatura das amostras (a) H_100_M0; (b) H_100_Ni; (c) H_50_M0; (d) H_50_Ni, obtidas por calorimetria diferencial exploratória, sob atmosfera oxidante



Fonte: elaborado pela própria autora.

González *et al.*, 2015, investigaram as microalgas *Scenedesmus almeriensis* e *Nannochloropsis gaditana*, e os respectivos óleos por TGA-DTG-DSC-MS, em atmosfera inerte (pirólise lenta) e oxidante (combustão). Utilizaram as seguintes condições experimentais: na pirólise: 10 °C/min e 200 mL/min de argônio; na combustão a mesma taxa com 100 mL/min de ar/O₂ (79/21 % v/v). Correlacionaram os picos no DTG e as análises dos gases com a composição destas microalgas, e definiram as seguintes faixas de decomposição: 158–295 °C (carboidratos), 295–364 °C (proteínas) e 364–552 °C (lipídios). No perfil de DSC, pirólise, verificou-se diferentes efeitos endotérmicos no perfil, associadas ao início do craqueamento de biomassa, a absorção de energia térmica para decompor os componentes. Verificaram três picos endotérmicos claros, com máximos em 259 °C, 326 °C e 471 °C, os associaram as três famílias de biocompostos citadas anteriormente. A decomposição do óleo extraído por solvente da

Nannochloropsis gaditana, teve perdas de massa entre 204 e 540 °C. A perda de massa em baixas temperaturas foi associada à volatilização do solvente e umidade, e na maior temperatura, com máximo em 405 °C, relacionados à decomposição lipídica. Na faixa térmica do último pico ($T_{\text{máxima}} = 405 \text{ °C}$), verificaram na composição dos gases de pirólise fragmentos de cadeias de hidrocarbonetos, cetonas, CO₂, CO e H₂O. A temperatura encontrada para o óleo foi ligeiramente inferior ao do ombro associado aos lipídios na biomassa integral. Para outra espécie de microalga os valores estavam um pouco deslocados para temperaturas mais altas, mas possuíram as mesmas características. Fato que foi explicado pelas interações de compostos com matriz celular (GONZÁLEZ *et al.*, 2013 e 2014).

González *et al.*, 2015, mostraram que o processo de combustão tem semelhanças ao processo de pirólise. Eles definiram três estágios principais: i. desidratação da amostra; ii. desvolatilização acelerada pela presença de oxigênio na atmosfera; iii. Combustão das moléculas restantes e dos resíduos de carbono de proteínas e carboidratos deixados durante a desvolatilização. Geralmente o terceiro estágio é intenso devido à exotermicidade gerada pela combustão. Assim, o intervalo de temperatura onde a decomposição ocorre é inferior ao observado na pirólise (145–459 °C). Da mesma maneira que no processo de pirólise, os principais compostos voláteis são liberados levando à formação de carvão. Finalmente, o terceiro estágio envolve a oxidação dos compostos pobres em carbono, ou carbono fixo, (459-644 °C). O perfil do DSC mostrou diferentes picos exotérmicos nos dois estágios: a desvolatilização e a oxidação de carvão (GONZÁLEZ *et al.*, 2013 e 2014)

A Tabela 10 contém as áreas das curvas corrigidas pelas massas das amostras. A magnitude da área pode ser relacionada com a quantidade de energia liberada no processo de combustão da biomassa. A amostra H_100_M0 e H_100_Ni apresentaram no DSC os maiores valores de área, e na mesma grandeza, indicando que o cultivo com a condição de 100% de Si, permite maior conteúdo energético. Contudo, os perfis apresentados são diferentes. Na H_100_Ni, maior composição na forma lipídica, enquanto na H_100_M0 houve a presença significativa de proteínas (González *et al.*, 2013, 2014 e 2015).

A amostra H_100_M0 apresentou na termogravimetria em atmosfera oxidante (ver Figura 9 (b)) maior perda de massa nas temperaturas intermediárias, teoricamente ligadas a desvolatilização de carboidratos e proteínas (CHEN *et al.*, 2011; AGRAWAL *et al.*, 2013). A amostras apresentam máximo fluxo de calor entre 250 °C e 500 °C, exceto com H_100_Ni, Figuras 10 (b), que possuiu máximo entre 550 °C e 600 °C.

Ao fazer um paralelo com os intervalos de perda de massa das análises termogravimétricas (TGA), com análise qualitativa das energias envolvidas (DTA), e de DSC, sugere-se que as amostras que contêm maior potencial energético são as cultivada com teor

padrão de silicato H_100_Ni e H_100_M0, por aparentarem maior teor lipídico, possuírem maior área (calor liberado) se comparadas às demais amostras. Estas oferecem, portanto, maior potencial energético.

Tabela 10: Estimativa do conteúdo energético a partir de DSC das biomassas do bloco 1 de experimentos

Amostra	Área (mW.T)	Massa (mg)	Área/mg
H_100_M0	3,76E+09	2,0	1,88E+09
H_100_Ni	3,78E+09	2,0	1,89E+09
H_50_M0	2,39E+09	1,9	1,26E+09
H_50_Ni	1,85E+09	2,2	0,84E+09

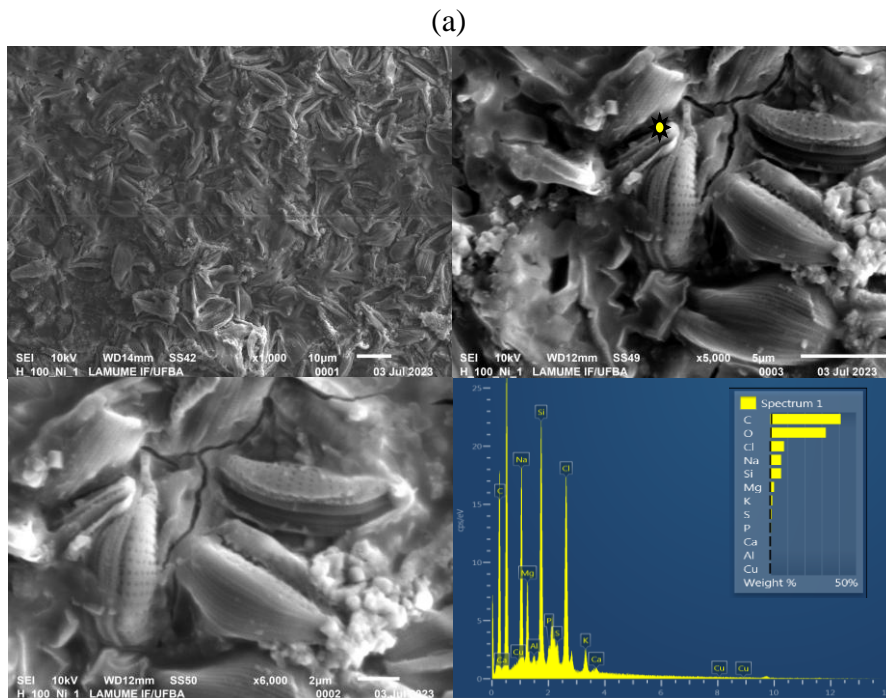
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura, Mapeamento e EDS

6.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura, Mapeamento e EDS da *Halamphora coffeaeformis* cultivada em presença de sal de níquel

A *Halamphora coffeaeformis* é uma microalga diatomácea do filo *Bacillariophyta*, classe das *Bacillariophyceae*. As diatomáceas possuem parede celular constituída por valvas em duas metades, as frústulas, que se sobrepõem e são compostas por sílica opalina polimerizada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), com aberturas para se conectarem ao meio externo. Este gênero de microalgas é reconhecido pelo grande acúmulo de triglicerídeos (MARTIN *et al.*, 2018), e aparece como bons precursores para síntese de combustíveis. Além da abundância desse biocomponente, a estrutura esquelética dessas células pode viabilizar a impregnação de íons metálicos nos poros, funcionando como suporte de precursores de catalisador. A Figura 11 apresenta essa estrutura e o mapeamento focado nos principais elementos químicos. Foi confirmada a presença de Si, O, C e metais como Na, Mg, que estão associados aos sais marinhos, abundantes na água do mar, na qual cresceu a microalga. Deste modo a composição genérica inorgânica das cinzas consiste principalmente desses elementos.



Figura 11: Fotografia ampliada de *Halamphora co.*, amostra (a) H_100_Ni obtida por MEV-EDS. Legenda: Frústula *



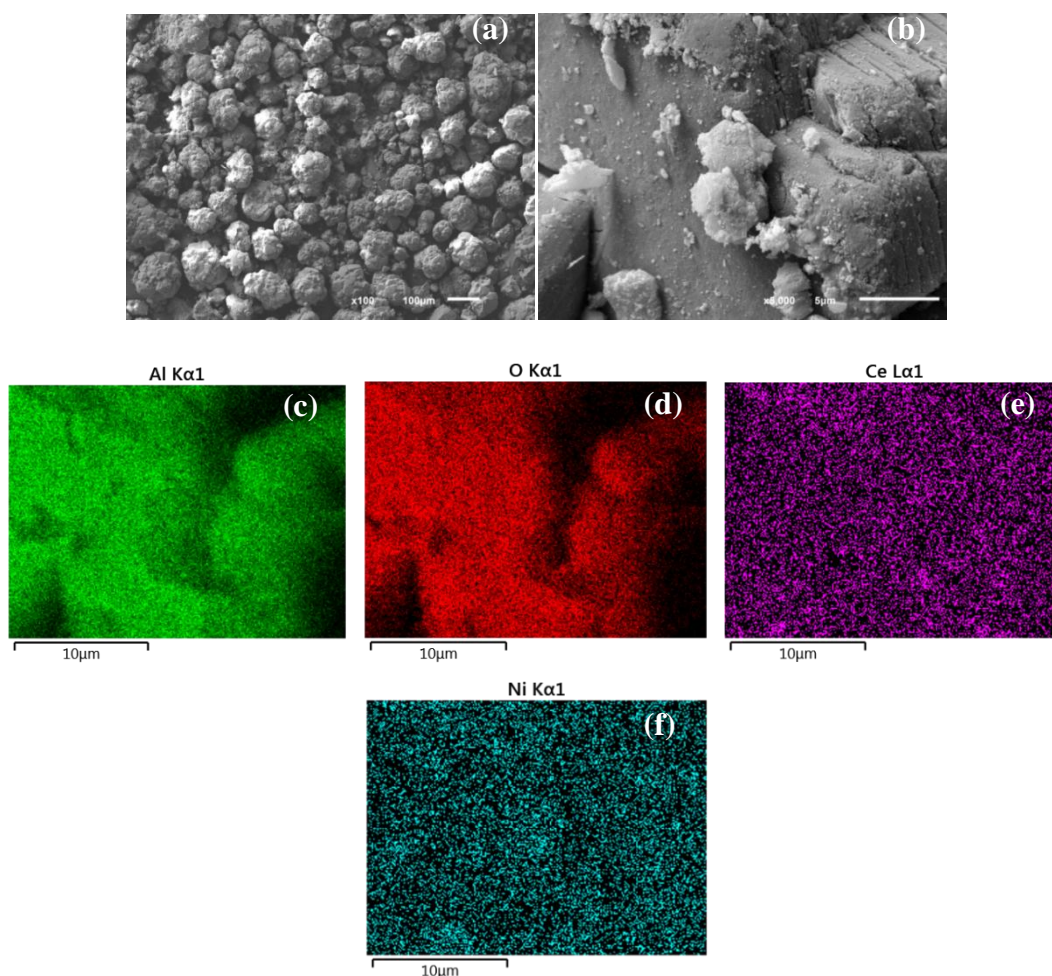
Fonte: elaborado pela própria autora.

6.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura, mapeamento e EDS do catalisador misto

6.3.2.1 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃

A Figura 12 apresenta a microscopia de varredura e de mapeamento do catalisador 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃. Verifica-se que, em geral, que espécies de níquel e cério estão dispersas de maneira homogênea no suporte (Al₂O₃). A Figura 12 (b), mostra que há partículas com estruturas diferentes, sugere-se espécies monometálicas e bimetálicas. Fato que pode ser confirmado com os resultados de DRX da seção seguinte (6.4).

Figura 12: Fotografia (a) ampliada 10^2 vezes, (b) ampliada 5×10^3 vezes do catalisador 20%_NiO_CeO₂/Al₂O₃, obtida por MEV; de (c) até (f), são imagens com mapeamento dos elementos mais abundantes contidos no enquadramento da Figura (b).



Fonte: elaborado pela própria autora.

A Tabela 11 apresenta um resumo das quantidades mássicas e atômicas dos elementos de interesse obtidas por EDS. Em uma situação futura a proporção deles, assim como a dispersão, fase e área superficial obtida poderão dar suporte aos resultados das demais pirólise e hidropirólise a serem realizadas.

Tabela 11: Resumo da quantidade em percentual mássico e atômico de Ni, Al, Ce e O na composição do catalisador e do suporte sintetizado

Amostra	Ni		Ce		Al		O	
	% m	% a	% m	% a	% m	% a	% m	% a
20%_NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	7,81	3,14	8,19	1,38	46,52	40,69	37,48	54,79

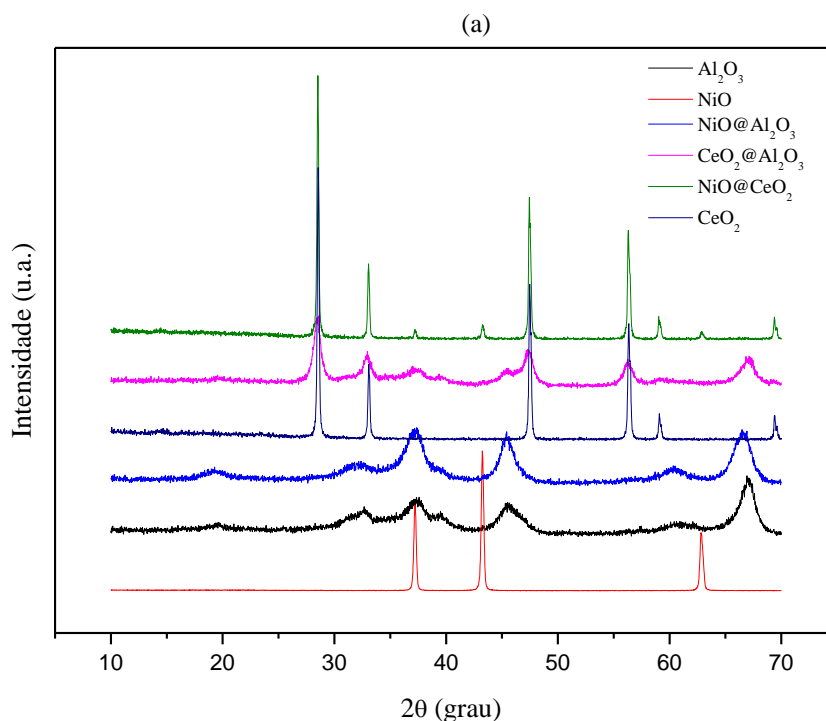
%m = % mássico; %a= % atômico

6.4 Difractometria de Raio-X

Nos difratogramas exibidos na Figura 13 foi possível identificar a presença da fase gama da alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ficha padrão PDF#10-0425. Observou-se duas novas fases após a impregnação do níquel na alumina, sendo estas interpretadas como sendo óxido de níquel (NiO) fase cúbica (ficha padrão PDF#47-1049) e aluminato de níquel (NiAl_2O_4 , ficha padrão PDF#10-0339). Comparando os difratogramas da Al_2O_3 e do $\text{NiO@Al}_2\text{O}_3$ (óxido de níquel suportado em alumina), Figura 13 (a), verificou-se uma redução na intensidade dos picos, o que se justifica devido às alterações na estrutura da alumina durante a impregnação. O CeO_2 preparado apresentou-se sob estrutura cúbica (PDF#34-0394), com linhas de difração principais em 2θ iguais a $28,57^\circ$; $33,11^\circ$; $47,53^\circ$ e $56,40^\circ$.

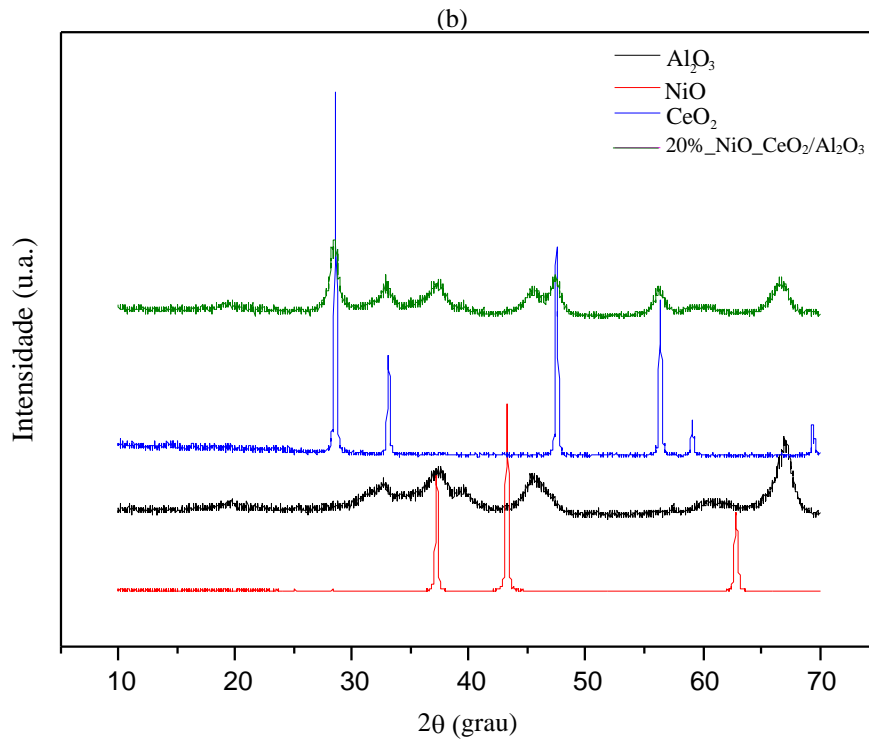
Enquanto o NiO apareceu nitidamente quando suportado em óxido de cério, ele não foi detectado por raios X quando depositado em alumina, sugerindo uma alta dispersão, também sugerida por MEV, na seção 6.3.2.1, na Figura 12. Após deposição na alumina, o óxido de cério foi detectado, mesmo com a largura das linhas de difração mostrando dispersão do CeO_2 no suporte. Tanto para níquel quanto para cério, a alumina permitiu gerar pequenas partículas de óxido, em interação com o suporte.

Figura 13-a: Difratomogramas de compostos de referência



Fonte: elaborado pela própria autora.

Figura 13-b: Difratogramas dos catalisadores e óxidos de referência

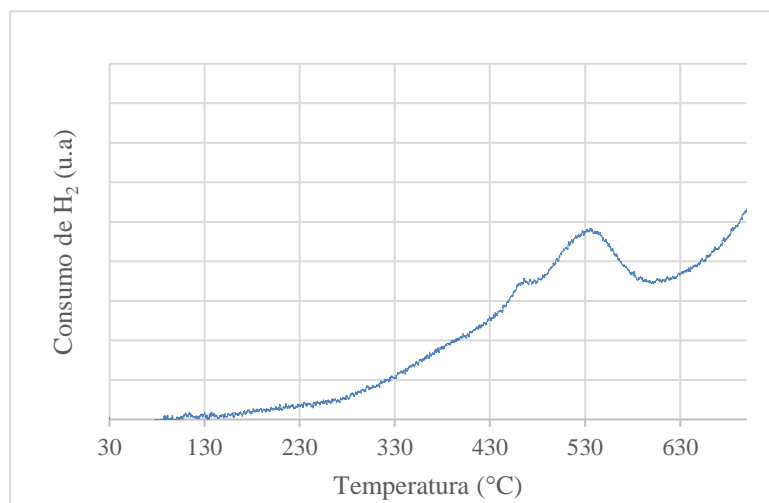


Fonte: elaborado pela própria autora.

6.5 Redução Termo Programada (TPR- H_2) do $20\%_{\text{NiO}}\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A Figura 13-c apresenta o perfil de consumo de H_2 versus temperatura obtido

Figura 13-c: Perfil de consumo de H_2 versus temperatura.



Fonte: elaborado pela própria autora.

No perfil verifica-se um primeiro evento a baixa temperatura, cuja inclinação do consumo aumenta em torno de 250 °C devido à redução do níquel livre no catalisador, de NiO para Ni. Um pico em torno de 460 °C pode ser associado a redução do NiO adsorvido na alumina (NiO/Al₂O₃) (KIM *et al.*, 2004; AN *et al.*, 2009). Este evento pode estar sendo influenciado pela dispersão do níquel no catalisador, tanto superficialmente (ver Figura 12 (f)), quanto ao permeado pelos poros da alumina, ou do óxido de cério, que possui dispersão semelhante ao do níquel (ARAÚJO, 2013). O segundo evento com pico em torno de 530 °C pode ser devido ao NiO ligado a CeO₂. A presença de mais que um pico de consumo de hidrogênio nesse perfil, é devido a interação do metal com o suporte. De acordo com Mendes (2012), o perfil TPR-H₂ do óxido de alumínio não apresenta picos de redução na faixa de temperatura utilizadas neste trabalho. Assim como não há influência de consumo de H₂ para redução de CeO₂ a Ce₂O₃, que ocorre a temperaturas muito mais altas que as realizadas, em torno de 950 °C (MENDES, 2012). Por fim, uma tendência de consumo em temperaturas mais altas, associada a presença de aluminato de níquel, óxido estável, que para ter o níquel reduzido se faz é necessária a conversão, em NiO, Al₂O₃ e H₂O (ARAÚJO, 2013)

WU, *et al.*, 2020 utilizaram o TPR-H₂ para investigar o comportamento de redução de catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃-CeO₂ com diferentes concentrações de cério. Perceberam que a presença de Ce teve um efeito notável na redução dos íons Ni²⁺. Com o aumento das quantidades de Ce, os picos de redução das espécies NiO deslocaram-se gradualmente para temperaturas mais baixas de 624°C, do Ni/Al₂O₃, a 504 °C para Ni/Al₂O₃-CeO₂, com razão Al/Ce = 1, maior teor de cério experimentado pelos autores. Eles indicaram que a alta temperatura de redução do níquel, com pico a 624 °C, pode ser atribuída às interações intensas entre o suporte de Al₂O₃ e as espécies NiO e Ni/Al₂O₃.

No ensejo da análise de TPR, o catalisador sintetizado foi pseudo-passivado, por ter permanecido sob fluxo de H₂ durante o processo de resfriamento lento. Neste processo a exposição gradual à atmosfera oxidante (meio ambiente), após o resfriamento, tendeu a preservação parcial de sítios de Ni⁰. O catalisador pós-TPR foi utilizado para conversão por hidropirólise, descrita nas seções 5.7 e 6.7.

6.6 Análise de Área Superficial

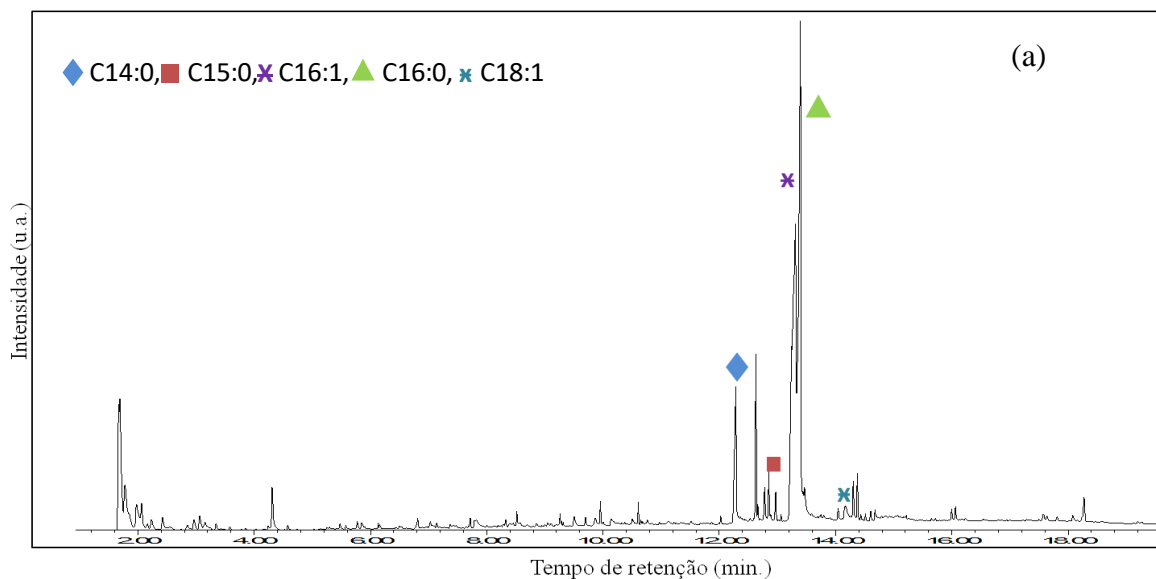
A área superficial obtida pelo método BET, da Al₂O₃ foi 57,07 m²/g e do 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ foi 38,8407 m²/g. A redução de área é reflexo da impregnação dos óxidos na superfície da alumina, que tenderam a ocupar parte dos poros do suporte.

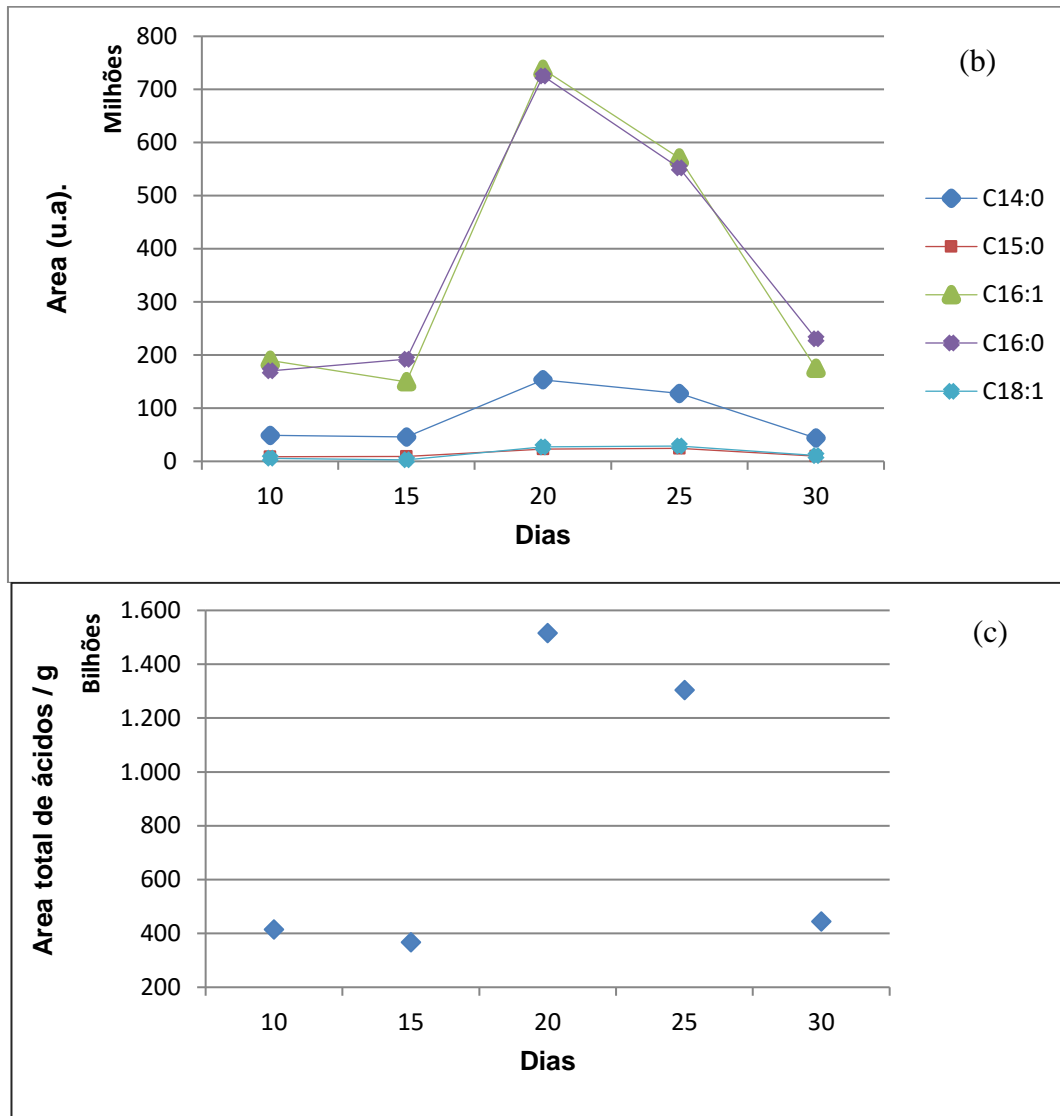
6.7 Pirólise Rápida

6.7.1 Estudo do teor de ácidos graxos nas biomassas das curvas de crescimento a partir da pirólise rápida direta, a 600 °C

Apesar dos ácidos graxos terem possibilidade de se decompor em parte durante experimentos de pirólise rápida a temperaturas a partir de 600 °C, essas condições térmicas foram usadas para estimar a quantidade de ácidos graxos presentes nas biomassas cultivadas. Foi verificado por Bruce *et al.*, 2017, que a conversão de C14:0 em produtos, durante a pirólise térmica a 650 °C, não ultrapassou 4-5% e assim, pode-se numa primeira análise e na ausência de outra medida, usar pirólise a 600 °C, para ter uma ideia do teor de ácidos graxos nas biomassas das microalgas cultivadas (CATALÁ *et al.*, 2013; BILLER & ROSS, 2014). Em ressalva, se os ácidos graxos são decompostos de maneira limitada, ésteres e triglicerídeos podem contribuir com o aumento da quantidade de ácidos graxos observadas, nas Figuras 14 e 15.

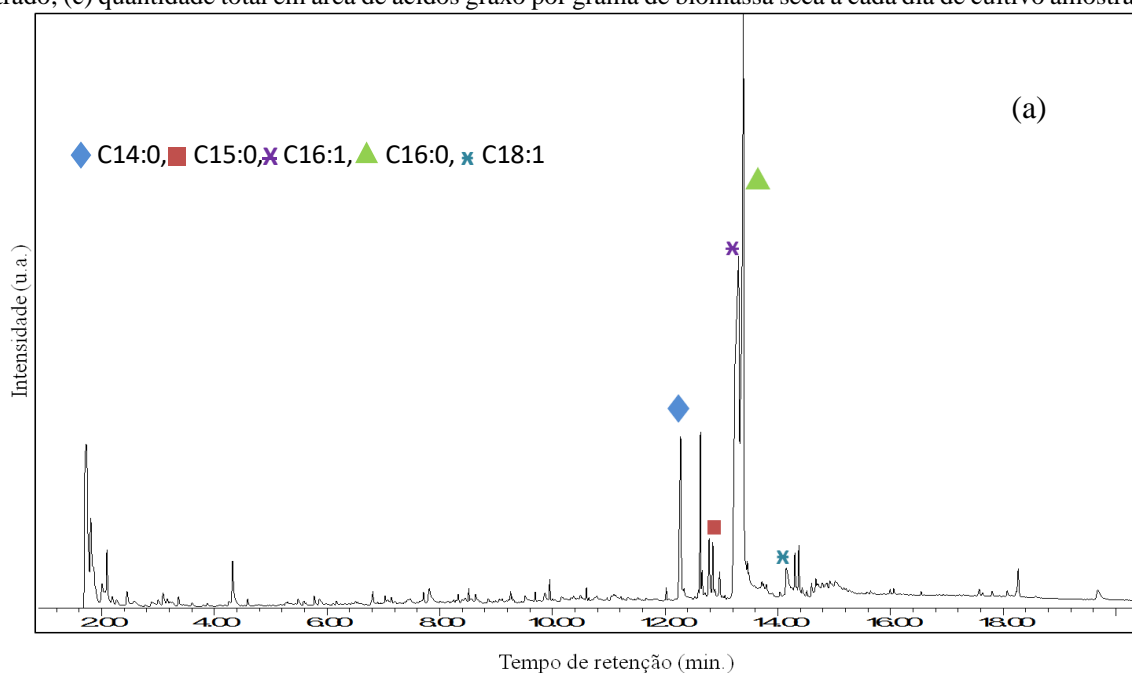
Figura 14: Pirólise a 600°C de biomassas cultivadas no meio de cultivo com 100% de Si, em vários períodos de crescimento: (a) Pirograma completo após 20 dias de cultivo; (b) distribuição de ácidos graxos a cada dia de cultivo amostrado; (c) quantidade total em área de ácidos graxo por grama de biomassa seca a cada dia de cultivo amostrado.

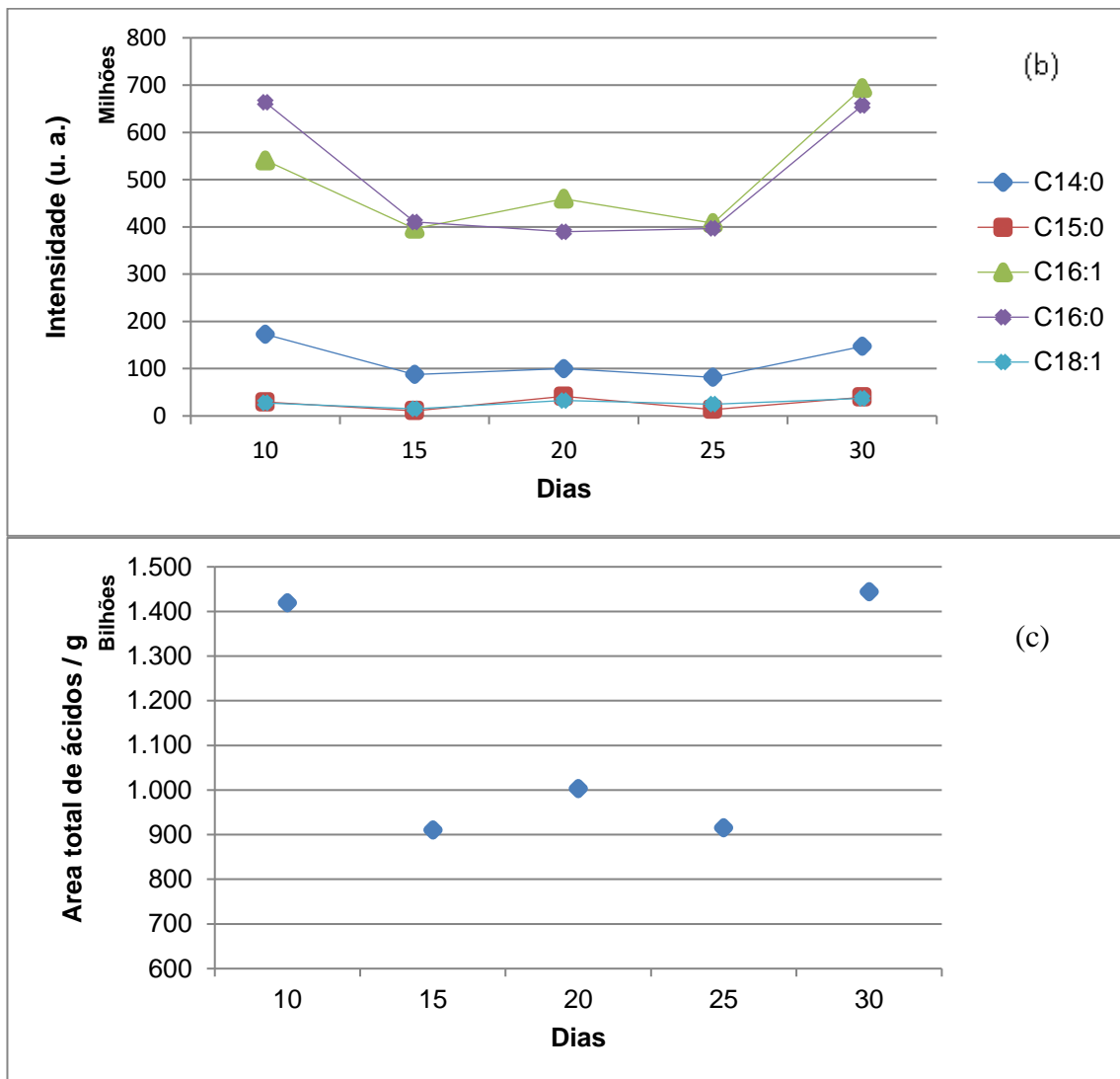




Fonte: elaborado pela própria autora.

Figura 15: Pirólise a 600°C de biomassas cultivadas no meio de cultivo com 50% de Si em vários períodos de crescimento: (a) Pirograma completo após 30 dias de cultivo; (b) distribuição de ácidos graxos a cada dia de cultivo amostrado; (c) quantidade total em área de ácidos graxo por grama de biomassa seca a cada dia de cultivo amostrado.





Fonte: elaborado pela própria autora.

Os compostos mais abundantes encontrados nos perfis de pirólise das biomassas da primeira etapa de cultivos foram os ácidos graxos C14:0, C15:0, C16:0, C16:1 e C18:1. Sendo os mais abundantes os ácidos C16:0 e C16:1 em quantidades equivalentes entre si, como pode ser observado nos pirogramas e gráficos contidos nas Figuras 18 e 19. Boukhris *et al.* (2017), e Martín *et al.* (2018), também encontraram os mesmos ácidos na cultura de *Halamphora sp.* e *H. coffeaeformis* com C16 mais abundante, porém ambos encontram ácido C20 insaturado, não observado na pirólise. É possível verificar que o perfil global de produção de ácidos varia com o tempo de cultivo e com a composição de silicato. Mas nos dias de máxima produção, 20° e 30° para 100% e 50% de silicato, respectivamente, as quantidades totais possuem quantidades muito próximas, ver Figuras 14(c) e 15(c). Estes autores citados não desenvolveram trabalhos com a variação do meio de cultura nos teores de silicato, todavia no trabalho intitulado: Avaliação do efeito das condições de cultivo na produção de biomassa e lipídios da microalga *Halamphora coffeaeformis*, a autora destacou que a concentração de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e o pH foram os fatores que conferiram influência relevante sobre a produção e lipídios e produtividade, exibindo efeitos

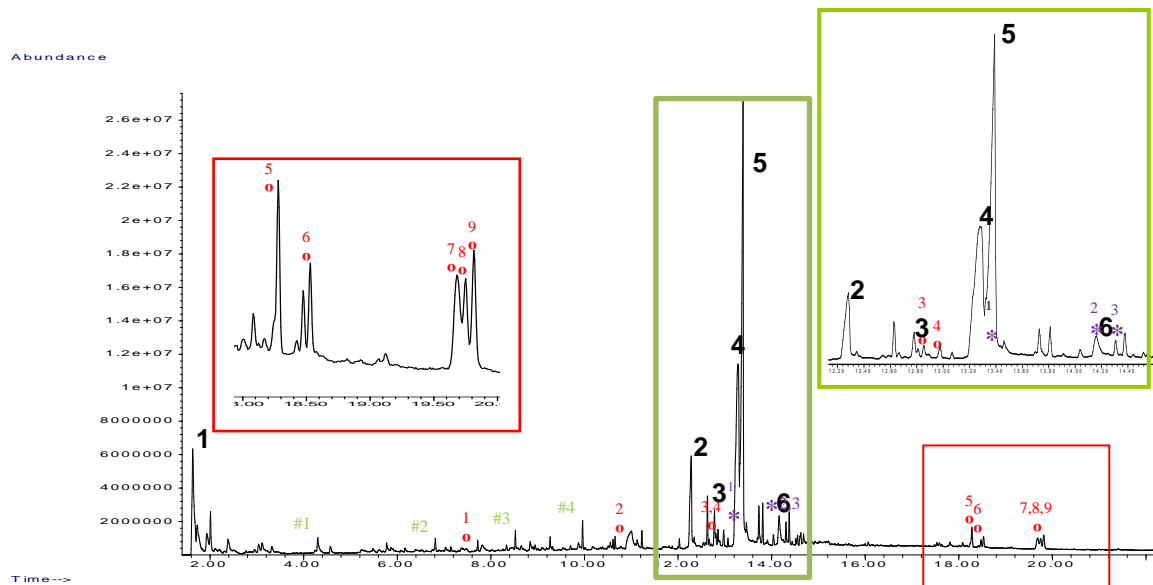
positivos sobre a produção de biomassa e efeitos negativos com relação ao teor lipídico. Outro resultado interessante dessa dissertação, a qual possui muitas similaridades com o executado no cultivo do trabalho aqui descrito, é que o exopolissacarídeo – EPS produzido por essa espécie interfere na quantificação da biomassa, e que as células podem orientar a produção de carboidratos excretados ao invés de lipídios (ASCENCIO, 2004). Destaca-se, portanto, que o silício é um importante macronutriente e tendo a limitação dele as diatomitas geralmente apresentaram deformação na estrutura padrão, diminuição do tamanho e multiplicação celular (MARTIN-JEZEQUEL *et al*, 2000; LOURENÇO, 2006; ANDRADE, 2019).

O tempo de cultivo com maior quantidade de ácidos, não correspondeu ao de maior quantidade em massa produzida, mas ao observar as Figuras 6 e 7, e compará-las com as 14 (c) e 15 (c), verifica-se que o dia de maior abundância em compostos graxos é o segundo dia de maior abundância mássica, em ambos os níveis de silicato.

6.7.2 Pirólise Rápida Direta do Bloco 1 de Experimentos (adição de 10 µL da solução de nitrato de níquel)

A Figura 16 apresenta o perfil de pirólise da amostra H_100_Ni, com destaque para os compostos mais abundantes. Os ácidos graxos representam aproximadamente 64% da área total obtida. Apenas uma pequena porcentagem foi identificada como produtos totalmente desoxigenados.

Figura 16: Pirograma da amostra H_100_Ni sem catalisador à 600 °C, na ausência de catalisador adicionado. O pirograma e as duas janelas mostram alguns dos produtos identificados, adicionados à legenda: 1- Dióxido de carbono (CO₂), 2- ácido tetradecanóico (C14:0), 3- ácido pentadecanóico (C15:0), 4- ácido 9-hexadecenóico (C16:1), ácido hexadecanóico (C16:0), 6- ácido 13-octadecenóico (C18:1). (#) Hidrocarbonetos: 1- tolueno; 2- 1-deceno; 3- 1-dodeceno; 4- 1-tetradeceno. (°) Oxigenados: 1- 3-metil-fenol; 2- alose; 3- hexadecenoato de metila; 4- hexadecanoato de metila; 5- 3,5-dedihidro-stigmastan-6,22-dieno; 6- tetradecanoato de hexadecila; 7- stigmasterol; 8- 9-hexadecenoato de octadecila; 9- hexadecanoato de hexadecila. (*) Nitrogenados: 1- tetradecanoamida; 2- hexadecenoamida; 3- hexadecanoamida

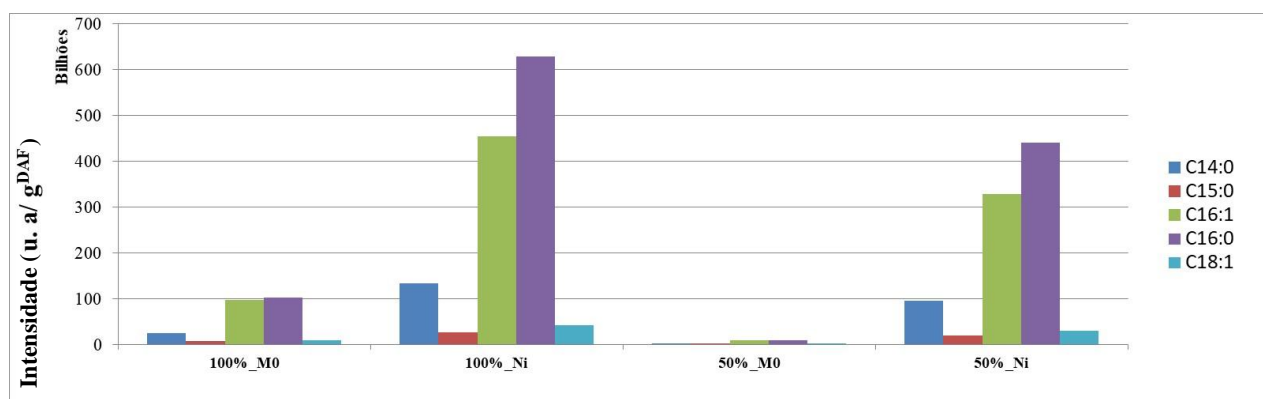


Fonte: elaborado pela própria autora.

O pirograma da Figura 16 mostra que uma pirólise sem catalisador não é suficiente para converter em grande proporção os ácidos em hidrocarbonetos. A Figura 17, compara os principais ácidos graxos detectados durante a pirólise térmica a 600 °C das biomassas do bloco 1 de cultivos. Pode-se concluir através dela, que os ácidos graxos C16:0 e C16:1 foram os produtos de maiores rendimentos durante as biossínteses realizadas pelas microalgas, o ácido saturado sendo sempre o de maior percentual. O C14:0 foi o composto com a terceira maior produtividade.

A Figura 17 ainda permite observar que o aumento do teor de Si gera acréscimo na síntese de ácidos graxos, mas que este efeito é altamente alterado pela presença do sal de nitrato de níquel adicionado. Nota-se que a presença do Ni aumentou a produtividade em ácidos graxos, com destaque para H_100_Ni, com a maior produção entre todos os sistemas. Observa-se também que a quantidade relativa de ácidos saturados nas amostras contendo o Ni é maior. Estes fatos podem estar associados a alguma sinergia entre o teor de silicato e o do metal.

Figura 17: Identificação e quantidade de ácidos por grama de biomassa pirolisada à 600 °C, sem catalisador adicionado, das amostras do bloco 1 de experimentos



Fonte: elaborado pela própria autora.

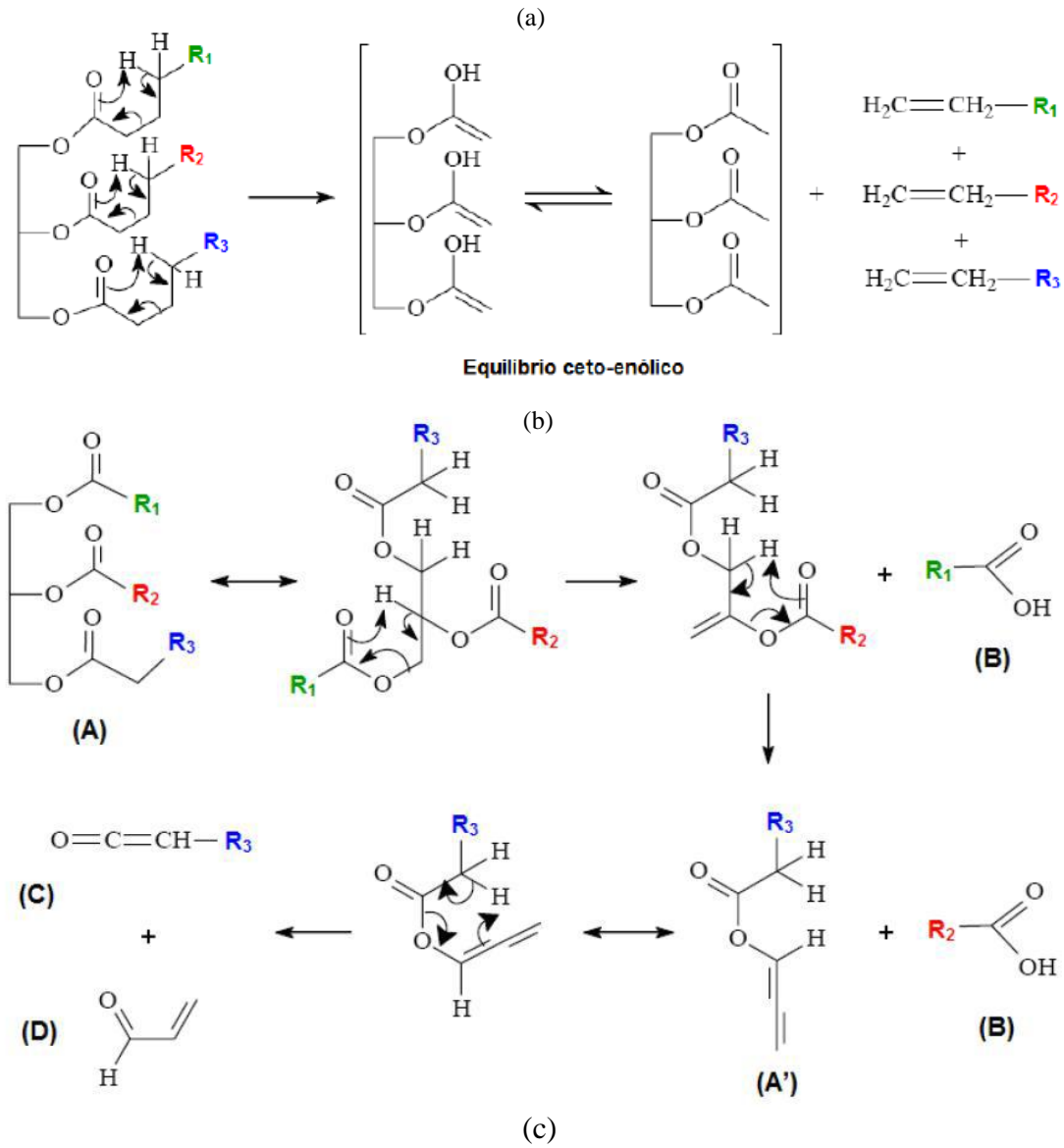
A Tabela 12 indica as quantidades em gramas dos ácidos contidos nas biomassas. Foi utilizado como referência padrões de ácidos graxos. Tem-se a duplicata do cultivo sem a presença de metal a fim de indicar a magnitude do efeito variáveis não controladas, na fase de cultivo. Nota que o efeito, mensurado pelo desvio padrão entre as massas, apesar de significativo, não muda a conclusão de que a presença de níquel aumenta em torno de 50% o teor de ácido graxo na biomassa.

Tabela 12: Quantidade em gramas de ácido graxos presentes nas biomassas de maior potencial lipídico observado por Pirólise direta a 600 °C

	Massa de ácido por massa de biomassa integral (mg/g)		
	H_100_Ni	H_100_M0	H_100_M0(duplicata)
C14:0	6,4	4,4	3,3
C15:0	1,6	1,1	1,0
C16:1	25,1	14,2	18,1
C16:0	45,2	37,8	23,7
Total	7,84%	5,73%	4,61%
Média e Desvio do ponto central			5,17 ± 0,80%
Percentual ácido na biomassa DAF(m/m)			
Total	11,23%	8,16%	6,55%
Média e Desvio do ponto central			7,35 ± 1,13%

De acordo com Maher e Bressler (2007), e com Asomaning *et al.* (2014), que estudaram a pirólise de triglicerídeos e de ácidos graxos para produção de combustíveis renováveis e outros produtos químicos, os primeiros produtos do craqueamentos de triglicerídeos são os ácidos graxos, embora estes compostos também possam estar presentes na biomassa. O craqueamento primário dos triglicerídeos pode ser explicado através dos mecanismos de transferência de hidrogênio - γ e do mecanismo da eliminação β à carbonila dos ésteres do triglicerídeo, Figura 18, (a) e (b), respectivamente.

Figura 18: Mecanismo de craqueamento primário de triglicerídeos por (a) eliminação de hidrogênio- γ (triglicerídeo (A), ácidos graxos (B), ceteno (C) e acroleína (D)), (b) eliminação β à carbonila e (c) principais reações de craqueamento catalítico de ésteres e formação de hidrocarbonetos, as setas vermelhas representam o caminho da reação de transferência de hidrogênio. As espécies de hidrogênio liberadas pelo R8 são consumidas preferencialmente na reação de hidroxidação (setas vermelhas sólidas) em vez da hidrogenação de olefinas (setas vermelhas tracejadas)



Fonte: Adaptado de QUIRINO, 2006 (a, e b), e SHIMADA *et al.*, 2018 (c).

Harman-ware *et al.*, 2013, e Zainan *et al.*, 2018, também encontraram ácidos graxos no bio-óleo da pirólise não-catalítica das microalgas *Scenedesmus sp.* e *Chlorella vulgaris*, respectivamente, com percentuais de até 60%. Estes resultados confirmam a baixa eficiência da conversão por pirólise sem adição de catalisador. E, portanto, conversão limitada dos ácidos à hidrocarbonetos. Durante a pirólise rápida térmica e catalítica de ácido oléico (C18:1) Santos *et al.*, 2020, observaram a formação de ácidos saturados menores, como C16:0 e C14:0. Estes três ácidos foram detectados na pirólise da microalga, então a identificação e quantificação por outra técnica analítica devem ser realizadas para confirmar a existência destes ácidos na forma livre ou como triglicerídios. E garantir que a proporção sugerida pelas pirólises é diretamente dada pela composição microalgal, ou se sofre interferência da conversão do ácido oleico.

Embora a pirólise da biomassa integral tenha apresentado como principais produtos os ácidos graxos, algumas substâncias como mono ésteres de cadeia longa (compostos °4, °6, °8 e °9 da Figura 16) e outras trivialmente derivadas das reações de decomposição primária dos componentes estruturais da microalga, carboidratos e proteínas (ver seção 3.1), como mono açúcar, fenol e amidas (compostos °2, #1, *1, *2, *3, respectivamente, na Figura 16), foram identificadas (YU *et al.*, 2018). Alguns compostos e leves provavelmente formados também na decomposição de proteínas e açúcares como H₂, NH₃, CO, CH₄, C₂H₂, HCN, entre outros (GANZÁLEZ *et al.*, 2014), não foram identificados. Isto é devido à seleção de íons do espectrômetro de massa entre 44 e 400 m/z.

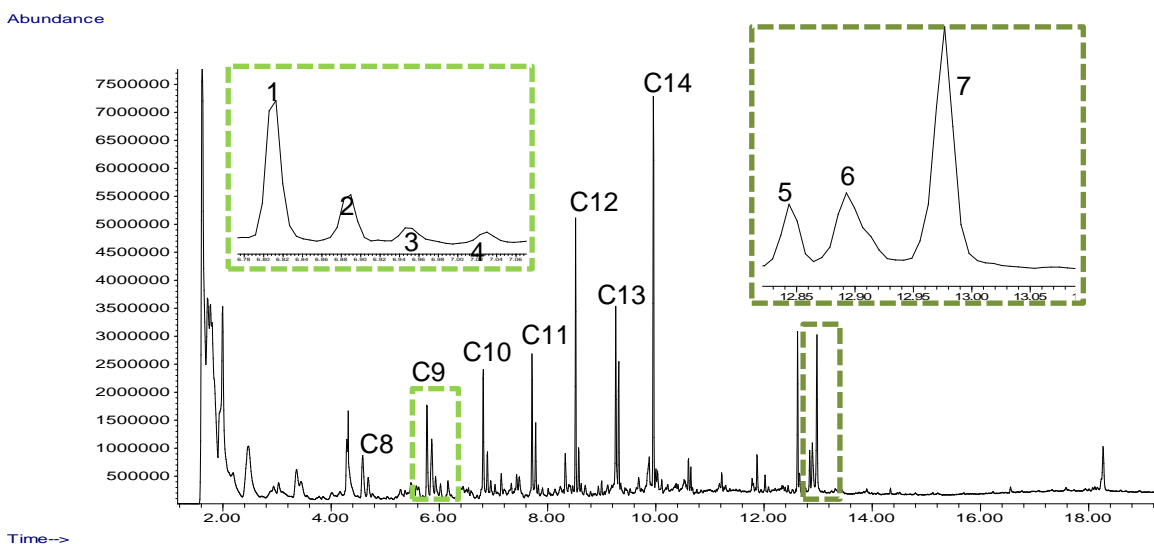
Shimada *et al.*, 2018, extraíram e pirolisaram cera da microalga *Euglena gracilis* para produção de hidrocarbonetos verdes. Descreveram que as ceras são ésteres produzidos pela microalga a partir de ácidos e álcoois de cadeia longa. A acumulação destas ceras é característica dessa espécie. Para outras microalgas o estoque de lipídios é normalmente na forma triglicerídica (MACEDO, 2014). A presença dos ésteres indicados pode ser uma evidência que a diatomácea *Halamphora coffeaeformis* também é capaz de estocar conteúdo lipídico na forma de ceras. Os ésteres são mais fáceis de serem desoxigenados que triglicerídeos. A formação de hidrocarbonetos a partir de ésteres simples acontece por β-eliminação, reação 1 (R1) da Figura 18 (c). Forma-se uma olefina terminal, com tamanho correspondente ao álcool de origem, e um ácido idêntico ao de origem. Mais informações sobre a conversão de ácidos graxos em hidrocarbonetos podem ser obtidas na seção seguinte, 6.7.3.

6.7.3 Pirólise Rápida Catalítica das biomassas

-Em presença do catalisador Al_2O_3

A amostra H_100_Ni foi pirolisada a 600 °C em presença do catalisador Al_2O_3 . O pirograma obtido está apresentado na Figura 19. Verifica-se que os ácidos obtidos na pirólise térmica da seção anterior, deram lugar a uma gama de hidrocarbonetos, cuja distribuição está organizada por subclasse e número átomos de carbono na Figura 19.

Figura 19: Pirograma da amostra H_100_Ni submetida a 600 °C em presença do catalisador Al_2O_3 . No pirograma algumas famílias de hidrocarbonetos foram indicadas a partir do número de carbono. E algumas áreas foram maximizadas para detalhamento de produtos identificados. (1) 1-Noneno; (2) Nonano; (3) 2-Noneno, (E)-; (4) 2-Noneno, (Z); (5) 9-Octadecino; (6) Hexadecenonitrila; (7) Hexadecanonitrila

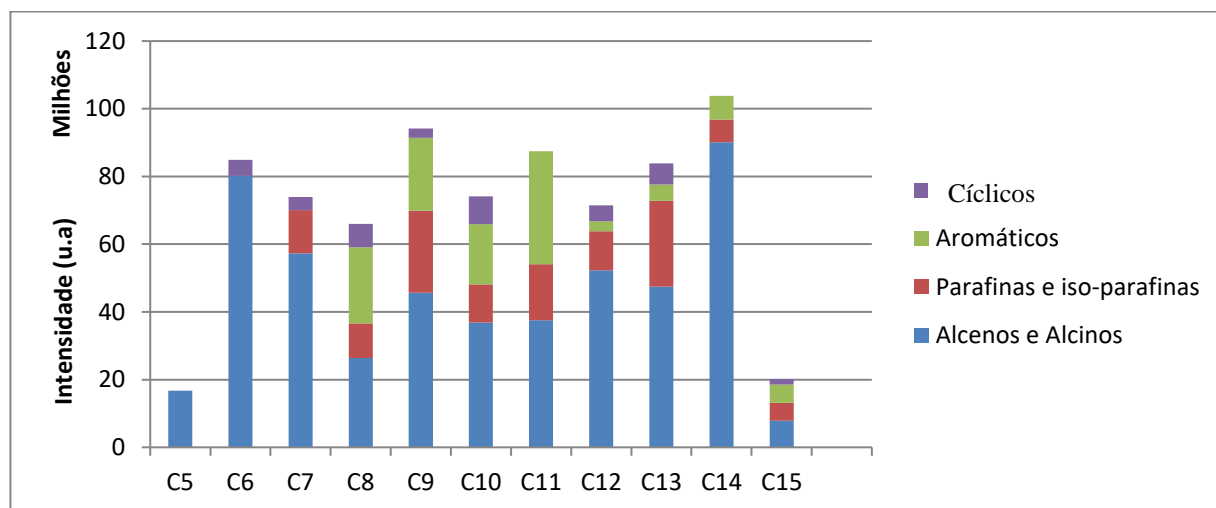


Fonte: elaborado pela própria autora.

Os principais produtos nitrogenados obtidos da pirólise rápida de microalgas observados na literatura e neste trabalho são indoís, pirroís, amidas e nitrilas de cadeia longa (ver Tabela A1, no apêndice A). Esta última se apresenta em maior proporção. As nitrilas também foram observadas durante a pirólise em presença de catalisadores ácidos, caso da γ -alumina e da zeólita HZSM-5 (CHAGAS *et al.*; 2016; SIMÃO *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2018; MALIUTINA *et al.*, 2018-a; DOURADO *et al.*, 2022). Como visto na seção 3.2, amidas são formadas pelo ataque nucleofílico pelo grupo amino de proteínas, ao eletrófilo: o carbono da carboxila dos ácidos. As nitrilas resultam da desidratação das amidas (CHAGAS *et al.*; 2016). Ao comparar as amidas presentes na Figura 16 e as nitrilas na Figura 19, nota-se que a alumina viabilizou a desidratação das amidas e a conversão dos ácidos formados nas reações primárias de craqueamento, acelerando a formação global de nitrilas de cadeia longa.

Os hidrocarbonetos de maior contribuição em percentual de área observados variaram de C4 a C18, com destaque para C9 e C14, constituídos essencialmente de olefinas, aromáticos e parafinas. A Figura 20 destaca apenas os hidrocarbonetos na faixa da gasolina e querosene, os combustíveis investigados nesse trabalho.

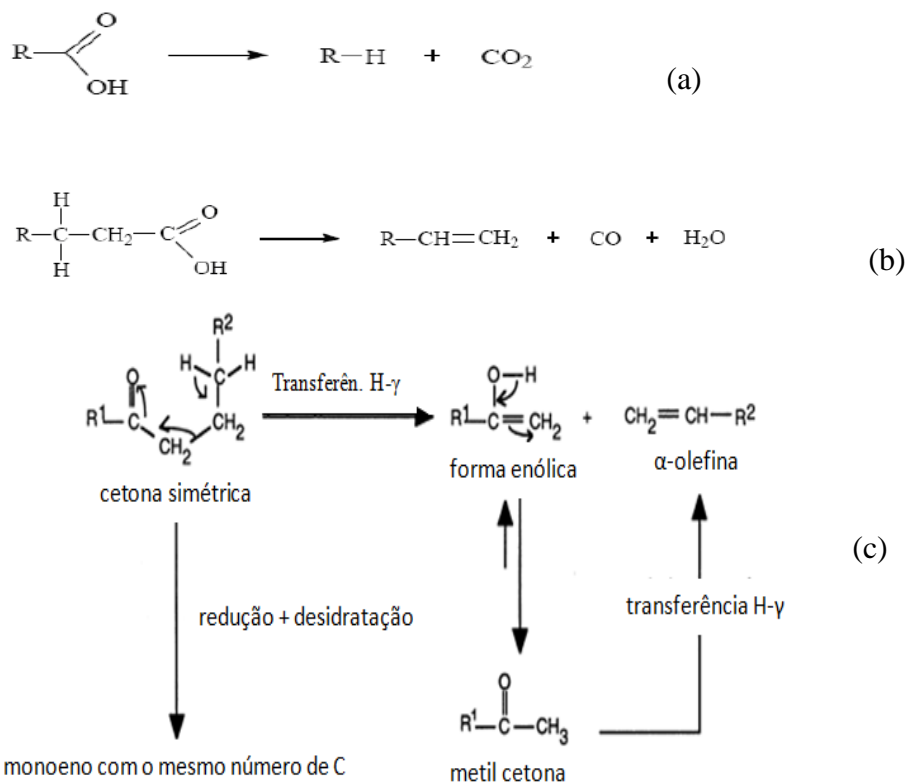
Figura 20: Distribuição de hidrocarbonetos, de C5 a C15, da pirólise catalítica em presença de Al_2O_3 a 600 °C, da amostra H_100_Ni



Fonte: elaborado pela própria autora.

A formação de hidrocarbonetos a partir da pirólise de microalgas ocorre por craqueamento e desoxigenação dos ácidos graxos e carboidratos, e pela desnitração e desoxigenação de proteínas, por efeito térmico e principalmente pelo efeito sinérgico da temperatura com o catalisador. A natureza ácida da γ -alumina utilizada promove maior craqueamento (SANTOS *et al.*, 2019) e desoxigenação, principalmente por descarboxilação, Figura 18 (a), em que o grupo carboxila do ácido é removido, liberando de dióxido de carbono. E por descarbonilação com a remoção do grupo carbonila levando à formação de monóxido de carbono e água, Figura 26 (b). As duas rotas reacionais: descarboxilação e descarbonilação podem ocorrer de forma simultânea durante a pirólise. Estas rotas promovem a formação de hidrocarbonetos lineares parafínicos (descarboxilação) e α -olefínicos (descarbonilação), dependendo das cadeias carbônicas dos ácidos precursores. As olefinas internas observadas, ver Figura 24, composto 3 e 4, são produtos secundários principalmente devido ao deslocamento da dupla ligação para posições e conformação mais estáveis (VONGHIA *et al.*, 1995; SANTOS *et al.*, 2020).

Figura 21: Reações de desoxigenação (a) descarboxilação, (b) descarbonilação e (c) desoxigenação de cetonas simétricas e metil-cetonas



Fonte: Adaptado de BILLAUD et al., 2001.

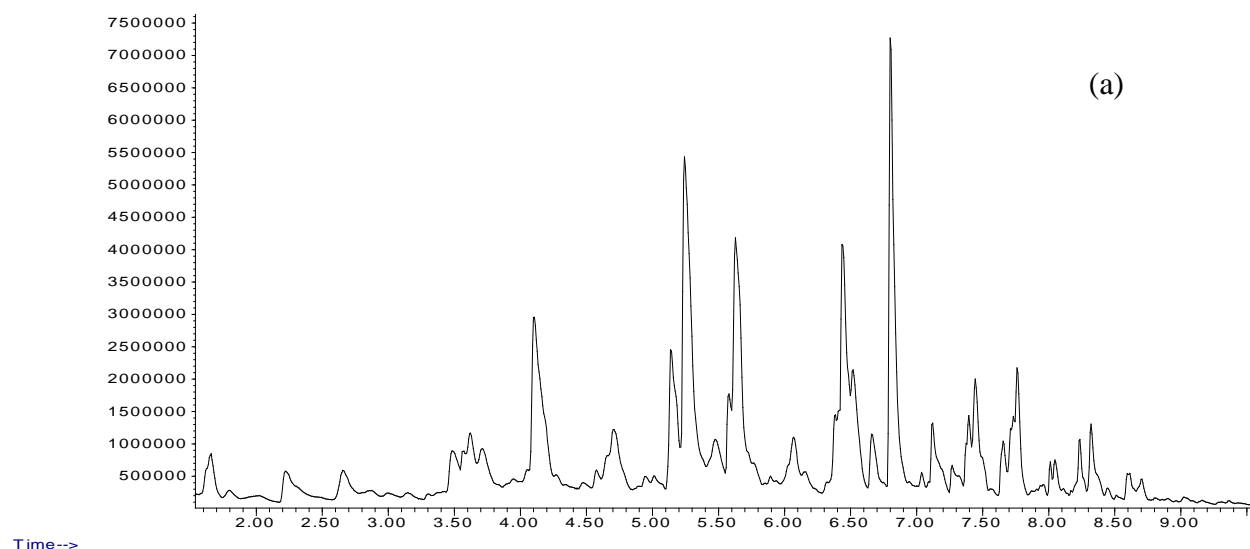
Outra importante rota para obtenção de hidrocarbonetos inicia-se pela desoxigenação parcial de ácidos graxos, através da condensação dos mesmos. Esta reação é conhecida como cetonização, em que uma cetona simétrica é formada, se os ácidos reagentes forem idênticos. Nesta reação perde-se apenas 1 mol de carbono a cada 2 mols de ácido, 2 mols de oxigênio, na forma de CO_2 . O esquema desta reação pode ser visto na Figura 23 (c), R11. Na sequência as cetonas podem ser craqueadas formando metil-cetonas (por transferência de hidrogênio γ) e uma olefina terminal com 1 carbono a menos que o ácido inicial. A metil-cetona também pode ser desoxigenada por redução e desidratação, formando olefina com o mesmo número de carbono da cetona, Figura 26 (c) (VONGHIA *et al.*, 1995; LEUNG *et al.*, 1995; BILLAUD *et al.*, 2001; FONSECA *et al.*, 2019). A desoxigenação por redução das cetonas pode, portanto, propiciar a formação de hidrocarbonetos com cadeias maiores que as dos ácidos iniciais. A presença de cetonas foi discreta entre os compostos da pirólise da biomassa H_100_Ni. Este fato pode estar atrelado à baixa abundância relativa das mesmas. Pois os diferentes tipos de ácidos presentes no sistema podem ter formado diferentes cetonas, e estas podem já ter sido convertidas em hidrocarbonetos e outros compostos (VONGHIA *et al.*, 1995). E isto, possivelmente, tem relação com a camada de alumina sobre o leito de biomassa, que proporciona maior avanço reacional (FONSECA *et al.*, 2019). Todavia a presença de 1-tetradeceno como hidrocarboneto mais

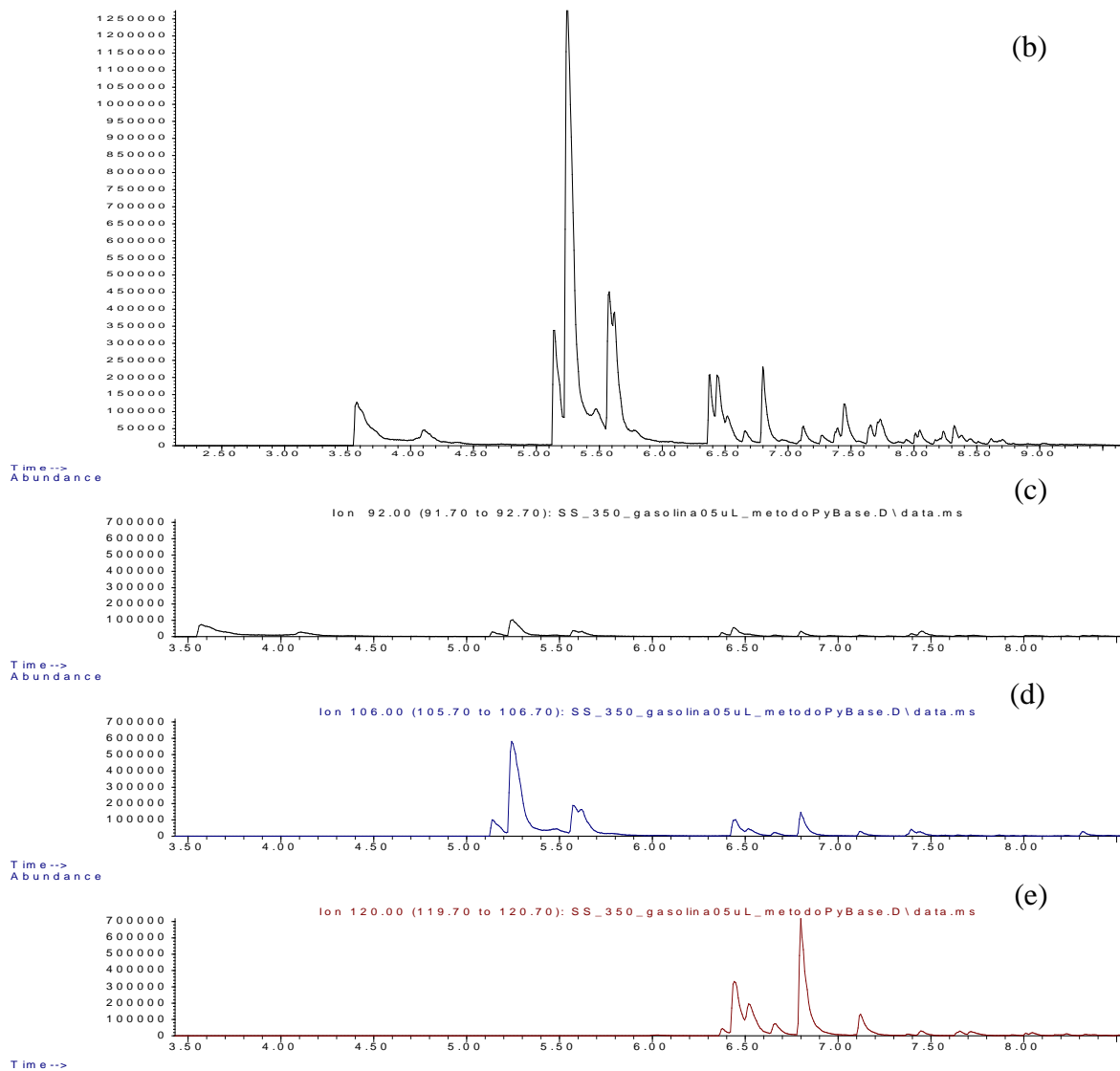
abundante indica que o mecanismo via cetonas como intermediária ocorreu. Tomando o ácido C16:0 e condensação do mesmo formando cetona de cadeia longa simétrica, consecutiva formação da metil-cetona, a 2-heptadecanona, e em seguida o monoeno tetradeceno (VONGHIA *et al*, 1995).

Espécies de hidrogênio podem ser formadas durante as reações paralelas de craqueamento, responsáveis pela formação de hidrocarbonetos de cadeia curta (SHIMADA *et al.*, 2018). Os sítios ácidos da alumina promovem maior desidrogenação das cadeias carbônicas, e produzem hidrocarbonetos insaturados e aromáticos durante a pirólise. Radicais $C_xH_y^*$ resultantes do craqueamento das cadeias carbônicas, podem rapidamente recombinar-se, promovendo adição, e produzindo alquil compostos: naftênicos substituídos - 1-heptil-ciclopenteno e alquil benzenos- tolueno, xileno, etilbenzeno (GANG *et al.* 2107 a e b; ZAINAN *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2020). A hidrogenação pela formação de espécies de hidrogênio, mesmo em baixas pressões, de acordo com Shimada *et al.*, (2017) e (2018), é uma das responsáveis pela formação de hidrocarbonetos saturados, como octano, nonano e indane.

Para uma comparação interna dos compostos presentes na pirólise catalítica da biomassa e os que constituem a gasolina comercial (A) sem a adição de etanol (cedida pela Distribuidora de combustíveis da BR S/A), foi feita uma análise no mesmo sistema de pirólise usando 0,5 μ L desta gasolina, a 350°C. Para as análises cromatográficas foram utilizados os mesmos softwares, equipamentos e métodos descritos nesse trabalho na seção de materiais e métodos. O cromatograma obtido está presente na Figura 22, bem como a seleção de íons de massa/carga $m/z=91$, $m/z= 82$, $m/z=106$ e $m/z=120$, para melhor observar a presença de hidrocarbonetos aromáticos na composição do combustível.

Figura 22: Perfil da gasolina (fóssil) tipo A (a), seleção do íon tropilho para aromático $m/z=91$ (b), seleção de alquil-benzeno $m/z= 82$ (c), $m/z=106$ (d) e $m/z=120$ (e).

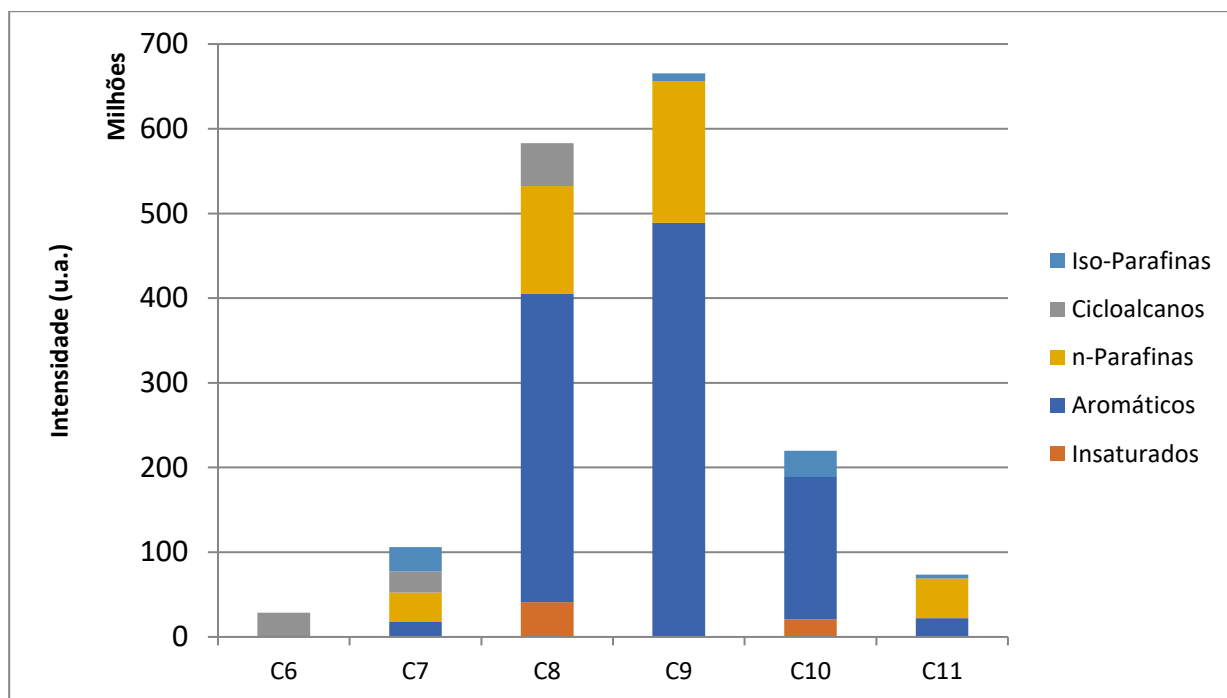




Fonte: elaborado pela própria autora.

Como esperado a composição da gasolina é integralmente constituída de hidrocarbonetos. Todavia, para esta amostra, em percentual de área dos picos identificados, os aromáticos foram a classe predominante seguido de n-parafinas, com número de carbono distribuído entre C6 e C11, de modo que C8 e C9 são os mais abundantes. A amostragem da gasolina para análise por cromatografia pode ter facilitado a fuga de vapores de hidrocarbonetos mais leves como pentano, iso-pentano, hexano, ciclohexano e benzeno. A Figura 23 apresenta a distribuição e a classificação por grupos dos hidrocarbonetos identificados.

Figura 23: Composição da gasolina A obtida por CG/MS: distribuição por famílias de hidrocarbonetos



Fonte: elaborado pela própria autora.

Pires *et al.*, 2018, avaliaram diferentes querosenes, incluindo uma amostra de bioquerosene certificado pela ASTM, para *drop in fuel*, proveniente de despolimerização de celulose por hidrotratamento (HDCJ). Nesse bioquerosene encontraram um perfil entre C8-C12 predominante de aromáticos, em torno de 60% em massa, 34% de naftênicos. No querosene comercial Jet A encontraram: hidrocarbonetos entre C7 e C17, com destaque para C14, alcanos parafínicos, naftênicos e isoparafínicos e 14% (m/m) de aromáticos – maioria C10. Comparando hidrocarbonetos da gasolina comercial, com a descrição do querosene Jet A e o do bioquerosene HDCJ, com os obtidos por pirólise da H_100_Ni na faixa C5-C8, para gasolina e C9-C15 para querosene, verifica-se que a pirólise catalítica permitiu formação de hidrocarbonetos idênticos aos encontrados na gasolina e nos querosenes certificados (ANP, 2016). Todavia para maior aproveitamento dos hidrocarbonetos de pirólise para fins combustíveis, atendendo aos requisitos de qualidade de acordo com a ANP nº57(ANP, 2011, ANP 2013) e com a ASTM D 7566, as olefinas e os cicloalcanos devem ser saturados, através de hidrogenação, e também alquilados, principalmente se para aviação. Garantindo que propriedades como octanagem, poder calorífico, ponto de congelamento e estabilidade oxidativa sejam atendidas conforme as normas, viabilizando o uso parcial dos hidrocarbonetos verdes de pirólise de microalgas (SHAMSUL *et al.*,2017; WANG *et al.*,2017)

A proporção quantidade de hidrocarbonetos produzido pela pirólise da biomassa H_100_Ni foi obtida a partir da comparação entre áreas dos padrões de hidrocarbonetos dodeceno e dodecano. Através da razão deles pode-se estimar algum efeito redutor da presença

do níquel na biomassa, Tabela 13. Todavia a maior razão de olefinas está na amostra com níquel, permitindo-se afirmar que ao metal não apresentou poder de redução detectável nesse sistema.

Tabela 13: Proporção olefina/alcano, em área, da pirólise catalítica das biomassas com maior potencial lipídico

	H_100_Ni	H_100_M0	H_100_M0 (duplicata)
Dodeceno	5733150	6079220	3776190
Dodecano	3904440	636089	572478
α/n	1,47	9,56	6,60
Desvio padrão da quantidade relativa – ponto central: $\pm 2,09$			

Tabela 14: Teor em gramas de hidrocarbonetos referência

Massa em grama de hidrocarbonetos (g)			
	H_100_Ni	H_100_M0	H_100_M0 (duplicata)
Tolueno	1,30E-06	1,02E-06	1,35E-06
Dodeceno	2,12E-06	2,25E-06	1,40E-06
Dodecano	1,45E-06	2,35E-07	2,12E-07
Massa de hidrocarbonetos referência/massa de biomassa integral			
	H_100_Ni	H_100_M0	H_100_M0 (duplicata)
Tolueno	0,60%	0,50%	0,59%
Dodeceno	0,98%	1,10%	0,62%
Dodecano	0,67%	0,12%	0,09%
Desvio padrão da quantidade relativa - ponto central $\pm 0,02\%$			

6.8 Hidropirólise rápida catalítica (H2PY)

A rota Hidrocarbonetos e Hidroprocessamento de Ésteres e Ácidos Graxos (HC-HEFA) para conversão derivados da microalga *Botryococcus braunii* como matéria prima, foi certificada pela ASTM em 2020, passando a ser possível usar em até 10% (v/v) a mistura de hidrocarbonetos como *pool* no querosene de aviação (CORSIA e ASTM D7566; NAZLOO *et al.*, 2024). O hidroprocessamento converte a matéria-prima graxa em hidrocarbonetos a partir de temperatura entre 300-500 °C, sob pressão de H₂ e presença de catalisador. A rota é dividida em três macro etapas: extração lipídica da microalga, pré-tratamento (já em presença de pressão de H₂), para desoxigenação, e, na terceira etapa, hidrogenação com foco no hidrocraqueamento (CABRERA & DE SOUSA, 2022; EMMANOUILIDOU, *et al.*, 2023; WANG *et al.* 2024). Yang *et al.*, 2016, avaliaram diferentes rotas para obtenção de querosene de aviação a partir de microalgas. Entre as rotas mencionadas estão a HEFA e a Pirólise. Entre ambas a mais desenvolvida e aplicada é o HEFA, bem como é uma rota aprovada pelos órgãos regulamentadores para produção e

polimento de diferentes combustíveis. Todavia, exige grande consumo de H₂, o qual é um recurso caro, e que em larga escala é obtido por rota fóssil dependente, por reforma a vapor (PRUSSI *et al.*, 2021). Já a pirólise é amplamente utilizada na obtenção de bio-óleo, com alta densidade energética, mas que não é utilizada para uso direto como combustíveis refinados, como gasolina e diesel. FONSECA *et al.* (2022), utilizaram a micropirólise rápida catalítica na obtenção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina, a 600 °C, a partir da biomassa seca de microalga e do extrato. Obtiveram cerca de 40% em rendimento com presença significativa de olefinas. A pirólise rápida catalítica da biomassa, apresentada no capítulo anterior, apresentou um perfil de hidrocarbonetos diversificado, compatível com os combustíveis líquidos mais almejados no setor automobilístico.

Contudo, a grande proporção de olefinas confere algumas propriedades antagônicas ao compará-la na gasolina e no querosene de aviação. Na gasolina, as mesmas contribuem positivamente para octanagem, enquanto, no querosene, influenciam mais negativamente em formações poliméricas (goma), que podem desencadear danos à turbinas durante o voo. Por isso, objetiva-se o aumento da produção de parafinas de cadeia média (C8 a C14) e entre outros compostos que contribuam com a rápida detonação do combustível e as demais propriedades indispensáveis para o querosene de aviação. No que tange o diesel, a presença de parafinas agrega propriedades benéficas à qualidade do diesel, ao conferir maior número de cetano, principalmente se as cadeias possuírem de C15 a C18. (DOURADO, *et al.*, 2020; RIYAUN, C, 2022; ASIKIN-MIJAN *et al.*, 2023)

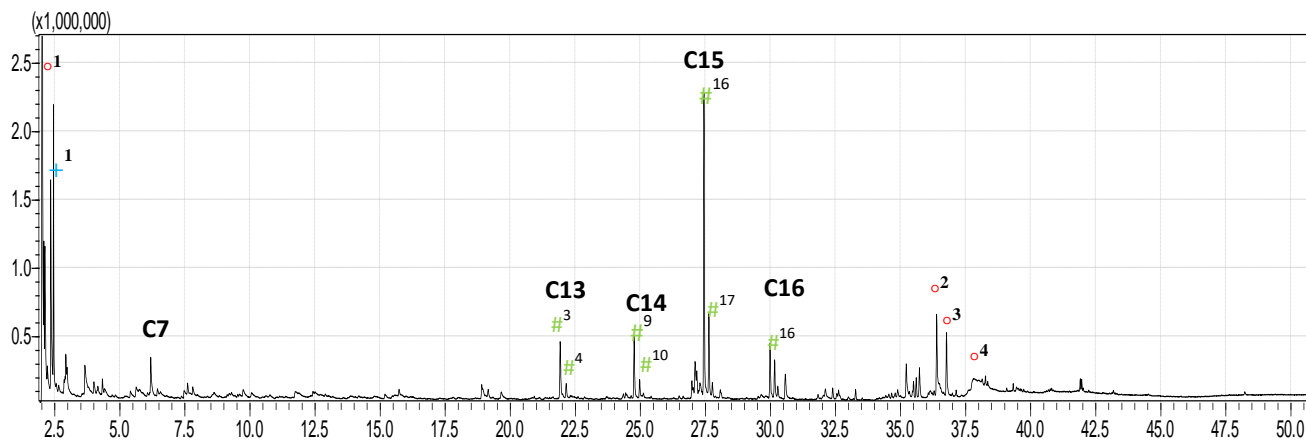
Estudos prévios indicam que em temperaturas moderadas, entre 400 e 500 °C, as reações de hidrogenação são favorecidas, ao passo que o aumento da temperatura favorece as reações de craqueamento. Zula *et al.* (2022), verificaram a energia de Gibbs para algumas reações que ocorrem na conversão de ácido graxo a alcanos. Eles destacaram tanto a influência da temperatura, quanto da pressão de hidrogênio. Zula, *et al.* (2022), reuniram dados que indicam a reação descarboxilação (DCX) como mais favorável que descarbonilação (DCN), ambas favorecidas com o aumento da temperatura, enquanto a hidredesoxigenação (HDO) é menos favorecida com o aumento da temperatura. Já o efeito da pressão impacta menos nas reações, todavia de forma antagônica à temperatura, ou seja, o aumento da pressão favorece HDO, mas todas as mudanças devido à pressão foram menos expressivas, menores 10 kJ/mol. A energia livre de Gibbs de HDO, DCN e DCX foi calculada na faixa de 323 K a 573 K, para DCN: 10 kJ/mol (323 K), -55 kJ/mol(573 K) e DCX:-70 kJ/mol (323 K), -105kJ/mol (573 K) e o oposto para as reações HDO: -105 kJ/mol(323 K), -85kJ/mol (573 K) (PERONI, *et al.* 2017; VALENCIA, *et al.*, 2020).

Os catalisadores metálicos bifuncionais em suportes ácidos pré-reduzidos são amplamente usados em processos de hidrogenação (BERDUGO-DÍAZ, *et al.*, 2024). Importante destacar que os catalisadores precisam incluir sítios de hidrogenação que possam fornecer hidrogênio para hidrogenólise superficial e reações de hidrogenação. Os elementos hidrogenadores mais utilizados são Pt, Ni, Pd, Co e Ru. O metal hidrogenado geralmente é combinado com um suporte e/ou metal secundário ácido que permite a cisão das ligações C-O, como Mo, W, Fe, Zn. Neste trabalho o suporte ácido moderado foi escolhido (ZULA *et al.*, 2022).

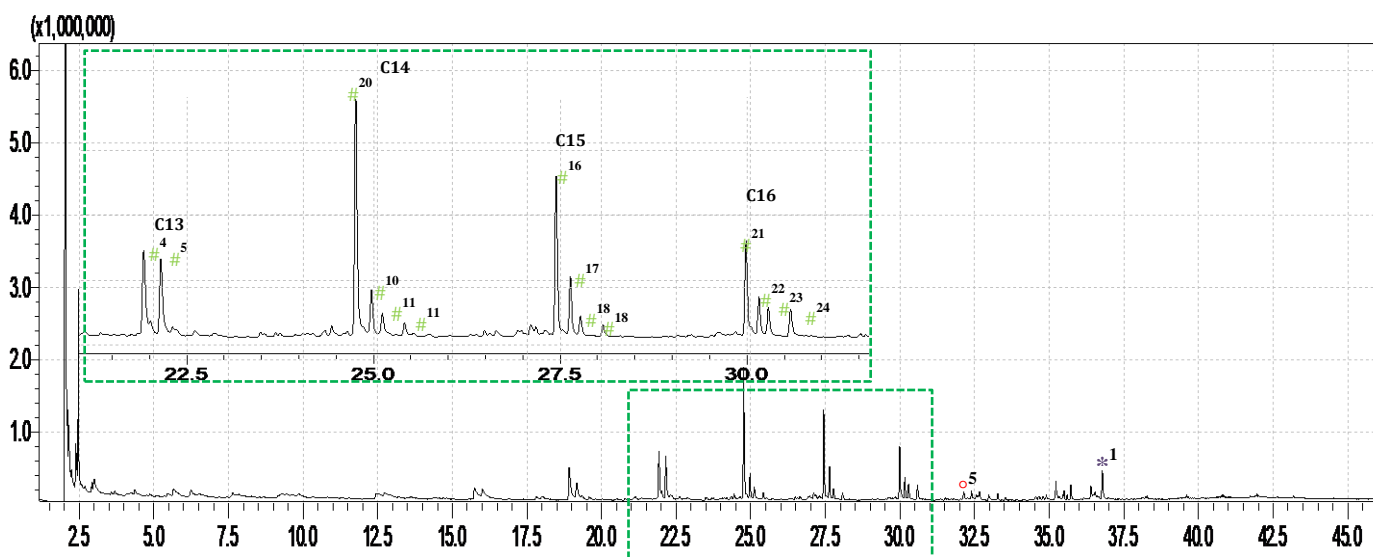
Nessa etapa do trabalho, ao usar atmosfera de hidrogênio em baixas pressões, 112 kPa (~1 atm), processo reacional rápido e temperatura mais branda que na micropirólise rápida catalítica experimentada na seção anterior, visa-se obter nova rota para síntese de hidrocarbonetos renováveis similares aos combustíveis fóssil, com conversão completa de compostos oxigenados, e baixo teor de nitrogenados e sulfurados na faixa de interesse, e maior rendimento em parafinas em detrimento a olefinas. Esta rota sugerida é a micro hidropirólise rápida catalítica, ou micro hidropirólise rápida catalítica (H2PY). O catalisador sintetizado 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ pseudo-passivado (ver seção 6.5), reúne um centro metálico reduzido, o Ni, sobre um suporte ácido, γ -Al₂O₃, também com a presença de um óxido com propriedade redox, e promotor de oxigênio, para minimização da obstrução de sítios ácidos, por coque, o CeO₂. Sob baixa pressão de H₂ o catalisador foi colocado na forma de camada sobre a biomassa, seguindo uma proporção de 1:40 (biomassa: catalisador), por 2 minutos a 450 °C (ver seção 5.7). A Figura 23 apresenta os pirogramas da amostra H_100_Ni, a 450 °C, sem catalisador (a), contendo o catalisador Al₂O₃ (b), e o 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ sintetizado e pseudo-passivado (c).

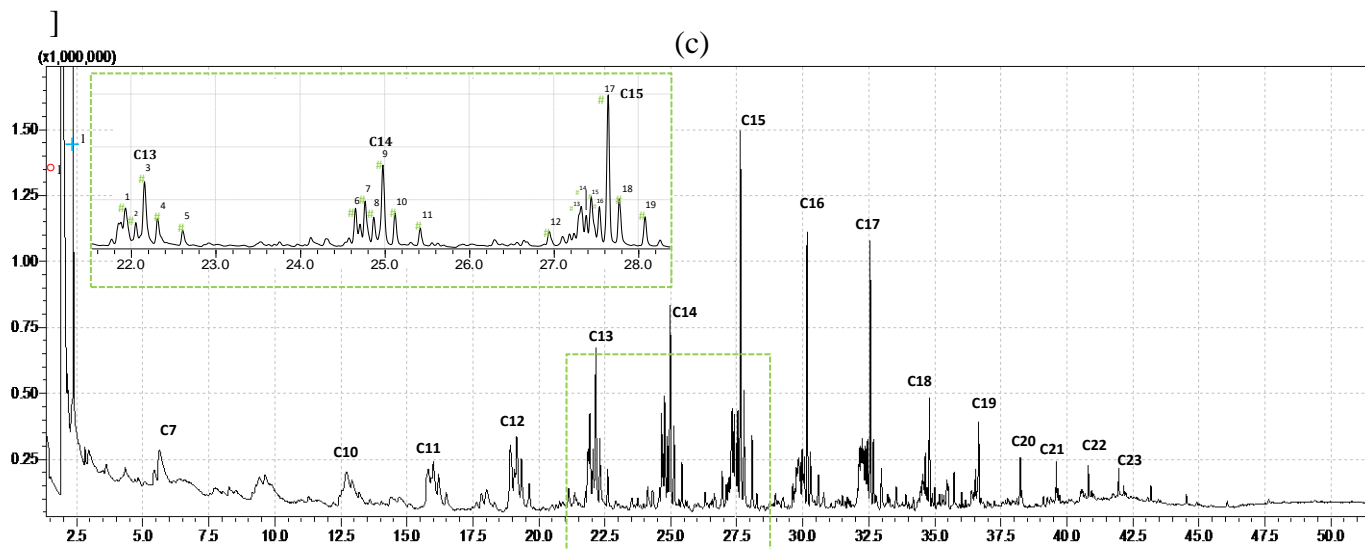
Figura 23: Pirograma da H_100_Ni, a 450°C, de forma direta (a), com Al₂O₃ (b), e 20%_NiO_CeO₂/Al₂O₃ (c).
 Legenda: *Nitrogenados; ° Oxigenados; # Hidrocarbonetos; + Sulfurado; #¹ 6-trideceno; #² 5-trideceno; #³ 6-trideceno; #⁴ tridecano; #⁵ 2-trideceno; #⁶ 7-tetradeceno; #⁷ 5-tetradeceno; #⁸ 5-tetradeceno; #⁹ 3-tetradeceno; #¹⁰ tetradecano; #¹¹ 2-tetradeceno; #¹² octil-benzeno; #¹³ X-pentadecene; #¹⁴ X-pentadecene; #¹⁵ X-pentadecene; #¹⁶ 1-pentadeceno; #¹⁷ pentadecano; #¹⁸ 2-pentadeceno; °¹⁹ NI; #²⁰ 1-tetradeceno; #²¹ 1-hexadeceno; #²² +¹ sulfeto de dimetila; °¹ dióxido de carbono; °² 1-hexadecanol; °³ 2-hexadecanona; °⁴ 9-ácido hexadecenóico; °⁵ tetradecanal; *¹hexadecanonitrila.

(a)



(b)





Fonte: elaborado pela própria autora.

Verifica-se a conversão completa do ácido graxo abundante na biomassa (o ácido hexadecenóico, ver Figura 17) apenas quando na presença dos catalisadores, Figuras 23 (b) e (c). É significativa a presença de produtos parcialmente desoxigenados na condição puramente térmica, como o 1-hexadecanol e o 2-hexadecanone, Figura 23 (a). Sem catalisador, estima-se que 20% produtos identificados são oxigenados. Verifica-se também a presença discreta de compostos nitrogenados e sulfurados nas frações cujo tempo de retenção estão abaixo de, 2,5 minutos, exceto para H2PY com Al_2O_3 , em que há compostos parcialmente desoxigenados e nitrogenados, também fora da faixa dos compostos de interesse para combustíveis líquidos. Estes totalizam cerca de 5%, desconsiderando CO_2 . Os demais produtos obtidos são hidrocarbonetos, cujas famílias mais abundantes possuem cadeia com 7 a 16 átomos de carbono (C7 – C16). Pode-se observar, na Figura 23(a), que a família de hidrocarbonetos mais abundantes é a C14, em especial, sendo o 1-tetradeceno o de maior percentual. Este perfil é semelhante ao observado na Figura 19, na pirólise em atmosfera inerte, indicando que a alumina viabiliza mecanismos de craqueamento, cisão da ligação C-C, mesmo a temperatura branda, 450 °C. Em cada família de hidrocarbonetos o segundo composto mais abundante é o alceno, α -olefínico.

Na H2PY, na presença do catalisador 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃, a faixa carbônica se amplia, de C7 a C23. Destacando-se os hidrocarbonetos com 15 átomos de carbono com o maior percentual de área observado. Nas famílias a pluralidade de compostos olefínicos é maior, se destacando a alfa-olefina, porém a substância mais abundante em cada família é a respectiva n-parafina. Algo que se destaca é a maximização da produção de hidrocarbonetos compatíveis com diesel, principalmente de C16 a C18 (Dourado *et al*, 2020). Na família com 7 átomos de carbono (C7), observou-se a predominância de tolueno para os três experimentos.

Nota-se dois perfis distintos, provocados pelo efeito catalítico da adição dos óxidos de níquel e de cério à alumina. Quando em presença exclusiva de Al₂O₃ o 1-tetradeceno predominante, enquanto na presença do 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ a n-parafina, pentadecano, é o composto mais abundante. Este fato sugere o efeito redutor deste catalisador nas condições submetidas, e o aumento significativo de parafinas de cadeia compatível com a de combustíveis como gasolina, querosene e diesel.

Ao comparar a produção de tetradecano e pentadecano, a condição com o catalisador 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ produz dez vezes mais parafinas que ao usar apenas Al₂O₃ (2,58 x 10¹⁰ *versus* 2,96 x 10⁹ unidade de arbitrária de área - u.a.). Ao analisar os pirogramas em presença do catalisador 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃, na faixa da gasolina, querosene ou diesel, não foi observada a presença de compostos nitrogenados, oxigenados ou sulfurados, com área igual ou superior a 0,5% da área total do pirograma, nos tempos de retenção dos produtos desejados. Sugere-se que esses heteroátomos indesejados, presentes na biomassa, também tenham sido removidos em formas mais estáveis. As formas mais comuns e estáveis, nas condições de trabalho, para estes heteroelementos são: H₂O, CO, NH₃ e CO₂. Este último foi o único identificado, devido à massa do íon molecular (M⁺/z=44) ser detectável com método espectrométrico e cromatográfico utilizados. Para o enxofre observou-se a presença de sulfeto de dimetila (CH₃SCH₃), também presente em todas as análises.

Os perfis dos produtos das três amostras estão disponíveis na Tabela 15. Nota-se maior produção de hidrocarbonetos na presença de catalisador, conseqüentemente menos oxigenados e com menor razão α/n (alceno/alceno) quando na presença do catalisador sintetizado, em comparação a com alumina, seguido da H2PY direta.

Tabela 15: Perfil de produtos da hidropirólise da amostra H_100_Ni, a 450 °C, sem catalisador (direta), na presença de alumina e 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ pseudo-passivado

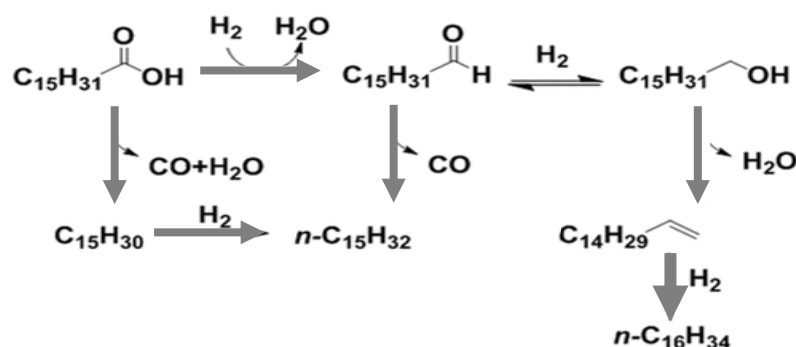
Perfil em Percentual dos Produtos de Hidropirólise (H2HY)						
	Hidrocarbonetos	Oxigenados	Nitrogenados	Não identificados	Sulfurados	α/n
Direta	23,4	34,9	1,2	2,0	3,8	2,84
Al ₂ O ₃	65,7	15,1	3,5	5,8	8,1	2,40
20%NiO-CeO ₂ /Al ₂ O ₃	84,0	0,0	1,7	5,8	7,7	1,41

α/n razão olefinas alcanos

Verifica-se a presença de compostos nitrogenados como a nitrila e o pirrol, compostos oxigenados intermediários, como o aldeído tetradecanal, hexadecanol e 2-hexadecanona, como pode ser observado na comparação das Figuras 23 (b). O mecanismo de reação na H2PY, de acordo com Peroni *et al.* (2017), é dado a natureza ácida da alumina direciona os mecanismos para o craqueamento e desoxigenação por descarboxilação, cetonização e descabonilação.

Todavia, a disponibilidade de hidrogênio no meio insere uma rota, que também não pode ser descartada quando na presença do 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃, uma hidredesoxigenação (hidrogenação + desidratação) dos ácidos, formando aldeído com o mesmo número de átomos de carbono do ácido; o aldeído é reduzido e forma um álcool primário que pode ser convertido em um alceno e posterior hidrogenação à parafina (os suportes ácidos são eficientes na desidratação do grupo de álcool e formação do alceno), preservando em todas as etapas o número de átomos de carbono do ácido. Além disso, o aldeído pode sofrer redução perdendo carbonila e formando a parafina com um átomo de carbono a menos que o ácido. E, por fim, o ácido pode sofrer descarboxilação formando o alceno e na sequência ser hidrogenado à parafina, com um átomo de carbono a menos que o ácido. Dois mecanismos culminam na formação de parafina com um átomo de carbono a menos que o ácido, como pode ser representado peça Figura 24. Sendo o ácido mais abundante na biomassa o C16:0, justifica-se a n-parafina mais abundante ser o pentadecano, tendo um catalisador que viabilize redução/hidrogenação.

Figura 24: Reações de hidredesoxigenação por diferentes mecanismos



Fonte: Adaptado de ZULA *et al.*, 2022

He *et al.*, 2020, estudaram micro pirólise rápida, e micro hidropirólise catalítica assistida por Rh/ZrO₂, a 50 bar de hidrogênio, da serragem e da casca de arroz, biomassas essencialmente lignocelulósica, e obtiveram a maior seletividade em hidrocarbonetos de 49,14% e grau de desoxigenação de 87,6%, ao comparar com pirólise. Resultados comuns para biomassa lignocelulósica. Já Rocha *et al.*, 2024, estudaram a H2PY do óleo de licuri, composto principalmente pelos ácidos graxos mirístico (C14:0) e láurico (C12:0), em condições de pressão semelhante a estudada no presente trabalho. Utilizaram como catalisador zeólita HZSM-5, pura e impregnada com 15% de Mo e 3,5% de Ni. Observaram que ambos os catalisadores foram seletivos para hidrocarbonetos, especialmente aromáticos de baixa massa molar, como BTX. A adição de Ni e Mo à zeólita melhorou a seletividade para alcenos de C9 a C12. Enquanto a zeólita

pura levou a menor formação de oxigenados e maior seletividade para compostos aromáticos. Um comportamento típico para zeólitas ácidas, muito mais que para alumina, que não provocam expressiva desidrogenação a ponto de ter significativa produção de aromáticos. Todavia a maximização desse tipo de produção, devido à alta acidez oferecida por zeólitas tipo HZSM-5, não é interessante aos combustíveis diesel e querosene (CHAGAS *et al.*; 2016; SIMÃO *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2018; MALIUTINA *et al.*, 2018; SONG *et al.*, 2025).

A hidropirólise catalítica a 450 °C e na presença do catalisador 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃, apresentou total conversão dos ácidos graxos contidos na biomassa. Possuiu o maior teor de hidrocarbonetos, como pode ser observado na Tabela 15. O 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ foi seletivo para parafinas, em comparação a realizada na presença de Al₂O₃. Tendo 38,7% de parafina 54,6% de olefina em detrimento de 26,9% e 64,8%, respectivamente, tendo uma razão olefina/alcanos (α/n) de 1,4, quase a metade do que a observada na condição com alumina pura. Seletividade similar ao de ARAÚJO, *et al.*; 2019, usando condições de hidrotratamento do óleo de licuri com pressão de hidrogênio 207 psi, catalisador de 5% de Pd/C a 300 °C, de 81,6%, no entanto os mesmos obtiveram uma conversão de 39,6%.

7.0 Conclusões

A presença de nitrato de níquel, em baixas concentrações, no cultivo da microalga *Halamphora coffeaeformis* alterou a composição orgânica da biomassa ao estimular a produção de compostos gordurosos. Utilizando diferentes técnicas como TG e PY-CG-MS, comprovou-se o aumento dessa classe de biocompostos, principalmente a de ácidos graxos com cadeias desde o ácido tetradecanóico ao octadecanóico, saturados e mono-insaturados, que representaram em torno de 10% em peso da biomassa, algo relevante se comparado a outras culturas. Por outro lado, devido ao baixo teor de níquel do meio de cultivo, aos limites de detecção e especificidade das técnicas experimentadas nesse trabalho não foi possível comprovar influência reacional na pirólise rápida ou hidropirólise direta.

A pirólise catalítica da biomassa estudada a 600 °C e na presença de catalisador de referência, Al₂O₃, na forma de camada sobre a biomassa, proveu eficiente desoxigenação dos ácidos graxos e demais biocompostos, como proteínas. Obteve-se dos produtos identificados 8,8% de compostos parcialmente desoxigenados, 8,4% de nitrogenados e 58,1% de hidrocarbonetos. Estes últimos variaram de tamanho de cadeia C4 a C15, com predominância de mono-olefinas (65%), parafinas e iso-parafinas (16%), aromáticos (10%) e cíclicos (10%). Além do número de carbono, semelhanças estruturais compatíveis com os combustíveis líquidos: biogásolina com indicativo de boa octanagem, bioquerosene, e, em menor percentual, diesel verde, fração maximizada nesta condição. Todos permitem *drop in*, e/ou podem ser usados como carga para coprocessamento em refinarias. Ajustes na qualidade dos hidrocarbonetos podem ser facilmente obtidos, com processos e reações consecutivas, como destilação a hidrogenação, respectivamente.

A hidropirólise catalítica a 450 °C, e na presença do catalisador 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃, apresentou total conversão dos ácidos graxos contidos na biomassa produziu maior teor de hidrocarbonetos. O 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ foi mais seletivo para parafinas que a Al₂O₃. Converteu totalmente os ácidos graxos, e não foram observados composto indesejáveis na faixa de interesse, de C7 a C23. O uso da H2PY acompanhada do 20%_NiO-CeO₂/Al₂O₃ maximizou rendimento em hidrocarbonetos com maior qualidade para aplicações com combustível de aviação (SAF) e diesel verde. Já a pirólise catalítica (PY) proporcional maior diversidade de hidrocarbonetos naftênicos e aromáticos, e possui maior razão de olefinas/alcanos, indicando que esta rota pode ser mais adequada para aplicação na faixa da biogásolina, e, parcialmente, na faixa do querosene.

Diferentes estratégias de cultivo e conversão foram investigadas neste trabalho a fim de contribuir com a diversificação de matérias-primas disponíveis para obtenção de combustíveis

líquidos específicos e de grande demanda de mercado: gasolina, querosene de aviação e diesel. Os resultados foram satisfatórios e ampliaram o horizonte quanto a processos renováveis, contribuindo para a continuidade do desenvolvimento econômico a partir de tecnologias similares as utilizadas com fontes fósseis, doravante com a minimização de emissão de gases potencializadores do efeito estufa (GEE). A partir deste trabalho será possível investigar futuramente mais variáveis nas diversas disciplinas que esta tese envolve.

Referências

1. ABO, B. O.; ODEY, E. A.; BAKAYOKO, M.; KALAKODIO, L. Microalgae to biofuels production: a review on cultivation, application and renewable energy. *Rev Environ Health*. v.4, p. 91–99, 2019 <https://doi.org/10.1515/reveh-2018-0052>
2. ADAMS, C.; BUGBEE, B. Enhancing lipid production of the marine diatom *Chaetoceros gracilis*: synergistic interactions of sodium chloride and silicon. *J Appl Phycol*. v.26, p.1351–7, 2014;
3. ADAMCZYK, MICHAA; SAJDAK, MARCIN. Pyrolysis Behaviours of Microalgae *Nannochloropsis gaditana*. **Waste and Biomass Valorization**, v.9, p. 2221, 2018. Doi 10.1007/s12649-017-9996-8;
4. AGRAWAL, A.; CHAKRABORTY, S. A kinetic study of pyrolysis and combustion of microalgae *Chlorella vulgaris* using thermo-gravimetric analysis. **Bioresource Technology**, v. 128, p.72–80, 2013;
5. ALMEIDA, Marlon. Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gás-óleo em craqueamento catalítico. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, 2008;
6. AMARAL, SANTOS, N.; ROSO, V.; SEBASTIÃO, R.; PUJATTI, F. Effects of gasoline composition on engine performance, exhaust gases and operational costs. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 135, p.110196, 2021;
7. ANAND, V.; GAUTAM, R.; VINU, R. Non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of *Schizochytrium limacinum* microalga. **Fuel**. v. 205, p.1–10, 2017;
8. ANAND, V.; SUNJEEV, V.; VINU, R. Catalytic fast pyrolysis of *Arthrospira platensis* (spirulina) algae using zeolites. **J. Anal. Appl. Pyrol.** v.118, p.298–307, 2016;
9. ANDRADE, C. Avaliação do efeito das condições de cultivo na produção de biomassa e lipídios da microalga *Halamphora coffeaeformis*. Dissertação de mestrado. Salvador, 2019;
10. ANP. Seminário de avaliação. Disponível em: http://www.anp.gov.br/images/Palestras/seminario_avaliacao_2018.pdf. Acessado em 28 de fevereiro de 2019, às 8h;
11. ANP, Resolução ANP Nº 40 DE 25/10/2013. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=261162>. Acessado dia 01 de maio de 2019;
12. ARAÚJO, L. Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição catalítica do metano sobre catalisadores de ferro, cobalto e níquel suportados em alumina. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013;
13. ARAÚJO, P.; MAIA, A.; CORDEIRO, A. GONDIM, A.; SANTOS, N. Catalytic Deoxygenation of the Oil and Biodiesel of Licuri (*Syagrus coronata*) To Obtain *n*-Alkanes with Chains in the Range of Biojet Fuels. *ACS Omega*, v.4, p. 15849–15855, 2019;
14. ASCENCIO, P. Diatomácea marinha *Coscinodiscus wailesii* Gran et Angst (bacillariophyceae): Isolamento, cultivo e estudo dos polissacarídeos. Dissertação de mestrado. Curitiba, 2004;
15. ASIKIN-MIJAN, N. JUAN, J.; TAUFIQ-YAP, Y.; HWAI CHYUAN ONG, YU-CHUAN LIN, ABDULKAREEM-ALSULTAN, G.; LEE, H. Towards sustainable green diesel fuel production: Advancements and opportunities in acid-base catalyzed H₂-free deoxygenation process, **Catalysis Communications**, v.182, p. 106741, 2023;
16. ASTM D1655 – 20b, Standard Specification For Aviation Turbine Fuels, 2020;
17. ASTM D7566-22, Standard Specification For Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons, 2022;
18. ASTM D7566-24b, Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons, 2024;

19. AYSU, T.; MAROTO-VALER, M.; SANNA, A. Ceria promoted deoxygenation and denitrogenation of *Thalassiosira weissflogii* and its model compounds by catalytic in-situ pyrolysis **Bioresource Technology**. v. 208, p. 140–148, 2016;
20. AYSU, T.; SANNA, A. Nannochloropsis algae pyrolysis with ceria-based catalysts for production of high-quality bio-oils., **Bioresource Technology**, v. 194, p. 108–116, 2015;
21. BAKHTYARI, A.; MAKAREM, A; RAHIMPOUR, M. Prospects for Biofuels and Biohydrogen, Capítulo 4: Light olefins / bio-gasoline production from biomass., p.87-148, 2017; <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101031-0.00004-1>
22. BADIA, J.; RAMÍREZ, E.; BRINGUÉ, R.; CUNILL, F.; DELGADO, J. New Octane Booster Molecules for Modern Gasoline Composition. **Energy Fuels**, v.35, p.10949–10997, 2021;
23. BAUERA, N; BOSETTIB, V.; HAMDI-CHERIFC, M.; *et al.* CO₂ emission mitigation and fossil fuel markets: Dynamic and international aspects of climate policies. **Technological Forecasting and Social Change**. v. 90, part A, p. 243-256, 2015;
24. BEATTIE, A., HIRST, E. L., & PERCIVAL, E. Studies on the metabolism of the Chrysophyceae. Comparative structural investigations on leucosin (chrysolaminarin) separated from diatoms and laminarin from the brown algae. **Biochemical Journal**. v. 79, p. 531–537, 1961; doi:10.1042/bj0790531
25. BERDUGO-DÍAZ, C.; MELISSA T. MANETSCH, JIEUN LEE, YANG SIK YUN, DAVID F. YANCEY, STEVE J. ROZEVELD, JING LUO, XUE CHEN, DAVID W. FLAHERTY. Ester reduction on bifunctional metal-acid catalysts: Effect of metal to acid ratio, **Journal of Catalysis**, v.430, p.115346, 2024;
26. BILLER, P.; ROSS, A. Pyrolysis GC–MS as a novel analysis technique to determine the biochemical composition of microalgae. **Algal Research**, v.6, Part A, p.91-97, 2014;
27. BOFAN W.; ZHAO T., MING Z., Sustainable aviation fuels: Key opportunities and challenges in lowering carbon emissions for aviation industry. **Carbon Capture Science & Technology**, v.13, p. 100263, 2024;
28. BOUKHRIS, S.; ATHMOUNI, K.; HAMZA-MNIF, I.; SIALA-ELLEUCH, R.; AYADI, H.; NASRI, M.; SELLAMI-KAMOUN, A. The Potential of a Brown Microalga Cultivated in High Salt Medium for the Production of High-Value Compounds. **BioMed Research International**. v.2017, p.1-10, <https://doi.org/10.1155/2017/4018562>
29. Brazil: Fuels: Diesel and gasoline. **Transport Policy**. Disponível em: <https://www.transportpolicy.net/standard/brazil-fuels-diesel-and-gasoline/>. Acessado em 10 de abril de 2019, às 12 horas e 30 minutos;
30. BRUCE, E.; FRÉTY, R.; TEIXEIRA, C.; BARBOSA, C.; PACHECO, J. Thermocatalytic cracking kinetics of myristic acid adsorbed on catalysts with different acidity. *Catalysis Today* v. 289, p. 280-288, 2017; <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.08.026>
31. CARVALHO, F.; FILHO, H. Estudo da qualidade da gasolina tipo a e sua composição química empregando análise de componentes principais. **Quim. Nova**, v. 37, p. 33-38, 2014;
32. CHANG, Z.; DUAN, P.XU, Z. Catalytic hydrolysis of microalgae: Influence of operating variables on the formation and composition of bio-oil. **Bioresource Technology** v. 184, p.349-354, 2015;
33. CHEN, C; MA, X; LIU, K. Thermogravimetric analysis of microalgae combustion under different oxygen supply concentrations. **Applied Energy**, v.88, p. 3189–3196, 2011;
34. CHEN, Y.; WU, Y, HUA, D.; LI, C.; HAROLD, M.; WANGA, J; YANG, M. Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities. **RSC Adv.**, v.5, p.18673-18701, 2015;
35. 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;

36. CHOI, N., PARK, J., KIM, H.J. *et al.* Effect of Hydrocarbon Isomer Composition on Physical Properties of Surrogated e-Gasoline. *Int.J Automot. Technol.* (2025). <https://doi.org/10.1007/s12239-025-00377-8>
37. CORSIA, 2022. Disponível em: https://www.icao.int/environmental-protection/CORSIA/Documents/CORSIA_Eligible_Fuels/CORSIA_Supporting_Document_CORSIA%20Eligible%20Fuels_LCA_Methodology_V5.pdf. Acessado em Setembro de 2024;
38. COX, K., RENOUF, M., DARGAN, A., TURNER, C., & KLEIN-MARCUSCHAMER, D. Environmental life cycle assessment (LCA) of aviation biofuel from microalgae, *Pongamia pinnata*, and sugarcane molasses. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v.8(4), p.579-593, 2014;
39. DEY, S.; DHAL, G. Cerium catalysts applications in carbon monoxide oxidations. *Materials Science for Energy Technologies*. v. 3, p. 6-24, 2020;
40. D' IPPOLITO, G.; SARDO, A.; PARIS, D.; VELLA, F.; ADELFI, M.; BOTTE, P.; FONTANA, A. Potential of lipid metabolism in marine diatoms for biofuel production. **Biotechnology for Biofuels**. v.8, p.28, 2015; doi:10.1186/s13068-015-0212-4
41. DOURADO, M.; FONSECA, N.; MASCARENHAS, B. GOMES, B.; SALES, E.; FRETY, R Fast pyrolysis of microalgae *Nannochloropsis Oculata* for production of green diesel fraction. **International Journal of Engineering Research and Applications**. v. p. 54-68, 2020;
42. DOURADO, M.; FONSECA, N.; SALES, E.; FRETY, R. Fast Catalytic Pyrolysis of Tetradecanoic Acid: Formation of Ketones as Intermediate Compounds in the Production of Hydrocarbons. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 33, p. 1263-1272, 2022;
43. DU, Z., MOHR, M., MA, X., CHENG, Y., LIN, X., LIU, Y, RUAN, R. Hydrothermal pretreatment of microalgae for production of pyrolytic bio-oil with a low nitrogen content. **Bioresource Technology**, v. 120, p. 13–18, 2012; doi:10.1016/j.biortech.2012.06.007
44. DU, Z., HU, B., MA, X., CHENG, Y., LIU, Y., LIN, X., RUAN, R.. Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: Carbohydrates, proteins, and lipids. **Bioresource Technology**, v.130, p.777–782, 2013; doi:10.1016/j.biortech.2012.12.115
45. DUAN, P.; BAI, Y.; XU, Y.; ZHANG, A. WANG, F.;ZHANG, L.; MIAO, J. Non-catalytic hydrolysis of microalgae to produce liquid biofuels. **Bioresource Technology**, v.136, p. 626-634, 2013; <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.050>
46. EMMANOUILIDOU, E.; MITKIDOU, s.; AGAPIOU, A., KOKKINOS, N. Solid waste biomass as a potential feedstock for producing sustainable aviation fuel: A systematic review. *Renewable Energy*. v. 206, p. 897-907, 2023; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.02.113>
47. ENAMALA, M. K.; ENAMALA, S.; CHAVALI, W. M., *et al.* Production of biofuels from microalgae - A review on cultivation, harvesting, lipid extraction, and numerous applications of microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p.49–68, 2018;
48. EVANS, R. J.;MILNE, T. A. "Molecular-beam, mass-spectrometric studies of wood vapor and models compounds over HZSM-5". **ACS Division of Fuel Chemistry**, Preprints, p. 287-296, 1987;
49. FAN, L.; ZHANG, H.; LI, J.; WANG, J.; ZHOU, W. Algal biorefinery to value-added products by using combined processes based on thermochemical conversion: A review. **Algal Research**. v.47, article 101819, 2020; <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101819>
50. FELIX, C.; AZEVEDO JUNIOR.; FREITAS, C., *et al.*, Pirólise rápida de biomassa de eucalipto na presença de catalisador Al-MCM-41. **Revista Matéria**, Suplemento, p.11915, 2017;
51. FONSECA, N. Obtenção de bioquerosene por pirólise rápida catalítica de biomassa de microalgas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019;

52. FONSECA, N. Biorrefinaria a partir de microalgas: produção de biocombustíveis líquidos. Monografia. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016;
53. FREITAS, C.; PEREIRA, M.; SOUZA, D.; *et al.* Thermal and Catalytic Pyrolysis of Dodecanoic Acid on SAPO-5 and Al-MCM-41 Catalysts. **Catalysts**, v.9 p. 418-430, 2019;
54. FRÉTY, R; *et al.* Flash pyrolysis of myristic acid adsorbed on supported nickel catalysts for biofuel production. **J Therm Anal Calorim**, v. 119, p. 1875–1885, 2015;
55. FRÉTY, R; *et al.* 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;
56. GALADIMA, A e MURAZA, O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review. **Energy Conversion and Management** v.105, p. 338–354, 2015;
57. GANG, LI, FANG, J.; YUGUANG, Z. RENJIE, D. Life cycle assessment of pyrolysis process of *Desmodium sp.* **Int J Agric & Biol Eng**, v.5, p. 105, 2015;
58. GANG, L.; FANG, J.; SHUNAN, X.; YUGUANG, Z.; MENGMEI, J.; ZHIGANG, H. Analytical study on pyrolyzed products of *Desmodium sp.* cultivated in BG11. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**. v.10, p. 218–226, 2017 (a);
59. GANG, L.; FANG, J.; SHUNAN, X.; YUGUANG, Z.; ; ZHIGANG, H. Thermal cracking products and bio-oil production from microalgae *Desmodium sp.* **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**. v.10, p. 198–206, 2017;
60. GANIL, P; SUNAR,N; MATIAS-PERALTA, H.; *et al.* Green Approach in the Bio-removal of Heavy Metals from wastewaters. **MATEC Web of Conferences**, v. 103, 06007, 2017;
61. GONÇALVES, A. L.; PIRES, J. C.; SIMÕES, M. A review on the use of microalgal consortia for wastewater treatment. **Algal Research**. v. 24, Part B, p.403-41, 2017; <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2016.11.008>
62. GONZÁLEZ, D., FERNANDEZ-LOPEZ, M., VALVERDE, JL E SANCHEZ-SILVA, L Kinetic analysis and thermal characterization of the microalgae combustion process by thermal analysis coupled to mass spectrometry. **Applied Energy**. v.114, p.227–237, 2014; doi: 10.1016 / j.apenergy.2013.09.055
63. GRIERSON, S.; STREZOV, V.; BENGTSSON, J. Life cycle assessment of a microalgae biomass cultivation, bio-oil extraction and pyrolysis processing regime, **Algal Research**. v. 2, p. 299-311, 2013;
64. GUSMÃO, J.; BRODKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. e FRÉTY, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrobacking on reduced Ni/SiO₂ and sulphided Ni-Mo/γ- Al₂O₃. **Catalysis Today**. v.5, p. 533–544, 1989;
65. HARMAN-WARE A.E.; MORGAN, T.; WILSON, M.;CROCKER, M.; ZHANG, J.; LIU, K.; STORK, J.; DEBOLT, S. Microalgae as a renewable fuel source: Fast pyrolysis of *Scenedesmus sp.* **Renewable Energy**. v.60, p. 625-632, 2013;
66. HARI, T; YAAKOB, Z; BINITHA, N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**,v.42, p. 1234–1244, 2015;
67. HASSAN S.; SANI Y.; ABDUL AZIZ A.; SULAIMAN N.; DAUD, W. Biogasoline: An out-of-the-box solution to the food-for-fuel and land-use competitions. **Energy Conversion and Management**, v.89, p.349–367, 2015;
68. HE, L.; LIANG, B.; LI, L.; YANG, X.; HUANG, Y.; WANG, A.; Zhang, T. Cerium-Oxide-Modified Nickel as a Non-Noble Metal Catalyst for Selective Decomposition of Hydrous Hydrazine to Hydrogen. **ACS Catalysis**. v.5, p.1623–1628, 2015; doi:10.1021/acscatal.5b00143
69. HE, Y. ZHAO, Y.; CHAI, M.; ZHOU, Z.; SARKER, M.; LI, C.; LIU, R.; CAI, J.; LIU, X. Comparative study of fast pyrolysis, hydrolysis and catalytic hydrolysis of poplar sawdust and rice husk in a modified Py-GC/MS microreactor system: Insights into product distribution, quantum description and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.119, p.109604, 2020;

70. HEYNE, J. RAUCH B.; LE CLERCQ, P.; COLKET, M. Sustainable aviation fuel prescreening tools and procedures. **Fuel**, v.290, p. 20004, 2021;
71. HONG, W; WANG, Y; DUAN, P; *ET AL.* Catalytic hydrolysis and co-hydrolysis of algae and used engine oil for the production of hydrocarbon-rich fuel. **Energy**, v. 15, p. 1153-1162, 2017;
72. HU,B.; LIU, J.; XIE, W.; LI,Y.; LU, Q. Chapter 6 - Biofuels production using pyrolysis techniques, *Advances in Biofuels Production, Optimization and Applications*, p. 103-125, 2024;
73. HUNTELY, M; REDALJE, D. CO₂ Mitigation and Renewable Oil from Photosynthetic Microbes: A New Appraisal. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**. v.12, p. 573, 2007;
74. JEFFRYES, C.; ROSENBERGER, J.; RORRER, G. Fed-batch cultivation and bioprocess modeling of *Cyclotella* sp. for enhanced fatty acid production by controlled silicon limitation. **Algal Res.**v.2, p.16–27, 2013 *Jornal do Comércio* https://www.jornaldocomercio.com/_conteudo/2017/11/economia/598249-anp-preve-crescimento-na-demanda-de-combustiveis.html
75. KAMP, A.; BEER, D.; NITSCH, J. L.; LAVIK, G.; STIEF, P. Diatoms respire nitrate to survive dark and anoxic conditions. **Proceedings of the National Academy of Sciences**. v.108, p. 5649–5654, 2011;
76. KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable Sustainable Energy Review*, v. 57, p. 1.126-1.140, 2016;
77. KLEIN-MARCUSCHAMER, D., TURNER, C., ALLEN, M., GRAY, P., DIETZGEN, R. G., GRESSHOFF, P. M., ... & SPEIGHT, R.. Technoeconomic analysis of renewable aviation fuel from microalgae, *Pongamia pinnata*, and sugarcane. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 7(4), p. 416-428, 2013;
78. LAURENS, L. M. L. ; MARKHAM, J.; TEMPLETON, D.W. ; CHRISTENSEN, E.D.; *et al.* Development of algae biorefinery concepts for biofuels and bioproducts; a perspective on process-compatible products and their impact on cost-reduction. **Energy & Environmental Science**. v.10, p.1716-1738, 2017;
79. LIM, J.;GAN, Y.; ONG, H. *et al.* Utilization of microalgae for bio-jet fuel production in the aviation sector: Challenges and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. v. 149, p. 111396, 2021;
80. LEE, R. E. *Phycology*. 2. ed. Cambridge University Press: Cambridge, p.645, 1989;
81. LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; PUIG-GAMERO, M.; ACIÉN, F.; GARCÍA-CUADRA, F.; VALVERDE, J.; SANCHEZ-SILVA, L. Energetic, economic and environmental assessment of the pyrolysis and combustion of microalgae and their oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.51, p.1752–1770, 2015;
82. LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; FERNANDEZ-LOPEZ, M.; VALVERDE, J.; SANCHEZ-SILVA, L. Pyrolysis of three different types of microalgae: Kinetic and evolved gas analysis. **Energy**. v.73, p.33–43, 2014;
83. MACHADO, M. Caracterização fisiológica e metabólica de diatomáceas cultivadas sob diferentes concentrações de silício e nitrogênio. Tese de doutorado, Minas Gerais, Universidade Federal de Viçosa, 2014;
84. MADDI, B.; VADLAMANI, A.; VIAMAJALA S.; VARANASI S. Quantification of triglyceride content in oleaginous materials using thermogravimetry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v.128, p. 232–237, 2017; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2017.10.006>
85. MALIUTINA, K., TAHMASEBI, A., YU, J., & SALTYKOV, S. N. Comparative study on flash pyrolysis characteristics of microalgal and lignocellulosic biomass in entrained-flow reactor. **Energy Conversion and Management**. v.151, p. 426–438, 2017; doi:10.1016/j.enconman.2017.09.013
86. MĂNESCU, C; NUÑO, G. Quantitative effects of the shale oil revolution. **Energy Policy**. v. 86, p. 855–866, 2015;
87. MARTIN-JEZEQUEL, V.; HILDEBRAND, M.; BRZEZINSKI, M. A. Silicon metabolism in diatoms: implications for growth. **Journal of Phycology**. v. 36,p. 821–840. doi:10.1046/j.1529-8817.2000.00019.x
88. MARTÍN, L.; POPOVICH, C.; MARTÍNEZ, A.; BILBAO, P.; DAMIANI, M.; LEONARDI, P. 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; <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.10.086>
89. MARTÍNEZ-ARIAS, A; FERNÁNDEZ-GARCÍA, L. N. SALAMANCA, R. X. VALENZUELA, J. C. CONESA E J. SORIA. *O Jornal de Química Física B*, v.4, p. 4038-4046, 2000; doi:10.1021/jp992796y
90. MEI, D.; LI, X.; WU, Q.; SUN, P. Role of Cerium Oxide Nanoparticles as Diesel Additives in Combustion Efficiency Improvements and Emission Reduction. **Journal of Energy Engineering**. v.142, p. 04015050, 2016; doi:10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000329
91. MENDES, R.; NOBRE, B.; CARDOSO, M.; PEREIRA, A.; PALAVRA, A. Supercritical carbon dioxide extraction of compounds with pharmaceutical importance from microalgae. **Inorganica Chimica Acta**, v. 356, p. 328-334, 2003; [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(03\)00363-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(03)00363-3)
92. MENDES, A. Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (rtp) e dessorção a temperatura programada de amônia (dtp – nh₃) em catalisadores de níquel. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012;
93. MIAZEK K.; IWANEK, W.; REMACLE, C. Effect of Metals, Metalloids and Metallic Nanoparticles on Microalgae Growth and Industrial Product Biosynthesis: A Review. **Int. J. Mol. Sci.**, v.16, p.23929 - 23969, 2015;
94. MILNE, T. A.; EVANS, R. E.; NAGLE, N. Catalytic Conversion of Microalgae and Vegetable Oils to Premium Gasoline, with Shape-Selective Zeolites. **Biomass**, v. 21, p. 219-232, 1990;
95. Ministério de Minas e Energia (MME). Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/projecoes-sobre-demanda-de-combustiveis-reforcam-papel-do-mme-para-garantir-seguranca-energetica-do-brasil>, acessado em 16 de junho de 2025;
96. Ministério de Minas e Energia (MME). Disponível em: [COMBUSTÍVEL DO FUTURO — Ministério de Minas e Energia](https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/comunicacao/comunicado-imprensa/comunicado-imprensa-14-de-dezembro-de-2025), acessado em 14 de dezembro de 2025;
97. MONGE, M; GIL-ALANA, L; GRACIA, F .U.S. shale oil production and WTI prices behavior. **Energy**, v 141, p.12-19, 2017;
98. MULLEN, C. A., & BOATENG, A. A. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. **Fuel Processing Technology**, v.91, p. 1446–1458, 2010; doi:10.1016/j.fuproc.2010.05.022
99. MYKLESTAD, S., O. HOLM-HANSEN, K.M. VSRUM; VOLCANI, B. Rate of release of extracellular amino acids and carbohydrates from the marine diatom *Chaetoceros affinis*. **J. Plankton Res.**, v.11, p.763-773, 1989;
100. NAZALOO, E.; DANESH, M.; ANNACERI, H *et al.* Biomass and hydrocarbon production from *Botryococcus braunii*: A review focusing on cultivation methods. **Science of The Total Environment**. v.926, p. 171734, 2024;
101. Nexo Jornal. A produção, o consumo e o preço do petróleo no mundo ao longo dos anos. Disponível em: <https://www.nexojournal.com.br/grafico/2018/06/06/A-producao-o-consumo-e-o-preco-do-petroleo-no-mundo-ao-longo-dos-anos>. Acessado em: 20 de dezembro de 2018;
102. NIGHAM, P.S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 1, p. 52-68, 2011;
103. PANDEY, A.; HÖFER, R.; TAHERZADEH, M.; NAMPOOTHIRI, M.; LARROCHE, C. Industrial Biorefineries and White Biotechnology. Ed. ELSEVIER, USA, 2015;
104. PATTERSON, J. M., HAIDAR, N. F., PAPADOPOULOS, E. P., & SMITH, W. T. Pyrolysis of phenylalanine, 3,6-dibenzyl-2,5-piperazinedione, and phenethylamine. **The Journal of Organic Chemistry**. v.38, p.663–666, 1973; doi:10.1021/jo00944a011.
105. PATWARDHAN, P. R., SATRIO, J. A., BROWN, R. C., & SHANKS, B. H. Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.86, p. 323–330, 2009;. doi:10.1016/j.jaap.2009.08.007

106. PENG, Y. DENG, A. XUN G. Coupling process study of lipid production and mercury bioremediation by biomimetic mineralized microalgae. **Bioresource Technology**, v 243 628–633, 2017;
107. PETROBRAS. Gasolina de aviação: Assistências Técnicas. Disponível em <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciaticnica/public/downloads/gasolina-de-aviacao-GAV- Informacoes-Tecnicas.pdf>. Acessado em 2 de maio de 2019, às 13h;
108. PETROBRAS. Petrobras dá início à comercialização de diesel com conteúdo renovável em São Paulo. Disponível em [Petrobras dá início à comercialização de diesel com conteúdo renovável em São Paulo](#). Acessado em 2 de dezembro de 2025, às 23h
109. PERALES-VELA, H.V.; PENA-CASTRO, J.M.; CANIZARES-VILLANUEVA, R.O. Heavy metal detoxification in eukaryotic microalgae. **Chemosphere**. v. 64, p. 1–10, 2006;
110. PERONI, M ; LEE, I.; HUANG, X.; BARÁTH, E. GUTIÉRREZ, O.; LERCHER, J. Desoxigenação do ácido palmítico em fosfetos de metais de transição não suportados. **ACS Catal.**, v.7, p. 6331-6341, 2017;
111. PINTO, A. C.; ZUCCO, Z.; *et al.* **Química Nova**, v. 35, p. 2092, 2012;
112. PIRES, A.; HAN, Y.; KRAMLICH, J.; AND GARCIA-PEREZ, M. Chemical composition and fuel properties of alternative jet fuels. **BioResearch**, v.13, p. 2632-2657, 2018;
113. PRUSSI, M. WEINDORF, M. BUFFI, M.; SÁNCHEZ, J.; SCARLAT, N. Are algae ready to take off? GHG emission savings of algae-to-kerosene production. *Applied Energy*. v.304, p. 117817
114. RIYAUN, C, Comparative properties of fuels: diesel and gasoline. - **Global Journal of Petroleum Resources and Alternative Fuels**, v. 1, 2022;
115. ROCHA, G. SILVA, J.; PACHECO, J.; ARIAS, S. Catalytic hydropyrolysis of licuri oil for the production of sustainable biofuels. **Anais XIV ENCat**, 2024;
116. SAÇAN, M. T., OZTAY, F., & BOLKENT, S. (2007). Exposure of *Dunaliella tertiolecta* to Lead and Aluminum: Toxicity and Effects on Ultrastructure. **Biological Trace Element Research**. v. 120, p. 264–272. doi:10.1007/s12011-007-8016-4
117. SCHMITZ, R.; DAL MAGRO, C.; COLLA, L.M. Aplicações ambientais de microalgas. **Revista CIATEC**, Passo Fundo, v. 4, n. 1, p. 48-60, 2012;
118. SANTOS, Francisca Maria dos. Crescimento de microalgas e remoção de nutrientes em ambientes poluídos com metais pesados. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2017;
119. SANTOSA, L; ROHRBACH, H.; HEERES, R.; VENDERBOSCH, A.; HEERES, HERO, HEERES, J. Low Molecular Weight Biobased Aromatics from Pyrolysis Liquids Using Zeolites: Yield Improvements by Using Pyrolysis Oil Fractions. **ACS Omega**, v.10, p.1901–191, 2025;
120. SANCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; GARCIA-MINGUILLAN, A. M.; VALVERDE, J. L. Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of *Nannochloropsis gaditana* microalgae. **Bioresource Technology**. v.130, p.321-331, 2013; doi:10.1016/j.biortech.2012.12.002
121. SARANGI, P. k.; NANDA, S.; MOHANTY, P. Recent Advancements in Biofuels and Bioenergy Utilization. Ed. Springer, 2018;
122. SAVITRI; EFFENDI, R.; PRIMAHANA, G.; TURSILOADI, S. Cracking *Callophyllum Innophyllum L.* Oil to Bio-gasoline by Micro-porous Based Zeolite and Al₂O₃ Catalysts. **Procedia Chemistry**. v. 16, p. 555 – 562, 2015;
123. SEARS, M. Chelation: harnessing and enhancing heavy metal detoxification--a review. **Scientific World Journal**. v.18, p.219840, 2013; doi: 10.1155/2013/219840.
124. SHAFIZADEH, F., 1982. "Introduction to pyrolysis of biomass". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 3, n. 4, p. 283-305

125. SHAMSUL, N.S.; KAMARUDINA, S.K.; RAHMAN, N.A. Conversion of bio-oil to bio gasoline via pyrolysis and hydrothermal: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v.80, 538–549, 2017;
126. SHIMADA, I.; NAKAMURA, Y.; KATO, S.; MORI, R.; OHTA, H.; SUZUKI, K.; TAKATSUKA, T. Catalytic cracking of wax esters extracted from *Euglena gracilis* for hydrocarbon fuel production. **Biomass and Bioenergy**. v.112, p. 138-143, 2018;
127. SHIMADA, I.; KATO, K.; HIRAZAWA, N.; NAKAMURA, Y.; OHTA, H.; SUZUKI, K.; TAKATSUKA, T. Desoxigenação de triglicerídeos por craqueamento catalítico com maior atividade de transferência de hidrogênio. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 56, p. 75 – 86, 2017;
128. SIMÃO, B.; JÚNIOR, J.; CHAGAS, B.; CARDOSO, C.; ATAÍDE, C. Pyrolysis of *Spirulina maxima*: Kinetic modeling and selectivity for aromatic Hydrocarbons. **Algal Research**. v.32, p.221–232, 2018;
129. SIRENA, J. Desnitrogenação adsorptiva de óleo lubrificante naftênico sintético. Dissertação de Mestrado, Florianópolis, Brasil, 2015;
130. Stephy, G.; Surendarnath, S.; Flora, G. Kassian; Amesho, T. Microalgae for Sustainable Biofuel Generation: Innovations, Bottlenecks, and Future Directions. **Environmental Quality Management**, v. 34, p. 70019, 2024. <https://doi.org/10.1002/tqem.70019> Digital Object Identifier (DOI)
131. SUALI, E; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.16, p. 4316– 4342, 2012;
132. SUBHADRA, B.; EDWARDS, M. An integrated renewable energy park approach for algal biofuel production in United States. **Energy Policy**, v. 38, n. 9, p. 4897-4902, 2010;
133. SUGHRUE, E; JOHNSON, M.; YAO, J.; *et al.* Process to convert carbohydrates into hydrocarbons. PI 0619976-3 A2, depositada em 2011, Estados Unidos.
134. STEPANEK, J.; FIELDS, F; KOCIOLEK, J. P.A comparison of lipid content metrics using six species from the genus *Halamphora* (Bacillariophyta), **Biofuels**, v.7, p. 521-528, 2016. <https://doi.org/10.1080/17597269.2016.1163216>
135. TAYLOR, G. Biofuels and the biorefinery concept. **Energy Policy**, v.36, p. 4406–4409, 2008;
136. US Energy Information Administration. Avaliações de Recursos do Xisto Mundial. Disponível em: <https://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/>. Acessado em 01 de Agosto de 2018;
137. VALDÉS, F.; CATALÁ, HERNÁNDEZ, M.; GARCÍA-QUESADA, J.; MARCILLA, A. Thermogravimetry and Py–GC/MS techniques as fast qualitative methods for comparing the biochemical composition of *Nannochloropsis oculata* samples obtained under different culture conditions. **Bioresour. Technol.**, v.131, p.86-93, 2013;
138. VIÊGAS, C. V. Extração e caracterização de lipídios da microalga *Chlorella pyrenoidosa* visando a produção de ésteres graxos. Dissertação de mestrado. URG, Rio Grande, 2010;
139. VIJAYARAGHAVAN, K., SATHISHKUMAR, M., & BALASUBRAMANIAN, R. Biosorption of Lanthanum, Cerium, Europium, and Ytterbium by a Brown Marine. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 49, p. 4405–4411, 2010;
140. VONGHIA, E.; BOOCOCK, D.G.B.; KONAR, S.K.; LEUNG, A. Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina. **Energy Fuels**, 9, 1090–1096, 1995;
141. WANG, B.; TING, Z.; ZHAO, M. Sustainable aviation fuels: Key opportunities and challenges in lowering carbon emissions for aviation industry, **Carbon Capture Science & Technology**, v.13, p.100263, 2024;
142. WANG, T.; ZHANG, Q.; DING, M.; WANG, C; *et al.* Bio-gasoline production by coupling of biomass catalytic pyrolysis and oligomerization process. **Energy Procedia**, v.105, p. 858 – 863, 2017;
143. WANG, X.; TANG, X.; YANG, X. Pyrolysis mechanism of microalgae *Nannochloropsis sp.* based on model compounds and their interaction. **Energy Conversion and Management**, v.140, p.203-21, 2017;

144. WANG, X.; LI, C.; YANG, J.; LIU, Y.; HEI, J.; HUANG, S.; GAO, D. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic fast pyrolysis of microalgae over Fe modified HZSM-5 catalysts. **RSC Adv.**, v. 4, p.36970–36979, 2024;
145. WEI, L., WEN, L., YANG, T., & ZHANG, N. Nitrogen Transformation during Sewage Sludge Pyrolysis. **Energy & Fuels**, v.2, p. 5088–5094, 2015; doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00792
146. YAN, W.H., WANG, K., DUAN, P.G., WANG, B., WANG, F., SHI, X.L.; XU, Y.P. Catalytic hydrolysis and co-hydrolysis of algae and used engine oil for the production of hydrocarbon-rich fuel. **Energy**. v.133, p.1153–116, 2017; doi:10.1016/j.energy.2017.03.034
147. YANGA, C., LIC, R.; ZHANGA, B.; *et al.* Pyrolysis of microalgae: A critical review. **Fuel Processing Technology**, v.186, p. 53–72, 2019;
148. YEN, H-W.; HU, C-I.; CHEN, C-Y.; HO, S-H.; LEE, D-J.; CHANG, J-S. Microalgae-based biorefinery – From biofuels to natural products. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 166–174, 2013;
149. YEN, H.; CHEN, P.; HSU, C.; LEE, L. The use of autotrophic *Chlorella vulgaris* in chromium (VI) reduction under different reduction conditions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.74, p.1–6, 2017;
150. YU, J.; MALIUTINA, K.; TAHMASEBI, A. A review on the production of nitrogen-containing compounds from microalgal biomass via pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 270, p. 689–701, 2018;
151. ZHOU, L.; LAWAL, A. Kinetic study of hydrodeoxygenation of palmitic acid as a model compound for microalgae oil over Pt/Al₂O₃, **Applied Catalysis A**, v.532, p. 40-49, 2017;
152. ZHOU, L.; LAWAL, A. Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor. **Chemical Engineering Science**, v.74, p.1–8, 2012;
153. ZULA, M.; GRILC, M.; LIKOZAR, B. Hydrocracking, hydrogenation and hydro-deoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena. **Chemical Engineering Journal**, v. 444, p.136564, 2022;

APÊNDICE A: Lista de produtos obtidos

Tabela A1: Compostos obtidos na pirólise catalítica em presença de γ -alumina e atmosfera inerte, a 600 °C da H_AL_100_Ni_1

Substância	Fórmula	%Area	Area
Carbon dioxide	CO ₂	15,6	277151191
Ethylene oxide	C ₂ H ₄ O	6,8	120678541
ni		4,7	83355024
1-Propene, 2-methyl-	C ₄ H ₈	7,9	140998538
Butane	C ₄ H ₁₀	2,4	42237584
Dimethyl sulfide	C ₂ H ₆ S	5,0	88072595
1,3-Pentadiene, (E)-	C ₅ H ₈	0,9	16759003
1-Hexene	C ₆ H ₁₂	4,1	72577317
1,3-Cyclopentadiene, 5-methyl-	C ₆ H ₈	0,3	4777548
1,3,5-Hexatriene	C ₆ H ₈	0,4	7603375
ni		0,7	13025745
1-Heptene	C ₇ H ₁₄	1,2	21055185
Heptane	C ₇ H ₁₆	0,7	12791502
1,3,5-Heptatriene, (E,E)-	C ₇ H ₁₀	0,3	4933413
Cyclobutane, 1-ethyl-3-methylene-	C ₇ H ₁₂	0,2	3875856
Toluene	C ₇ H ₈	1,3	22449508
1,3,5-Norcaratriene	C ₇ H ₆	1,8	31277704
1-Octene	C ₈ H ₁₆	1,2	21508986
Octane	C ₈ H ₁₈	0,6	10203061
2-Octene	C ₈ H ₁₆	0,1	1451869
Cyclopropane, 1,1'-ethenylidenebis-	C ₈ H ₁₂	0,4	6941905
2,5-Octadiene	C ₈ H ₁₄	0,2	3471215
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	0,7	11590618
p-Xylene	C ₈ H ₁₀	0,3	5151459
Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀	0,3	4845506
1-Nonene	C ₉ H ₁₈	1,5	26902763
Nonane	C ₉ H ₂₀	1,4	24202195
2-Nonene, (Z)-	C ₉ H ₁₈	0,5	9094883
2-Nonene, (E)-	C ₉ H ₁₈	0,3	5524738
Bicyclo[3.1.1]heptan-2-one	C ₇ H ₁₀ O	0,4	7752020
trans-1-Butenylcyclopentane	C ₉ H ₁₆	0,2	2715810
3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde, 1-methyl-	C ₈ H ₁₂ O	0,1	1160305
3,4-Octadiene, 7-methyl-	C ₉ H ₁₆	0,1	2505314
2,4-Nonadiene, (E,E)-	C ₉ H ₁₆	0,1	1643573
Benzene, propyl-	C ₉ H ₁₂	0,1	2035976
Cyclohexanone, 3-ethenyl-	C ₈ H ₁₂ O	0,1	2185334
1-Decene	C ₁₀ H ₂₀	1,7	30257162
Decane	C ₁₀ H ₂₂	0,6	11222496

Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	0,1	995527
Benzene, 1-ethenyl-4-methyl-	C9H10	0,4	6682900
2-Decene, (E)-	C10H20	0,3	4942140
1,7-Octadiene, 3,6-dimethylene-	C10H14	0,1	1693211
ni		0,1	1196528
Cyclodecene	C10H18	0,4	7336063
1H-Pyrrole, 2,3,5-trimethyl-	C7H11N	0,3	4668888
Cyclooctene, 4-ethenyl-	C10H16	0,1	930123
ni		0,1	1986490
Indane	C9H10	0,3	5285536
ni		0,1	1603597
Indene	C9H8	0,2	2790738
2H-Indeno[1,2-b]oxirene, octahydro-, (1a.alpha.,1b.beta.,5a.alpha.,6a.alpha.)-	C9H14O	0,4	6862279
Benzene, butyl-	C10H14	0,4	7649226
NI		0,1	1150739
1-Undecene	C11H22	1,7	30891443
Undecane	C11H24	0,9	16567230
5-Undecene, (E)-	C11H22	0,2	3098830
5-Undecene	C11H22	0,2	3524462
1,4-Undecadiene, (E)-	C11H20	0,1	2277454
Cyclopentanol, 1-(1-methylene-2-propenyl)-	C9H14O	0,1	940571
4-Cyclopropylnorcarane	C10H16	0,2	4086669
Benzene, 2-butenyl-	C10H12	0,1	2313756
NI		0,1	2314176
1H-Indene, 1-methyl-	C10H10	0,6	11166592
Naphthalene, 1,2-dihydro-	C10H10	0,1	1957405
Benzene, 1-butyryl-	C10H10	0,1	2328342
Benzene, (1-methylene-2-propenyl)-	C10H10	0,2	3423173
1-Dodecene	C12H24	2,7	48278812
Dodecane	C12H26	0,7	11561727
2-Dodecene, (E)-	C12H24	0,2	4002974
Naphthalene	C10H8	0,3	4514505
Cyclododecene	C12H22	0,1	1455821
ni		0,1	1142654
ni		0,2	2741462
Cyclopentene, 1-heptyl-	C12H22	0,2	3300337
Benzene, hexyl-	C12H18	0,3	4845183
1H-Indene, 1,3-dimethyl-	C11H12	0,1	947112
NI	C11H12	0,2	3969019
1-Tridecene	C13H26	2,3	41516031
Tridecane	C13H28	1,4	25345295
2-Tridecene, (Z)-	C13H26	0,3	4518931
2-Tridecene, (E)-	C13H26	0,1	1403047
NI		0,1	1731878
NI		0,1	1525302
NI		0,1	2204900

Naphthalene, 1-methyl-	C11H10	0,1	1978502
Heptylcyclohexane	C13H26	0,4	6249266
1H-Indole-3-carboxaldehyde	C9H7NO	0,1	1528953
NI		0,1	1065205
NI		0,1	1964683
8-Dodecen-1-ol, (Z)-	C12H24O	0,9	16319372
NI		0,1	1688176
1-Tetradecene	C14H28	4,5	79343528
Tetradecane	C14H30	0,4	6687401
2-Tetradecene, (Z)-	C14H28	0,4	7027545
2-Tetradecene, (E)-	C14H28	0,2	3730831
NI		0,1	2253533
1H-Indole, 5-methyl-	C9H9N	0,2	2971030
Benzene, 1-heptenyl-	C13H18	0,1	1056652
NI		0,1	2240426
NI		0,1	1869247
1H-Indene, 1-methyl-3-propyl-	C13H16	0,1	1062014
NI		0,1	1975410
Benzene, octyl-	C14H22	0,1	1590406
NI		0,1	1532043
NI		0,1	1665993
1-Pentadecene	C15H30	0,4	7826793
Pentadecane	C15H32	0,3	5335544
Cyclopentadecane	C15H30	0,1	1529652
2-Methyl-Z-4-tetradecene	C15H30	0,1	1018364
Benzonitrile, 2,4,6-trimethyl-	C10H11N	0,1	1148741
Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	C13H14	0,2	2876797
1-Hexadecene	C16H32	0,2	4289653
Hexadecane	C16H34	0,1	1225682
1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	C13H12	0,1	2013500
1,3-Spiroheptadiene, dimer	C14H16	0,2	3823484
1-Heptadecene	C17H34	0,1	2008784
Tetradecanenitrile	C14H27N	0,5	8642611
cis-2-Methyl-7-octadecene	C19H38	0,2	3878914
4,4'-Dimethylbiphenyl	C14H14	0,1	1340182
9H-Fluorene, 1-methyl-	C14H12	0,0	786252
NI		0,1	962789
Benzene, undecyl-	C17H28	0,1	1002813
Pentadecanenitrile	C15H29N	0,1	1411996
Bicyclo[3.2.2]non-6-en-2-one, 1,5-dimethoxy-	C11H16O3	0,1	1287853
Ni		0,1	972248
Bicyclo[3.1.1]heptane, 2,6,6-trimethyl-	C10H18	1,5	26314902
ni		0,3	4649079
Bicyclo[3.1.1]heptane, 2,6,6-trimethyl-, [1R-(1.alpha.,2.beta.,5.alpha.)]-	C10H18	0,5	9044795
Hexadecenenitrile	C16H29N	0,9	16365108
Hexadecanenitrile	C16H31N	2,0	35995834

ni		0,1	1580088
ni		0,1	2040300
ni		0,1	1172152
ni		0,1	1650569
ni		0,2	2953301
Stigmastan-3,5,22-trien	C29H46	0,8	14748575
		100,0	1777353466

Tabela A2: Compostos presente na gasolina comercial tipo A, a 350 °C

Substância	Fórmula	%Area	Area
Cyclopropane, 1-ethyl-2-methyl-, cis-	C6H12	1,67	28524547
Heptane	C7H16	2,05	35006397
Cyclohexane, methyl-	C7H14	1,46	24885186
Heptane, 2-methyl-	C8H18	1,68	28727007
Toluene	C7H8	1,03	17566167
1,3,5-Cycloheptatriene	C7H8	1,53	26047040
Cyclohexane, 1,2-dimethyl-	C8H16	1,83	31269767
Octane	C8H18	7,48	127557839
Heptane, 2,6-dimethyl-	C9H20	0,54	9197000
Cyclohexane, ethyl-	C8H16	1,13	19361091
3-Heptene, 2-methyl-, (E)-	C8H16	2,39	40863041
Ethylbenzene	C8H10	4,34	74123501
p-Xylene	C8H10	13,48	229963815
o-Xylene	C8H10	1,58	27004389
m-Xylene	C8H10	1,93	32990710
Nonane	C9H20	9,82	167563091
Octane, 3,5-dimethyl-	C10H22	1,81	30911049
NI		0,21	3511468
Benzene, propyl-	C9H12	1,33	22671966
Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C9H12	7,75	132246623
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	3,92	66851899
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	C9H12	1,56	26675304
Benzene, 1,3,5-trimethyl-	C9H12	11,32	193126739
Decane, 4-methyl-	C11H24	0,27	4542269
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C9H12	1,99	33969584
Indane	C9H10	0,77	13192114
Benzene, 1,2-diethyl-	C10H14	1,62	27722618
Benzene, 1,4-diethyl-	C10H14	3,60	61469384
2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene, E,E-	C10H14	1,22	20772918
Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	C10H14	0,44	7533812
Benzene, (2-methyl-1-propenyl)-	C10H12	0,90	15391441
Undecane	C11H24	2,75	46979692
Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	C10H14	0,34	5777006
Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	C10H14	0,65	11130593

Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	C10H12	0,95	16192343
1-Phenyl-1-butene	C10H12	1,34	22862122
Benzene, 1,3-diethyl-5-methyl-	C11H16	0,38	6516357
Benzene, (1-methyl-1-butenyl)-	C11H14	0,58	9913195
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	C11H14	0,33	5714452
		100,00	1706325536

Tabela A3: Compostos obtidos na hidropirólise em atmosfera de H₂, a 450 °C da H_100_Ni

Substância	Fórmula	%Area	Area
Carbon dioxide	CO2	25,31	12077649
Chloromethane	CH3Cl	2,3	1110067
Acetaldehyde	C2H4O	6,2	2945440
Methylamine, N,N-dimethyl-	C3H9N	1,4	671569
Acetone	C3H6O	7,2	3430887
Dimethyl sulfide	C2H6S	4,3	2063697
2-Butanone	C4H8O	4,3	2063240
2,5-Dimethylfuran	C6H8O	0,8	383478
Tolueno	C7H8	0,7	338813
Ciclopentanone	C5H8O	1,8	848834
1-Dodecene	C12H24	0,9	432651
n-Dodecane	C12H26	1,3	616199
1-Tridecene	C13H26	2,2	1049842
Tridecane	C13H28	0,5	259732
1-Tetradecene	C14H28	2,2	1036125
Tetradecane	C14H30	0,7	356429
E-7-Tetradecanol	C14H28O	1,4	662888
E-9-Tetradecanol	C14H28O	1,0	459751
1-Pentadece	C15H30	10,8	5176367
Pentadecane	C15H32	3,3	1557605
1-Hexadecene	C16H32	1,8	866756
Hexadecane	C16H34	1,5	713319
3-Hexadecene	C16H32	0,7	355039
Hexadecanal	C16H32O	0,7	345882
1-Hexadecanol	C16H34O	3,6	1734255
2-Hexadecanone	C16H32O	2,6	1228481
9-Hexadecenoic acid	C16H32O2	10,3	4926147
		100,0	47711142

Tabela A4: Compostos obtidos na hidropirólise em presença de alumina em atmosfera de H₂, a 450 °C da H_100_Ni

Substância	Fórmula	%Area	Area
Carbon dioxide	CO2	35,4	21980699
Acetaldehyde	C2H4O	2,6	1631458
Ni		1,2	759581
Acetone	C3H6O	2,7	1662327
Dimethyl sulfide	C2H6S	5,2	3243393
Ni		1,2	740103

2-Penten-1-ol, (Z)-	C5H10O	0,5	305057
Furan, 2,5-dimethyl-	C6H8O	0,7	440890
Pyrrole	C4H5N	0,4	257959
Toluene	C7H8	1,7	1059756
Cyclopentanone	C5H10O	1,0	592958
Hexanal	C6H12O	0,7	406988
6-Decene	C10H20	0,4	273497
2-Octanone	C8H16O	0,8	492774
1-Decene	C10H20	1,0	596289
Decane	C10H22	0,5	316192
1-Undecene	C11H22	1,9	1151288
Undecane	C11H24	1,5	956675
Ni		0,6	354500
1-Dodecene	C12H24	3,7	2322970
Dodecane	C12H26	2,0	1268872
1-Tridecene	C13H26	3,1	1898144
Tridecane	C13H28	2,7	1694452
1-Tetradecene	C14H28	7,3	4530305
Tetradecane	C14H30	1,5	935884
5-Tetradecene,	C14H28	0,8	518323
1-Pentadecene	C15H30	4,6	2883780
Pentadecane	C15H32	1,9	1167170
Ni		0,7	446678
1-Hexadecene	C16H32	2,8	1762154
Hexadecane	C16H34	1,2	771386
7-Hexadecene, (Z)-	C16H32	0,9	581315
?- Hexadecene	C16H32	0,9	567163
Benzene, decyl-	C16H26	0,5	329461
Hexadecanal	C16H32O	1,3	777268
5-Octadecene	C18H36	0,8	507856
Hexadecanol	C16H34O	0,8	501074
Ni		0,5	305205
Hexadecanenitrile	C16H31N	1,9	1153637
			62145481

Tabela A5: Compostos obtidos na hidropirólise em presença de 20% NiO-CeO₂/Al₂O₃ em atmosfera de H₂, a 450 °C da H_100_Ni

Substância	Fórmula	%Area	Area
Carbon dioxide	CO2	53,0	53954264
Dimethyl sulfide	C2H6S	3,7	3722008
Toluene	C7H8	0,7	719748
1-Decene	C10H20	0,7	692972
Ni		0,5	461707
5-Undecene, (Z)-	C11H22	0,8	776312
Undecane	C11H24	1,0	1005397
2-Undecene,	C11H22	0,6	645142
5-Dodecene, (Z)	C12H24	1,5	1571724
Cyclohexane, 2-propyl-1,1,3-trimethyl-	C12H24	0,5	505497

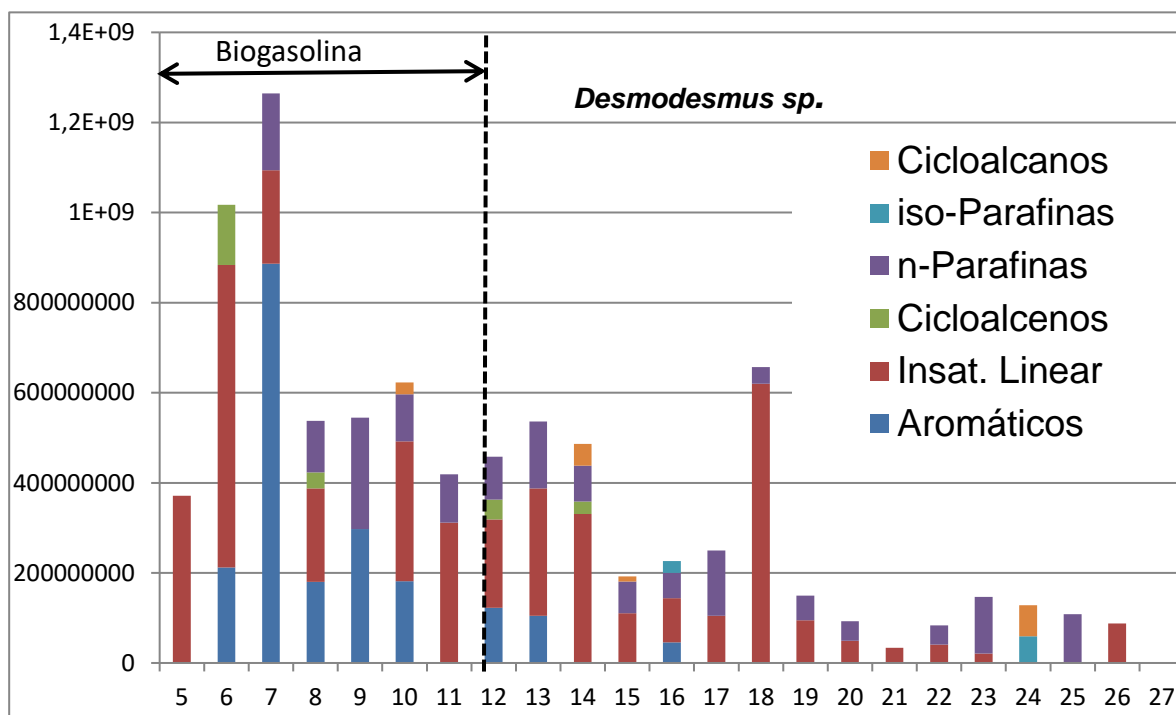
Dodecane	C12H26	1,5	1568922
2-Dodecene, trans-	C12H24	0,7	709173
6-Tridecene, (E)-	C13H26	0,5	475286
5-Tridecene, (E)	C13H26	1,2	1182376
6-Tridecene, (Z)-	C13H26	0,6	567340
Tridecane	C13H28	1,8	1810164
2-Tridecene, (Z)	C13H26	0,6	654519
7-Tetradecene, (E)	C14H28	0,8	859498
5-Tetradecene, (E)-	C14H28	0,4	449987
5-Tetradecene, (Z)-	C14H28	1,2	1204616
3-Tetradecene, (E)-	C14H28	0,7	676394
Tetradecane	C14H30	2,1	2116545
2-Tetradecene, (E)-	C14H28	0,7	727109
Benzene, octyl-	C14H22	0,3	349542,00
4-Pentadecene	C15H30	1,4	1383144
4-Pentadecene	C15H30	0,6	607120
5-Pentadecene	C15H30	1,4	1434818
1-Pentadecene	C15H30	0,8	862953
Pentadecane	C15H32	3,4	3431897
2-Pentadecene	C15H30	1,1	1111789
Ni		0,7	661921
Hexane, 2-phenyl-3-propyl-	C15H24	0,5	465187
7-Hexadecene, (Z)-	C16H32	0,5	559441
Ni		0,5	464239
1-Hexadecene	C16H32	0,7	744727
Ni		0,5	462148
Hexadecane	C16H34	2,3	2355425
3-Hexadecene, (Z)	C16H32	0,6	643329
Benzene, nonyl-	C15H24	0,6	648131
1-Heptadecene	C17H34	0,7	761663
Ni		0,7	733887
Ni		0,5	534072
8-Heptadecene	C17H34	0,6	654731
8-Heptadecene	C17H34	0,7	727519
Heptadecane	C17H36	2,2	2253617
1-Heptadecene	C17H34	0,6	651646
Benzene, (1-methyldecyl)-	C17H28	0,5	508673
Octadecane	C18H38	0,9	920177
Hexadecanenitrile	C16H31N	0,8	829062

101817558

APÊNDICE B: Análise da biogasolina de pirólise de biomassa de microalgas

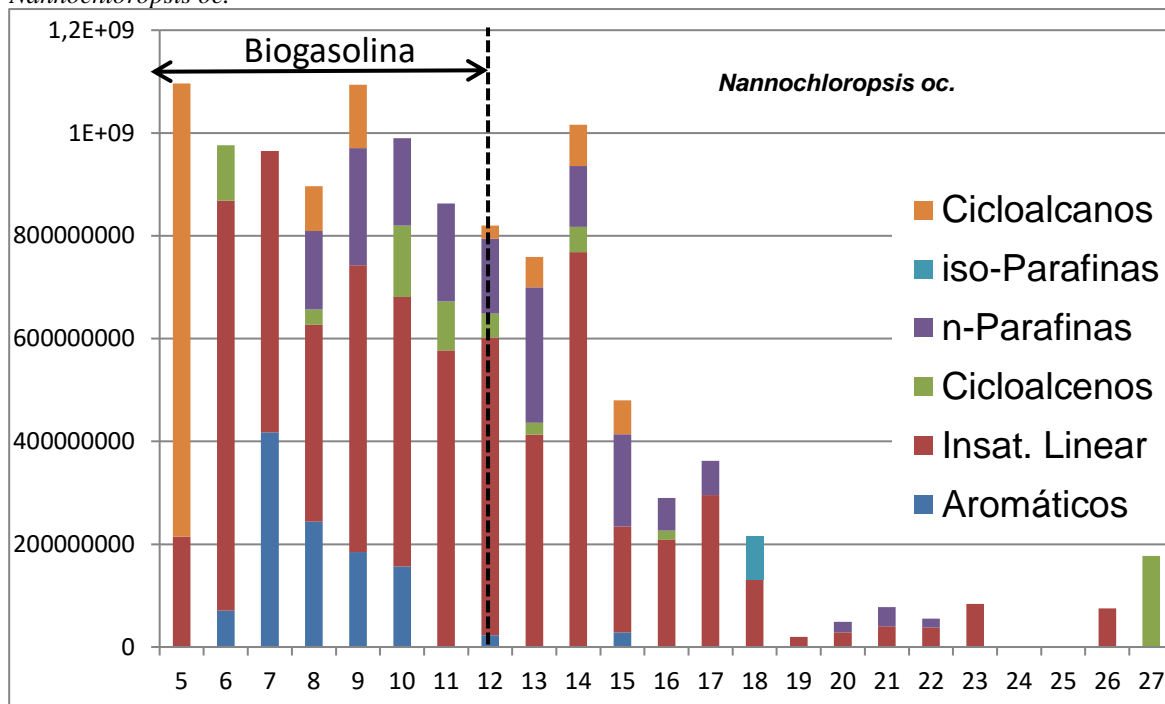
As pirólises foram realizadas durante a produção do mestrado acadêmico submetido ao PEI, intitulado: Obtenção de bioquerosene por pirólise rápida catalítica de biomassa de microalgas. As mesmas metodologias de pirólise em presença de γ -alumina, apresentadas na seção 5.0 foram utilizadas com as três espécies de microalgas: *Desmodesmus sp.*, *Nannochloropsis oc.*, *Halamphora co.*, cultivadas com as principais condições controladas (FONSECA, 2019). O enfoque principal do trabalho foi à obtenção de bioquerosene. De maneira a complementar ao estudo dos produtos formados na faixa do querosene, foi realizada a análise dos produtos na faixa da gasolina e do diesel. Neste estudo foi possível conhecer a espécie que permitiu obter maior conteúdo de hidrocarbonetos considerando biogasolina e bioquerosene. As Figuras B1, B2 e B3, deste apêndice, permitem conhecer as proporções de hidrocarbonetos com diferente número de carbono e as classes as quais pertencem.

Figura B1: Distribuição dos hidrocarbonetos obtido por pirólise rápida catalítica, a 600°C da microalga de *Desmodesmus sp.*



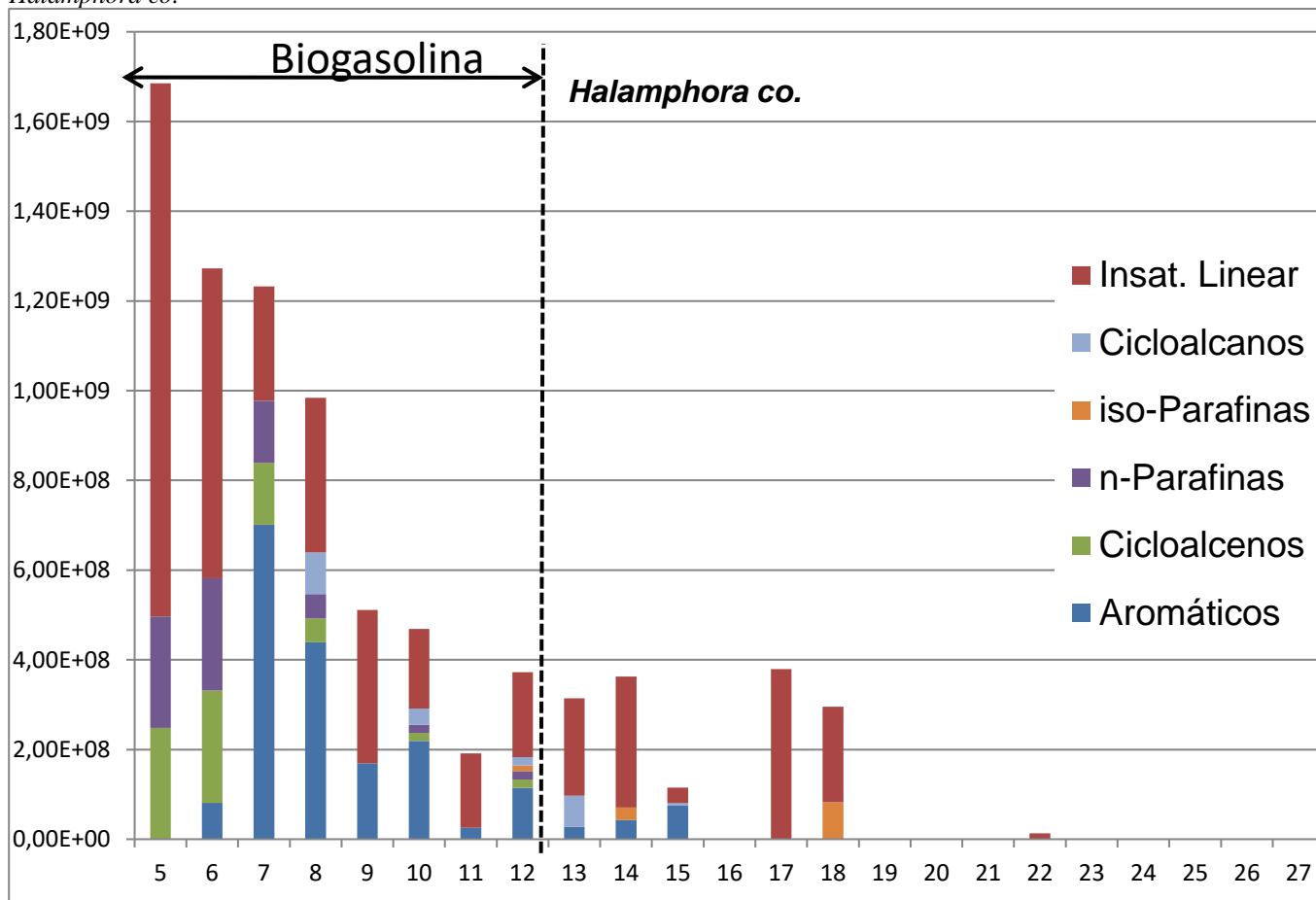
Fonte: elaborado pela própria autora.

Figura B2: Distribuição dos hidrocarbonetos obtido por pirólise rápida catalítica, a 600°C da microalga de *Nannochloropsis oc.*



Fonte: elaborado pela própria autora.

Figura B3: Distribuição dos hidrocarbonetos obtido por pirólise rápida catalítica, a 600°C da microalga de *Halamphora co.*



Fonte: elaborado pela própria autora.

A Tabela B1 simplifica a interpretação das Figuras B1, 2 e 3, quanto a reconhecer qual das microalgas permitem obtenção do maior conteúdo de hidrocarbonetos adequados para a boa qualidade da biogasolina e bioquerosene.

Tabela B1: Comparativos entre os percentuais de hidrocarbonetos nas faixas da biogasolina e bioquerosene de pirólise catalítica das microalgas *Halamphora co.*, *Desmodesmus sp.* e *Nannochloropsis oc.*

	<i>Halamphora co.</i>	<i>Desmodesmus sp.</i>	<i>Nannochloropsis oc.</i>
%C5-C12	54%	34%	50%
% C5-C8	38%	21%	26%
HC Bons na gasolina (aromáticos parafinas e cicloacanos)	21%	18%	20%
% C9-C15 (querosene)	21%	21%	39%

Verifica-se com a Tabela que a pirólise catalítica da *Nannochloropsis oc.* produziu maior teor de bioquerosene, enquanto a da *Halamphora co.* produziu maior teor de biogasolina (C5-C8) e com o maior percentual de hidrocarbonetos aceites para mistura com a gasolina comercial veicular. Através da análise média global de hidrocarbonetos, considerando de C5-C12, a *Halamphora co.* pode ser considerada a melhor espécie para produção de biogasolina e

bioquerosene leve, sendo a mesma escolhida para dar continuidade a produção do trabalho de tese.

APÊNDICE C: Análise de Área Superficial Específica dos catalisadores por adsorção de N₂ -Método Brunauer–Emmett–Teller (BET)

Equipamento utilizado foi da marca Micromeritics. A análise ocorreu sob gás nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°C/minuto, durante 60 minutos. Temperatura de 300°C.

Propriedade	Al₂O₃	20%NiO-CeO₂/Al₂O₃
Área superficial BET (m ² /g)	57,0	38,8
t-Plot Área Microporo (m ³ /g)	2,6	4,7
BJH* Área poro com diâmetro entre 17x10 ³ e 3x 10 ⁶ Å	58,6	39,4
BJH Área poro com diâmetro entre 5x10 ³ e 3x 10 ⁶ Å	75,7	60,1

BJH* - Barrett-Joyner-Halenda- método de determinação de volume de poros

Verificou-se redução de área após a adsorção de óxidos de níquel e cério sobre a alumina, bem como a redução do volume dos poros, fatos esperados após a impregnação. Todavia, para microporos observou-se aumento significativo. Indicando que as novas fases sólidas agregadas possuem maior disposição em microporos, volume.

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

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

