# Obtenção de bioquerosene por pirólise rápida catalítica de biomassa de microalgas

Noyala Souza Cerqueira Fonseca

Dissertação de Mestrado submetida à Coordenação dos Cursos de Pós Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências em Engenharia Industrial.

Emerson Andrade Sales, Ph. D.
Orientador

Roger Thomas François Fréty, Ph. D.
Orientador

Salvador, Bahia, Brasil

Noyala Souza Cerqueira Fonseca, Fevereiro de 2019

# Obtenção de bioquerosene por pirólise rápida catalítica de biomassa de microalgas

Noyala Souza Cerqueira Fonseca

Dissertação de Mestrado

Emerson Andrade Sales, Ph. D.
Orientador

Roger Thomas François Fréty, Ph. D.
Orientador

José Geraldo de Andrade Pacheco Filho, Ph. D.
Componente da Banca

Aroldo Félix de Azevedo Júnior, Ph. D.
Componente da Banca

Salvador, Bahia, Brasil, Fevereiro de 2019

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

Souza Cerqueira Fonseca, NOYALA
Obtenção de bioquerosene por pirólise rápida catalítica de biomassa de microalgas / NOYALA Souza Cerqueira Fonseca. -- Salvador, 2019.
147 f.

Orientador: Emerson Andrade Sales.
Coorientador: Roger Thomas François Fréty.
Dissertação (Mestrado - Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da Bahia, Escola Politecnica, 2019.

1. Bioquerosene. 2. Pirólise Rápida Catalítica. 3. Microalgas. 4. Extração . I. Andrade Sales, Emerson. II. Thomas François Fréty, Roger. III. Título.

# "Obtenção de bioquerosene por pirólise rápida catalítica de biomassa de microalgas"

**NOYALA SOUZA CERQUEIRA FONSECA**

Dissertação 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 mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof. Dr. Emerson Andrade Sales Emerson Andrade Sales
Doutor em Química, pela Universidade Paris VII, França, 1996

Prof. Dr. Roger Thomas François Fréty
Doutor em Química, pela Universidade de Claude Bernard, França, 1969

Prof. Dr. Aroldo Félix de Azevedo Júnior Aroldo Félix de Azevedo Júnior
Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Federal da Bahia, Brasil, 2014

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho J Geraldo Pacheco
Doutor em Engenharia Química, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1995

Salvador, BA - BRASIL
Fevereiro/2019

# Dedicatória

Emeterio minha mãe Vilma.

Agradecimentos

Chegar até a universidade pública no nordeste brasileiro... mulher, negra e suburbana. Não seria possível sem a minha mãe, e o amor incondicional. Obrigada mãe, por acreditar em mim, pela educação dada, pelo exemplo de caráter e doação mesmo diante de todas as adversidades da vida.

Obrigada as minhas irmãs Natalie e Natasha, pelos incentivos de sempre seguir em frente. Sendo destaques diante de mim, como rotas a seguir! Agradeço as minhas tias, por serem também mulheres referenciais de independência. Ainda que por alguns segundos, hoje eu posso agradecer a minha avó Noiala. A forte. A firme. Talvez ainda haja tempo de um bisneto. Mas por enquanto um mestrado!

Obrigada ao meu Noivo Saulo! Amor, o seu orgulho me orgulha!

Obrigada meu professor e orientador Emerson Andrade Sales, pelo acolhimento. Obrigada ao professor, orientador, amigo, e papa da catálise: Roger Frety. Pelo grande apoio e conhecimento. Não! Melhor: ENORME apoio, conselhos e ATENÇÃO. Você é o cara!

Obrigada a minha mocra Zenis Novais. Por conceder tempo e os préstimos do laboratório no IQ-UFBA, com algumas medidas de IR e VDP. Obrigada ao amigo Augusto Sérgio, aquele perito em gratidão! Gratidão também ao Ricardo Leal!

Gratidão à turma do LABEC. Cada dia um aprendizado! Obrigada em especial aos alunos Carol e Victor, e a amiga Mailena, que fizeram parte integrante desta produção. Aos meus queridos amigos e colegas Rodrigo e Roger; obrigada por caminharem comigo durante a faculdade, por terem sido sempre um amparo, amo vocês! Gratidão também a turma do laboratório de Professor Ronaldo da Unifacs, pelas medidas de TG. E também à equipe do Labcat.

Enfim, meu agradecimento a DEUS por permitir que chegasse até aqui, colocando estas pessoas em meu caminho!

À FAPESB pelo apoio financeiro com a bolsa parcial de mestrado.

## Resumo

As microalgas tem se mostrado matéria-prima de grande potencial para a produção de biocombustíveis, em substituição parcial ao petróleo, assim como de fontes renováveis de energia já utilizadas. Estes microorganismos, nas diversas formas e meios de cultura, são convenientes á produção do combustível, pois possuem gorduras (triglicerídeos e ácidos graxos), que são de fato matéria-prima para obtenção de biogás, de biogasolina, de bioquerosene e de biodiesel. Este trabalho visou a produção de bioquerose de aviação a partir de biomassa de microalgas: *Nannochloropsis oculata*, *Halamphora coffeaeformis* e *Desmodesmus sp.,* enfatizando a viabilidade do uso das mesmas quando submetidas ao processo de conversão termoquímica: pirólise rápida catalítica. Este estudo também destacou importante papel da catálise na pirólise rápida, pois catalisadores influenciam agindo paralelamente ao craqueamento térmico, sendo capazes de orientar às reações aos produtos de interesse. Foi verificado que os produtos gerados na micropirólise do ácido miristico na presença de catalisadores do tipo $\gamma$-$Al_2O_3$ e $Nb_2O_5$, em dois níveis de temperatura e métodos de pirólise; por meio de um planejamento fatorial; apresentaram formação de cetonas e hidrocarbonetos por desoxigenação do ácido graxo, o qual foi usado como matriz simplificada em relaçao às microalgas. Comprendidas as melhores condições de pirólise: 600°C, método *heart cut* com $\gamma$-$Al_2O_3$ e conhecendo os primeiros compostos das reações de craqueamento, novos testes, desta vez com extrato de microalgas, obtidos com diferentes solventes foram pirolisados. A carga que apresentou melhor rendimento em bioquerosene e baixo teor de nitrogenados foi a *Halamphora coffeaeformis*, cujo extrato foi obtido por n-hexano. A pirólise puramente térmica do extrato de *Desmodesmus sp. c*om n-hexano foi comparada com a catalítica, usando $\gamma$-$Al_2O_3$. De fato a catalítica apresentou maior rendimento em bioquerosene, promovendo maior desoxigenação. A pirólise catalítica das biomassas secas foram avalidas e comparadas. Os produtos apresentaram concentração média em area de 30% de querosene. Desta vez a *Nannochloropsis oculata* apresentou maior rendimento. A análise química dos querosenes permitiu verificar também que para cada espécie foi possível obter perfis distintos de querosene, e quem em comparação a pirólise térmica, a presença do catalisador aumentou a formação de hidrocarbonetos na faixa do querosene, com nove a quinze carbono. Os prudutos nesta faixa apresentaram excelente compatibilidade para serem usados como querosene de aviação comercial na forma de *drop in fuel*.

## Abstract

Microalgae have proved to be a raw material of great potential for the production of biofuels, partially replacing petroleum, as well as renewable energy sources already used. These microorganisms, in the various forms and media of culture, are convenient for the production of the fuel, since they have fats (triglycerides and fatty acids), which are in fact raw material for obtaining biogas, biogasoline, bioquerosene and biodiesel. This work aimed at the production of aviation bioquerose from microalgae biomass: *Nannochloropsis oculata*, *Halamphora coffeaeformis* and *Desmodesmus sp.*, Emphasizing the feasibility of using them when subjected to the thermochemical conversion process: rapid catalytic pyrolysis. This study also highlighted the important role of catalysis in the rapid pyrolysis, since catalysts influence acting in parallel to thermal cracking, being able to guide reactions to the products of interest. It was verified that the products generated in the micropirolysis of myristic acid in the presence of catalysts of the type $\gamma$-$Al_2O_3$ and $Nb_2O_5$, in two temperature levels and pyrolysis methods; by means of a factorial planning; showed formation of ketones and hydrocarbons by deoxygenation of the fatty acid, which was used as a simplified matrix in relation to microalgae. When the best pyrolysis conditions were reached: 600 °C, heart cut method with $\gamma$-$Al_2O_3$ and knowing the first compounds of cracking reactions, new tests, this time with microalgae extract, obtained with different solvents were pyrolysed. The load that presented the best yield in bioquerosene and low nitrogen content was Halamphora coffeaeformis, whose extract was obtained by n-hexane. The pure thermal pyrolysis of *Desmodesmus sp.* with n-hexane was compared to the catalyst using $\gamma$-$Al_2O_3$. In fact, catalytic activity presented higher yields in biokerosene, promoting higher deoxygenation. The catalytic pyrolysis of the dried biomass was evaluated and compared. The products presented average yield of 30% of kerosene, in area. This time the *Nannochloropsis oculata* presented higher yield. The chemical analysis of the kerosene allowed to verify also that for each species it was possible to obtain different kerosene profiles, and who in comparison to thermal pyrolysis, the presence of the catalyst increased the formation of hydrocarbons in the range of kerosene, with nine to fifteen carbons. The guitars in this range showed excellent compatibility to be used as commercial aviation kerosene in the form of drop in fuel.

## CONTEÚDO


**Capítulo 1.0 - Introdução Geral.....11**

**Capítulo 2.0 - Revisão da Literatura**

**2.1 Bioquerosene de aviação.....19**

**2.2 Potencial da biomassa de microalgas para produção de biocombustíveis..22**

**2.3 Pirólise de biomassa .....26**

2.3.1 Pirólise Catalítica.....27

**Capítulo 3.0 - Materiais e Métodos**

**3.1 Cultivos e caracterizações.....27**

**3.2 Caracterização das microalgas secas.....35**

3.2.1 Caracterização elementar (CHN).....35

3.2.2 Análise imediata das biomassas: umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas.....36

**3.3 Tratamento e caracterização dos catalisadores.....36**

3.3.1 Difração de Raio-X (DRX).....37

3.3.2 Área BET .....37

3.3.3 Dessorção de amônia com temperatura programada – TPD-$NH_3$.....37

3.3.4 Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....37

**3.4 Preparo de amostra de pirólise.....37**

**3.5 Pirólise e Análise dos produtos.....38**

**3.6 Extrações da Biomassa.....39**

**3.7 Pirólise da Biomassa Seca.....40**

**Capítulo 4.0 - Estudo do efeito das condições da pirólise rápida sobre os produtos**

**4.1 Introdução.....41**

**4.2 Resultados e discussão.....46**

4.2.1 Caracterização dos catalisadores.....46

4.2.2 Planejamento experimental fatorial completo ($2^3$).....48

4.2.3 Testes Pirolíticos.....54

**4.3 Conclusões.....57**

**Capítulo 5.0-Pirólise rápidacatalítica e direta de extratos de microalgas**

**5.1 Introdução.....59**

**5.2 Resultado e Discussão.....63**

5.2.1 Caracterizações de biomassa e extratos.....63

5.2.2 Pirólise Rápida dos Extratos.....69

**5.3 Conclusão.....80**

**5.4 Tentativa de melhoria.....81**

**Capítulo 6.0 - Estudo da pirólise rápida catalítica e direta de biomassa de microalgas seca: produção e qualidade do bioquerosene**

**6.1 Introdução.....83**

**6.2 Resultados e Discussões.....83**

**6.3 Conclusões.....93**

**Capítulo 7.0 - Conclusões.....94**

**8.0 Referências.....99**

**9.0 Anexos.....108**

## Lista de Figuras

**Figura 1:** Histórico de produção e consumo de petróleo no mundo (Adaptado de NEXO, 2018).....19

**Figura 2:** Fluxograma de preparo do cultivo em Meio Conway (a) e em Meio BBM (b) ..... 31

**Figura 3:** Representação das áreas de contagem para as microalgas *Nannochloropsis oculata* e *Desmodesmus sp.* na câmara de Neubauer. ..... 33

**Figura 4:** Curvas de calibração das espécies (a) *Nannochloropsis oculata*, e (b) *Desmodesmus sp.* ..... 34

**Figura 5:** Fases de uma curva de crescimento teórica (LOURENÇO, 2009). ..... 34

**Figura 6:** Cultivos das espécies *Nannochloropisis occulata* (a) *Desmodesmus sp.* (b), (em bancada) e inóculo da *Halamphora coffeaeformis* (c), (a'- PRAKASH et al, 2011; b'- MARTÍN *et al*, 2018; c'- microscópio óptico 40x). ..... 35

**Figura 7:** Curva de crescimento da microalga *Nannochloropsis oculata*. ..... 36

**Figura 8:** Curva de crescimento da microalga *Desmodesmus sp*. ..... 36

**Figura 9:** Curva de crescimento da microalga *Halamphora coffeaeformis*. ..... 37

**Figura 10:** Fluxograma com o processo de adsorção do C14:0 nos catalisadores. ..... 40

**Figura 11:** Sistema de pirólise (manual Multi-shot Pyrolyzer Model EGA/PY-3030d, da Frontier Laboratories LTD ) (a) e rampa de temperatura dos métodos SS e HC (b), para temperaturas finais de 600°C. ..... 42

**Figura 12:** Esquema do procedimento das microextrações de compostos oleosos de microalgas. ..... 43

**Figura 13:** Mecanismo de craqueamento primário por eliminação de hidrogênio- $\gamma$ (GUSMÃO *et al*, 1989; QUIRINO, 2006; ARAÚJO, 2011). ..... 45

**Figura 14:** Mecanismo de craqueamento térmico primário por eliminação β (VONGHIA et al, 1995; QUIRINO, 2006). ..... 46

**Figura 15:** Rotas reacionais para o craqueamento de ácidos graxos via descarboxilação (A) e descarbonilação (B) (LEUNG et al 1995; ARAÚJO, 2014). ..... 46

**Figura 16:** Rotas reacionais para o craqueamento secundário de ácidos graxos via descarbonilação na presença de $H_2$ (A) e hidrogenação/desidratação (B) (Adaptado de CARRIÓN, 2015). ..... 47

**Figura 17:** (a) Difratograma de raio-X do catalisador $Al_2O_3$; (b) Difratograma de raio-X do catalisador $Nb_2O_5$. ..... 49

**Figura 18:** Espectros de infravermelho das amostras (a) com $Al_2O_3$ e (b) com $Nb_2O_5$. 52

**Figura 19**: Superfícies de resposta do modelo para percentual em hidrocarboneto. ..... 56

**Figura 20:** Superfícies de resposta do modelo para percentual em cetonas. ..... 57

**Figura 21:** Pirogramas dos ensaios 5 (21.a) e 8 ( 21.b). ..... 58

**Figura 22:** Esquema do mecanismo de extração a partir de solventes orgânicos (HALIM *et al*, 2012). ..... 64

**Figura 23:** Análises térmicas DTA, DTG e TGA, com fluxo de ar sintético da biomassa de *Nannochloropsis oculatta* (a) *Desmodesmus sp.* (b) *Halamphora coffeaeformis* (c).68

**Figura 24:** Extrato da espécie *Halamphora coffeaeformis* submetida aos solventes: (1) Hexano; (2) Hexano + Isopropanol (3:2 v/v); e (3) Clorofórmio + Metanol (3:2 v/v). . 70

**Figura 25:** Espectros de infravermelho do extrato de *Nannochloropsis oculata*. ..... 72

**Figura 26:** Espectros de infravermelho de éster metílicos de óleos vegetais (REIS *et al*, 2015). ..... 72

**Figura 27:** Pirogramas do catalisador com resíduo dos solventes a- 1, b- 2 e c-3. ..... 74

**Figura 28:** Comparação entre os perfis de produtos das pirólises rápidas catalítica (a) e direta (b) do extrato de *Desmodesmus sp.* com hexano, a 600°C, de uma seção dos pirogramas na faixa de rentenção de 7,5 a 13,5 minutos..... 75

**Figura 29:** Pirogramas de extratos de *Desmodesmus sp.* com os solventes: (a) hexano, (b) hexano+isopropanol e (c) clorofórmio+metanol. ..... 78

**Figura 30:** Pirogramas de extratos da *Nannochloropsis oculata* com os solventes: (a) hexano, (b) hexano+isopropanol e (c) clorofórmio+metanol. ..... 78

**Figura 31:** Pirogramas de extratos de *Halamphora coffeaeformis* com os solventes: (a) hexano, (b) hexano+isopropanol e (c) clorofórmio+ metanol. ..... 79

**Figura 32:** Pirograma do extrato de *Halamphora coffeaeformis* com AL2, à 600°C. .. 85

**Figura 33:** Fragmento do pirograma do extrato de *Halamphora coffeaeformis* com AL2, à 600°C, de 7,0 a 9,4 e compostos identificados. ..... 86

**Figura 34:** Fragmento dos pirogramas da *Desmodesmus sp.* direta (a) e catalítica (b), entre os tempos de retenção de 7.9 a 15 minutos. ..... 88

**Figura 35:** Pirogramas das biomassas secas (a) *Nannochloropsis oculata,* (b) *Desmodesmus sp.* e *Halamphora coffeaeformis* (c) com AL1, 600°C. ..... 90

**Figura 36:** Fragmantos de pirogramas das pirólises da biomassa seca *Nannochloropsis oculata* (a), Extrato de *Nannochloropsis oculata* com hexano (b) e padrão de ácido mirístico (C14:0) (c), com AL1 a 600°C. ..... 92

**Figura 37:** Histogramas com a composição química em hidrocarbonetos dos bioquerosenes obtidos a partir da micropirólise catalítica de biomassa, com AL1, a 600°C. ..... 95

## Lista de Tabelas

**Tabela 1:** Potencial de fontes lipídicas na produção de biodiesel para atender a demanda por biocombustíveis nos Estado Unidos da América (Adaptado: MUSSATTO *et al*, 2010).....22

**Tabela 2:** Comparação das propriedades típicas do óleo de petróleo e dos bio-óleos da pirólise rápida de madeira e microalgas (Brennan & Owende, 2010; ADAPTADO)....23

**Tabela 3:** Composição de 4 espécies de microalgas cultivadas em meio Conway, na fase estacionária de crescimento (Adaptado, LOURENÇO, 2006).....24

**Tabela 4.** Composição de ácidos graxos em algumas espécies na fase estacionária de crescimento (LOURENÇO, 2006)..... 25

**Tabela 5:** Tipos de pirólise (ARAÚJO, 2010) .....26

**Tabela 6:** Composição do meio de cultivo Conway.....28

**Tabela 7:** Composição do meio BBM .....29

**Tabela 8:** Condições gerais dos cultivos realizados.....30

**Tabela 9:** Transformação de ácidos graxos e ésteres de cadeia longa em cetonas de cadeia longas via descarboxilação cetônica (Adaptado de RENZ, 2005).....46

**Tabela 10:** Quantificação quanto a força e classificação dos sítios ácidos da $Al_2O_3$ (AL1).....48

**Tabela 11:** Fatores e respostas dos ensaios do planejamento $2^3$.....50

**Tabela 12:** Análise de variância para o modelo linear multivariado.....50

**Tabela 13:**Efeitos lineares e de primeira ordem dos fatores sobre as respostas, e p-valor com 95% de confiança.....52

**Tabela 14:** Análise de umidade, voláteis e cinzas de biomassa de microalgas.....66

**Tabela 15:** Rendimento em massa das extrações.....68

**Tabela16:** Análise comparativa entre pirólise catalítica e não-catalítica de extrato *Desmodesmus sp.*, dos composto numerados na Figura 21.....72

**Tabela 17:** Análise dos produtos de pirólise catalítica dos extratos: produção de hidrocarbonetos.....77

**Tabela 18:** Percentuais de hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos dos querosenes obtidos.....79

**Tabela 19:**Análise comparativa qualitativa entre pirólise catalítica e não- catalítica de biomassa seca.....85

**Tabela 20:** Area total dos pirogramas, area total em hidrocarbonetos de C9-C15, area de NI, oxigenados e nitrogenados na faixa .....89

**Tabela 21:** Análise de CNH das microalgas.....108

**Tabela 23:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Desmodesmus sp.*, com hexano/isopropanol, sobre AL1.....113

**Tabela 24:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Desmodesmus sp.*, com clorofórmio + metanol, sobre AL1.....115

**Tabela 25:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Halamphora co.*, com hexano, sobre AL1.....118

**Tabela 26:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Halamphora co*., com clorofórmio/metanol, sobre AL1.....121

**Tabela 27:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Halamphora co.,* com hexano/isopropanol, sobre AL1.....123

**Tabela 28:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Nannochloropsis oc.,*com hexano, sobre AL1.....126

**Tabela 29:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Nannochloropsis oc.,*com hexano/isopropanol, sobre AL1.....128

**Tabela 30:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Nannochloropsis oc.,*com hexano/isopropanol, sobre AL1.....130

**Tabela 31:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de *Desmodesmus sp.*. sobre AL1.....132

**Tabela 32:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de *Halamphora co.* sobre AL1.....135

**Tabela 33:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de *Nannochloropsis oc.*, sobre AL1.....138

# Capítulo 1
## Introdução

Dentre os recursos naturais utilizados atualmente para produção de combustíveis líquidos, tais como gasolina, querosene e óleo diesel, estão o gás natural e o petróleo, sendo este último o mais empregado. Estima-se que para cada sete barris necessários para atender a demanda apenas um é descoberto no mundo, e deste descoberto, a maior porção é encontrada principalmente no fundo de mares e sob mantos de gelo (ROCHA *et al*, 2013). Sendo assim é encontrado menos petróleo do que o necessário, e a situação é agravada pelo alto custo de extração, acompanhado dos maiores perigos de impacto ambiental. Nos últimos anos a descoberta do óleo e do gás de xisto betuminosos tem sido considerada um trunfo das indústrias petrolíferas (MONGE, 2017). Uma corrida exploratória vem sendo desencadeada com a intensificação das extrações, principalmente diante da redução em quase 50% dos custos operacionais associados, barateando o barril de petróleo. Atualmente, o barril de óleo de xisto passou a custar um quarto do preço do petróleo vigente no mercado mundial, tudo devido a uma revolução tecnológica promovida pelo Estados Unidos (MĂNESCU, 2015). Economicamente, a "revolução do xisto" tem muito a agregar incluindo ao Brasil, o qual possui a décima maior reserva de gás de xisto do mundo de acordo com a *US Energy Information Administration*, 2015. No entanto, ambientalmente a exploração de petróleo em todas as formas, tende a destruir e poluir o planeta de modo quase que irreversível (BAUERA, 2015).

Dos maiores impactos ambientais se destaca a poluição atmosférica por gases como o monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono ($CO_2$), óxidos de enxofre ($SO_x$) e óxidos de nitrogênio ($NO_x$). Estes gases intensificam fenômenos como o efeito estufa, causando o aquecimento global, o qual foi pauta central de conferências internacionais dos países para redução das emissões desses gases. Além do efeito climático, alguns dos gases formados são extremamente tóxicos aos seres vivos. O $SO_x$ formado na queima dos combustíveis fósseis é um dos gases que possui maior rigor no controle em emissão, de modo que, na União Européia, a quantidade máxima de compostos de enxofre na gasolina não pode ultrapassar 10 ppm desde 2009 (TRANSPORT POLICY, 2018), ao passo que no Brasil houve a redução de 500 ppm para 50 ppm em areas urbanas, apenas a partir de 2014 (TRANSPORT POLICY, 2018).

De todo modo, a demanda por combustíveis e outros produtos oriundos do petróleo deve continuar crescente, como pode ser observado pela Figura 1, de Nexo, 2018, que sintetiza a projeção do consumo de fontes fósseis no mundo, para obtenção de energia até 2030. Em virtude de vários fatores, como a perspectiva do aumento da população mundial, o uso indevido do recurso fóssil, o desperdício e, principalmente, pelo uso limitado de outras fontes de produção de combustíveis, surge, nesse cenário, a problemática e o conceito de "Segurança Energética". Esta expressão pode ser compreendida como a capacidade em manter a produção de combustíveis e eletricidade suficientes, a preços acessíveis, para que todos os países possam, ao menos, manter sua economia operante e o seu povo alimentado. "Segurança Energética" envolve, no mínimo, três dimensões:

a) Tecnológica: engloba o desenvolvimento de novas tecnologias na geração de energia;

b) Econômica: envolve a eficiência energética e o consumo de forma consciente;

c) Social: a percepção do significado da produção e uso da energia, o que inclui a educação da população.

A biorrefinaria tem papel fundamental para proporcionar menos emissões de $CO_2$, e é uma das soluções para o mundo fóssil-dependente em termos energéticos e ambientais. O desenvolvimento e uso de tecnologias limpas permitem amenizar, retardar ou até impedir a crise mundial, provocada pelo colapso ecológico (CHERUBINI, 2010). Ainda não há uma definição oficial para o termo, mas a literatura indica uma tendência na construção do conceito de biorrefinaria. Por definição, refino é o processo de purificação de uma substância química obtida muitas vezes a partir de um recurso natural. Considerando as matérias-primas renováveis como recurso, biorrefinaria é, portanto, um conjunto de processos e operações (bioquímicas e/ou termoquímicas) cujo objetivo é refinar diversas substâncias com alto valor agregado, como combustíveis e químicos (TAYLOR, 2008), provenientes de biomassa, como a de microalgas (PINTO, 2012).

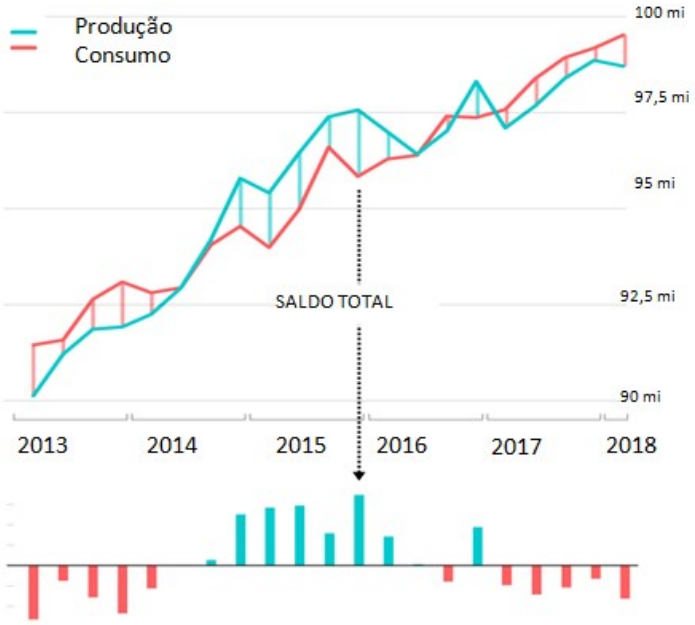



**Figura 1:** Histórico de produção e consumo de petróleo no mundo (Adaptado de NEXO, 2018).

O cenário produtivo de bioquerosene ainda é limitado. Prospectar novas matérias-primas e novas tecnologias de produção, considerando a produção sustentável, com custo acessível, aparece como pistas trilhadas na pesquisa básica e aplicada.

Objetivo Global:

Nesta linha, *propõe-se neste trabalho obter frações de hidrocarbonetos na faixa do querosene a partir da biomassa de microalgas, através do processo termoquímico pirólise rápida catalítica.* A literatura atual apresenta poucos trabalhos específicos sobre o tema, apesar de já apresentar algumas produções sobre a conversão de microalgas via pirólise para produção de hidrocarbonetos de todas as faixas (CONTI *et al,* 2016*;* STEPANA *et al,* 2016; CHEN *et al,* 2015).

Objetivos específicos:

*Três espécies de microalgas foram escolhidas, submetidas a diversos pré-tratamentos, pirolisadas na ausência e presença de catalisadores, com duas metodologias diferentes: extrato e biomassa seca. Algumas pirólises foram também realizadas usando molécula modelo de ácido graxo, para tentar entender alguns mecanismos de degradação das moléculas precursoras de bioquerosene, as quais estão presentes na biomassa.*

# Capítulo 2

## Revisão da Literatura

### 2.1 Bioquerosene de aviação

O querosene é uma mistura combustível de faixa carbônica de 9 a 15 carbono. É principalmente usado como combustível de aviação em diferentes tipos de aeronaves para diferentes fins, como jatos e aviões, comerciais ou militares. O querosene de aviação comercial, Jet-A1 ou QAV, contêm hidrocarbonetos com cadeias de 11 a 12 carbono e temperaturas máximas de ebulição e congelamento de 300°C e -47°C, respectivamente (PETROBRAS, 2014; ANP, 2016). Assim como os demais combustíveis, este tem tido demanda cada vez maior e, também, maior expressividade entre os vilões em emissões poluentes na atmosfera.

Os combustíveis de aviação são responsáveis por aproximadamente 8 a 10% do consumo mundial de combustíveis de petróleo e ultrapassam 30% dos custos operacionais das companhias aéreas (CHIARAMONTI *et al*, 2014; CREMONEZ *et al*, 2015); e o setor aeronáutico é responsável por 2 a 3,5 % das emissões em $CO_2$, a depender do método de quantificação, com tendência de aumento para 5% até 2030 (CREMONEZ *et al*, 2015; ROSILLO-CALLE *et al*, 2012).

A Associação Internacional de Transporte Aéreo (IATA) implementou como meta global alcançar crescimento neutro de carbono até 2020 e reduzir as emissões de $CO_2$ em 50% em relação aos níveis de 2005 até 2050 (GEGG *et al*, 2014). Entre as medidas para reverter ou apenas conter o avanço avassalador da poluição, da dependência energética do petróleo e dos custos, está o uso dos biocombustíveis de aviação, principalmente o bioquerosene. O uso desta alternativa é responsável por uma redução de 0,3% no consumo de energia e relatos também indicam um decréscimo de até 76% nas emissões em comparação ao uso do combustível convencional, no ciclo global de carbono (MCKINSEY & COMPANY, 2010; CREMONEZ, 2015).

As especificidades dos querosenes de aviação são diversas e críticas, em vista aos riscos associados; divido ao peso das aeronaves, à tecnologia do motor, à velocidade e às altitudes alcançadas. Vários requisitos devem ser atendidos para que o combustível seja classificado como combustível de aviação. Entre estes requisitos existem a alta densidade energética, que maximiza o alcance e reduz a carga de combustível transportada; rápida evaporação e atomização; baixo risco de explosão; viscosidade apropriada; baixo ponto de congelamento e estabilidade físico-química (PETROBRÁS, 2014).

O bioquerosene de aviação foi incorporado com percentuais de até 50% nos combustíveis tradicionais, cujos testes iniciaram em 2008. Embora, os vôos de teste tenham sido bem sucedidos, o bioquerosene de aviação ainda não se tornou amplamente comercializado, devido ao conjunto de fatores: preço, políticas ambientais e logísticas. A obtenção de bioquerosene tem tido críticas quanto ao custo de obtenção, em relação ao combustível fóssil. Este fator econômico é fruto de caros investimentos tecnológicos para conversão e manutenção da qualidade. As políticas globais, em termos de ações para o decaimento das emissões de $CO_2$, tem corroborado com o uso do bioquerosene, tendência inevitável, frente aos sintomas apresentados pelo planeta, pela aproximação da indisponibilidade petrolífera e pela vulnerabilidade ao aumento do preço do barril de petróleo. Estes fatos e as legislações, que surgem para redução drástica nas emissões $CO_2$, exigem medidas imediatas. Tecnologias limpas como células combustíveis a hidrogênio e painéis solares/fotovotáicos, demandarão muito tempo até que sejam certificadas e adequadas às aeronaves. Deste modo, o querosene de fontes alternativas, é a opção mais rápida e segura, que deve continuar a ser incrementada à matriz energética tradicional (GEGG, 2014).

O imediatismo orienta justamente à modificação parcial das fontes de alimentação do motor. Manter a estrutura a combustão do motor das aeronaves, é a solução mais assertiva e rápida. Nesse sentido muitas pesquisas e testes têm sido realizados a fim de produzir combustíveis de aviação a partir de fontes renováveis. E o bioquerosene é uma dos mais estudados e mais utilizados. Três rotas termoquímicas produtoras de bioquerosene sintético parafínico (SPK) estão certificadas pela ASTMD 7566, o Hidrotratamento de Ésteres e Ácidos graxos (SPK-HEFA), a gaseificação da biomassa via reação de Fischer-Tropsch contendo aromáticos (FT-SKA) e Fischer-

Tropsch (FT) com Hidroprocessamento na síntese de querosene parafínico (FT-SPK) (YANG *et al,* 2019; PIRES *et al*, 2018; SPATH *et al*, 2005; FONSECA, 2009).

Em virtude das mencionadas especificidades do bioquerosene para aviação, estas rotas conferem, à mistura de hidrocarbonetos obtida, estruturas e propriedades físico-químicas que não são totalmente aceitas no perfil do combustível. O processo de FT, por exemplo, produz geralmente n-parafinas e baixa concentração em aromáticos, além de subprodutos como alcoóis 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 grande problema está em torno da grande quantidade de $CO_2$ e resíduos gerados no processo de purificação dos gases de síntese no processo. No HEFA-SPK óleos vegetais, constituídos de ácidos graxos e triglicerídeos, podem ser transesterificados ou esterificados ésteres, os quais são sequencialmente hidrotratados para desoxigenação, craqueamento e isomerização, na faixa do bioquerosene (STEPANA *et al*, 2016). Nesta rota utilizam-se ácidos graxos para produzir metil-ésteres ou etil-ésteres (FAME/ FAE), chamados de biodiesel, o que exige precauções quanto à corrosividade. Em uma segunda etapa, os ésteres devem ser aditivados para não isomerizarem e, por fim, são convertidos em hidrocarbonetos parafínicos (YANG *et al,* 2019; PIRES *et al*, 2018; SPATH *et al*, 2005; FONSECA, 2009).

A composição química do querosene de aviação tem ligação direta com as propriedades e requisitos que o combustível deve atender. Pires *et al*, 2018), analisaram algumas propriedades físicas e a composição química de diversos querosenes, comerciais e alternativos. Destacaram a composição em oxigenados, especialmente os compostos contendo grupos carbonílicos e fenóis, e os hidrocarbonetos, os quais foram subdivididos em n-parafinas, iso-parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. Dentre os hidrocarbonetos encontraram compostos com 6 a 18 carbono, mas essencialmente observaram compostos com cadeia contendo de 9 a 12 átomos de carbono, e menor quantidade contendo 13 a 15. Sete dos nove querosenes alternativos investigados eram predominantemente parafínicos, especialmente iso-parafínicos, com poucos aromáticos,

os outros eram praticamente constituídos de aromáticos. Os oxigenados foram praticamente inexistentes, com exceção de compostos fenólicos. A diversidade dos compostos presentes nos bioquerosenes certificados estudados refletiram diferentes valores das propriedades, que na maioria não foram semelhantes as propriedades dos querosenes comerciais; todavia estes biocombustíveis são utilizados na forma de *blends,* ou *drop in*, sem comprometer a qualidade do combustível final (ANP, 2016).

## 2.2 Potencial da biomassa de microalgas para produção de biocombustíveis

Biomassa é a quantidade de matéria orgânica produzida numa determinada área. A biomassa vem ressurgindo como modelo sustentável de matéria-prima para o suprimento da demanda energética mundial, seja para a geração de calor e eletricidade, seja para a produção de combustíveis. Neste cenário, os biocombustíveis líquidos de biomassa se oferecem como uma alternativa sustentável adicional aos combustíveis derivados do petróleo e, dentre eles, merecem destaque as cadeias de produção da biogasolina, do *green*-diesel, e mais recentemente do bioquerosene (TAYLOR, 2008; CHERUBINI, 2010; CARDODOSO *et al* ,2011; ROCHA *et al*, 2013; ANAND *et al*, 2017).

A segurança alimentar e o desmatamento de áreas de grande sensibilidade ambiental e/ou ampla biodiversidade são questões discutidas em virtude da necessidade de produção de biomassa de plantio. As culturas, que não dependem da disponibilidade de áreas cultiváveis e nem de matérias-primas nobres, como o caso da produção de microalgas, são uma alternativa promissora (ZHANG, 2010).

A biomassa de microalgas é uma fonte de energia renovável e sustentável, pois apresenta baixo impacto ao meio ambiente: menores emissões de gases de efeito estufa (considerando o ciclo total de carbono), menor consumo de água potável e alto rendimento por área comparado a outras culturas, Tabela 1 (HUNTELY, 2007; LEE, 2000; MUSSATTO, 2010). As microalgas, principalmente as marinhas, possibilitam a utilização de espaços não-agricultáveis, além de causar menos danos ao solo (YEN, 2013;HAAG, 2007; MATA, 2010).

**Tabela 4:** Potencial de fontes lipídicas na produção de biodiesel para atender a demanda por biocombustíveis nos Estado Unidos da América (Adaptado: MUSSATTO *et al*, 2010)

| Cultura | Rendimento em óleo (L/ha) | Área necessária (Mha) | Percentual necessário da áre de cultivo nos EUA |
|---|---|---|---|
| Milho | 172 | 1540 | 846 |
| Soja | 446 | 594 | 326 |
| Canola | 1190 | 223 | 122 |
| Mamona | 1892 | 140 | 77 |
| Coco | 2689 | 99 | 54 |
| Palma | 5950 | 45 | 24 |
| Microalga (30% de óleo em peso seco) | 58700 | 4,5 | 2,5 |

A transformação de microalgas em biocombustíveis exige conhecer a composição elementar (C, N, O, H e teor de cinzas) e os biocompostos que as constituem, sejam estruturais ou bioprodutos. Brennan & Owende, 2010, caracterizaram o bio-óleo de microalga e confirmaram o potencial energético competitivo ao compará-lo com o bio-óleo de madeira e ao petróleo. Observa-se na Tabela 2, que o teor de carbono (C) microalgal é superior ao do bio-óleo de madeira, o renovável mais consumido. O que implica em o bio-óleo microalgal possuir faixa de poder calorífico vezes superior ao da madeira. Pode-se notar valores expressivos em oxigênio (O), no bio-oleo da madeira, valores altos de nitrogênio (N) no da microalgas, isto implica em tratamentos específicos para remoção destes heteroátomos, a fim de assegurar a qualidade dos combustíveis oriundos de microalgas. Um dos pontos positivos das microalgas, para produção de combustíveis, é que elas não possuem em sua constituição enxofre (S), cujo teor é controlado nos combustíveis (TRANSPORT POLICY, 2018; ANP, 2016)

**Tabela 5:** Comparação das propriedades típicas do óleo de petróleo e dos bio-óleos da pirólise rápida de madeira e microalgas (Brennan & Owende, 2010; ADAPTADO)

| Composição Elementar % | Bio-óleo | | |
|---|---|---|---|
| | Madeira | Microalgas | Petróleo |
| C | 56,4 | 62,07 | 83-87 |
| H | 6,2 | 8,76 | 10 - 14 |
| O | 37,3 | 11,24 | 0,005-1,5 |
| N | 0,1 | 9,74 | 0,01-0,7 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Densidade (Kg/L) | 1,2 | 1,06 | 0,75-1,0 |
| Viscosidade (Pas) | 0,04-0,20 (a 40°C) | 0,10 (a 40°C) | 2-1000 |
| PCS (MJ/Kg) | 21 | 29-45,9 | 42 |

Os compostos constituintes das microalgas podem ser simplificados em três grandes grupos principais: lipídeos, carboidratos e proteínas. As Tabelas 3 e 4 apresentam a caracterização de algumas espécies de microalgas, quanto às respectivas composições. O perfil químico das microalgas varia não somente com a espécie, mas também com o modo de cultivo ao qual são submetidas. Estudos, que envolvem cultivo de microalgas, têm almejado o aumento do número de células e o rendimento por célula na produção de co-produtos de alto valor agregado, como carotenóides e ácidos graxos. Muitas variáveis estão envolvidas no cultivo, desde as dimensões dos reatores, se são abertos ou fechados, variação do comprimento de onda e da intensidade luminosa ao qual o cultivo está exposto, os nutrientes e vitaminas do meio de cultivo (fontes de nitrogênio e fósforo), pH, supressão de fonte de carbono, entre outras (LOURENÇO, 2006). Para produção de biocombustíveis são apontados nas literaturas algumas cepas de microalgas com maior potencial na bioprodução de lipídios, como *Nannochloropysis oculata, Halamphora coffeaeformis e Chlorella sp*. (ZHANG *et al,* 1999; CONVERTI, 2009; FRÉ, 2016; MARTÍN *et al,* 2018).

**Tabela 6:** Composição de 4 espécies de microalgas cultivadas em meio Conway, na fase estacionária de crescimento (Adaptado, LOURENÇO, 2006)

| **Espécies** | **Volume celular** | **Proteínas** | **Carboidratos** | **Lipídios** | **Clorofila a** | **Carotenóides** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$\mu m^3$** | **$\mu g mL^{-1}$** | | | | |
| *Chlorella minitissima* | 1,2 ± 0,5 | 14,9 ± 1,3 | 6,6 ± 0,3 | 2,2 ± 0,2 | 0,13 ± 0,02 | 0,07 ± 0,01 |
| *Dunaliella tertiolecta* | 127 ± 37 | 26,0 ± 1,3 | 9,2 ± 0,5 | 2,4 ± 0,1 | 1,12 ± 0,10 | 0,66 ± 0,05 |
| *Nannochloropsis oculata* | 10,9 ± 2,3 | 21,3 ± 1,3 | 11,1 ± 0,3 | 3,4 ± 0,4 | 0,90 ± 0,02 | 0,30 ± 0,04 |
| *Synechococcus subsalsus* | 1,71 ± 0,7 | 21,2 ± 0,8 | 12,9 ± 0,4 | 3,0 ± 0,0 | 0,34 ± 0,05 | 0,19 ± 0,02 |

Os ácidos graxos são considerados protagonistas e reais matérias-primas para produção dos biocombustíveis, exceto para bio-álcool (MUSSATTO *et al*, 2010;

MIRANDA, 2011; ANDRADE, 2018). Este fato é resultado de esclarecimentos e elucidações mecanísticas (GUSMÃO *et al*, 1989). Os perfis graxos de algumas microalgas estão dispostos Tabela 4.

**Tabela 4.** Composição de ácidos graxos em algumas espécies na fase estacionária de crescimento (LOURENÇO, 2006)

| **Ácidos graxos** | ***Chlorella minutissima*** | ***Dunaliella tertiolecta*** | ***Nannochloropsis oculata*** |
|---|---|---|---|
| | **Percentagem de ácidos graxos** | | |
| **Saturados** | | | |
| 08:0 | 4,1 ± 0,2 | 8,0 ± 0,8 | 1,4 ± 0,1 |
| 10:0 | 2,6 ± 0,1 | 7,8 ± 0,4 | 1 ± 0,0 |
| 12:0 | 1,5 ± 0,0 | 1,0 ± 0,0 | - |
| 14:0 | 4,4 ± 0,3 | 4,3 ± 0,3 | 1,1 ± 0,1 |
| 15:00 | 1,0 ± 0,1 | 0,7 ± 0,1 | - |
| 16:0 | 18 ± 0,7 | 16,7 ± 0,8 | 27,2 ± 1,1 |
| 17:0 | - | - | 0,7 ± 0,1 |
| 18:0 | 6,3 ± 0,3 | - | 3,1 ± 0,3 |
| Soma | 38,0 ± 0,2 | 41,8 ± 0,2 | 34,6 ± 1,7 |
| **Monoinsaturados** | | | |
| 14:1 | 5,5 ± 0,1 | 3,1 ± 0,4 | 3,9 ± 0,4 |
| 16:1 | 8,0 ± 0,2 | 9,0 ± 0,4 | 23,5 ± 0,9 |
| 18:1 | 12,7 ± 0,8 | 9,8 ± 0,4 | 7,8 ± 0,3 |
| Soma | 26,3 ± 1,0 | 22,0 ± 0,4 | 35,3 ± 1,6 |
| **Poli-insaturados: 2 a 5 insaturações** | 33,6 ± 0,3 | 32,9 ± 0,9 | 26,8 ± 0,3 |

A qualidade dos compostos lipídicos presentes nas microalgas, é bastante relevante, visto que são principalmente neutros, predominantemente com baixo grau de insaturações e não são sulfurados. Porém trabalhos mais novos comprovaram que as proteínas também possuem potencial para produção de hidrocarbonetos com frações compatíveis com combustíveis tradicionais (CHAGAS *et al*, 2016), como no das espécies de característica protéica como a microalga *Desmodesmus sp.* e da cianobactéria *Spirulina (Arthrospira spp).*

## 2.3 Pirólise

A pirólise consiste em um processo térmico, no qual há o craqueamento das espécies químicas expostas a condições de tempo e temperatura diversificadas, na ausência de gás oxigênio ($O_2$). A Tabela 5 aborda os mais diversos tipos de pirólise, e suas respectivas taxas de aquecimento e temperatura de exposição, bem como os principais produtos obtidos. A literatura aponta a pirólise como rota para obtenção de combustíveis líquidos, desde gasolina até o diesel (SUALI, 2012; PAN *et al*, 2010; ANAND *et al*, 2017).

**Tabela 5:** Tipos de pirólise (ARAÚJO, 2010)

| | **Tempo de Residência** | **Taxa de Aquecimento** | **Temperatura Máxima (°C)** | **Principais Produtos** |
|---|---|---|---|---|
| **Carbonização** | horas-dias | Muito baixa | 400 | Carvão |
| **Convencional** | 5-30 min | Baixa | 600 | Bio-óleo, carvão e gás |
| **Rápida** | 0,5-5s | Relativamente alta | 650 | Bio-óleo |
| **Flash** | 1s | Alta | <650 | Bio-óleo, produtos químicos e gases combustíveis |
| **Ultrapirólise** | <0,5s | Muito baixa | 1000 | Produtos químicos e gases combustíveis |
| **Pirólise em vácuo** | 2-30s | Média | 400 | Bio-óleo |
| **Hidropirólise** | <10s | Alta | <500 | Bio-óleo, produtos químicos |
| **Metanopirólise** | <10s | Alta | >700 | Produtos químicos |

Estudos utilizando a pirólise de biomassa como rota alternativa para produção de biocombustíveis, tanto com o uso de diferentes espécies de microalgas como com diferentes tipos de pirólise, possuem a finalidade de conhecer os produtos gerados e de como orientar as reações para maiores conversões de biomassa em combustíveis de maior qualidade (PAN *et al*, 2010; ZHANG *et al*, 2013; NA *et al*, 2012; ZAINAN *et al*, 2018). Isto implica principalmente na desoxigenação e desnitrogenação, obtendo somente hidrocarbonetos. Os três principais eixos dos estudos são: matéria-prima; condições de pirólise, como temperatura e tempo de exposição, e os catalisadores. As combinações são diversas e permitem a obtenção de compostos de grande interesse comercial, bem como a obtenção de diferentes combustíveis como o gás similar ao gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, gasolina, querosene, diesel e, até mesmo, óleos

lubrificantes. O uso desta rota termoquímica associada à catálise heterogênea tem alavancado e permitido atingir os objetivos propostos.

### 2.3.1 Pirólise Catalítica

Estudos mostraram que o uso de catalisadores relativamente ácidos no processo de pirólise de triglicerídeos extraídos de biomassas, favorecem a formação de parafinas, olefinas, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e aromáticos (KATIKANENI, 1996; DANDIK, 1999; TWAIQ, 1999). Dentre os catalisadores avaliados, a zeólita HZSM-5 é a uma das mais estudadas por apresentar elevada acidez e seletividade a aromáticos. Ao estudar o desempenho da HZSM-5 e outras zeólitas durante o processo de pirólise do óleo vegetal, Twaiq, 1999, verificou que a atividade e seletividade dependem de fatores como acidez, tamanho e distribuição de poros. Contudo, a conversão dos reagentes e a distribuição de produtos são alteradas de acordo com as características físico-químicas do catalisador e com o tempo de contato entre biomassa, na forma de extrato ou de vapores e o catalisador.

Pan *et al*, 2012, também utilizaram HZMS-5 na pirólise da *Nannochloropsis sp*.; já Zainan *et al*, 2018, utilizaram bio-óleo de *Chlorella vulgaris,*e estudaram a qualidade a partir de pirólise catalítica e não-catalítica, utilizando como catalisador a zeólita (Si/Al=30) suportada em Ni, com diferentes proporções de massa em relação a biomassa. Todos verificaram que a presença do destes catalisadores diminui o teor de oxigenados do bio-óleo, quando comparado ao obtido via pirólise puramente térmica.

Anand *et al*, 2017, variaram as pirólises, a 400ºC, de microalga *Schizochytrium limacinum*, com diversos catalisadores, como Na-zeólitas, H-zeólitas, óxidos de metais de transição e alcalinos terrosos. Verificaram que a pirólise puramente térmica houve apenas o craqueamento primário dos triglicerídeos da microalga. Em presença das zeólitas YNa e YH houve grande diversidade de produtos. Os hidrocarbonetos alcanos, alcenos e aromático sem maior quantidade que com todos os outros catalisadores. Compostos resultantes do craqueamento dos mono-di-tri glicerídeos, como alquil ésteres e outros carbonil compostos, apareceram em percentual significativo, assim como alguns nitrogenados, a exemplo das nitrilas. Com MgO e $ZrO_2$, houve predominância de carbonil compostos, já com o $TiO_2$ os produtos foram muito semelhantes ao da pirólise puramente térmica, exceto pela presença de nitrilas e outros compostos nitrogenados.

Pode-se então verificar que a pirólise de biomassa de microalgas, com catalisadores ácidos promovem maior desoxigenação, inibem a formação de novos nitrogenados, como as nitrilas, e são aromatizantes.

# Capítulo 3

## Materiais e Métodos

Este trabalho se dividiu em quatro grandes etapas. A primeira foi cultivo e caracterização de três espécies de microalgas. A segunda foi o estudo dos efeitos das principais variáveis de pirólise sobre os perfis de produtos, usando ácido mirístico como molécula modelo. A terceira consistiu nas extrações de moléculas específicas contidas nas microalgas, visando simplificar a mistura a ser pirolisada, e os extratos obtidos foram pirolisados nas condições determinadas na segunda etapa, e os produtos foram analisados. Com as conclusões da etapa três, as microalgas secas foram pirolisadas, de modo comparativo, na etapa quatro, seção a qual foi analisado o efeito da presença de catalisador em uma das espécies e a qualidade química dos bioquerosenes obtidos.

### 3.1 Cultivos e caracterizações

Os cultivos foram feitos em erlenmayers de 1L em batelada de modo fototrófico, com meios de cultivos que tentam reproduzir os nutrientes necessários para as espécies se desenvolverem, em condições similares as encontradas no meio natural. As espécies *Nannochloropsis oculata* e *Halamphora coffeaeformis* são microalgas marinhas, portanto foi empregado o Meio Conway Modificado (WALNE, 1966), com água do mar coletada em mar aberto. Já a espécie *Desmodesmus sp,* sendo natural de água doce, foi utilizado o meio *Bold´s Basal Medium* (BBM) (STEIN, 1980), com água destilada. As composições químicas dos meios estão dispostas nas Tabelas 6 e 7. O preparo dos meios Conway e BBM foi feito conforme os fluxogramas contidos nas Figura 2-a e 2-b, respectivamente.

**Tabela6:** Composição do meio de cultivo Conway

| Solução Principal | Quantidades |
|---|---|
| $Na_2$ EDTA | 45,0 g |
| $FeCl_3$ $6H_2O$ | 1,30 g |
| $MnCl_2$ $4H_2O$ | 0,36 g |

| | |
|---|---|
| $H_3BO_3$ | 33,6 g |
| $NaH_2PO_4$ $2H_2O$ | 20,0 g |
| $NaNO_3$ | 100,0 g |
| Água Destilada | 1000 mL |

| **Solução de sais: fonte de metais** | **Quantidades** |
|---|---|
| $ZnCl_2$ | 2,1 g |
| $CoCl_2$ $6H_2O$ | 2,0 g |
| $(NH_4)6Mo7O^4_2$ $4H_2O$ | 0,9 g |
| $CuSO_4$ $5\ H_2O$ | 2,0 g |
| Água Destilada | 100 mL |

| **Solução de Vitaminas** | **Quantidades** |
|---|---|
| Tiamina | 100 mg |
| Cianocobalamina | 2,0 mg |
| Biotina | 1,0 mg |
| Água Destilada | 1000 mL |

| **Solução de Silicato** | **Quantidades** |
|---|---|
| $Na_2SiO_4$ $5H_2O$ | 4,0 mg |
| Água Destilada | 100 mL |
| Adicionar 2,0 mL para cada litro de água do mar | |

**Tabela 7:** Composição do meio BBM

| **Solução principal** | | |
|---|---|---|
| **Componentes** | **Concentração inicial** | **Alíquota por L de cultivo em mL** |
| $KH_2PO_4$ | 17,5 g/L | 10 |
| $CaCl_2.2H_2O$ | 25 g/L | 1 |
| $MgSO_4.7H_2O$ | 75 g/L | 1 |
| $NaNO_3$ | 250g/L | 1 |
| $K_2HPO_4$ | 75 g/L | 1 |
| NaCl | 25g/L | 1 |
| $Na_2EDTA.\ 2H_2O$ | 10g/L | 1 |
| KOH | 6,2g/L | 1 |
| $FeSO_4.7H_2O$ | 4,98g/L | 1 |
| $H_3BO_3$ | 11,5g/L | 0,7 |
| **Solução salina: fonte de metais** | | |
| **Componentes** | **Concentração inicial (g/L)** | |
| $H_3BO_3$ | 2,86 | |
| $MnCl_2.4H_2O$ | 1,81 | |
| $ZnSO_4.7H_2O$ | 0,222 | |
| $Na_2MoO_4.2H_2O$ | 0,39 | |

| | |
|---|---|
| $CuSO_4.5H_2O$ | 0,079 |
| $Co(NO_3)_2.6H_2O$ | 0,0494 |

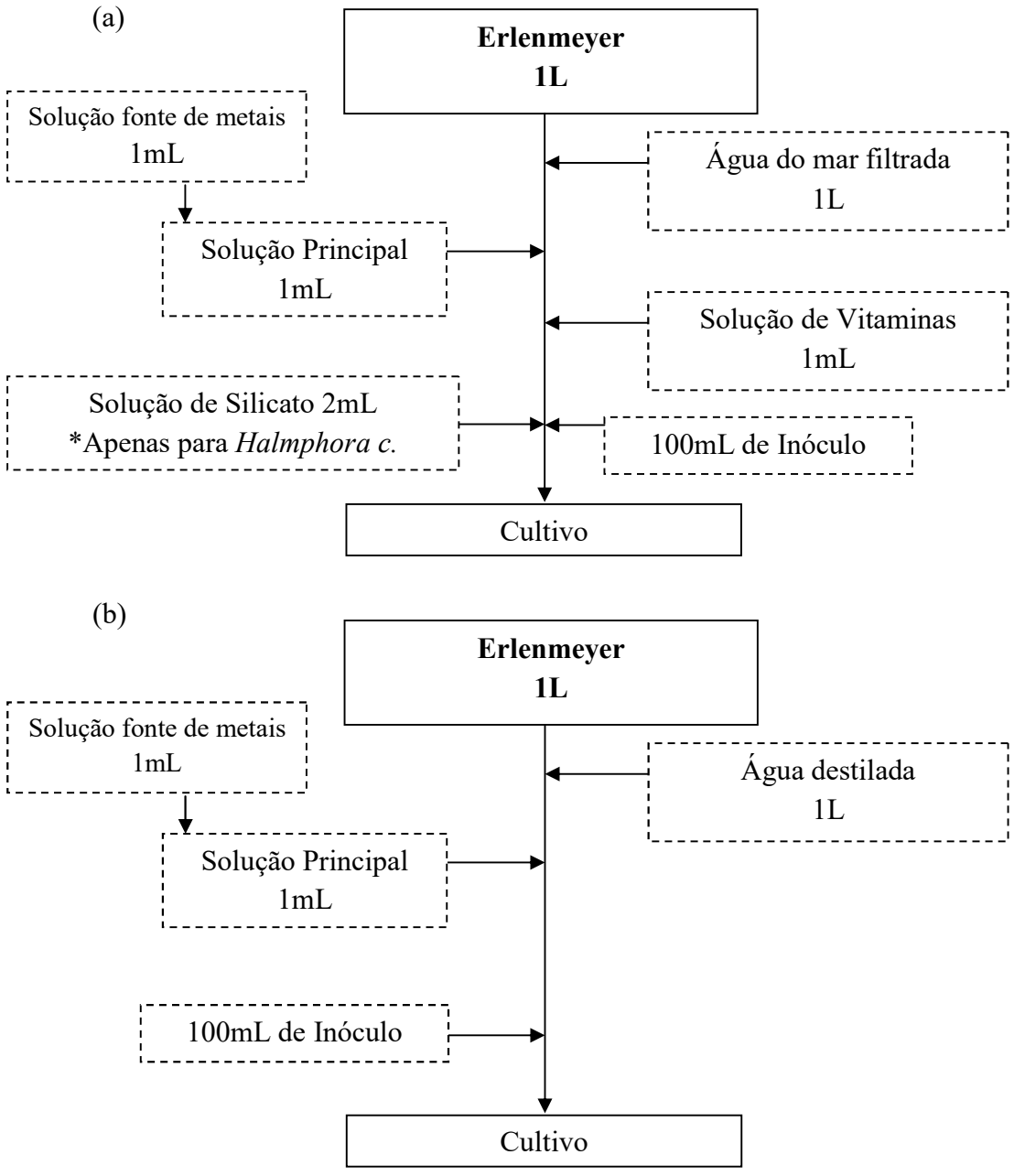



**Figura 2:**Fluxograma de preparo do cultivo em Meio Conway (a) e em Meio BBM (b)

Alguns dos parâmetros importantes do cultivo importantes para reprodutibilidade e desenvolvimento das microalgas estão dispostas na Tabela 8, para cada espécie.

**Tabela 8:** Condições gerais dos cultivos realizados

| Parâmetros | *Halamphora coffeaeformis* | *Desmodesmus sp.* | *Nannochloropsis oculata* |
|---|---|---|---|
| **Luminosidade** | 50 μmol/$m^{-2}s^{-1}$*em fotoperíodo: 12 por 12h | 75 μmol/$m^{-2}s^{-1}$ | 75 μmol/$m^{-2}s^{-1}$ |
| **Agitação** | 120 rpm | Não | Não |
| **Adição de $CO_2$** | Não | Não | Não |
| **Temperatura (°C)** | 35 | 25 | 25 |
| **Volume de cultivo** | 750mL | 1L | 1L |
| **pH** | 8,5 | 6,6 – 7 | 8,5 |

* Corresponde a 1/0,0185 lux (lx)

A espécie *Halamphora coffeaeformis* se desenvolve em colônias ou aglomerado de células que interagem por exopolissacarídeos, chamados de mucilagem (MARTIN *et al*, 2018). O acompanhamento do desenvolvimento e multiplicação das células via método de contagem em microscópico torna-se inadequado, já que não é possível distinguir quantas unidades celulares possui cada grupamento aglomerado. Adotou-se, portanto, um método alternativo, acompanhando a massa de biomassa seca, ao longo do tempo de cultivo, através da biomassa seca. Esse método baseia-se na filtragem e pesagem de uma alíquota da cultura. A curva de crescimento é construída com a quantidade de massa pesada a cada dia e estabiliza-se, quando não há aumento de massa significativo de um dia para o outro.

O procedimento de consistiu inicialmente, da secagem de um filtro em estufa, por 24 horas, a 60°C, para que o excesso de água nele contido fosse retirado. Após retirá-lo da estufa, o mesmo foi pesado, obtendo a tara do filtro. Em dias alternados recolhia-se uma amostra de 1 mL do cultivo, filtrava-a, em seguida, o filtro com a biomassa úmida, era novamente inserido na estufa, onde permaneciam por mais 24h, a 60°C. Finalmente era pesado e por diferença de massa se conheceu o desenvolvimento celular, em peso.

O monitoramento do crescimento dos cultivos das microalgas *Nannochloropsis oculata* e *Desmodesmus sp.*, foi feito através da contagem diária das células utilizando

uma câmera de Neubauer e o microscópio óptico (marca Zeiss, modelo Axiostar Plus). Para cada espécie, contou-se no mínimo 400 células diárias, para garantir um erro de apenas 10% na contagem (LOURENÇO, 2006). Como o tamanho das células de tais espécies diferem consideravelmente, foram utilizadas áreas distintas para a contagem na câmara de Neubauer (Figura 3).

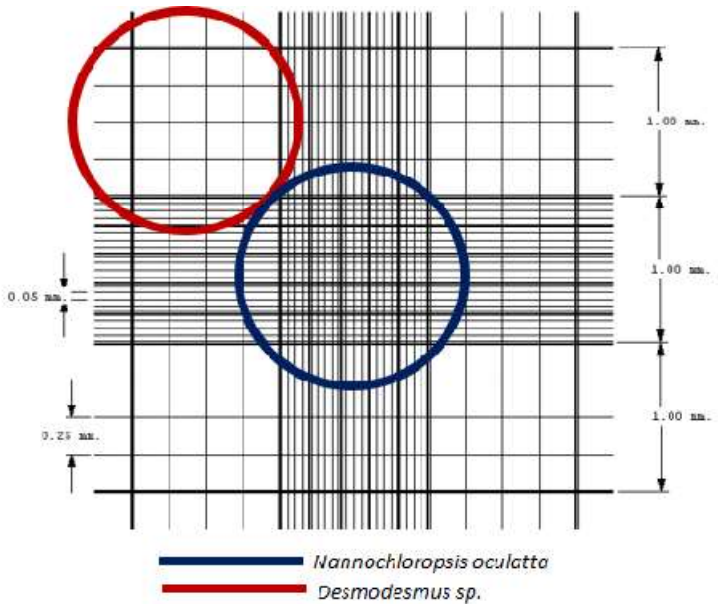
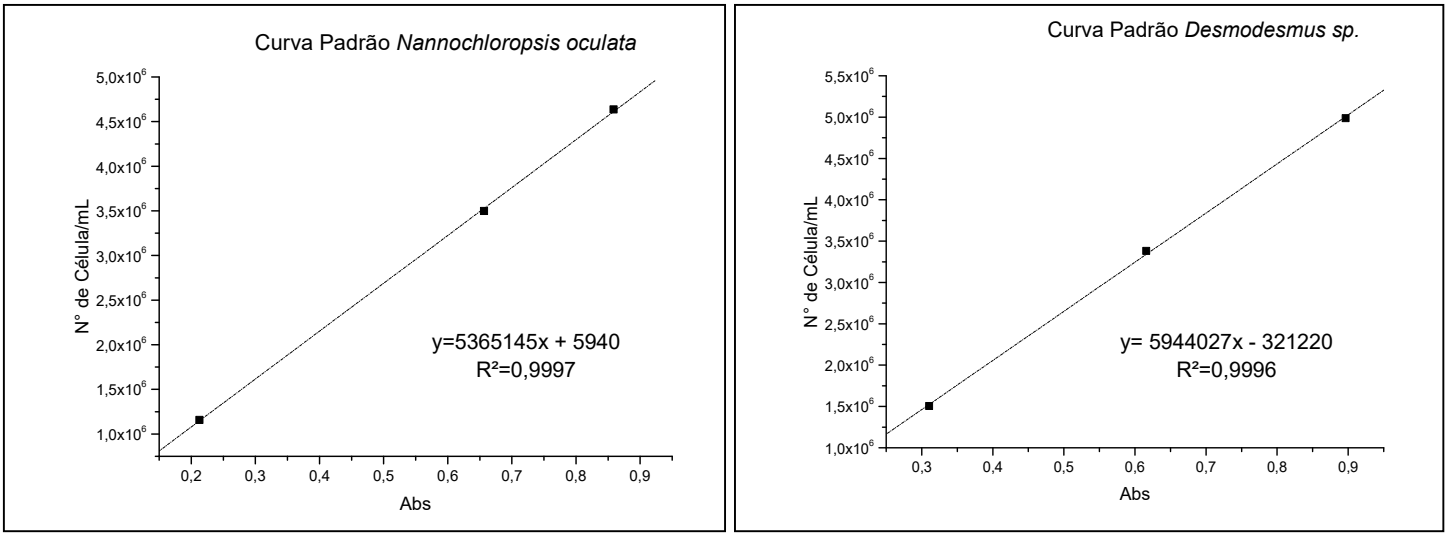



**Figura 3:**Representação das áreas de contagem para as microalgas *Nannochloropsis oculata* e *Desmodesmus sp*. na câmara de Neubauer.

O método óptico de contagem, de modo geral, exige muito tempo para ser executado. Por isto, o referido foi apenas utilizado para construir e validar as curvas padrões do método espectrofotométrico na região do visível, no equipamento modelo Cary 60 da Agilent, tal que um determinado número de células corresponde a um valor de absorbância, em um comprimento de onda específico: 680 nm para *Nannochloropsis* e 684nm para *Desmodesmus sp*.. As curvas foram determinadas por alíquotas de 3 mL do cultivo para cada ponto. As curvas de calibração estão dispostas na Figura 4, e as de crescimento nas Figuras 7 a 9. Após a construção da curva e da relação a absorbância versus número de células por mL, foram feitas as análises de cada cultivo, correlacionando com as regressões lineares (Lei de Beer) obtidas pelas curvas, até o declínio e morte das células.




(a) (b)

**Figura 4:**Curvas de calibração das espécies (a) *Nannochloropsis oculata*, e (b) *Desmodesmus sp.*

Após conhecer a evolução do crescimento das microalgas estudadas, novos cultivos idênticos foram preparados. A literatura indica que a concentração de lipídios por célula é maior quando estão em fase estacionária, ou seja, o número da população se mantém constante. Estes microorganismos têm desenvolvimento delineado pela literatura como disposto na Figura 5 (LOURENÇO, 2009), a vida da população destes microorganismos consiste em quatro fases: lag ou adaptação, log ou desenvolvimento, estacionária ou estável e declínio ou morte. Martín *et al*, 2018, estudaram o rendimento de lipídios da *Halamphora coffeaeformis* no início da fase estacionária, e no início da fase de declínio. Constataram que a mesma produz maior quantidade do bio-compostos lipídicos na fase de declínio, e que estes lipídios são em maioria neutros.

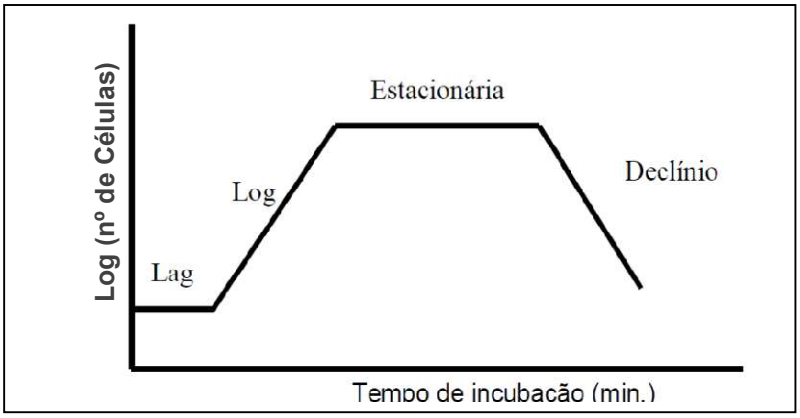



**Figura 5:**Fases de uma curva de crescimento teórica (LOURENÇO, 2009).

Deste modo cada cultivo teve uma idade conveniente para colheita, e obtenção da biomassa. Para a *Halamphora coffeaeformis* foi escolhido o dia em que se iniciou o declínio, e para as demais, os dias de início da fase estacionária, momento em que os cultivos alcançaram o número máximo de células/mL. Para a realização da coleta o procedimento adotado foi via centrifugação (4200 rpm, por 8 min) e secura (60°C, por 24h) , de modo a se conhecer o rendimento em biomassa seca para cada espécie. A *Nannochloropsis oculata* e a *Halamphora coffeaeformis*, foram submetidas à lavagem com água destilada para remoção do excesso de sal da água do mar, antes de serem secas, evitando o mascaramento da quantidade de biomassa recuperada.

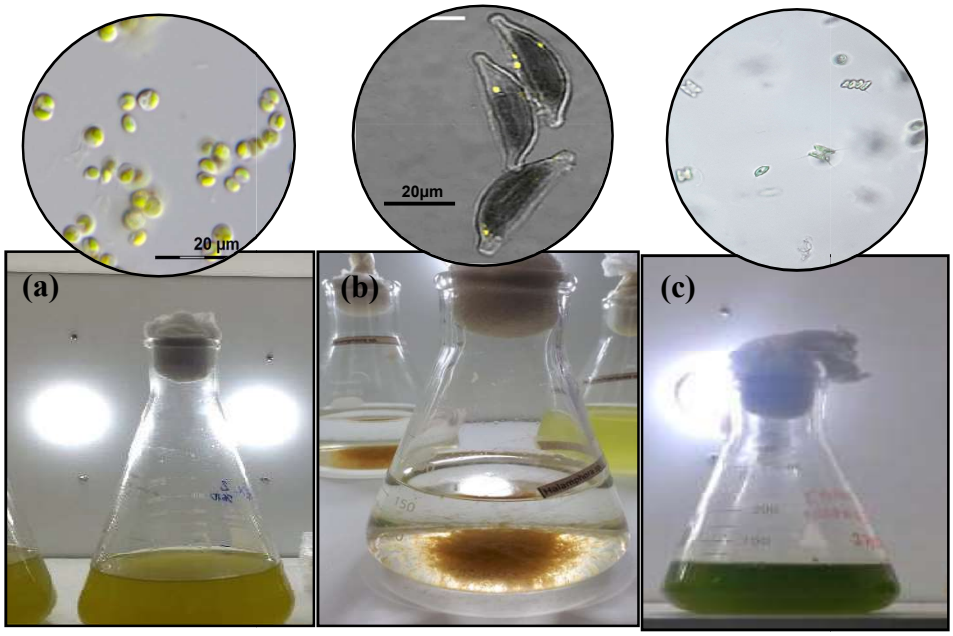



**Figura 6:**Cultivos das espécies *Nannochloropisis oculata* (a) inóculo da *Halamphora coffeaeformis* (em bancada) (b), e *Desmodesmus sp.* (c), (a'- PRAKASH et al, 2011; b'- MARTÍN *et al*, 2018; c'- microscópio óptico 40x).

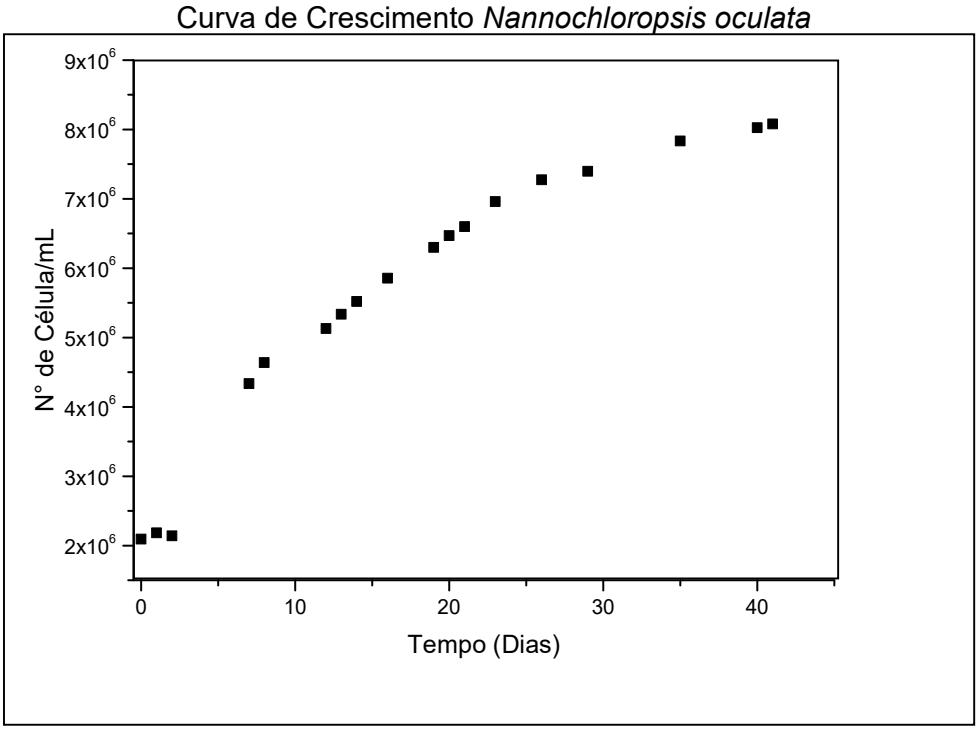



**Figura 7:**Curva de crescimento da microalga *Nannochloropsis oculata*.

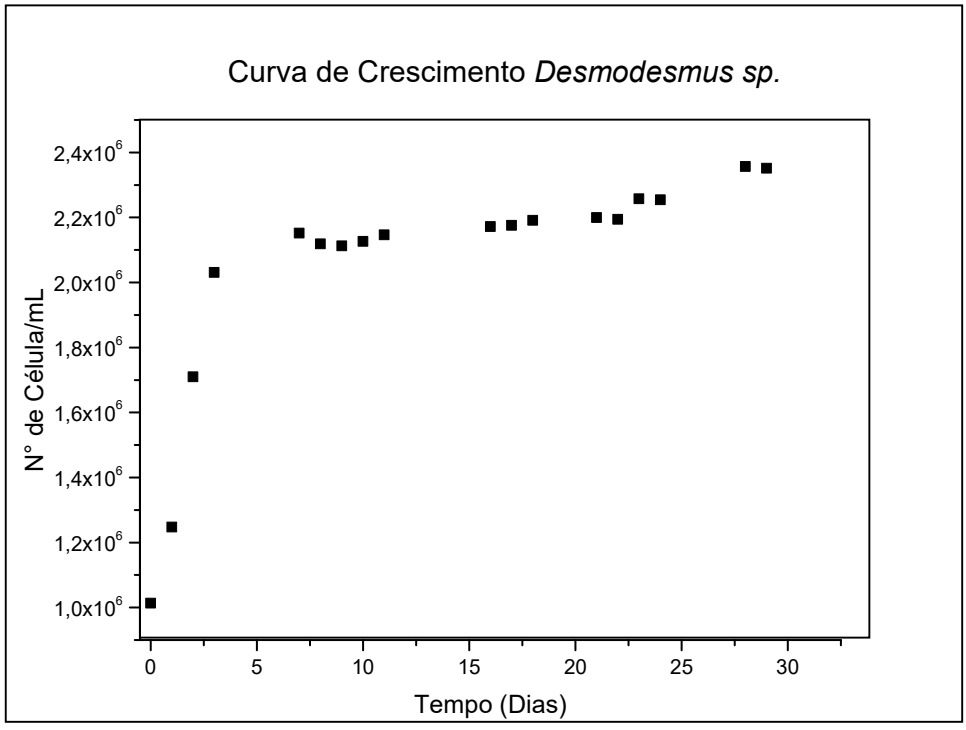



**Figura 8:**Curva de crescimento da microalga *Desmodesmus sp*.

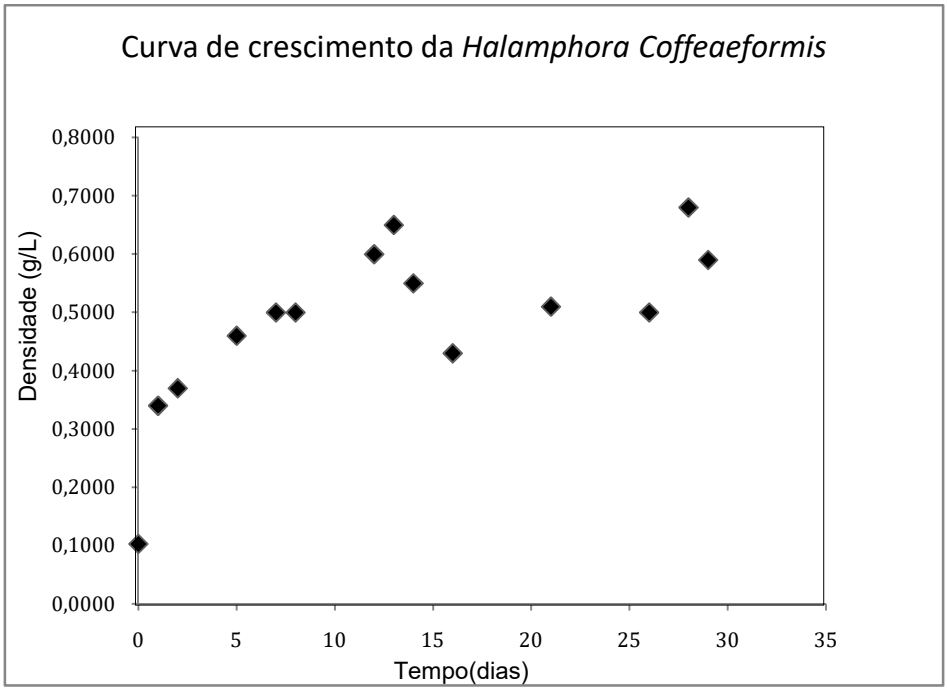



**Figura 9:**Curva de crescimento da microalga *Halamphora coffeaeformis*.

Com as curvas de crescimento, verificou-se que para a *Nannochloropsis oculata* o melhor dia de colheita foi o vigésimo, para a *Desmodesmus sp.* foi de aproximadamente 40 dias e para a *Halamphora coffeaeformis* em aproximadamente 32 dias. Esta última teve colheita na fase de declínio, visto que Martín *et al*, 2018, descobriram que o percentual de lipídeos e ácidos graxos livres estão em maior quantidade nesta espécie com idade mais avançada no ciclo de vida da mesma.

## 3.2 Caracterização das microalgas secas

### 3.2.1 Caracterização elementar (CHN)

A biomassa das três espécies foi caracterizada quanto a composição elementar, carbono, hidrogênio e oxigênio. Foi empregado o método ASTM D 529111, realizado na Central Analítica do Instituto de Química, na Universidade de São Paulo. O ensaio consistiu na aplicação da técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em cerca de 1,1000 ± 0,1000 mg, pesadas em microbalança acoplada ao aparelho baseando-se no método de PreglDumas, no qual as amostras foram sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes

dessa combustão foram quantificados em um detector de condutividade térmica (TCD) do analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series ii.

### 3.2.2 Análise imediata das biomassas: umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas

Para as análises imediatas foi utilizado o método ASTM – E1131-08 adaptado, o qual usa termogravimetria diferencial para determinar a quantidade de material altamente volátil (umidade), material volátil médio (voláteis), carbono fixo 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 $min^{-1}$. O intervalo de aquecimento foi entre 20 a 650°C usando atmosfera oxidante, ar sintético, com vazão de 10 mL $min^{-1}$.

## 3.3 Tratamento e caracterização dos catalisadores

Na etapa dois foram utilizados dois catalisadores: o $Nb_2O_5$, codificado como NB, o qual foi obtido por calcinação a 700 °C, ao ar, por 2h, do ácido nióbico sólido (HY-340) cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), cujo grau de pureza, determinado por fluorescência de raios-X, foi maior que 99,8%; e a $Al_2O_3$-A1, codificada como AL1, cedida pela Alcoa Alumínio S/A. Algumas características de composição informadas pelo fabricante foram: 0,013% de sílica e 0,48% de óxido de sódio. Antes do uso, ambos foram calcinados por 2h a 700°C.

Na etapa três do trabalho, um dos nove extratos de biomassa foi pirolisado na presença de γ-alumina (AL2), com area superficial de 210 $m^2/g$, normalmente usada como suporte de catalisadores de hidrotratamento (HDT), usada por Fréty *et al,* 2014. Esta foi calcinada a 500°C por 2h antes da execução dos testes pirolíticos.

Para conhecer outras propriedades dos catalisadores usados na etapa dois, ambos foram caracterizados com as seguintes técnicas e procedimentos:

### 3.7.1 Difração de Raio-X (DRX)

As análises foram realizadas com o equipamento modelo XRD-6100 da Shimadzu. Foram realizada a radiação Cu Kα, a uma taxa de varredura de $1^0$. A voltagem e a corrente empregadas foram de 40 kV e 30 mA, respectivamente. As

identificações das fases cristalinas foram realizadas usando o software X' Pert High Score;

### 3.7.2 Área BET

A area especifica dos catalisadores foi obtida a partir da adsorção de $N_2$ realizada à temperatura de -196°C, no equipamento Quantachrome Instruments, modelo NOVA 2200. Antes da medida, as amostras foram pré-tratadas "in situ" à vácuo até 350 °C por 30 min, após patamares de 15 min à 100 e 200 °C;

### 3.7.3 Dessorção de amônia com temperatura programada – TPD-NH3

A TPD de amônia foi realizada no equipamento Micromeritics Chemsorb, modelo 2720. As amostras (100 mg) foram pré-tratadas a 300ºC por 1h sob fluxo de hélio (30mL $min^{-1}$), e resfriadas até a temperatura do laboratório. A adsorção da amônia foi realizada usando uma mistura 10% de amônia em hélio (30 mL/min, por 1h). A amônia fracamente adsorvida foi eliminada à 150°C sob fluxo de hélio puro (30 mL/min). A termodessorção da amônia fortemente adsorvida foi realizada entre a temperatura do laboratório e 800°C (10°C/min), também sob fluxo de hélio. A quantidade de amônia dessorvida foi monitorada por um detector de condutividade térmica;

### 3.7.4 Espectrofotometria na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os dois catalisadores puros, os mesmos contendo 10% (m/m) de ácido mirístico (C14:0) e este último puro, foram cada um analisados por infravermelho, empastilhados com KBr,à temperatura do laboratório (23°C), sob atmosfera ambiente, no espectrofotômetro de marca Bomene modelo MB 102.

## 3.4 Preparo de amostra de pirólise

O ácido tetradecanóico (ácido mirístico - C14:0), da Sigma Aldrich com 99% de pureza, foi usado como reagente modelo, e adsorvido sobre os óxidos metálicos $Nb_2O_5$ (NB) e $Al_2O_3$ (AL1), na proporção 1:10, ácido:catalisador em massa cujo desvio padrão

foi de ± 0,00001g. Cujos catalisadores puros e adsorvidos permaneceram na forma de pó fino. Este procedimento está esquematizado na Figura 10.

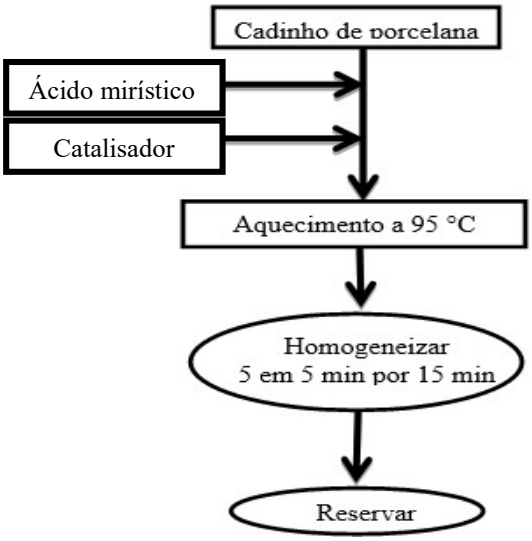



**Figura 10:**Fluxograma com o processo de adsorção do C14:0 nos catalisadores.

### 3.5 Pirólise e Análise dos produtos

As reações de pirólise ocorreram no micropirolisador Multi-shot Pyrolyzer Model EGA/PY-3030d, da Frontier Laboratories LTD, conectado *on-line* com um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa do tipo quadrupolo, GC-MS 5799A, da marca Agilent. O método 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 $min^{-1}$ até 320 °C, na qual permaneceu por 10 minutos. A fonte de íons foi mantida a 320 °C, a interface a 320 °C, no modo *scan,* que adquiriu massas no intervalo de 40 a 400 m/z. O sistema PY-GC-MS usado está apresentado na Figura 11-a.

As pirólises foram realizadas sob diferentes condições experimentais executadas a partir de um planejamento fatorial completo, do tipo $2^3$, tendo como variáveis do processo: temperatura (450 e 600 $^oC$), método térmico de pirólise (*Single-Shot*- SS *e*

*Heart Cut* - HC), e os catalisadores $Al_2O_3$ (AL1) e $Nb_2O_5$. Os métodos térmicos experimentados consistiram em:

SS a 450 °C → A amostra imerge no forno já a 450°C e permanece por 15s;

SS a 600 °C → A amostra imerge no forno já a 600°C e permanece por 15s;

HC a 450 °C → A amostra imerge no forno a 340°C, permanece por 5s, volta a temperatura ambiente. Em seguida emerge mais uma vez quando o forno estiver a 450°C e permanece por 15s;

HC a 600 °C → A amostra imerge no forno a 340°C, permanece por 5s, volta a temperatura ambiente. Em seguida emerge quando o forno estiver a 450°C e permanece por 5s; volta a temperatura ambiente, ao sair mais uma vez do forno, e em seguida da volta ao mesmo cuja temperatura passou a ser de 600°C permanecendo por mais 15s.

As metodologias do SS e HC com a temperatura final de 600 °C estão esquematizadas na Figura 11-b. Esta metodologia teve a finalidade de investigar os efeitos destas variáveis sobre o rendimento em cetonas e hidrocarbonetos. A estimativa dos efeitos das variáveis sobre as respostas foi feita no software Statística, com 95% de confiança.

Para análise dos produtos obtidos, apenas os picos com área maior que 0,1% da área total foram considerados significativos. Os mesmos 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.

(a) (b)

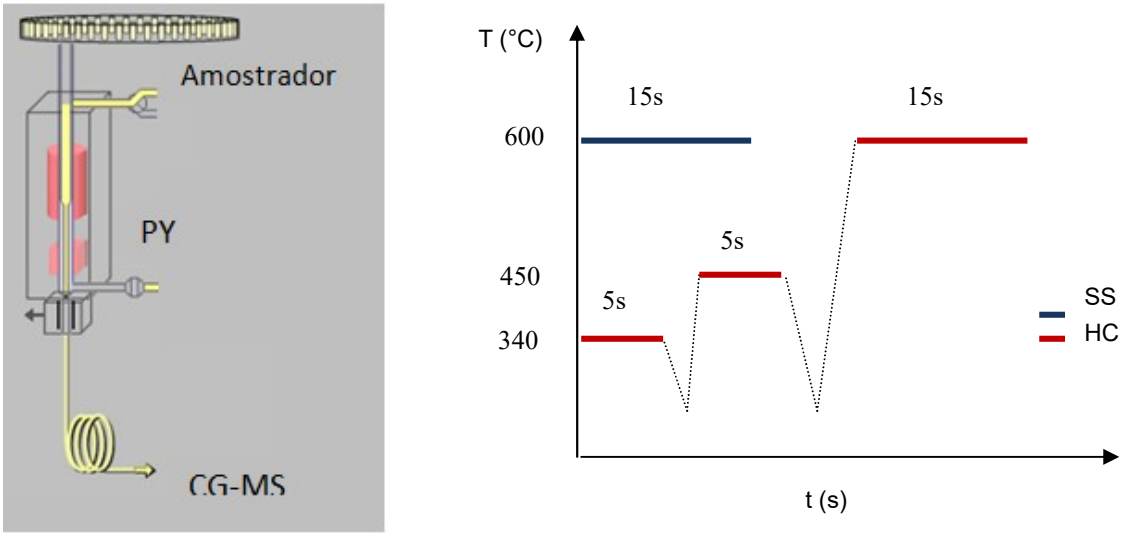



**Figura 11:**Sistema de pirólise ( manual do Multi-shot Pyrolyzer Model EGA/PY-3030d, da Frontier Laboratories LTD, adaptado) (a) e rampa de temperatura dos métodos SS e HC (b), para temperaturas finais de 600°C.

### 3.6 Extrações da Biomassa

Na etapa 3, as extrações de compostos graxos foram realizadas como esquematizado na Figura 12. Feito a coleta das células, o cultivo foi centrifugado (4200 rpm por 8 min), o sobrenadante foi descartado, e a biomassa concentrada no fundo do recipiente foi colocada em placas de *petri*, e permaneceram na estufa a 60°C por 24h. Em seguida, a biomassa seca foi congelada (-4°C). Após congelamento, foram maceradas manualmente. Em seguida, 0,20000 ± 0,00001g de cada amostra foram usados para as microextrações.

Os reagentes de extração utilizados foram: n-hexano a 97%, isopropanol a 99,5%, clorofórmio a 99% e metanol a 99,8%, todos da Sigma Aldrich. Foram preparados três solventes: I- Hexano; II- Hexano-isopropanol na proporção 3:2 (v/v); e III- Clorofórmio-Metanol na proporção 3:2 (v/v). Cada espécie de microalga foi submetida a extração com cada um dos três solventes, somando nove microextrações. Os respectivos extratos foram secos com fluxo de gás nitrogênio e ressuspensos com 200 µL de n-hexano. Desta solução, 1µL foi tomado e adicionado a 0,00200g de

catalisador (AL1) disposto em um porta amostra de titânio. Na sequência os sistemas foram pirolisados a 600°C e os produtos analisados.

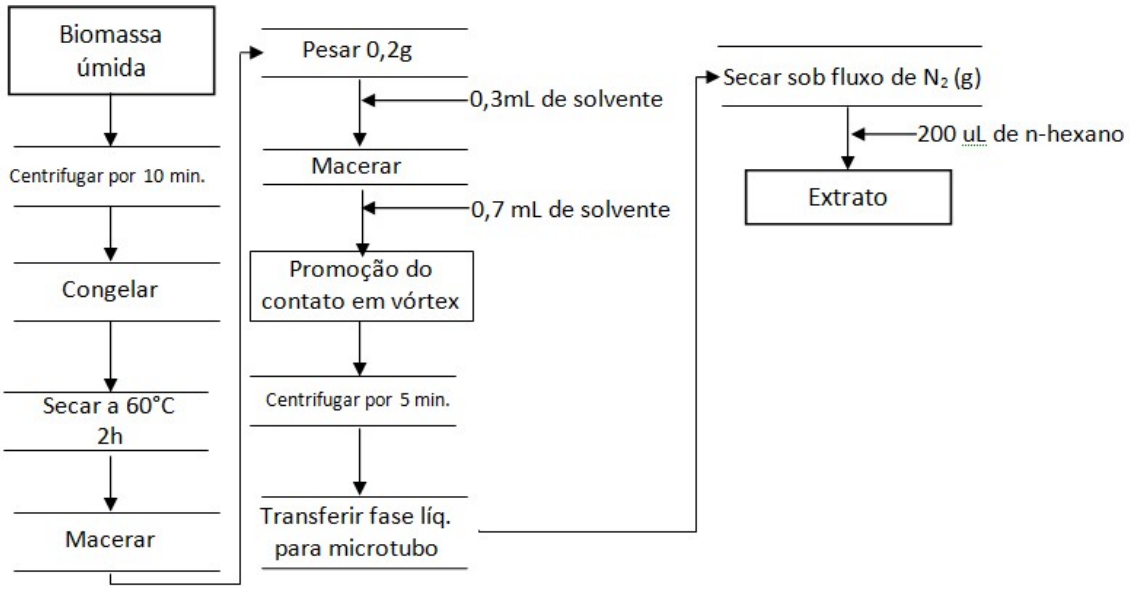



**Figura 12:**Esquema do procedimento das microextrações de compostos oleosos de microalgas.

### 3.8 Pirólise da Biomassa Seca

A biomassa foi seca em estufa a 60°C por 24h, sobre uma placa de *petri*. Em seguida, desprendida da placa. E 0,00200 ± 0,00001g de cada espécies foi adicionada ao porta amostra de titânio. A biomassa foi recoberta, na forma de camada, por 0,02000 ± 0,00001g de AL1. Uma fina camada de lã de quartzo foi adicionada. Por fim a amostra foi submetida a pirólise em SS à 600°C.

# Capítulo 4

## Estudo do efeito das condições da pirólise rápida sobre os produtos

### 4.1 Introdução

O uso da pirólise catalítica como rota de produção de hidrocarbonetos, a partir de biomassa, do ponto de vista ecológico, é um processo moderno, que não necessita de solvente ou qualquer outro reagente elaborado. Entretanto, a pirólise catalítica de ácidos graxos ainda apresenta problemas. Estes vão desde a escolha do catalisador e das condições que devem ser usadas, até a compreensão das reações primárias e secundárias, que podem variar com a natureza do catalisador até a identificação dos vários produtos formados. Sendo assim se faz necessário mais estudos que explorem as condições pirolíticas, tais como método térmico, temperatura e o efeito da mudança de catalisadores. É fundamental para o ganho da versatilidade e controle da extensão das reações, delinear os efeitos de algumas condições de pirólise. Para atingir este objetivo, bem como para conhecer alguns dos mecanismos envolvidos na conversão em querosene de compostos gordurosos produzidos pelas microalgas, foi feita a micropirólise rápida catalítica do ácido graxo tetradecanóico (C14:0), como molécula modelo. Este ácido está presente em grande percentual, acima de 50% m/m, na biomassa de algumas espécies de microalgas (SHIMADA *et al*, 2018)

Maher e Bressler, 2007; Asomaning *et al* 2014, estudaram a pirólise de triglicerídeos e de ácidos graxos para produção de combustíveis renováveis e outros produtos químicos.Os primeiros autores citados destacaram os ácidos graxos como produto primário da pirólise de triésteres. O craqueamento primário pode ser explicado, de acordo com a literatura, através dos mecanismos de transferência de hidrogênio- γ e do mecanismo da eliminação β à carbonila dos ésteres do triglicerídeo (SNARE, 2006), Figura 13.

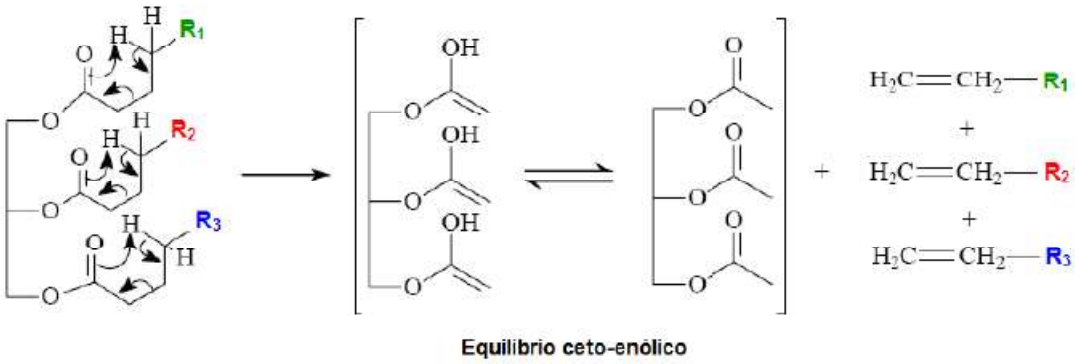



**Figura 13:** Mecanismo de craqueamento primário por eliminação de hidrogênio- γ (GUSMÃO *et al*, 1989; QUIRINO, 2006; ARAÚJO, 2011; SNARE, 2006).

Observa-se na Figura 13 a formação de alcenos terminais e triacetato de glicerol (triacetina) como subproduto da reação (QUIRINO, 2006). No mecanismo de eliminação de hidrogênio β (devido ao fato deste hidrogênio ser mais ácido que os demais na molécula de triglicerídeo (A), Figura 14, há interação do hidrogênio na posição β com os pares de elétrons livres do átomo de oxigênio do grupo acila, o que conduz à ruptura da ligação C-O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia carbônica, levando à formação de uma estrutura intermediária (A') e de duas moléculas de ácidos graxos (B). Por sua vez, tal estrutura intermediária, sofre um rearranjo que é responsável pela formação de uma molécula de ceteno (C) e uma de acroleína (D). As moléculas de ácidos graxos e de ceteno podem possuir cadeias de diversos comprimentos em função da composição dos triglicerídeos (VONGHIA *et al*, 1995; QUIRINO, 2006).

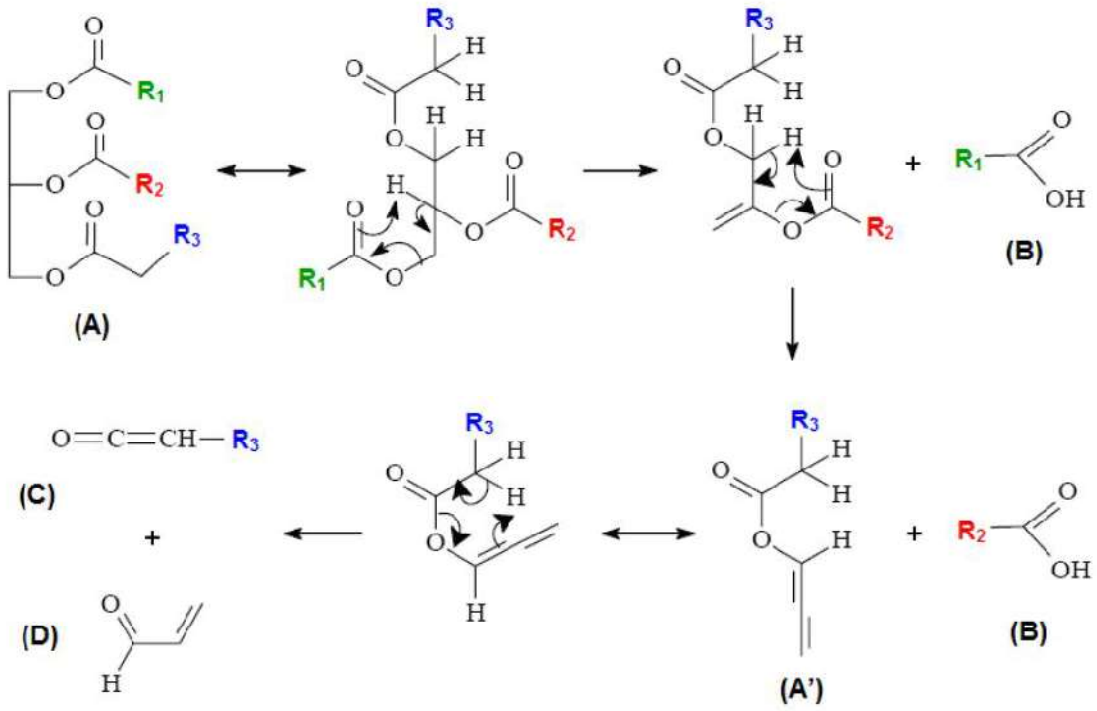



**Figura 14:**Mecanismo de craqueamento térmico primário por eliminação β (VONGHIA et al, 1995; QUIRINO, 2006).

Na etapa subsequente, as espécies obtidas na primeira etapa sofrem decomposição levando à formação de compostos orgânicos com menor tamanho de cadeia, dentre eles hidrocarbonetos saturados e/ou insaturados, etapa representada pela Figura 15 (LEUNG *et al* 1995).

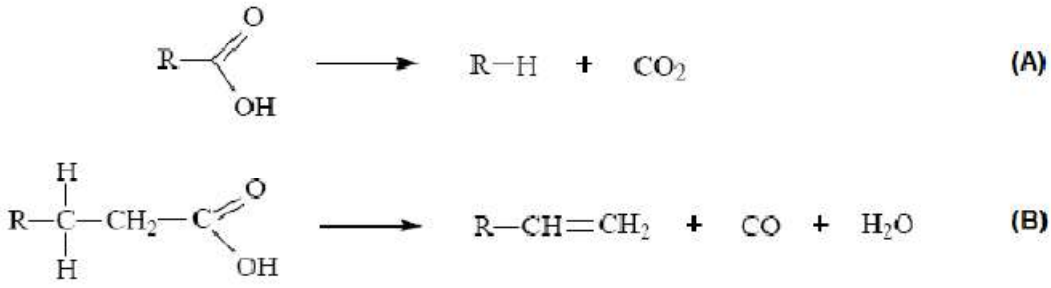



**Figura 15:** Rotas reacionais para o craqueamento de ácidos graxos via descarboxilação (A) e descarbonilação (B) (LEUNG *et al* 1995; ARAÚJO, 2014).

Através da rota de descarboxilação (A, na Figura 15), o grupo carboxila do ácido é removido, liberando uma molécula de dióxido de carbono e formando, consequentemente, uma molécula de hidrocarboneto parafínico. Já na rota de

descarbonilação (B, na Figura 15) o hidrocarboneto olefínico é formado via remoção do grupo carbonila levando à formação de monóxido de carbono e água. As duas rotas reacionais: descarboxilação e descarbonilação podem ocorrer de forma simultânea durante a pirólise. Entretanto, uma determinada rota pode ser favorecida através do emprego de catalisadores e, como consequência, levar a uma distribuição final de produtos distinta. Uma observação importante a ser feita é que o hidrocarboneto formado independentemente da rota sempre terá um carbono a menos na cadeia se comparado ao ácido carboxílico de partida (SNÅRE *et al*, 2006).

A quebra de ligações C-C, das cadeia carbônicas, podem promover a formação de H na forma radicalar, capaz de reagir com muitas espécies presentes no meio reacional, e também provendo a formação de gás hidrogênio (MAHER e BRESSLER, 2007; SHIMADA *et al*, 2018). No processo com presença de gás hidrogênio, a desoxigenação dos ácidos carboxílicos pode ocorrer através das rotas de hidrogenação/desidratação e de descarbonilação como esquematizado na Figura 16. Na descarbonilação, o grupo carbonila é removido formando água e hidrocarbonetos parafínicos com um átomo de carbono a menos em sua estrutura (Figura 16-A). Já pela rota de hidrogenação/desidratação, o ácido carboxílico é desoxigenado formando água e hidrocarboneto com o mesmo número de átomos de carbono correspondente à molécula de ácido graxo original (Figura 16- B) (SNÅRE *et al, 2006;* CARRIÓN, 2015).

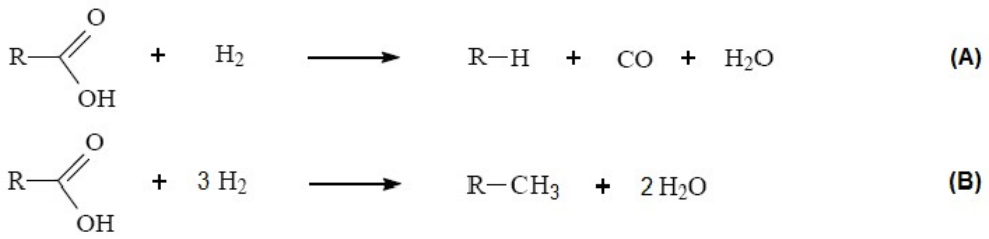



**Figura 16:** Rotas reacionais para o craqueamento secundário de ácidos graxos via descarbonilação na presença de $H_2$ (A) e hidrogenação/desidratação (B) (Adaptado de CARRIÓN, 2015).

As cetonas de cadeia longa, as chamadas cetonas graxas alifáticas, fazem parte do perfil de produtos de desoxigenação de ácido graxos, uma vez que as mesmas são formadas pela descarboxilação cetônica de ácidos graxos, reação também chamada de cetonização. É uma rota útil, também, para síntese de cetonas mais simples como a

propanona, 3-pentanona, ciclopentanona (RENZ, 2005). A descarboxilação cetônica é uma rota normalmente utilizada na desoxigenação de ácidos carboxílicos para obtenção de combustíveis líquidos, na qual as cetonas são formadas como produto intermediário entre o ácido e os hidrocarbonetos, de maneira significativa (SANTILLAN-JIMENEZ, 2012).

A equação 1 representa esquematicamente a formação de cetona a partir de duas moléculas de ácido carboxílico. A reação leva teoricamente a formação de três produtos, cetona, dióxido de carbono e água.

**Equação 1.** Esquema da formação de cetonas (RENZ, 2005)

$$2\ RCO_2H \rightarrow RCOR + H_2O + CO_2$$

A catálise heterogênea começou a ter destaque no processo de pirólise catalítica de ácidos graxos, para produção de cetonas, em 1928, quando Vavon e Apchie experimentaram a pirólise catalítica para formação de cetonas ao passarem vapores de ácido adípico por um leito constituído de óxido de manganês (MnO) a 350 °C. Eles obtiveram 80% de rendimento em ciclopentanona. A Tabela 9 ilustra a variedade de condições, com diferentes sistemas catalíticos de óxidos metálicos, e o quanto estas variáveis impactam no rendimento das intermediárias cetonas de cadeia longa.

**Tabela 9:** Transformação de ácidos graxos e ésteres de cadeia longa em cetonas de cadeia longas via descarboxilação cetônica

| **Substrato** | **T [°C]** | **Reação Continua** | **Catalisador** | **Rendimento [%]** |
|---|---|---|---|---|
| Ácido octanóico | 420 | [a] | MgO | 76[b] |
| Ácido octanóico | 398 | WHSV = 1.2 $h^{-1}$ | Al-Zr-óxido | 88 |
| Ácido nonanóico | 398 | WHSV = 1.66 $h^{-1}$ | $ZrO_2$ | 70 |
| Ácido decanóico | 420 | WHSV = 2.0 $h^{-1}$ | $ZrO_2$ | 91 |
| Metil dodecanoato | 400 | WHSV = 1.0 $h^{-1}$ | Sn-Ce-Rh-O | 62[c] |
| Ácido dodecanóico | 380 | Destilação | bauxita Fe-Al-Si-Ti | 89 |
| Ácido dodecanóico | 330 | [a] | $MnO_2$ / pedra pume | 95 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ácido octadecanóico | 340 | Destilação semicontínua | bauxita Fe-Al-Si-Ti | 70 |
| Ácido octadecanóico | 360 | [a] | $MnO_2$ / pedra pume | 95 |
| Ácido octadecanóico/ ácido hexadecanóico(90:10) | 380 | Destilação | Bauxita Fe-Al-Si-Ti | 82[d] |
| Ésteres metílicos do óleo de colza | 385 | WHSV = 1.5 $h^{-1}$ | Sn-Ce-Rh-O | 60[d,e] |

[a] Reator contínuo; weight hourly velocidade espacial (WHSV) não reportada. [b] Conversão de 82%. [c] Hidrocarbonetos foram detectados com percentual de 22%. [d] Mistura decetonas. [e] Hidrocarbonetos foram detectados com percentual de 13%.(Adaptado de RENZ, 2005)

## 4.2 Resultados e discussão

### 4.2.1 Caracterização dos catalisadores

O diagrama de raios X, mostrado na Figura 17 (a), confirma que a alumina AL1 usada esta essencialmente na forma γ- (PDF – 10-0425) com reflexões principais a 46.2 e 67.2° 2θ.

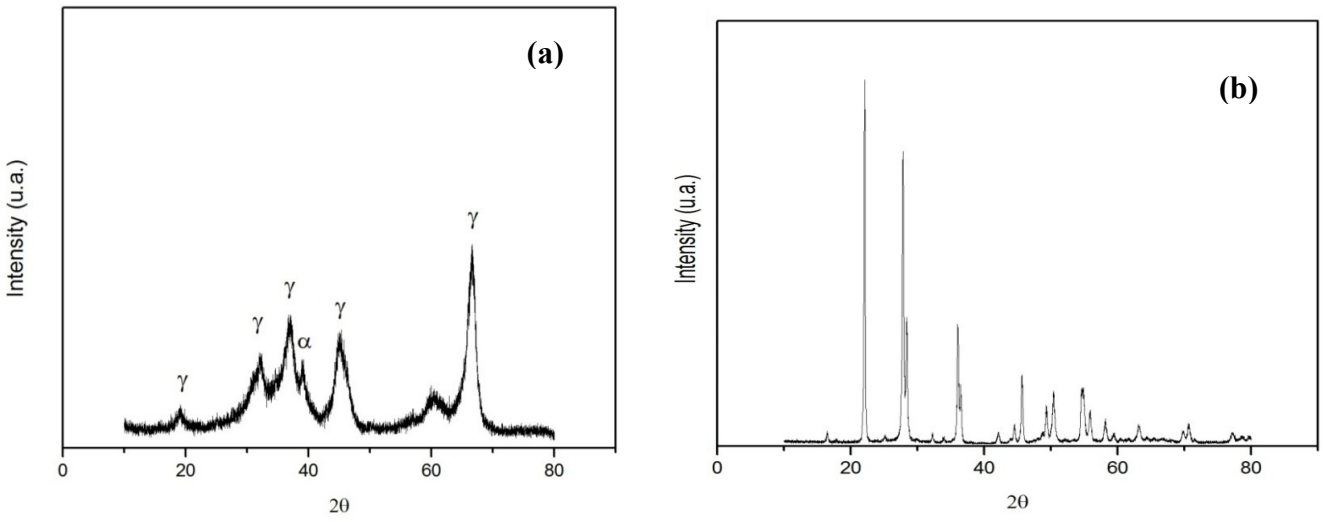



**Figura 17:**(a) Difratograma de raio-X do catalisador $Al_2O_3$; (b) Difratograma de raio-X do catalisador $Nb_2O_5$

O DRX do $Nb_2O_5$, Figura 17(b), apresentou reflexões definidos nos ângulos: 2Θ = 16,5º, 22,1º, 25,1º, 27,8º, 28,3º, 31,2°, 36,1º, 42,1º, 44,5º, 45,6º, 49,3º, 50,4º, 54,7º,

55,8º, 58,1º, 59,4º, 63,1º, sugerindo um material com estrutura cristalina ortorrômbica (PDF 010710336).

As medidas de area superficial via método BET mostraram que o óxido de nióbio tem baixa area (4,4 $m^2/g$), em acordo com dados da literatura (REBA *et al*, 2016), enquanto a alumina tem uma superfície específica média (69,4 $m^2/g$), em conformidade com os dados fornecidos pelo fabricante (71 $m^2/g$).

As análises de TPD-$NH_3$ revelaram que o $Nb_2O_5$ não possui acidez, e que a $Al_2O_3$ possui três tipos de sítios ácidos (Tabela 10). A quantidade total de sítios ácidos foi de 2,39 μmol/g de alumina e a maioria destes foram de força forte(veja os valores).

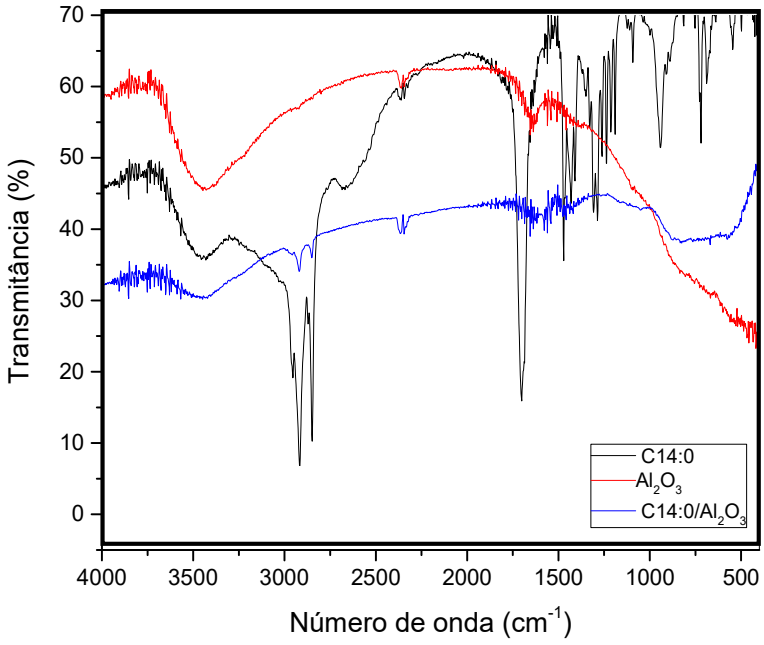
**Tabela 10:**Quantificação quanto a força e classificação dos sítios ácidos da $Al_2O_3$ (AL1)

| **Temperatura (°C)** | **Área** | **n° mols de $NH_3$** | **n° de sítios ácidos mmol/g** | **Força ácida** |
|---|---|---|---|---|
| 159 | 0,42 | 6,52 $x10^{-6}$ | 0,06 | Fraco |
| 236 | 0,46 | 7,17 $x10^{-6}$ | 0,07 | Médio |
| 482 | 0,93 | 1,44 x $10^{-6}$ | 0,14 | Forte |
| | | | 0,26 | |

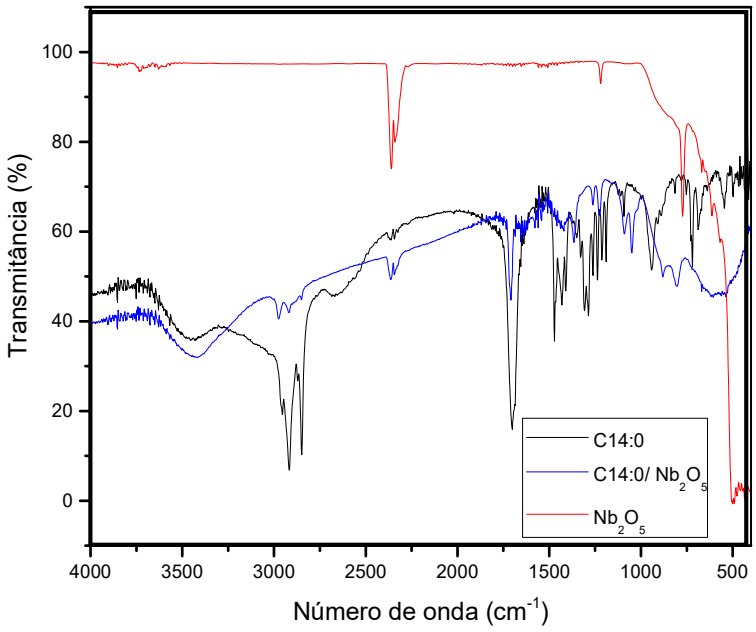
A Figura 18 apresenta os espectros de FTIR do acido mirístico, puro e adsorvido nos catalisadores $Al_2O_3$ e $Nb_2O_5$, assim como os espectros dos catalisadores puros. Duas bandas intensas entre 3000 e 2750 $cm^{-1}$ são referentes ao υC-H de $CH_2$ e $CH_3$ da cadeia carbônica do ácido mirístico. Estas bandas ainda aparecem após a adsorção sobre os catalisadores. Em ~1700 $cm^{-1}$, há uma banda intensa resultado do υC=O, da carbonila do ácido. Esta praticamente desaparece após a adsorção do ácido mirístico em $Al_2O_3$, sugerindo uma forte modificação do grupo terminal COOH, o qual ainda aparece no caso do ácido mirístico adsorvido em $Nb_2O_5$. O quase desaparecimento da ligação C=O, quando adsorvido em alumina, pode indicar a hipótese mecanística de formação de um carbonato bidentado adsorvido. Este carbonato deve desprender-se durante aquecimento na forma de $CO_2$ e liberar hidrocarboneto desoxigenado. Embora uma verdadeira quantificação não seja possível, uma grande quantidade de ácido mirístico ainda está presente como molécula ácida após a adsorção no $Nb_2O_5$, como consequência da menor area específica, e assim de um menor número de sítios capazes de interagir com o ácido mirístico (SANTOS *et al*, 2015). As bandas

entre 1500 $cm^{-1}$ e 1200 $cm^{-1}$, no espectro do ácido mirístico são em maioria resultado de deformações C-H, dos grupos $CH_2$ e $CH_3$. As mesmas não são observáveis após a adsorção do ácido na alumina, e fracamente na nióbia, em razão da baixa concentração de substrato. A banda por volta de 1431 $cm^{-1}$ é possivelmente associada ao estiramento da ligação C-O, a mesma também não é visível após a adsorção.

As diferenças observadas nos espectros do ácido mirístico após as adsorções em $Al_2O_3$ e $Nb_2O_5$ sugerem que os produtos das pirólises serão diferentes.




**(a)**




**(b)**

**Figura 18:**Espectros de infravermelho das amostras (a) com $Al_2O_3$ e (b) com $Nb_2O_5$.

4.2.2 Planejamento experimental fatorial completo ($2^3$)

O planejamento experimental fatorial completo ($2^3$) foi realizado com intuito de conhecer os efeitos dos fatores isolados, bem como se há sinergia entre eles, sobre as respostas de conversão de ácido mirístico em cetonas e hidrocarbonetos. A literatura pouco aborda o efeito do método ao qual a amostra é submetida, limitando-se a temperaturas fixas, ou o tempo de pirólise (ASOMANING, 2014; FRÉTY *et al*, 2014; EVERSHED, 1997). A Tabela 11 apresenta os fatores e as repostas dos ensaios, destacando as condições de maior rendimento em cetonas e em hidrocarbonetos.

**Tabela 11:** Fatores e respostas dos ensaios do planejamento $2^3$

| **Planejamento ($2^3$) e Respostas (%)** | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Ensaios** | **Catalisador** | **Temperatura (°C)** | **Método** | **Cetonas** | * | **Hidrocarbonetos** | * |
| 1 [- - -] | NB | 450 | SS | 3,39 | 0,42 | 0,00 | 0,04 |
| 2 [+ - -] | AL | 450 | SS | 0,00 | 6,30 | 0,11 | 0,19 |
| 3 [- + -] | NB | 600 | SS | 13,41 | 16,51 | 0,99 | 1,47 |
| 4 [+ + -] | NB | 600 | SS | 17,54 | 18,95 | 24,20 | 23,85 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **5 [- - +]** | **NB** | **450** | **HC** | **86,16** | **91,92** | 3,17 | 3,26 |
| 6 [+ - +] | AL | 450 | HC | 27,04 | 38,49 | 15,85 | 18,76 |
| 7 [- + +] | NB | 600 | HC | 23,12 | 21,86 | 66,63 | 72,02 |
| **8 [+ + +]** | **AL** | **600** | **HC** | 27,91 | 32,17 | **71,86** | **65,82** |

* Duplicatas

Com base nos resultados dos experimentos do planejamento fatorial completo (Tabela 11), as equações do modelo de regressão linear dos dados experimentais, baseado nos fatores codificados, foram:

**Equação 2.** %Cetonas = 26,5744 – 5,5244*C -5,1406*T + 17,0094*M + 8,2331*CT – 6,6569*CM – 12,1781*MT

**Equação 3.** %Hidrocarbonetos = 23,0138 + 4,5662*C + 17,8412*T + 16,6575*M + 1,0112*CT – 1,1650*CM + 11,5700*MT

Onde C é catalisador, T é a temperatura final de pirólise, M é o método térmico usado.

Através da análise de variância (Tabela 4) obteve-se o valor $F_{calculado}$ dos modelos, os quais foram 106,03 e 431,92para resposta em cetonas e hidrocarbonetos respectivamente. O valor referência para 95% de confiança, o $F_{tabelado}$, foi de 3,37. Como o $F_{calulado} > F_{tabelado,}$ e o p-valor foi inferior a 0,005, implica que para ambos modelos a falta de ajuste foi significante.

**Tabela 12: A**nálise de variância para o modelo linear multivariado

**(a)** Respostas em cetonas

| Fator | Soma dos quadrados | Graus de liberdade | Média dos quadrados | *F*-Valor | *p*-valor | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **(1) Catalisador** | 488,30 | 1 | 488,300 | 32,0033 | 0,000477 | Significante |
| **(2) Temperatura** | 422,82 | 1 | 422,816 | 27,7115 | 0,000761 | Significante |
| **(3) Método** | 4629,10 | 1 | 4629,101 | 303,3931 | 0,000000 | Significante |
| **(1) X (2)** | 1084,55 | 1 | 1084,550 | 71,0818 | 0,000030 | Significante |
| **(1) X (3)** | 709,02 | 1 | 709,024 | 46,4697 | 0,000135 | Significante |
| **(2) X (3)** | 2372,91 | 1 | 2372,908 | 155,5213 | 0,000002 | Significante |
| **Falta de ajuste** | 954,35 | 1 | 954,347 | 62,5482 | 0,00002 | Significante |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 5 | |
| **Erro Puro** | 122,06 | 8 | 15,258 | | | |
| **Erro total** | 10783,11 | 15 | | | | |

**(b)** Resposta em Hidrocarbonetos

| Fator | Soma dos quadrados | Grau de liberdade | Média dos Quadrados | *F*-Valor | *p*-valor | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **(1) Catalisador** | 333,61 | 1 | 333,610 | 71,772 | 0,000029 | Significante |
| **(2) Temperatura** | 5092,96 | 1 | 5092,963 | 1095,691 | <0,000001 | Significante |
| **(3) Método** | 4439,56 | 1 | 4439,557 | 955,118 | <0,000001 | Significante |
| **(1) X (2)** | 16,36 | 1 | 16,362 | 3,520 | 0,097475 | Não significante |
| **(1) X (3)** | 21,72 | 1 | 21,716 | 4,672 | 0,062648 | Não significante |
| **(2) X (3)** | 2141,84 | 1 | 2141,838 | 460,791 | <0,000001 | Significante |
| **Falta de ajuste** | 346,70 | 1 | 346,704 | 74,589 | 0,000047 | Significante |
| **Erro Puro** | 37,19 | 8 | 4,648 | | | |
| **Erro total** | 12429,94 | 15 | | | | |

O baixo valor de p (<0,0001) indica que o modelo é significativo. O coeficiente de correlação ($R^2$) para % hidrocarbonetos foi de 0,96912 e de 0,90018 para %cetonas. Estes indicam uma correlação aceitável entre os dados observados e os previstos, principalmente para análises multivariadas. No presente estudo, o valor F de Falta de Ajuste foi de 62,5482 e 74,589, para cetonas e hidrocarbonetos, respectivamente. O resultado significante ($p<0,05$) do teste F implica que há falta de ajuste, e por isso o $R^2$ não foi maior.

Os valores p dos coeficientes de regressão sugerem que C, T, M, CT, CM, MT, são termos modelo significativos no estudo. Portanto, a análise estatística de todos os dados experimentais demonstrou que a temperatura de reação, o método térmico aplicado, e os catalisadores tiveram um efeito significativo nos percentuais dos produtos em estudo.

Ao avaliar as respostas obtidas com o planejamento, aponta-se como melhores o experimento 5- NB | 450°C | HC, para cetonas e o 8- AL | 600°C | HC para

hidrocarbonetos. Para melhor compreender e predizer os efeitos independentes e de interação dos fatores nas condições estudadas com o uso da estatística foram obtidos os resultados contidos na Tabela 13.

**Tabela 13:** Efeitos lineares e de primeira ordem dos fatores sobre as respostas, e p-valor com 95% de confiança;

| Fator | %Cetonas | | % Hidrocarboneto | |
|---|---|---|---|---|
| | **Efeito** | **p-valor** | **Efeito** | **p-valor** |
| **Termo independente** | 26,57 | <0,000001 | 23,01 | <0,000001 |
| **1-Catalisador** | -11,04 | 0,000477 | 9,13 | 0,000029 |
| **2-Temperatura** | -10,28 | 0,000761 | 35,68 | 0,000000 |
| **3- Método** | 34,01 | <0,000001 | 33,31 | 0,000000 |
| **1 x 2** | 16,47 | 0,000030 | 2,02 | 0,097475 |
| **1 x 3** | -13,31 | 0,000135 | -2,33 | 0,062648 |
| **2 x 3** | -24,35 | 0,000002 | 23,14 | 0,000000 |

Como as variáveis 1 e 3 são qualitativas, apenas foi possível realizá-los em duplicata. Contudo, a estatística revela que quase todos os parâmetros são estatisticamente significantes, com 95% de confiança, incluindo a maioria dos efeitos sinérgicos, como pode ser observado.

Para a resposta em percentual de produção de hidrocarbonetos, apenas o efeito cruzado entre catalisador e método (1 x 3) teve impacto negativo, ou seja, o efeito sinérgico entre estes fatores diminui o percentual de hidrocarbonetos, ao sair do nível inferior para o superior, porém com pequena magnitude. A temperatura, o método e a interação entre eles, mostram-se mais importantes que o catalisador, sendo que quanto maior a temperatura maior o rendimento em hidrocarbonetos.

Para a resposta em cetonas apenas o efeito do método e da interação entre o catalisador e temperatura (1 x 2) foram positivos, e aumentam o percentual de produção ao sair do nível inferior para o superior. Todavia, o método HC e o efeito sinérgico ao

sair de NB→AL e de 450°C→ 600°C aumentam o rendimento relativo de cetonas em maior proporção.

Pode-se concluir que o método revela-se importante e influente na escolha das condições de pirólise para ambos os produtos. As superfícies de respostas das Figuras 19 e 20, facilitam a compreensão do efeito da mudança das variáveis, ao fixar uma delas.

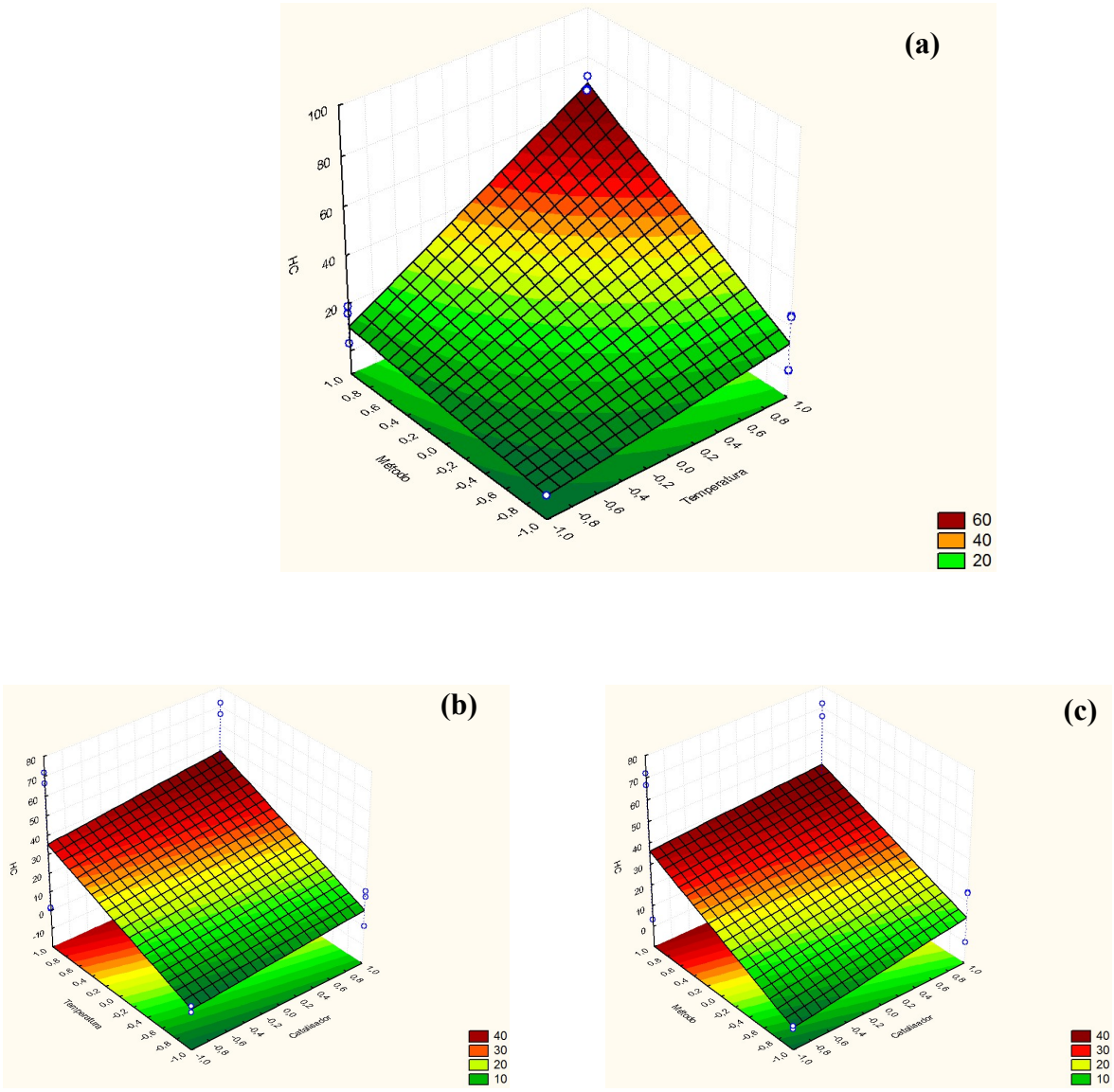



**Figura 19**: Superfícies de resposta do modelo para percentual em hidrocarboneto.

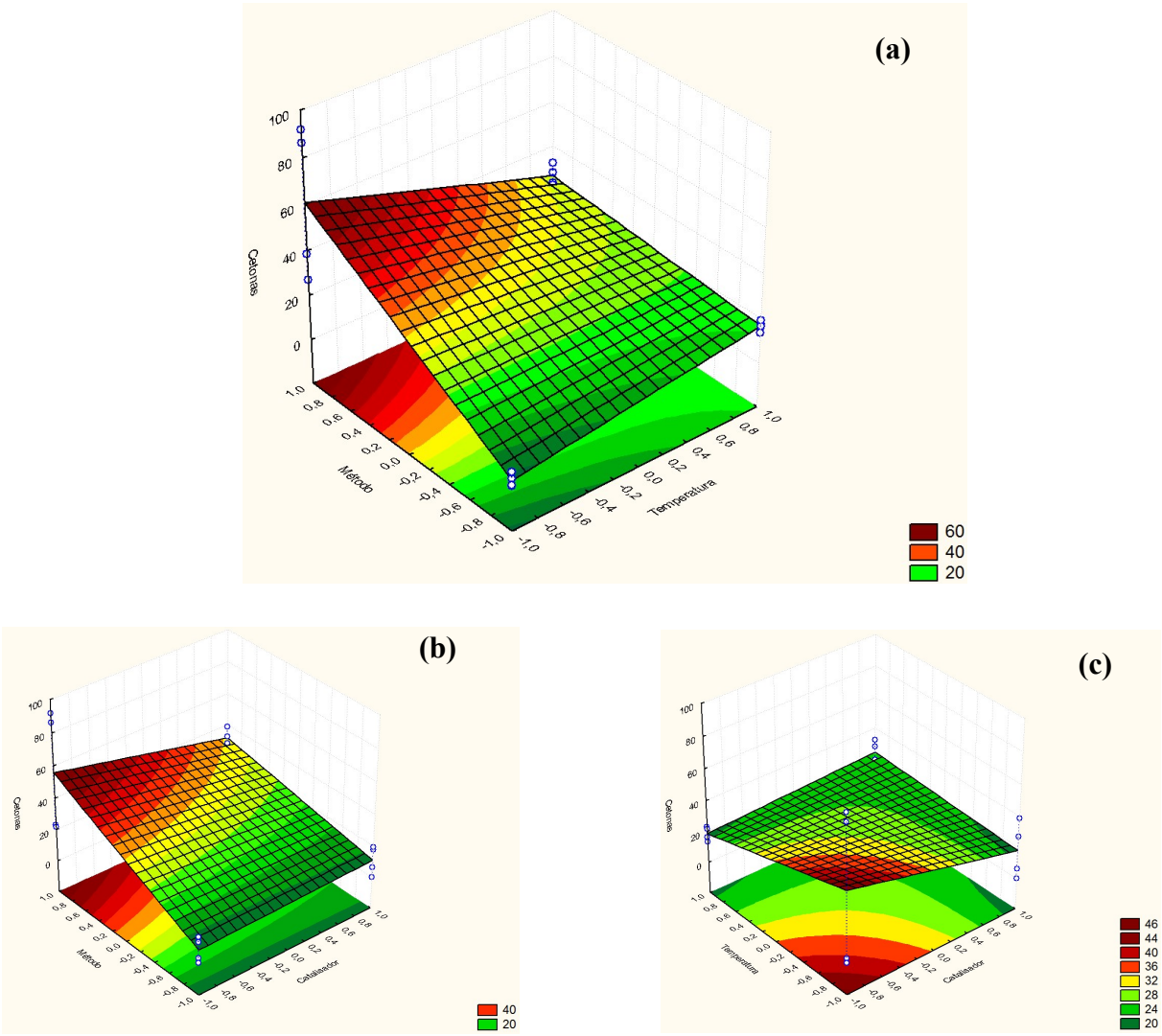


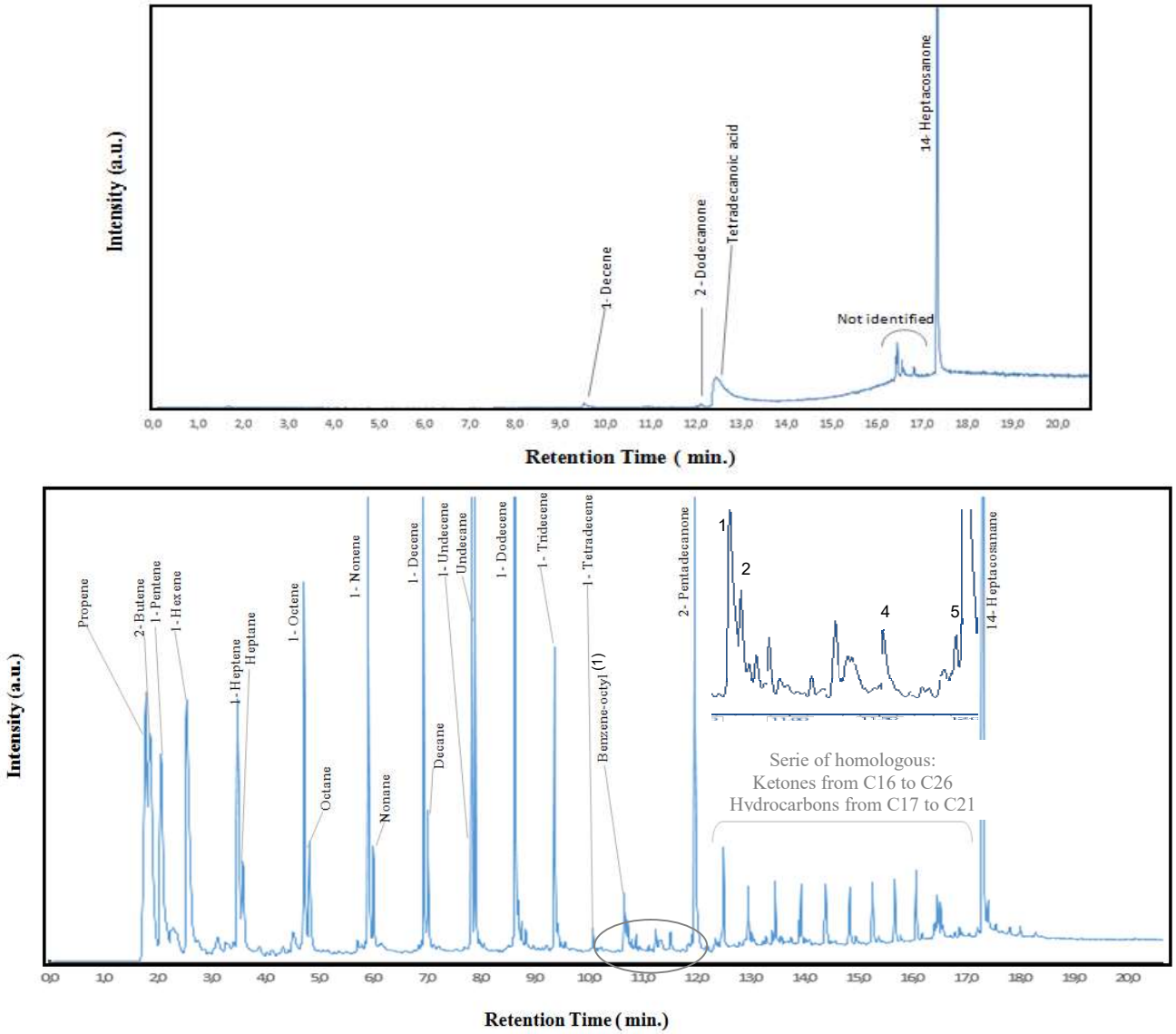

**Figura 20:**Superfícies de resposta do modelo para percentual em cetonas.

Pode-se verificar que para respostas em % de Hidrocarbonetos (Figura 19.a) o aumento da temperatura e o uso do HC aumentam acentuadamente o rendimento. Já para respostas em % de Cetonas o rendimento diminui com o aumento da temperatura no mesmo método (HC). Para esta mesma resposta, ao fixar a temperatura, pode-se observar que existe uma região de maior rendimento ao usar NB exclusivamente com o método HC (Figura 20.b); e fixando o método a melhor condição é com menor temperatura e, também, usando o NB.

Estas observações permitem concluir que a conversão do ácido mirístico, cujas cetonas são intermediárias, tem mecanismo orientado ao usar menor temperatura, método HC e com o catalisador NB.

### 4.2.3 Testes Pirolíticos

As Figuras 21.a e b são os pirogramas dos ensaios 5 e 8, respectivamente, que possuíram os melhores rendimentos em cetonas e hidrocarbonetos. Pode-se observar que a distribuição de produtos obtidos confirmam alguns mecanismos de craqueamento de triglicerídeos e compostos graxos sugeridos na literatura (LEUNG*et al*, 1994), nos quais cetonas são consideradas intermediárias na desoxigenação de ácidos graxos, através da cetonização.




1→octil-benzeno; 2→ 1-Pentadeceno; 3→ Pentadecano; 4→Tetradecanal; 5→Decyl-benzeno
O pirograma interno refere-se ao zoom da area circulada.

**Figura 21:**Pirogramas dos ensaios 5, 450°C, $Nb_2O_5$ e HC (21.a) e 8, 600°C, $Al_2O_3$, HC (21.b).

Na revisão de Renz, 2005, são citados trabalhos comparativos da pirólise catalítica do ácido decanóico (C10:0), nos quais o tempo de residência (TR) aparece como um dos fatores que afetam a formação das cetonas e dos hidrocarbonetos. O autor verificou que com TR = 15 s, 10-nonadecanone foi o produto mais abundante, seguido de 2-undecanone (e vestígios de todos os outros membros da série) e nonane como o hidrocarboneto mais abundante. Já com TR= 300 s, a composição dos produtos mudou para 2-undecanona como a cetona mais abundante (na série correspondente), e com hidrocarbonetos de 4 a 9 carbono: n-alcanos, alcenos e aromáticos. No presente trabalho observa-se que em TR's curtos, 15 s com o SS, a pirólise do ácido graxo forma cetona simétrica: 10-nonadecanona, em maior percentual. Em pirólises de duração mais longa, de 20 ou 25 s com HC, o craqueamento da cadeia alquil implica na formação predominante de 2-undecanona cujo mecanismo sugerido é por transferência de Hidrogênio-γ, o qual resulta da cisão entre um carbono e o terceiro carbono da cetona simétrica original, e assim produz um enol e um alceno, inicialmente terminal. Sugere-se que o enol estabiliza-se em metil cetona, a 2-undecanona (MARCH, 1985; RESASCO *et al.*, 2013; LEUNG *et al.*, 1995).

O efeito dos métodos empregados pode estar ligado ao tempo de residência das amostras nas condições térmicas I e II, cujos TR's variam de 15s até 25s, considerando toda a rampa (ver Figura 11.b). O avanço reacional, que culmina na formação de hidrocarbonetos, possuindo ou não cetonas como intermediárias, também é favorecido pelo aumento da temperatura. Deste modo há maior extensão do craqueamento das cadeias alquil das cetonas formadas inicialmente (BILLAUD *et al*, 2001, ASOMANING *et a.*, 2014), algo que se verifica ao usar o método II (HC) a 600°C, cujo TR = 25s.

A conversão de ácidos carboxílicos e a distribuição dos produtos possuem relação complexa com as propriedades do catalisador. Kumar, 2018, afirma que a existência de sítios ácidos e básicos vizinhos é uma condição que promove a formação de cetonas simétricas. Com a análise BET, verificou-se que o $Nb_2O_5$ possui uma área superficial extremamente baixa se comparada com a da $Al_2O_3$. Maior area superficial favorece a interação entre os produtos primários e os sítios catalíticos, o que promove craqueamentos secundários e maior desoxigenação dos produtos. O que de fato foi observado com o uso de $Al_2O_3$. Este catalisador proporcionou maior desoxigenação do

ácido mirístico (C14:0) e consequente formação de hidrocarbonetos. O maior rendimento em hidrocarbonetos, em todas as condições experimentadas com $Al_2O_3$, não descarta a formação de cetonas, pois através do craqueamento das mesmas, via transferência de hidrogênio-γ ou pelo mecanismo de redução/desidratação, os hidrocarbonetos também podem ser gerados (LEUNG *et al*., 1995; RENZ, 2005). Isto é notável ao observar o pirograma da Figura 21.b, onde uma série de cetonas homólogas está presente em pequena proporção.

Hidrocarbonetos com cadeia de comprimento igual e superior ao ácido mirístico, de C14 a C21 (o 10-heneicosene), foram observados. Estes são resultantes da desoxigenação e craqueamento de cetonas simétricas e assimétricas, principalmente a partir da 14-heptacosanona (C27), pelo mecanismo de redução/ desidratação. O mesmo foi observado por Leung *et al*, 1995. No zoom contido na Figura 21.b, é possível verificar a presença de pentadeceno, bem como entre as cetonas de cadeia superior hidrocarbonetos como o heneicoseno (C21H42).

Apesar da notável diferença entre as áreas superficiais dos catalisadores, alumina e nióbia, esta propriedade não parece ser suficiente para explicar totalmente a menor formação de cetonas com alumina. Lu *et al*., 2018, estudaram o efeito de óxidos metálicos contendo sítios redox na cetonização. Observaram que o aumento de propriedades redox favorece a formação de cetonas. Nos catalisadores do presente trabalho apenas a nióbia pode, em atmosfera redutora, apresentar a capacidade de transformação $Nb^{5+} \rightarrow Nb^{4+}$ a partir de 400-500°C (WACHS *et al*, 1996). Assim, a nióbia poderia promover, em intervalo particular de temperatura, a formação de cetonas, quando comparada à alumina, como observado no estudo.

### 4.3 Conclusões

A produção de cetonas e hidrocarbonetos por pirólise catalítica é dependente de variáveis como temperatura, método de pirólise e da natureza do catalisador. Com auxílio da estatística, foi possível conhecer quais variáveis e combinações delas afetam mais o perfil destes produtos. Os resultados mostraram que o catalisador $Nb_2O_5$ é mais eficiente para formação de cetonas, enquanto $Al_2O_3$ promove maior desoxigenação e craqueamento, implicando em um conjunto de produtos mais diversificado,

principalmente alcenos e alcanos. Os melhores rendimentos em hidrocarbonetos foram observados a 450°C e 600°C com o método HC, usando-se $Al_2O_3$ e $Nb_2O_5$ como catalisadores, respectivamente. A estatística também indicou que o efeito do método e da temperatura são mais relevantes na produção de hidrocarbonetos, que a natureza do próprio catalisador. No entanto o $Nb_2O_5$ não é eficiente na decomposição das cetonas a 450°C e com o método HC.

A rota de cetonização e consecutiva desoxigenação das cetonas, por descarbonilação, permitiu obter hidrocarbonetos com faixa carbônica maior que a do composto reagente (C14:0) no presente trabalho.

A pirólise rápida permite a verificação de intermediários e das tendências do avanço reacional. Deste modo se constata pelos pirogramas a conversão de C14:0 em hidrocarbonetos de cadeias menores, C4 a C13, com rendimentos interessantes, ao usar a condição 600°C, em HC com $Al_2O_3$. Ao usá-la é possível obter bons rendimentos em frações de combustíveis equivalentes à GLP, gasolina, querosene e diesel.

# Capítulo 5

## Pirólise direta e catalítica de extratos oleosos de microalgas: Produção de bioquerosene

### 5.1 Introdução

A pirólise catalítica pode promover interessante desoxigenação dos compostos oriundos da biomassa de microalgas, fonte promissora para diversos produtos a partir de uma biorrefinaria (SUALI, 2012). A pirólise rápida a temperaturas maiores que 500°C, pode simular as reações químicas ocorridas durante um processo de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC). Tentativas de adição de compostos oxigenados nas cargas de FCC foram realizadas nos últimos anos, e, de maneira geral, concluiu-se que pelo menos 10 a 20% de compostos oxigenados podem ser adicionados à carga original, sem que os rendimentos do processo em termos de qualidade dos produtos sejam alterados (BUCHSBAUM *et al,* 2004; QUINTELLA *et al*, 2009). Até agora, os compostos oxigenados testados foram essencialmente triglicerídeos e derivados provenientes de fontes agrícolas.

Os compostos oleosos sintetizados por microalgas, apesar do imenso potencial, são subdelineados na literatura, devidos às mesmas apresentarem composição complexa, possuírem muito nitrogênio e por não serem produzidas em grande escala (GEGG, 2014). No entanto,o bio-óleo de microalgas possui composição rica em ácidos graxos e triglicerídeos, ver nas Tabelas 3 e 4, no Capítulo 2, os compostos potencialmente úteis para o co-processamento no FCC (OCTAVE e THOMAS, 2009; CHERUBINI, 2010). Este fato sugere que o estudo do craqueamento catalítico, via pirólise, de óleos extraídos das microalgas pode ajudar a entender os processos que acontecem ao adicionar bio-óleo de microalgas à carga de FCC. Alinhado a estudos anteriores, como o de ZAINAN *et al,* 2018, o presente trabalho utiliza a micropirólise rápida catalítica e a microextração, como técnicas de controle do potencial de uma carga oriunda de biomassa microalgal, visando à produção de bioquerosene. Os compostos oleosos de três espécies, cultivadas sob condições controladas foram extraídos usando a técnica de microextração sólido-líquido, com diferentes solventes (ver Capítulo 3: Materiais e Métodos).

Como já mencionado, os lipídios e ácidos graxos são os compostos sugeridos pela literatura como moléculas que permitem a produção de hidrocarbonetos, e por este motivo *Nannochloropsis oculata e Halamphora coffeaeformis,* foram utilizadas, em vista às mesmas apresentarem alto teor destes compostos se comparadas a outras microalgas, ~ 26% e ~30%, respectivamente; além de serem espécies marinhas, ou seja, o cultivo delas é feito em água salobra (SHENG-YI *et al*, 2009 e MARTIN *et al*, 2018). A *Desmodesmus sp.* também foi utilizada por ser uma espécie resistente a outros microorganismos e de condições de cultivo variadas, como temperatura, pH e luminosidade, tornando-a uma espécie relativamente confiável para obtenção de biocompostos; esta possui células grandes se comparada as demais espécies usadas neste trabalho. A mesma, por exemplo, vem sendo testada em esgotos, e tem apresentado bom desenvolvimento e aproveitamento para produção de biodiesel (TORRES, 2014; ROSSI, 2013).

A energia empregada no processo extrativo de lipídeos da biomassa de microalgas contribui de 5 a 10% do ciclo de vida energético dos biocombustíveis (SANDER& MURTHY, 2010; STEPHENSON, 2010). No entanto, esta etapa, revela-se necessária em vista aos benefícios oferecidos, tais como pré-concentração de óleo e remoção de compostos indesejados, como os nitrogenados, água e sais. Perdas de analitos por falta de eficiência extrativa trazem significativo impacto para o custo de produção de biocombustíveis de microalgas (RANJAN *et al*, 2010). Deste modo, pensar em etapas que favoreçam e otimizem a extração de compostos gordurosos das células microalgais, vem sendo um dos desafios para torná-las matérias primas verdadeiramente viáveis.

Para aumentar o aproveitamento dos compostos oleosos produzidos pelas células é necessário romper a parede celular e, em seguida empregar solventes orgânicos que interajam com os compostos oleosos, os removendo da complexa matriz e formando uma nova fase rica em óleos e gorduras. A dificuldade em acessar os lipídios varia com a espécie, com citologia diferenciada, e pelos pré-tratamentos empregados para realizar a extração. Estes pré-tratamentos podem alterar o grau de ruptura celular, o teor de água residual e, no caso de pó de microalgas secas, tamanho de partículas, de modo a aumentar o rendimento de extrato (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2013).

A eficiência da extração lipídica de microalgas aumenta com o aumento da ruptura celular, porque permite a saída dos lipídios intracelulares para o meio (CHISTI & MOO-YOUNG, 1986). Técnicas de ruptura como a extração com fluido supercrítico, sondas de ultrassom, liofilização, bem como a tradicional extração mecânica com maceração e solventes, estão sendo amplamente utilizadas (HANIFA *et al,* 2014; GRIS, 2011; MERCER & ARMENTA, 2011).

A extração por solventes orgânicos consiste na infiltração do mesmo através da(s) parede(s) existente(s), e da dispersão do mesmo no citoplasma. Ao entrar em contato com os lipídeos, o solvente, através de interações químicas, forma uma micela: solvente-lipídeo. Por fim o solvente da periferia da micela permite que a unidade micelar saia da célula, devido à diferença de concentração, e difunde-se no meio constituído do solvente. A capacidade de entrada do solvente e saída da micela, dependem principalmente de três fatores: 1- Da espessura e composição da parede celular; 2- da natureza química do solvente e 3- do tipo de composto oleoso que se deseja retirar, tamanho e polaridade. A Figura 22 ilustra o processo de extração química por solvente orgânico (HALIM *et al*, 2012).

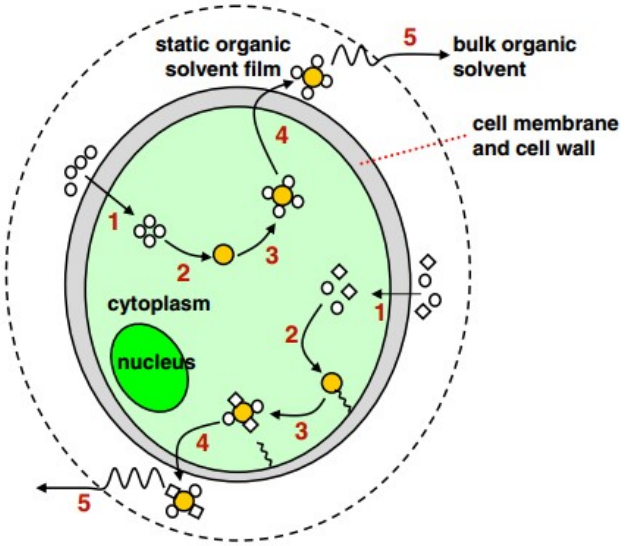



**Figura 22:**Esquema do mecanismo de extração a partir de solventes orgânicos (HALIM *et al*, 2012).

Alguns lipídeos, principalmente os polares, estão ligados por forças intermoleculares às proteínas e à celulose que constituem a membrana celular. Estas forças requerem maior energia para serem desfeitas, de modo que a interação entre o

lipídeo e o solvente apolar (ex. hexano) ao interagirem não liberam energia suficiente para favorecer a remoção lipídica, e quebrarem a associação do lipídeo com membrana. Já solventes polares (ex. metanol ou isopropanol) são capazes de quebrar a associação lipoprotéica para formar ligações mais fortes com os lipídeos polares no complexo (HALIM *et al*, 2012; BALASUBRAMANIAN *et al*., 2013).

Halim *et al*, 2012 estudaram a prática do mix de solventes, polares e apolares, para extração completa de lipídios neutros da *Chlorococcum sp.,* tanto na forma de glóbulos independentes, quanto de lipídios na forma de complexos associados à membrana. Demonstraram que a inclusão de isopropanol como co-solvente melhora o rendimento da extração total do sistema, em mais de 300%, em relação ao hexano puro, fato também constatado por Balasubramanian *et al*, 2013, com outras espécies.

O uso de solventes químicos, tais como n-hexano, metanol, etanol e metanol-clorofórmio misturados na proporção 2:1(v/v), conhecido como método Bligh & Dyer, é amplamente utilizado para extração de óleos em diversas matrizes, incluindo microalgas de várias espécies, com grande eficiência extrativa quando comparada a alcançada por outros solventes (BLIGH & DYER, 1959). Embora o n-hexano seja amplamente utilizado para extrair o óleo de várias culturas de sementes, ele pode não ser o mais eficiente para extrair lipídios de microalgas. Isso pode estar associado a alta concentração de ácidos graxos insaturados das microalgas, ver Tabela 4 (RANJAN *et al*, 2010). As misturas com solventes polares + apolares podem ser mais eficientes em extrair lipídeos, no entanto também podem interagir com outros compostos como carboidratos, fonte de oxigenados, e proteínas, fonte de nitrogenados, diminuindo assim a seletividade por compostos de interesse.

Outros recursos para otimização da extração estão sendo utilizados, como a aplicação de sonda ultrasônica (STEPANA *et al*, 2016) e liofilização (HANIFA *et al,* 2014). A primeira técnica aumenta o grau de ruptura das membranas que contém os lipídeos através da radiação eletromagnética na frequência do som em alta intensidade, estas ondas vibram de tal modo que provocam a destruição da unidade celular de maneira homogênea. A segunda consiste na diminuição da temperatura ao congelamento, em seguida a amostra é exposta ao vácuo e aumento gradual de

temperatura, o que permite à água congelada no material passar diretamente da fase sólida para a fase gasosa, promovendo assim a ruptura da membrana, expondo os lipídeos.

Estratégias como partição do solvente extrator também são empregadas nas extrações sólido-líquido e líquido-líquido para aumentar a recuperação do analito. A adição por partes do solvente na amostra favorece a migração do analito para a fase solvente, isto acontece devido à força motriz da extração, o gradiente de concentração da amostra versus o solvente. A cada adição, o solvente tem zero percentual do analito. Este é impulsionado a dispersar-se para a nova adição. De maneira mais objetiva, adicionar 3 mL de solvente é menos eficiente que adicionar 3 vezes 1 mL do solvente (NAKAMURA *et al*, 2017).

Com a influência do efeito positivo das técnicas e estratégias envolvidas foi sugerido um procedimento de extração aproveitando os princípios de algumas das técnicas mencionadas. Este procedimento encontra-se na Figura 12, no Capítulo 3: Materiais e Métodos.

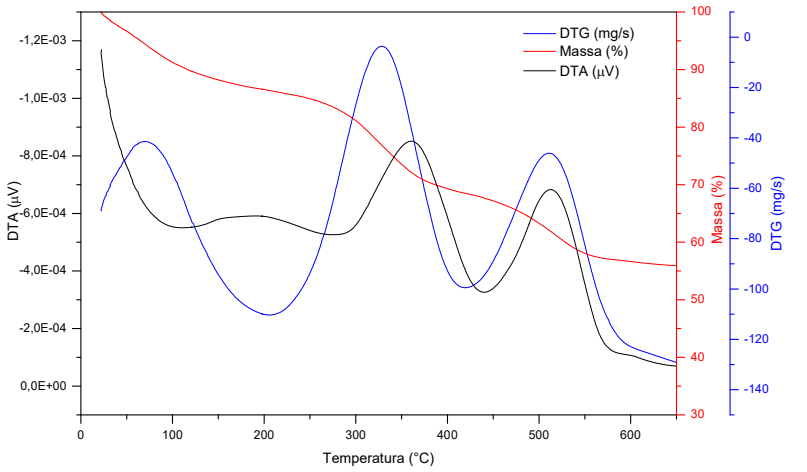
A técnica pirólise rápida utilizada neste trabalho pode em parte mimetizar as reações de FCC, permite tempo de contato entre reagente e catalisador curto, e, relação catalisador carga/reagente alto. Esta técnica também pode revelar os primeiros compostos produzidos e as tendências reacionais, ao ser associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PY-CG-MS) (FRETY *et al*, 2014). Com base no estudo das condições pirolíticas discutidas no Capítulo 4, pôde-se conhecer condições de pirólise eficientes na conversão do ácido mirístico em hidrocarbonetos, com características de combustíveis, assim como no FCC. Foi verificado que, frente ao óxido de nióbio, a $\gamma$-alumina (AL1) orienta a conversão de ácidos graxos à hidrocarbonetos em maior extensão, principalmente quando a pirólise se sucede a 600°C, no método de *heart cut*. No entanto, este método é de difícil aplicação para grandes escalas, sendo preferível o *single shot* para aprofundar os estudos com matrizes mais complexas, caso dos extratos de microalgas.

## 5.2 Resultado e Discussão

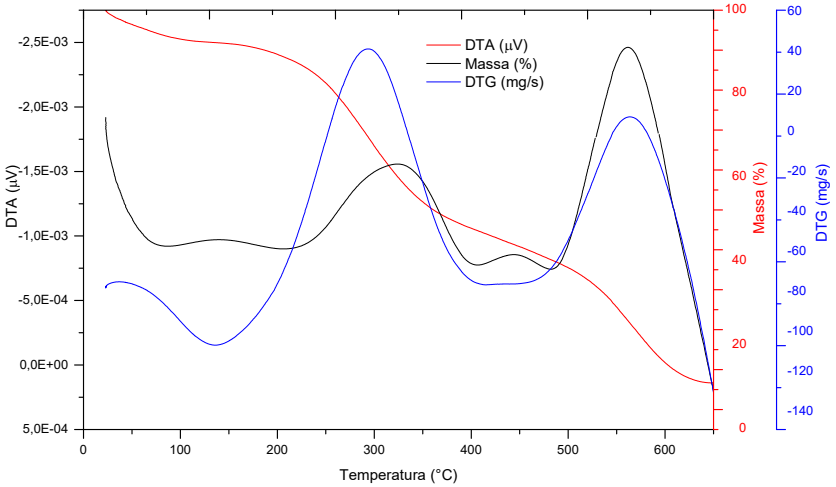
5.2.1 Caracterizações de biomassa e extratos

Após obter as biomassas secas, conforme descrito no Capítulo 3, as mesmas foram submetidas a análise de CNH. A Tabela 22, em anexo, contempla os resultados.

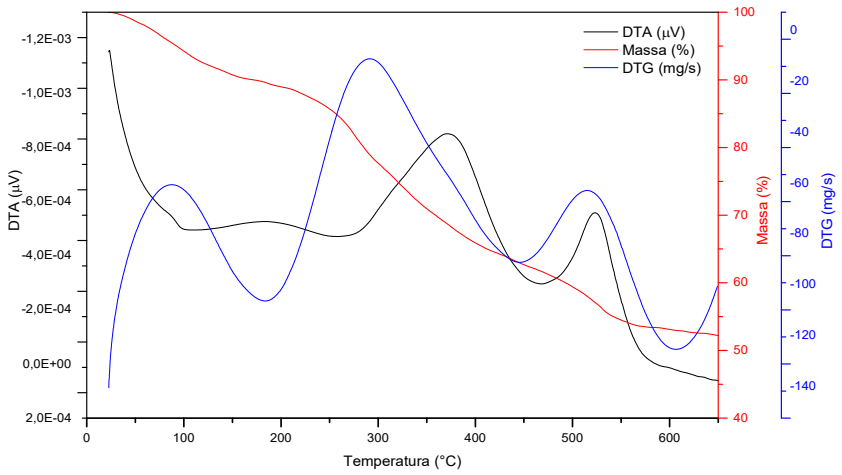
As análises de voláteis revelam que as microalgas possuem diferentes, comportamentos, Figura 23 a, b e c. A Tabela 14, apresenta as massa iniciais e de cinza obtidas.




(a)




(b)




(c)

**Figura 23:** Análises térmicas DTA, DTG e TGA, com fluxo de ar sintético da biomassa de *Nannochloropsis oculata* (a) *Desmodesmus sp.* (b) *Halamphora coffeaeformis* (c).

**Tabela 14:** Análise de umidade (I), voláteis (II) e cinzas de biomassa de microalgas

| **Biomassa** | **Massa inicial** | **Massa final (Cinzas)** | **Cinzas (%)** | **Fenômeno I** Até 200°C **(%)** | **Fenômeno II** 200°C -450°C **(%)** | **Fenômeno III** A partir de 450°C **(%)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Nannochloropsis oculata* | 2,39 | 1,33 | 55,94 | 13,50 | 19,20 | 11,36 |
| *Desmodesmus sp.* | 2,22 | 0,24 | 11,10 | 7,70 | 47,80 | 33,40 |
| *Halamphora coffeaeformis* | 2,05 | 1,07 | 52,22 | 9,00 | 27,50 | 11,28 |

Há três conjuntos de fenômenos acompanhados de perda de massa em todos os sistemas, Tabela 14. O fenômeno I, endotérmico entre , pode estar ligado principalmente a 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). Este fenômeno, pode então ser o resultado da contribuição de processos endotérmicos ligados a volatilização de compostos orgânicos, e exotérmicos que podem estar ligados a oxidação e/ou auto-oxidação. O fenômeno III de perda de massa, apresenta sincronia com DTA, de modo que é um fenômeno exotérmico, o que pode estar ligado a combustão de compostos carbonáceos.

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*. Sugeriram que o primeiro fenômeno está ligado a desidratação e, que o segundo e terceiro eventos estão associados a oxidação. Agrawal *et al*, 2013, também investigaram por termogravimetria a *Chlorella vulgaris,* e também verificaram a presença de três estágios, atribuíram igualmente os eventos aos fenômenos já citados. Todavia, sugeriram que no fenômeno II há a contribuição dos eventos volatilização e combustão de proteínas e carboidratos, e a combustão de lipídeos. Atribuíram as faixas de energias de ativação de 45 kJ / mol para decomposição de proteínas e carboidratos, e 63 kJ / mol para decomposição dos lipídios.

.

A Tabela 14 apresenta o teor de cinzas das espécies. Os elevados valores de cinzas da *Nannochloropsis oc.* e da *Halamphora co.* podem estar associados a presença de compostos inorgânicos na biomassa, uma vez que foram cultivadas em água do mar.

Os aspectos visuais dos extratos foram semelhantes para cada solvente utilizado, independentemente da espécie. Percebe-se um gradiente de tons de verde mais escuro com o aumento da polaridade do solvente. A Figura 24 ilustra este *degradé*, proporcionado pela mudança de solvente com a espécie *Halamphora coffeaeformis*.

**Figura 24:**Extrato da espécie *Halamphora coffeaeformis* submetida aos solventes: (1) Hexano; (2) Hexano + Isopropanol (3:2 v/v); e (3) Clorofórmio + Metanol (3:2 v/v).

Após realizar as extrações, os extratos secos sob fluxo de $N_2$(g) foram pesados, a Tabela 15 apresenta as massas obtidas, e os respectivos rendimentos a partir da massa de biomassa utilizada, para os nove experimentos.

**Tabela 15:** Rendimento em massa das extrações

| Espécie | Solvente | m Biomassa (g) | m Extrato (g) | Rendimento (%) |
|---|---|---|---|---|
| *Desmodesmus sp.* | (1) Hexano | 0,2047 | 0,0044 | 2,15 |
| | (2) Hexano + Isopropanol | 0,2021 | 0,0068 | 3,36 |
| | (3) Clorofórmio + Metanol | 0,2040 | 0,0467 | 22,89 |
| *Nannochloropsis oculata* | (1) Hexano | 0,2008 | 0,0047 | 2,34 |
| | (2) Hexano + Isopropanol | 0,2002 | 0,0121 | 6,04 |
| | (3) Clorofórmio + Metanol | 0,2010 | 0,0459 | 22,84 |
| *Halamphora coffeaeformis* | (1) Hexano | 0,2010 | 0,0075 | 3,73 |
| | (2) Hexano + Isopropanol | 0,2012 | 0,0140 | 6,96 |
| | (3) Clorofórmio + Metanol | 0,2019 | 0,0460 | 22,78 |

Pode-se observar que, com o aumento da polaridade do solvente, aumentou a massa de extrato. Este resultado está em conformidade com a capacidade de interagir mais fortemente entre outros biocompostos de outras classes como as proteínas e carboidratos como também observado por Stepana *et al,* 2016, em extrações de biomassa de microalgas úmida para produção de bioquerosene. A intensificação das

cores e a presença de suspensões confirmam a extração destes compostos. Sendo assim o aumento da massa não reflete a maior extração de compostos gordurosos como os ácidos graxos e os triglicerídeos. Os extratos obtidos com o uso do solvente 1, o hexano, possuíram aspecto mais límpido e com tom de verde mais claro. Nota-se, também, que para todos os solventes, a *Halamphora coffeaeformis* apresentou maior rendimento em massa.

Análise por espectroscópica na região do infravermelho (FTIR)

Foram realizadas FTIR dos extratos. Os espectros de todos foram muito parecidos. A Figura 25 apresenta o espectro do extrato de *Nannochloropsis oculata* feito com solvente hexano, como representante dos demais. Apesar do extrato ser um conjunto de substâncias com funções químicas diferentes, algumas bandas características se destacaram. As absorções mais intensas foram devidas ao estiramento C=O do grupo carbonila de éster a 1747cm$^{-1}$, observou-se também um ombro no pico da carbonila com número de onda de 1727cm$^{-1}$, sugerindo a presença de ácidos livres no extrato. As bandas características de estiramentos assimétrico e simétrico da ligação C-H do grupo $CH_2$ e $CH_3$ foram observadas em 2924 cm$^{-1}$ e 2852 cm$^{-1}$, respectivamente. Na região entre 1400 e 1500 cm$^{-1}$ aparecem bandas mal resolvidas atribuídas à deformação angular simétrica no plano para $CH_2$ - $\delta_s(CH_2)$- e deformação assimétrica de $CH_3$ - $\delta_{as}(CH_3)$. Em aproximadamente 1160 cm$^{-1}$ existe uma banda larga cuja origem refere-se à estiramento assimétrico de C-O-C de éster; outra banda importante é a localizada próxima a 1120-1090 cm$^{-1}$, relativa ao estiramento da ligação C-O não acoplada de ésteres, por comparação aos espectros da Figura 26, região 3 (R3). Outra banda com baixa intensidade em 730 cm$^{-1}$ refere-se ao modo de deformação angular assimétrica no plano ($\rho(CH_2)$). Dois picos entre 1700 e 1600 cm$^{-1}$, são referentes aos estiramentos C-C e C=C, respectivamente. Estas ligações podem ser oriundas da clorofila, uma vez que os extratos apresentam a coloração provocada pela mesma.

Contudo as funções químicas verificadas nos espectros de infravermelhos estão coerentes com a composição química de compostos oleosos como os lipídeos: mono; di e/ou triglucerídeos, bem como de ácidos graxos.

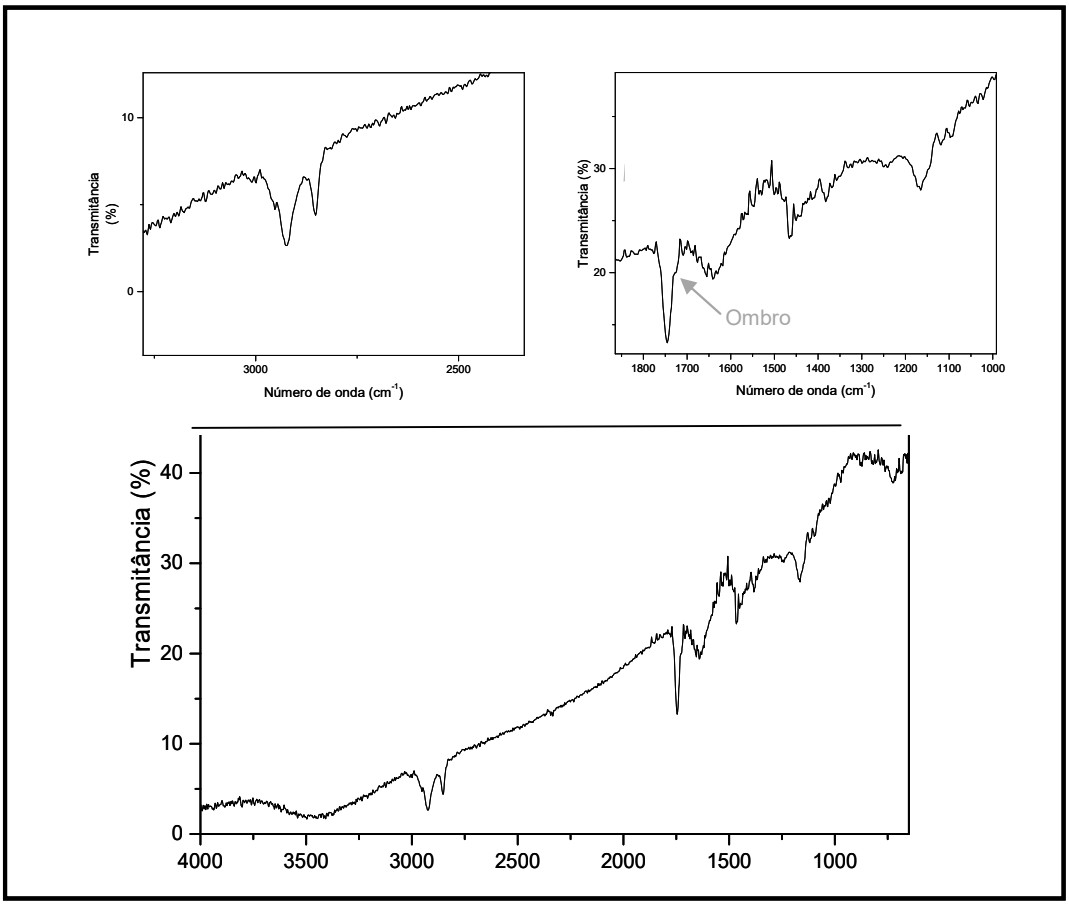



**Figura 25:**Espectros de infravermelho do extrato de *Nannochloropsis oculata*.

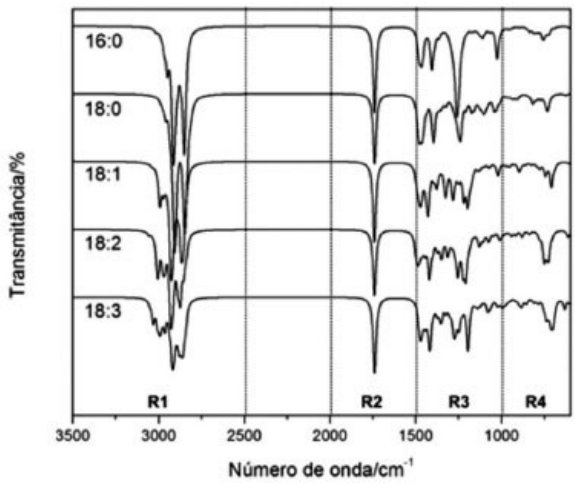



**Figura 26:** Espectros de infravermelho de éster metílicos de óleos vegetais (REIS *et al*, 2015).

### 5.2.2 Pirólise Rápida dos Extratos

Foi verificado que resíduo de solventes no catalisador não possui contribuição importante na pirólise dos extratos. A Figura 23 apresenta os pirogramas agrupados do resíduo dos solventes na alumina (AL1). Para todos, verificou-se a presença de compostos leves com tempo de retenção até 1,9 min., houve também “sangria”, desprendimento da fase estacionária da coluna, principalmente com o solvente 3, metanol + clorofórmio. Observa-se que a contribuição em area do solvente residual representa no máximo 1 % da area total.

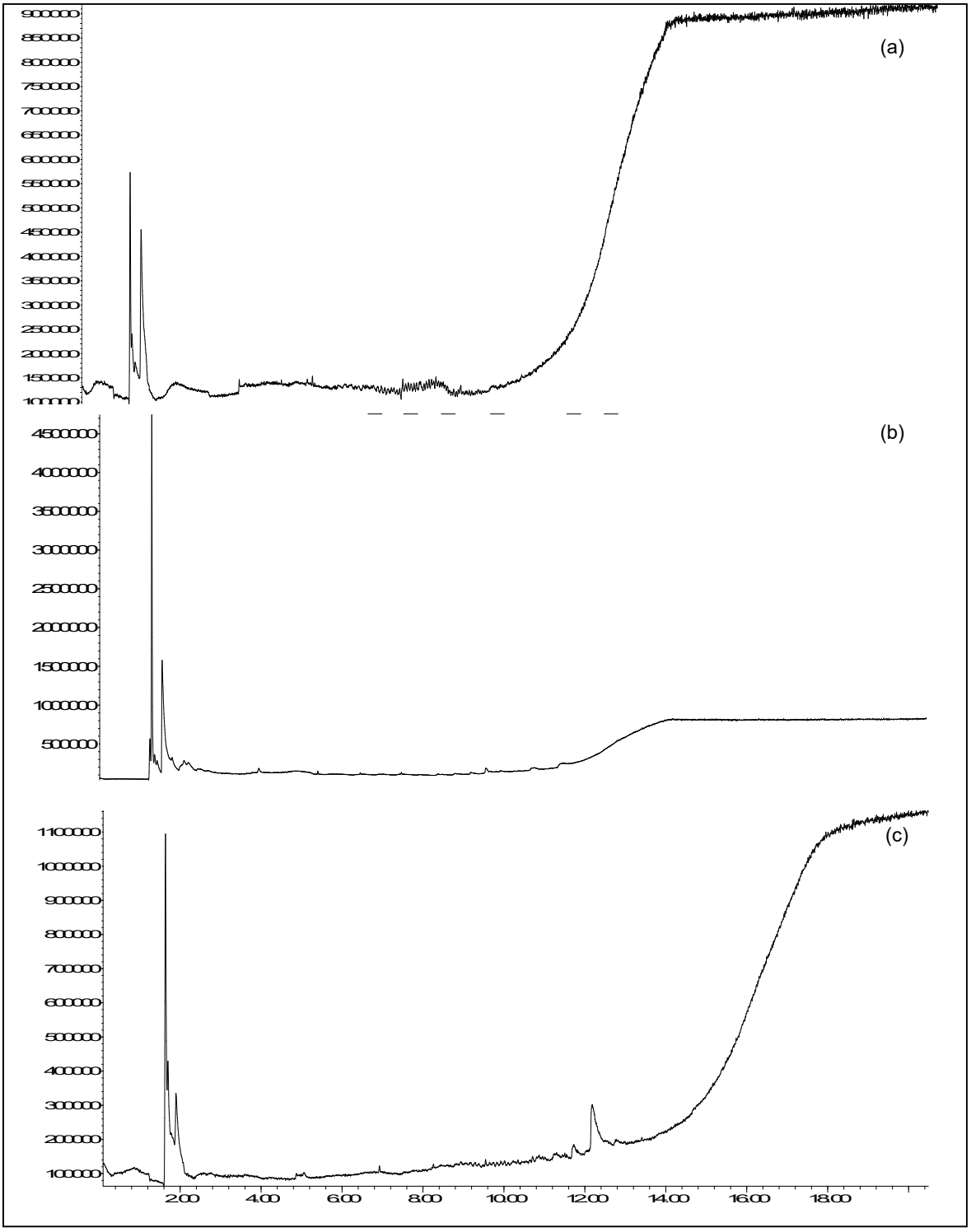



**Figura 27:**Pirogramas do catalisador com resíduo dos solventes a- 1, b- 2 e c-3, à 600°C

O perfil de produtos obtidos a partir da pirólise direta, também a 600°C, de um dos extratos, o da *Desmodesmus sp.* com hexano, foi comparado com o da pirólise catalisada. e pode ser observado na Figura 28.

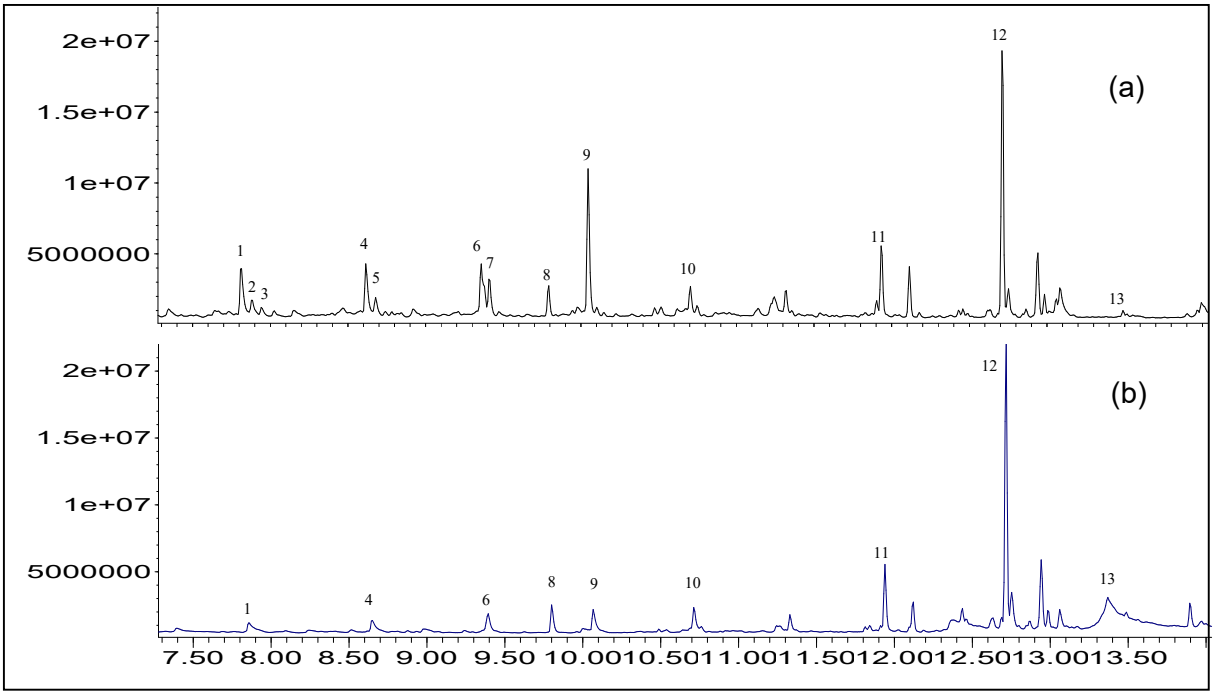



**Figura 28:** Comparação entre os perfis de produtos das pirólises rápida catalítica (a) e direta (b) do extrato de *Desmodesmus sp.* com hexano, a 600°C, de uma seção dos pirogramas na faixa de retenção de 7,5 a 13,5 minutos

Verifica-se maior abundância de compostos na pirólise catalítica. A Tabela 16 apresenta as areas relativas de alguns dos compostos de maior intensidade presentes na seção dos pirogramas.

**Tabela 16**: Análise comparativa entre pirólise catalítica e não- catalítica de extrato *Desmodesmus sp.*, dos composto numerados na Figura 21

| N° | Nome | Area → (u.a.) | Direta (%) | Area → (u.a.) | Catalítica (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1-Undeceno | 24.537.583 | 4,1 | 14.966.663 | 9,7 |
| 2 | Undecano | - | - | 5.235.744 | 3,4 |
| 3 | 2-Undeceno | - | - | 5.426.224 | 3,5 |
| 4 | 1-Dodeceno | 21.046.230 | 3,5 | 8.483.743 | 5,5 |
| 5 | Dodecano | - | - | 5.653.502 | 3,7 |
| 6 | 1-Trideceno | 24.215.207 | 4,0 | 9.283.473 | 6,0 |
| 7 | Tridecano | - | - | 3.447.450 | 2,2 |
| 8 | 1,2-dibutil-Ciclopentano | 25.987.408 | 4,3 | 4.521.416 | 2,9 |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 9 | 1-Tetradeceno | 33.858.495 | 5,6 | 16.311.910 | 10,6 |
| 10 | 1-Pentadeceno | 26.040.535 | 4,3 | 5.029.012 | 3,3 |
| 11 | Heptadecano | 59.072.448 | 9,8 | 24.799.384 | 16,1 |
| 12 | Z-2-Octadecen-1-ol | 226.073.810 | 37,6 | 34.363.942 | 22,3 |
| 13 | Ácido hexadecanóico | 147.447.961 | 24,5 | 16.844.118 | 10,9 |

Para area total foi considerado apenas a area dos compostos numerados.

Pode-se observar que há maior presença de saturados e quase desaparecimento do ácido graxo hexadecanóico presente no extrato, no caso da pirólise catalítica. O álcool de cadeia longa, composto 12, e os hidrocarbonetos de maior peso molecular, compostos 9, 10 e 11, estão mais presentes nos da pirólise direta do que na catalítica. Isto é devido ao efeito da presença do catalisador, cuja acidez da alumina permite desoxigenação e craqueamento das espécies no meio, através de reações secundárias.

Alcoóis graxos são produtos intermediários da pirólise de ácidos graxos, estes podem sofrer desidratação e formar alcoóis, cetonas e aldeídos (FRETY *et al*, 2014).

Em outro artigo intitulado:

> "*Flash* pirólise de compostos modelo adsorvidos na superfície do catalisador: Um método para triagem de catalisadores para craqueamento de moléculas gordurosas", Frety *et al*, 2014,

deram algumas sugestões para explicar a presença de alcoóis de cadeia longa, os quais são pouco estáveis em temperaturas altas e, também, quando as reações são catalisadas por ácidos. Sugeriram outra lógica, a de que os alcoóis podem ser resultado da redução de aldeídos, por transferência de H ou que devido à degradabilidade, os mesmos podem ter sido formados na linha de transmissão entre o reator e o CG, com a recombinação entre olefinas e traços de vapor de $H_2O$.

Os produtos obtidos a partir da pirólise catalítica e consecutiva separação por cromatografia estão dispostos nos pirogramas das Figuras 29 a 31. Pode-se observar uma reprodutibilidade dos perfis para cada espécie a cada solvente. Nota-se um sensível aumento da intensidade da linha de base ao utilizar principalmente o solvente 3, o que pode ser reflexo de água na amostra, devido ao aumento da polaridade do solvente, e também da mencionada sangria promovida pelo clorofórmio. Embora as extrações tenham permitido a simplificação da matriz, ou seja, proporcionaram a seleção e concentração de alguns compostos, as misturas obtidas ainda são muito complexas.

Ao realizar a pirólise catalítica, visando o craqueamento e desoxigenação dos compostos em maior grau, o número de produtos aumenta significativamente. Isto pode ser observado com os pirogramas do capítulo 4, os quais apresentam enorme diversidade de compostos a partir da pirólise apenas do ácido mirístico.

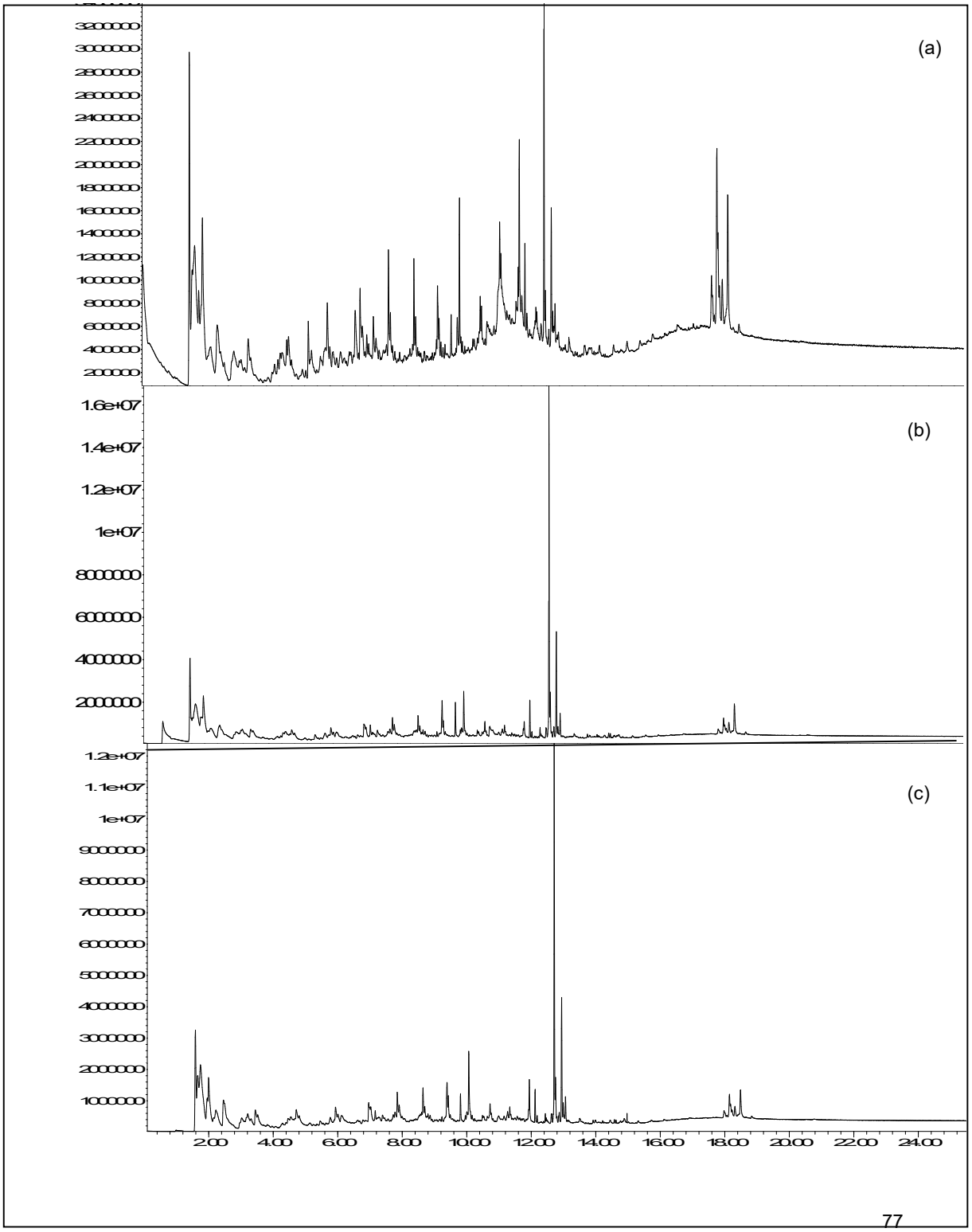


**Figura 29:**Pirogramas de extratos de *Desmodesmus sp.* com os solventes: (a) hexano, (b) hexano+isopropanol e (c) clorofórmio+metanol.

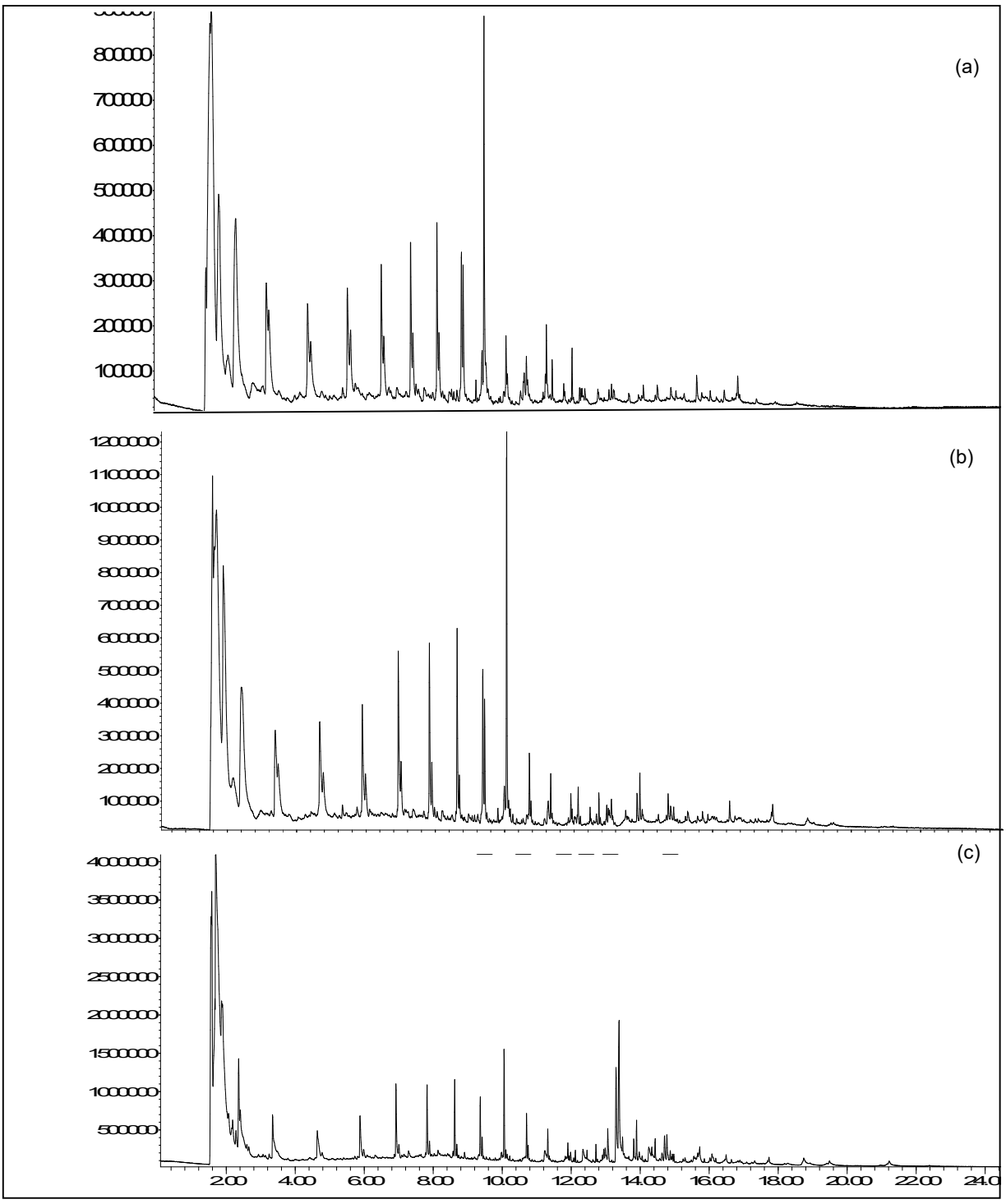



**Figura 30:**Pirogramas de extratos da *Nannochloropsis oculata* com os solventes: (a) hexano, (b) hexano+isopropanol e (c) clorofórmio+metanol.

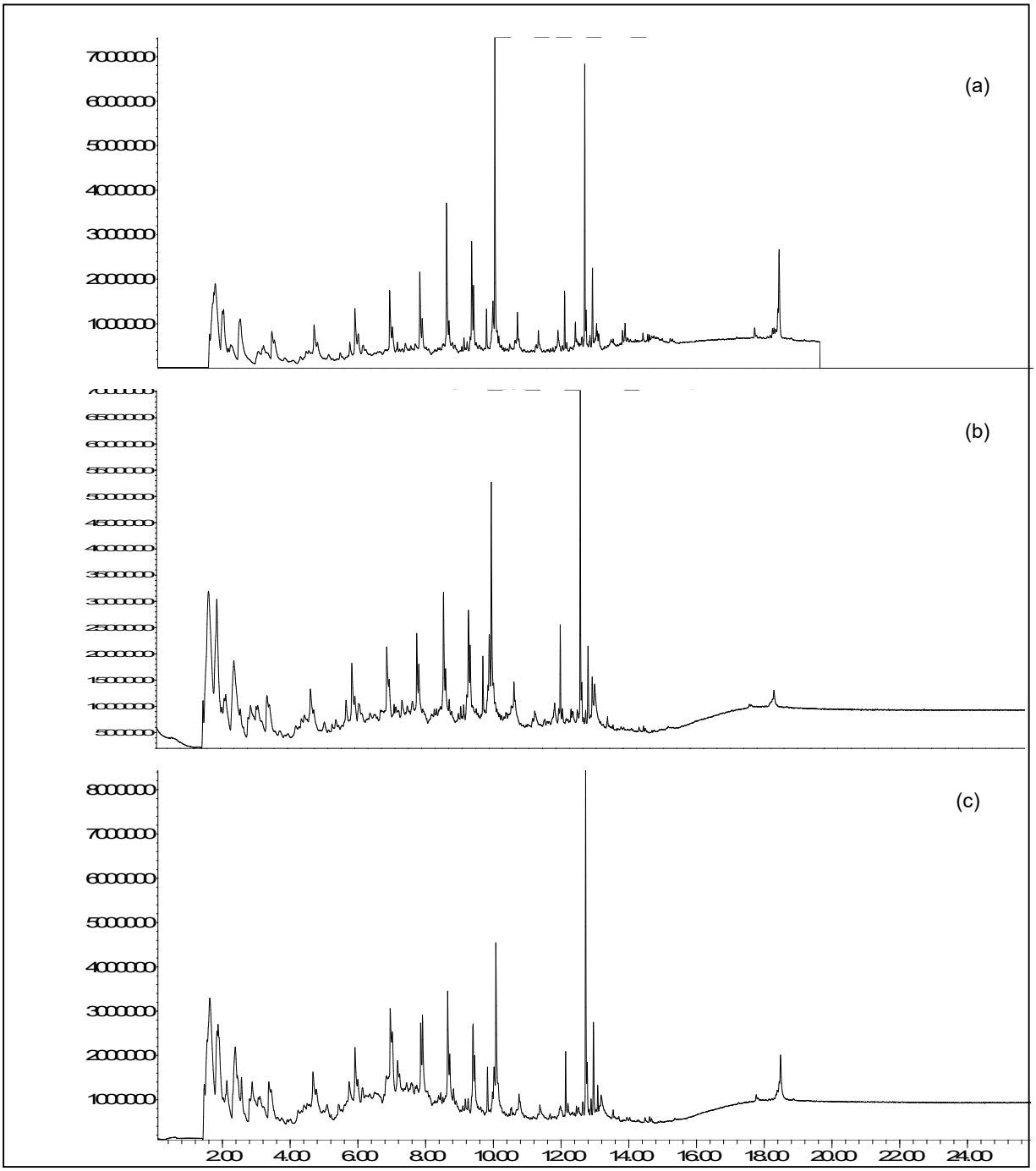



**Figura 31:**Pirogramas de extratos de *Halamphora coffeaeformis* com os solventes: (a) hexano, (b) hexano+isopropanol e (c) clorofórmio+ metanol.

A depender do extrato pirolisado e do solvente usados, uma faixa de 4 a 44 % dos compostos foram classificados como não identificados (NI), este percentual está principalmente associado a pouca robustez do método analítico empregado, em vista ao grande número de compostos produzidos, incluindo isômeros. O método cromatográfico melhor separa os compostos entre 5 e 16 carbono. Sendo difícil a identificação dos compostos menos voláteis que se encontram em maiores tempos de retenção. Estes

compostos de maior massa molecular e menos voláteis são na maioria oxigenados, como colesterol e ésteres graxos (mono, di, e/ou triésteres); e possíveis traços de compostos nitrogenados.

A fração de compostos mais leves, também não pôde ser completamente identificada com a qualidade predefinida, em vista a coeluição do $CO_2$, dos hidrocarbonetos de C2 a C4 e outras substâncias leves possíveis como $NO_x$, $N_2$ e/ou $NH_3$. De qualquer modo os NI, em maioria, talvez não possuam número de carbono entre 9 e 15, faixa considerada para fração querosene. Entre os produtos identificados, o percentual de compostos nitrogenados foi zero, exceto para a *Halamphora c*., com que possuiu menos que 1% destes compostos. Estes valores indicam que a extração, com hexano principalmente, foi eficiente o suficiente para melhorar a qualidade dos produtos de pirólise, uma vez que na biomassa microalgal há cerca de 15 a 26%, em peso seco, de proteínas, ver Tabela 3 (LOURENÇO, 2006). A ausência de nitrogenados, é extremamente importante para o aproveitamento total dos produtos de pirólise para fins energéticos.

O estudo da eficiência em produção e conversão de extrato de microalgas em bioquerosene é focalizado nos hidrocarbonetos com 9 a 15 carbono, que podem ser observados nos tempos de retenção de 5,9 a 12,0 minutos. Das três espécies estudadas, considerando o rendimento em hidrocarbonetos a *Halamphora coffeaeformis* foi a espécie que apresentou maior rendimento, de 78 a 86%, a *Nannochloropsis oculata* e a *Desmodesmus sp*, com 54 a 56% e 45 a 68%, respectivamente, sendo menos produtivas. De maneira geral houve formação de hidrocarbonetos de C5 ao C18, faixas de carbono similares as de combustíveis desde o gás liquefeito de petróleo (GLP) e gasolina, até diesel leve. O perfil de hidrocarbonetos foi predominantemente alfa-olefínicos e saturados com o mesmo número de carbono. A Tabela 14 apresenta as áreas dos compostos de maior interesse, na faixa é de C9 - C15, os quais possuíram famílias de picos que se classificam como bicombustível de aviação.

**Tabela 17:** Análise dos produtos de pirólise catalítica dos extratos: produção de hidrocarbonetos

| Solvente | Área total de compostos | Não Identificados | | Hidrocarbonetos (C5-C18) | | Querosene (C9-C15) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | % | Area | % | Area | % | Area |
| **Extrato de *Nannochloropsis oculata*** | | | | | | | |
| 1 | 284.692.606 | 5 | 12.798.780 | 92 | 160.301.880 | 29 | 83.769.947 |
| 2 | 247.874.509 | 11 | 27.595.404 | 54 | 133.837.551 | 30 | 73.339.171 |
| 3 | 1.152.821.887 | 35 | 408.864.298 | 55 | 635.536.558 | 13 | 150.607.361 |
| **Extrato de *Desmodesmus sp.*** | | | | | | | |
| 1 | 825.953.605 | 44 | 365.935.011 | 46 | 376.506.721 | 14 | 116.352.711 |
| 2 | 115.320.347 | 27 | 31.274.564 | 46 | 379.530.255 | 3 | 21.542.020 |
| 3 | 1.200.663.897 | 25 | 303.532.774 | 68 | 819.507.505 | 32 | 263.716.583 |
| **Extrato de *Halamphora coffeaeformis*** | | | | | | | |
| 1 | 2.024.551.050 | 12 | 245.384.800 | 78 | 1.573.217.795 | 41 | 837.745.477 |
| 2 | 1.342.392.170 | 5 | 64.990.345 | 86 | 1.151.876.770 | 47 | 624.289.431 |
| 3 | 1.846.893.640 | 13 | 260.078.389 | 83 | 1.530.401.090 | 37 | 686.659.708 |

Solventes: (1) hexano,( 2) hexano+isopropanol, (3) clorofórmio+metanol. Os percentuais são em relação a area total de compostos. Existe a possibilidade de alguns compostos classificados como NI, serem compostos nitrogenados.

Ao analisar os pirogramas, cujas áreas se encontram na Tabela 17, percebe-se que a area total de compostos variou bastante de espécie para espécie e também variaram conforme o solvente utilizado. A amostra *Halamphora coffeaeformis* extraída com (1) Hexano apresentou mais cadeias carbônicas de interesse, na faixa do querosene, e menos co-produtos do que as pirólises dos extraídos com as misturas de solventes (2) Hexano + Isopropanol e (3) Clorofórmio + Metanol, e, por isto, esta espécie e o hexano, dentre as amostras estudadas neste trabalho, poderam ser considerados melhor matéria-prima e solvente para obtenção de bioquerosene. Isso sugere que o hexano extraiu mais compostos de interesse, produzindo um extrato de melhor qualidade. As misturas (2) e (3) de solventes produzem, de maneira geral, maior quantidade de extrato e com

quantidade maior de co-produtos. Portanto, apesar de possuírem melhor rendimento em área total, não possuem a melhor qualidade de extrato. A area de querosene nesta melhor amostra é três vezes superior a segunda melhor condição com outra espécie: a pirólise do extrato *Desmodesmus sp.*com solvente 3.

Ao fazer um estudo da qualidade não só dos hidrocarbonetos na faixa de querosene, mas também do tipo de hidrocarboneto, nota-se o tipo de querosene obtido pela rota pirolítica com AL1. A Tabela 15 apresenta os percentuais e as áreas dos querosenes saturados, insaturados e aromáticos, o que possibilita conhecer empiricamente a qualidade do combustível obtido.

**Tabela 18:** Percentuais de hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos dos querosenes obtidos

| Solvente | *Nannochloropsis oc. %* | | | | *Halamphora co.%* | | | | *Desmodesmus sp.%* | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 77 | 22 | 29,4 | 10 | 62 | 28 | 41% | 2 | 54 | 44 | 14 |
| 2 | 1 | 75 | 24 | 29,6 | 2 | 75 | 25 | 47% | 6 | 69 | 26 | 3 |
| 3 | 0,12 | 78 | 21 | 13 | 9 | 58 | 33 | 37% | 3 | 68 | 29 | 32 |
| | **Aromáticos** | **Insaturados** | **Saturados** | **C9-C15** | **Aromáticos** | **Insaturados** | **Saturados** | **C9-C15** | **Aromáticos** | **Insaturados** | **Saturados** | **C9-C15** |
| 1 | 744.883 | 64.590.856 | 23.773.056 | 89.108.885 | 86.894.856 | 520.711.570 | 231.510.800 | 837.745.477 | 2.021.816 | 62.645.473 | 51.685.422 | 116.352.711 |
| 2 | 529.021 | 55.541.979 | 17.268.171 | 73.339.171 | 14.890.635 | 466.011.275 | 157.726.273 | 624.289.431 | 1.233.266 | 14.775.623 | 5.533.131 | 21.542.020 |
| 3 | 178.263 | 117.809.804 | 31.634.023 | 149.622.090 | 60.162.536 | 399.100.862 | 227.396.310 | 686.659.708 | 8.650.788 | 178.220.438 | 76.884.535 | 263.716.583 |
| | **Area** | | | | | | | | | | | |

Na faixa de 9 a 15 carbono, se apresentam em maior area os C14 e C12. Desta faixa, os insaturados estão presentes com maior percentual, principalmente na forma de α-olefinas. Apesar de indesejáveis, estas olefinas porem são facilmente convertidas em alcanos, através da hidrogenação em presença, por exemplo de Ni. A presença de aromáticos variou de 1 a 10%, este último para o querosene da *Halamphora coffeaeformis* com hexano. O aromáticos são necessários para evitar vazamentos de combustível no motor, bem como para promover lubrificação. No entanto, a presença

dos aromáticos propicia a formação de fuligem, a qual pode promover problemas no sistema propulsão da aeronave, bem como são carcinogênicos. Com os pós e contras, os aromáticos devem estar com composição mínima certificada de 8% (ASTM D7566). Os saturados foram essencialmente n-parafínicos, mas há no conteúdo frações de isoparafinas e naftênicos.

As observações se alinham às composições verificadas por Pires *et al*, 2018, os quais analisaram diversos querosenes comerciais, civil e militares, bem como bioquerosenes com rotas já aprovadas pela ASTM, como HEFA e FT. Para Jet A encontraram hidrocarbonetos de C7 a C17, porém com maior percentual de alcanos, parafínicos, naftênicos e principalmente isoparafínicos, todos com 14 carbono; e 14% de aromáticos em peso com maior expressividade para os com 10 carbono. Já para o querosene militar JP-5, observaram um perfil ainda mais centrado em C14, com menor teor de aromáticos e com maior percentual de n-parafinas, se comparado ao Jet A. O JP-8, apresentou perfil mais distribuído, ainda com maior teor de C14, mas com percentuais significativos de C8 a C13, este foi essencialmente isoparafínicos e com percentual de 13 % de aromáticos com destaque para C8 e C9.

Em relação aos bioquerosenes em processo de certificação, caso da rota de Hidrogenação e Despolimerização da Celulose (HDCJ), este apresentou composição distribuída em C8 a C12, com percentual de 60% de aromáticos e 34% de naftênicos. Enquanto a melhor amostra querosene deste trabalho obtém maior percentual de hidrocarbonetos com 14 carbono, se aproximando, neste aspecto dos combustíveis comerciais.

## 5.3 Conclusão

As extrações promoveram simplificação da matriz, permitindo diminuir apresença de compostos indesejáveis ao óleo, como os nitrogenados. Os produtos gerados pela pirólise catalítica dos extratos das três espécies de microalgas estudadas mostraram um percentual útil de hidrocarbonetos similares aos combustíveis líquidos obtidos pelo FCC, maior que dos da pirólise direta. Foi possível através desta rota

termoquímica, a desoxigenação e o craqueamento, para produção de bioquerosene, cujas composições permitem *drop in* em querosene de petróleo, em percentuais que podem chegar a 50% da carga combustível, de acordo com a ASTM 7566.

### 5.4 Pirólise catalítica com γ-alumina de maior area superficial:Tentativa de melhoria

Neste capítulo foi possível verificar que as extrações com hexano em biomassa de *Halamphora coffeaeformis,* seguida de pirólise com AL1, levaram a maiores rendimentos médios em hidrocarbonetos na faixa do querosene. Para tentar modificar ainda mais a qualidade do querosene obtido, esta seção do trabalho investigou a pirólise do melhor extrato, com outra alumina de maior área superficial (AL2), e por consequência com mais sítios ácidos. De acordo com o observado por Anand, *et al*, 2017, catalisadores de caráter ácido aumentam a desoxigenação, isomerização e ciclização e aromatização de hidrocarbonetos lineares, além da conversão global. A Figura 32 apresenta o resultado da referida pirólise.

Nota-se, ao analisar a Figura 32, que há mais picos entre as olefinas terminais. Isto se deve a presença de produtos secundários e de frações mais leves.

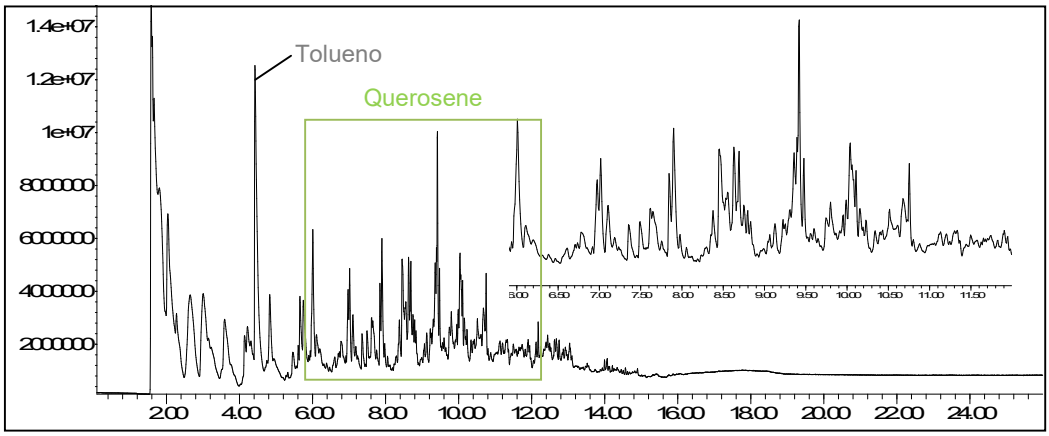



**Figura 32:**Pirograma do extrato de *Halamphora coffeaeformis* com AL2, à 600°C.

Aparentemente o querosene obtido é de melhor qualidade que os obtidos com AL1, todavia, em vista da grande quantidade de compostos muito semelhantes entre si, a separação destes não foi efetiva para quantificação dos mesmos. Ao tomar uma faixa de tempo, de 7 a 10 min, alguns compostos foram identificados, como apresentado na Figura 33.

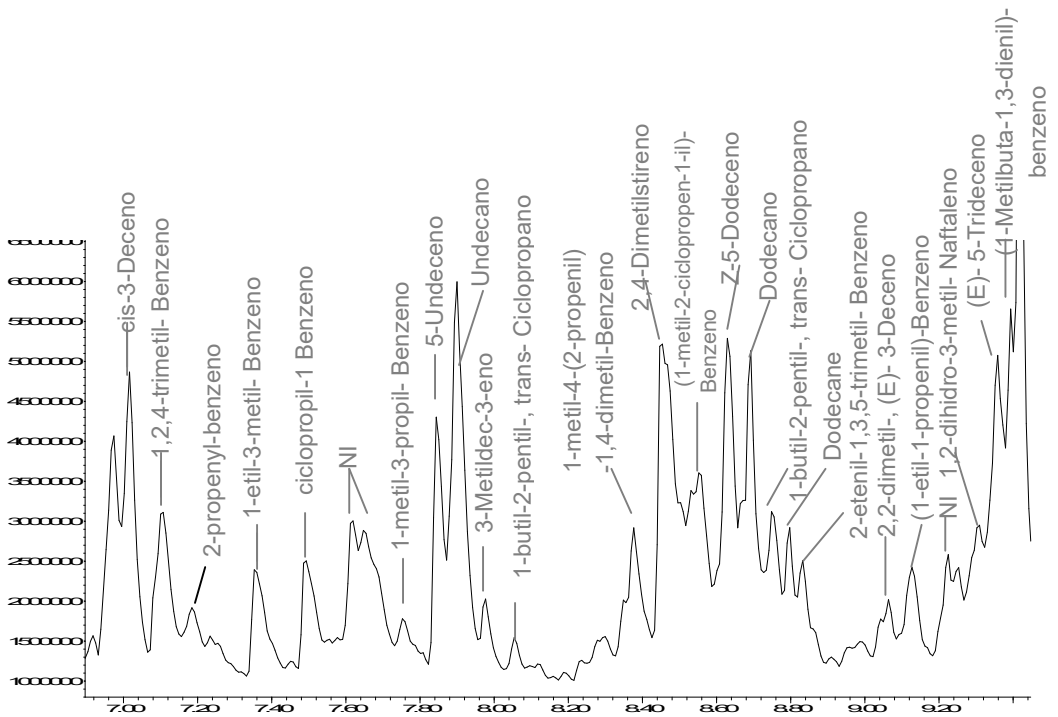



**Figura 33:** Fragmento do pirograma do extrato de Halamphora coffeaeformis com AL2, à 600°C, de 7,0 a 9,4 minutos e compostos identificados

Observa-se que houve um aumento de compostos aromáticos, alquil-aromáticos, e a diminuição significativa de olefinas terminais, apresentando a tendência de aromatização e ciclização de alcanos. Deste modo o uso da AL2 contribuiu para diminuir a presença de olefinas terminais e aumentar a presença de aromáticos, principalmente os substituídos, e outros cíclicos, os quais são úteis para aproximar o bioquerosene de extrato de microalgas dos padrões de querosene e bioquerosene de outras fontes e processos termoquímicos (YANG *et al*, 2019; PIRES *et al*, 2018).

# Capítulo 6

## Estudo da pirólise catalítica e direta de biomassa de microalgas seca: produção e qualidade do bioquerosene

### 6.1 Introdução

A expressiva evolução da indústria aeronáutica determina atualizações sistemáticas nas especificações dos combustíveis de aviação, caracterizando-os como os mais dinâmicos em relação a todos os produtos derivados de petróleo. As exigências de segurança são fatores importantes para a produção, controle e manuseio do querosene de aviação (QAV), uma vez que desvios de qualidade podem resultar em acidentes aéreos.Ao longo do tempo, novos parâmetros vêm sendo exigidos para o QAV, de modo a adequá-lo à evolução dos motores. A padronização mundial destas especificações é interessante para todos os países consumidores, de forma a garantir a segurança e facilitar as negociações de mercado (HARI *et al,* 2015).

Em paralelo as exigências de performance dos combustíveis, a natureza e as projeções ambientais são ainda mais rigorosas. Deste modo, muitas pesquisas tem se voltado à produção de bioquerosene e outros biocombustíveis, minimizando os impactos ambientais associados aos plantis, aos processos extrativos, e tenta-se estudar catalisadores capazes de viabilizar a produção de frações o mais próximo possível dos combustíveis fósseis (YANG *et al*, 2019).

As extrações de óleos de microalgas são efetivas na simplificação da matriz, reduzindo o teor de nitrogenados. No entanto as extrações usam solventes químicos, o que diminui o potencial verde do processo, além de reduzir o rendimento global de querosene. Deste modo, foi estudada a pirólise térmica da *Desmodesmus sp.*investigando o potencial de desoxigenação, craqueamento e produção de hidrocarbonetos C9-C15. Também foram investigadas as pirólises catalíticas, com AL1,das três espécies de microalgas secas, sem processo extrativo,focalizando na produção de bioquerosene.

### 6.2 Resultados e Discussões

A Figura 34 apresenta cortes dos pirogramas da biomassa de *Desmodesmus sp.*

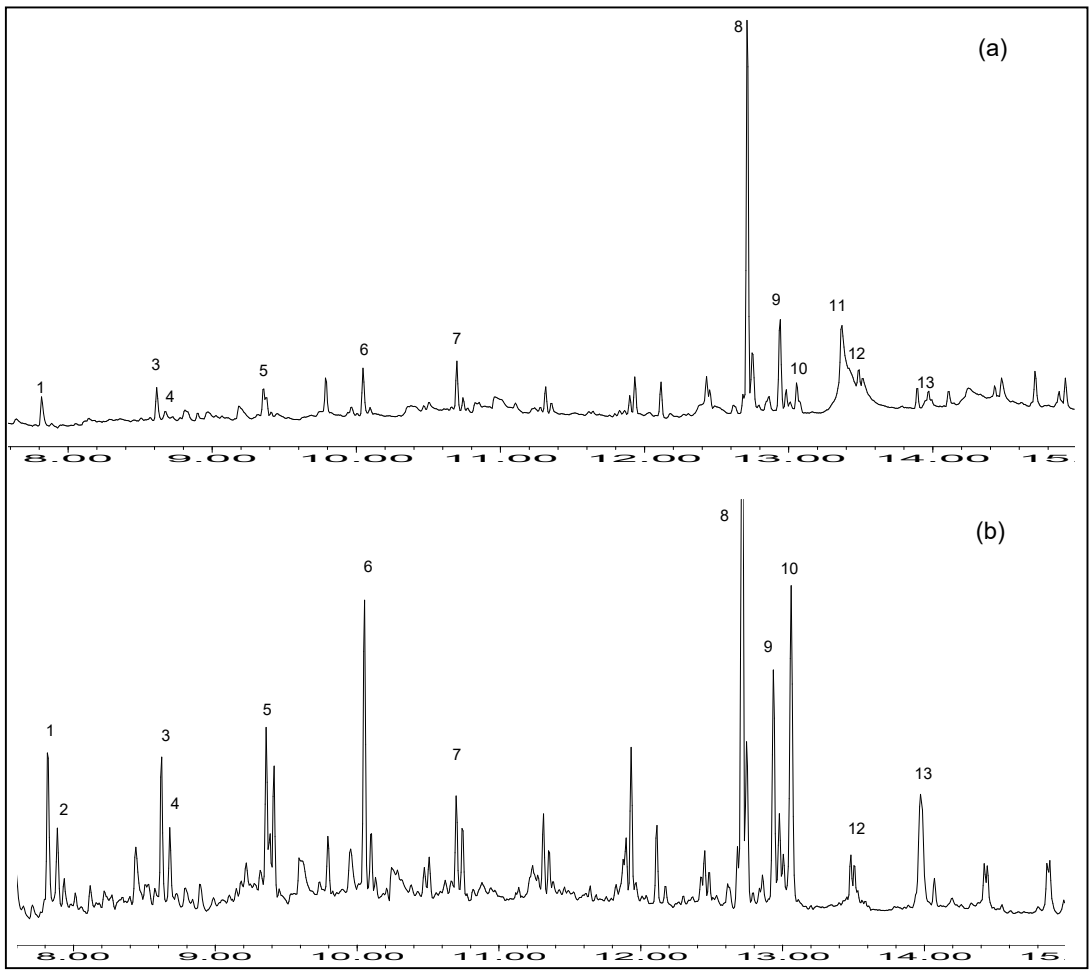



**Figura 34:** Fragmento dos pirogramas da *Desmodesmus sp.* direta (a) e catalítica (b), entre os tempos de retenção de 7.9 a 15 minutos, à 600°C.

Na Figura 34 é possível verificar compostos que estão presentes na pirólise catalítica e que não estão presentes na pirólise puramente térmica, em virtude da isomerização e do craqueamento secundário promovidos pela γ-alumina. A mesma também promove desoxigenação do ácido hexadecanóico presente na biomassa, o convertendo em hidrocarbonetos de cadeia maiores, através do mecanismo de cetonização, ou em menores, por descarboxilação ou descarbonilação, e até mesmo pelo craqueamento da cadeia carbônica do ácido. A Tabela 19 permite um comparativo entre as areas dos picos numerados na seção dos pirogramas, onde estão identificados, e comparados através dos percentuais relativos entre a pirólise catalítica e a puramente térmica. Verifica-se na area do ácido hexadecanóico a desaparição do mesmo na catalítica. O composto 8, também pode ser resultado da desoxigenação do ácido octadecanóico, que está fora da faixa de análise, mas que foi identificado entre as substâncias do pirograma.

A presença do hexadecanal, composto 9, é resultado da provável desoxigenação parcial do ácido hexadecanóico. O aldeído diminuiu de intensidade quando submetido à pirólise catalítica, sendo também convertido em hidrocarbonetos com 16 ou menos carbono.

**Tabela 19:** Análise comparativa qualitativa entre pirólise catalítica e não- catalítica de biomassa seca

| N° | Nome | Area→ (u.a.) | Direta (%) | Area→ (u.a.) | Catalítica (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1-Undeceno | 103.432.230 | 3,1 | 158.584.837 | 6,1 |
| 2 | Undecano | - | - | 73.807.788 | 2,8 |
| 3 | 1-Dodeceno | 111.589.490 | 3,4 | 155.925.146 | 6,0 |
| 4 | Dodecano | 39.307.830 | 1,2 | 83.613.230 | 3,2 |
| 5 | 1-Trideceno | 89.710.380 | 2,7 | 138.360.446 | 5,3 |
| 6 | 1-Tetradeceno | 133.861.190 | 4,1 | 293.602.001 | 11,2 |
| 7 | 1-Pentadeceno | 22.718.280 | 0,7 | 152.919.578 | 5,8 |
| 8 | 1-Octadeceno | 93.202.380 | 2,8 | 625.099.322 | 23,9 |
| 9 | Hexadecanal | 1.137.541.120 | 34,5 | 257.527.154 | 9,8 |
| 10 | Pentadecanonitrila | 291.131.530 | 8,8 | 393.290.658 | 15,0 |
| 11 | Ácido hexadecanóico | 1.034.741.690 | 31,4 | - | - |
| 12 | 1-Eicoseno | 174.465.960 | 5,3 | 42.116.672 | 1,6 |
| 13 | 1-(eteniloxi)-Octadecano | 68.094.160 | 2,1 | 241.883.962 | 9,2 |

Para area total foi considerado apenas a soma das areas dos compostos numerados.

A Figura 35 apresenta os pirogramas das três espécies de biomassas secas. Nota-se uma quantidade bastante significativa de picos, com perfis atraentes para produção de hidrocarbonetos. A pirólise da biomassa seca apresentou diversos compostos, cujo maior hidrocarboneto identificável conteve 28 carbono.

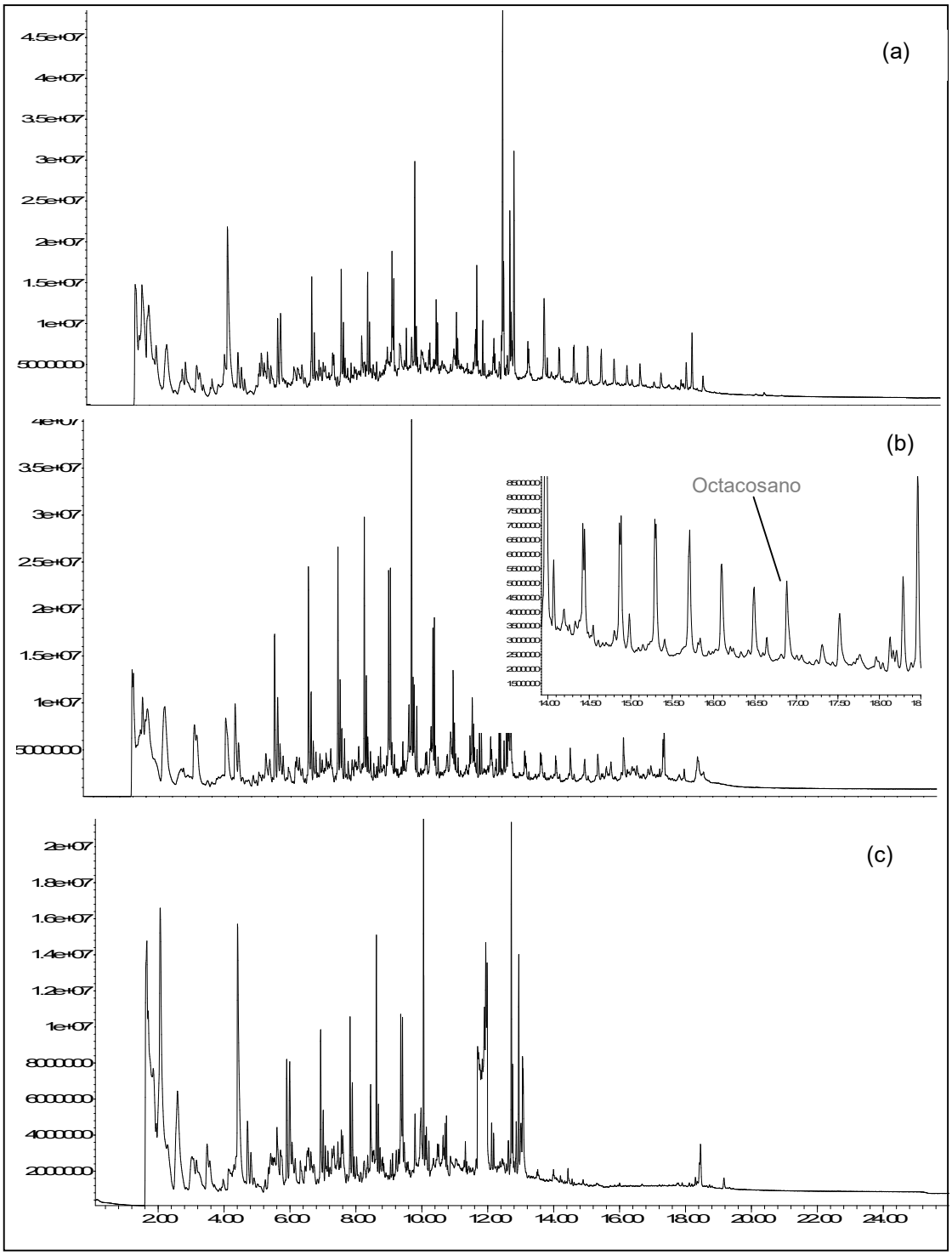



**Figura 35:**Pirogramas das biomassas secas (a) *Nannochloropsis oculata,* (b) *Desmodesmus sp.*e *Halamphora coffeaeformis* (c) com AL1, 600°C.

Através da comparação entre os cortes dos pirogramas apresentados na Figura 36-a,b e c é possível perceber o quanto a complexidade, e a quantidade de produtos aumentam com o aumento de compostos na matriz a ser pirolisada. O leito do sistema

de pirólise da biomassa seca consistiu da camada de 2mg da biomassa e 20mg de γ-alumina (AL1); o leito do reator da pirólise do extrato consistiu da diluição de 4,7 mg do extrato em 200uL de hexano, dos quais 1uL foi adicionado ao reator sobre 2mg de catalisador AL1. Já na pirólise do ácido mirístico, o leito consistiu de 2mg do C14:0 adosrvido na proporção 1/10 (ácido graxo/ catalisador), em massa, cujo procedimento está disponível no Capítulo 3, Figura 10.

Quanto maior a quantidade de compostos, bem como o tamanho da cadeia carbônicas destes compostos, maior a diversidade de hidrocarbonetos, os quais são enriquecidos de isômeros e de aromáticos nas séries homólogas. Sendo assim a biomassa seca contribui para maior diversidade de compostos se comparado aos outros dois sistemas: pirólises dos extratos e do C14:0, ainda que com estruturas de leito diferenciadas.

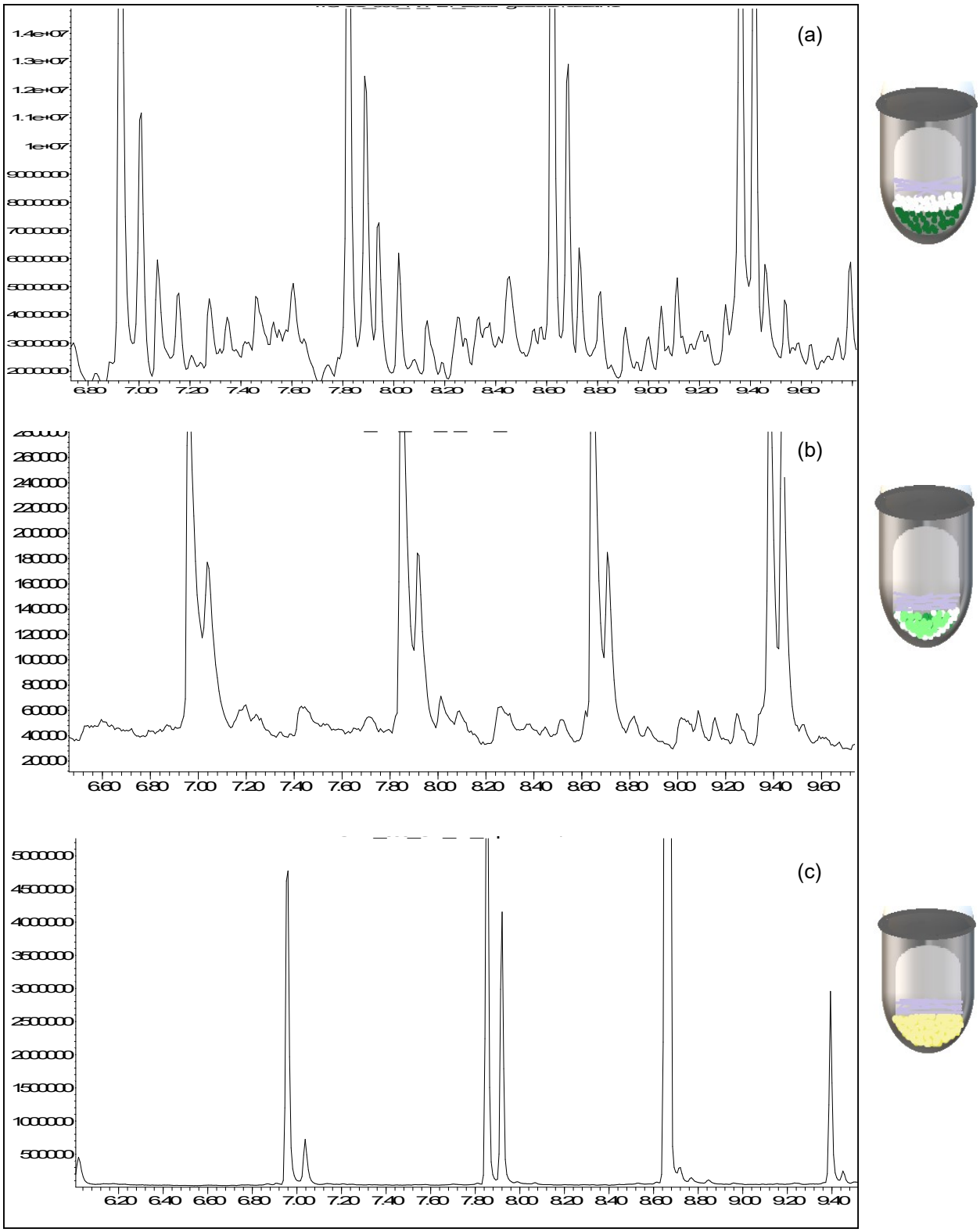



**Figura 36:** Fragmentos de pirogramas das pirólises: biomassa seca *Nannochloropsis oculata* (a), Extrato de *Nannochloropsis oculata* com hexano (b) e padrão de ácido mirístico (C14:0) (c), com AL1 a 600°C.

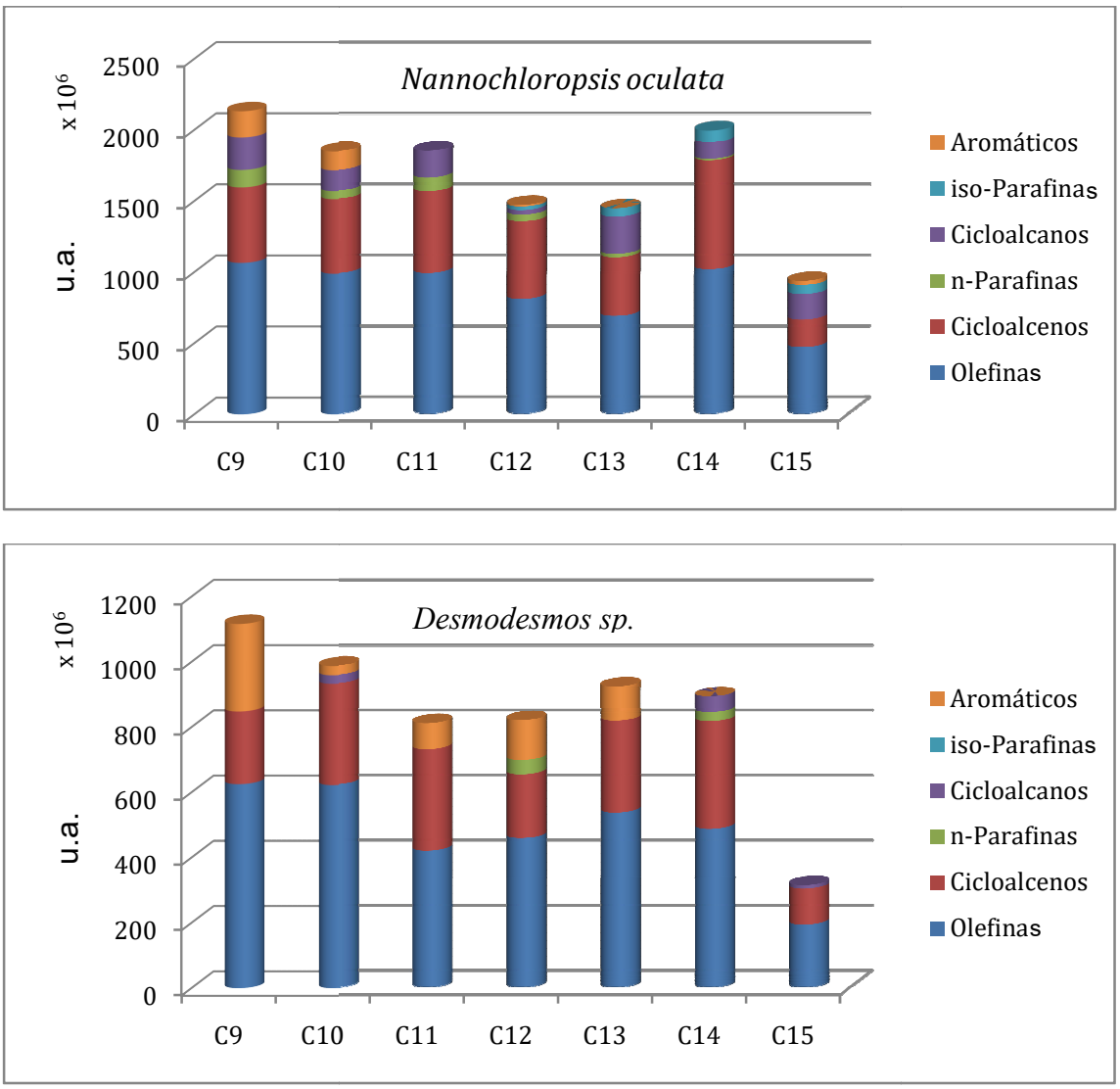
Devido ao mesmo fato, a diversidade e similaridade entre os compostos, a identificação total dos compostos foi bastante delicada, sendo preferível identificar apenas a faixa de interesse: a do querosene. A Tabela 20 apresenta os rendimentos em hidrocarbonetos para as pirólises catalíticas de cada espécie de microalga entre C9-C15.

**Tabela 20:** Area total dos pirogramas, area total em hidrocarbonetos de C9-C15, area de NI, oxigenados e nitrogenados na faixa

| ***Nannochloropsis oculata*** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Área Total do espectro** | **Nº de C** | **área** | **%area** | **%N** | **%O** | **%NI** |
| 15.211.675.782 | **C9** | 1066374319 | 7% | - | 127.947.896 | 820.730.918 |
| | **C10** | 989734093 | 7% | | | |
| | **C11** | 989734093 | 7% | | | |
| | **C12** | 807160520 | 5% | | | |
| | **C13** | 687013466 | 5% | | | |
| | **C14** | 1015759895 | 7% | | | |
| | **C15** | 467120115 | 3% | | | |
| | **C9-C15** | 6.022.896.501 | 40% | - | 1% | 5% |
| ***Desmodesmus sp.*** | | | | | | |
| 15.257.892.541 | **Nº de C** | **área** | **%area** | **%N** | **%O** | **%NI** |
| | **C9** | 706.082.687 | 5% | 700.413.605 | 23.247.036 | 537.493.899 |
| | **C10** | 622.741.045 | 4% | | | |
| | **C11** | 419.098.248 | 3% | | | |
| | **C12** | 457.718.369 | 3% | | | |
| | **C13** | 536.238.143 | 4% | | | |
| | **C14** | 486.137.736 | 3% | | | |
| | **C15** | 192.063.673 | 1% | | | |
| | **C9-C15** | 3.013.786.494 | 20% | 22% | - | 4% |
| ***Halamphora coffeaeformis*** | | | | | | |
| 10.392.409.657 | **Nº de C** | **área** | **%area** | **%N** | **%O** | **%NI** |
| | **C9** | 760.488.160 | 7% | 179.009.421 | 170.028.006 | 60.538.423 |
| | **C10** | 522.549.206 | 5% | | | |
| | **C11** | 279.542.842 | 3% | | | |
| | **C12** | 382.705.468 | 4% | | | |
| | **C13** | 413.653.382 | 4% | | | |
| | **C14** | 391.031.819 | 4% | | | |
| | **C15** | 75.009.772 | 1% | | | |
| | **C9-C15** | 2.824.980.649 | 27% | 2% | 2% | 1% |

Nas sessões estudadas, houve presença de compostos nitrogenados na maioria pirróis e nitrilas, com maior quantidade na pirólise da *Desmodesmus sp.* Compostos oxigenados também foram observados, como cetonas e alcoóis de cadeia longa. O percentual médio em obtenção de hidrocarbonetos na faixa do querosene em relação a area total de compostos em todos os pirogramas foi de 30%. Descaradamente a pirólise de *Nannochloropsis oculata* produziu mais bioquerosene que as demais.

A qualidade dos querosenes obtidos pode ser avaliada pela composição química dos mesmos, podendo-se fazer inferências quanto a algumas propriedades. As composições químicas dos querosenes obtidos estão apresentadas na Figura 37.



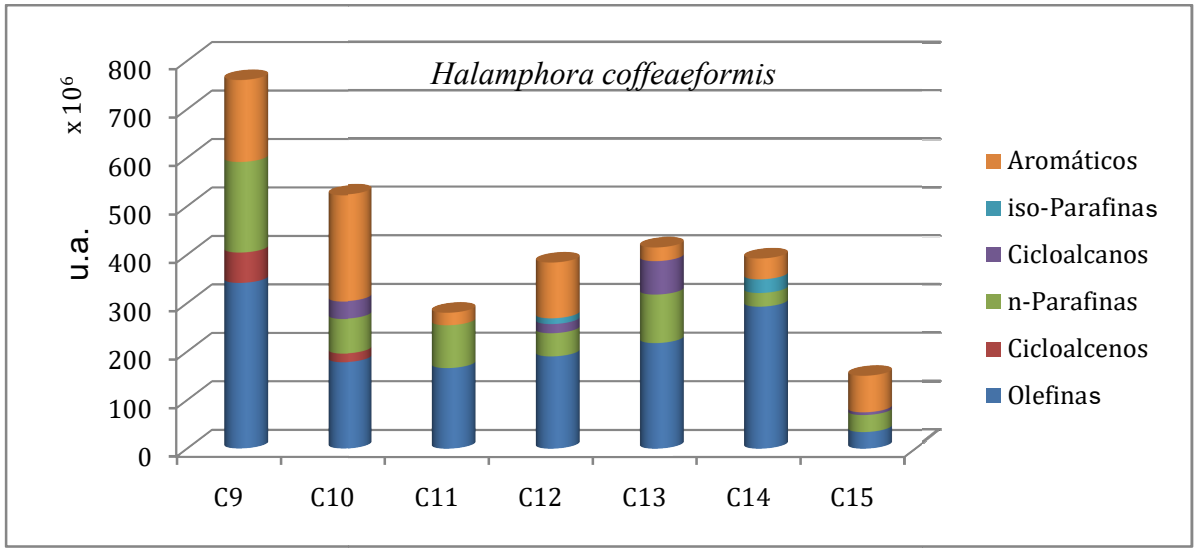



**Figura 37:**Histogramas com a composição química em hidrocarbonetos dos bioquerosenes obtidos a partir da micropirólise catalítica de biomassa, com AL1, a 600°C.

A biomassa com maior produção de bioquerosene foi a *Nannochloropsis oculata*, seguida da *Desmodesmus sp.*, com 6.022.896.501 u.a. e 3.013.786.494 u.a. de C9-C15, respectivamente. Observa-se perfis variados nos querosenes obtidos. O obtido a partir da *Halamphora coffeaeformis* foi mais leve, tendo predominância de cadeias C9 e C10, enquanto que os das outras espécies tiveram perfis mais distribuídos.

A classe de hidrocarbonetos que se apresentou em maior percentual para todos os querosenes foram as olefinas, principalmente as terminais, com 62% em média total. O segundo conjunto de compostos que se destacou para *Nannochloropsis oc*. e *Desmodesmus sp.* foram os cicloalcenos. Já para a *Halamphora co.* os aromáticos ficaram com a segundo maior percentual (24% / 674.519.791 u.a.). Em terceiro, para esta última espécie, as n-parafinas tiveram percentual de 6% (358.789.027 u.a.). Para *Nannochloropsis o*. o terceiro maior grupo de hidrocarbonetos foi dos cicloalcanos com 20 % (230.679.871 u.a.) e para *Desmodesmus sp.*foram os aromáticos com 18% (604.503.330 u.a.).

Simão *et al*, 2018, sugerem que os hidrocarbonetos aromáticos são os principais derivados da pirólise catalítica de proteínas. Verificaram que na pirólise de *Spirulina*, em presença de HZSM-5 (1/10; massa/massa), houve alta conversão para hidrocarbonetos aromáticos. Estes resultados tendem a comprovar a possibilidade de

usar integralmente as microalgas, apesar da presença de compostos nitrogenados, que são ruins, indesejáveis nos combustíveis e nos processos catalíticos de refino dos mesmos. Deve-se lembrar que, os compostos nitrogenados em microalgas podem apresentar de 15 a 27 % m/v, na forma de proteínas (ver Tabela 3).

Embora o uso de catalisadores ácidos, como as zeólitas, promovam aromatização e desoxigenação na pirólise catalítica de microalgas, como observado por Milne *et al,* 1990; Wang e Brown 2013; Lee *et al* 2014; Du *et al,* 2013, os mecanismos de desnitrogenação ainda são pouco elucidados, e poucas literaturas os abordam. Os estudos que envolvem pirólise de biomassa ainda são focalizados nos processos de desoxigenação, devido às matrizes mais utilizadas ainda serem lignocelulósicas, as quais apresentam alto teor de compostos oxigenados, na forma de ácidos graxos (CHAGAS, 2016).

Os principais produtos nitrogenados obtidos da pirólise rápida de microalgas observados na literatura são indois, pirrois e nitrilas de cadeia longa. Esta última em maior proporção quando a pirólise for em presença de catalisadores ácidos, como $\gamma$-alumina (SIMÃO *et al*, 2018). De fato estas observações correspondem as conclusões obtidas ao comparar as areas dos pirogramas (Figuras 34 e 35), como exposto nas Tabelas 19 e 20. Nas quais a presença do ácido hexadecanóico, residual da biomassa, e o alto percentual de pentadecanonitrila, quase 30% superior na pirólise catalítica em relação a direta, se destacam (BELOTTI *et al*, 2014).

No atual trabalho ainda não foi feita a análise de gases leves, onde, se houve desnitrogenação, dois dos gases produzidos presente deveriam ser $NO_x$ e $NH_3$ (HUDSON, 1985). Válido destacar que, muitos compostos nitrogenados podem ter ficado adsorvidos no catalisador, uma vez que são essencialmente nucleofílicos, bases de Lewis (SIRENA, 2015).

Chen *et al* 2015, analisaram alguns resultados de conversão termoquímica de microalgas com baixo teor de lipídiospara a produção de combustíveis líquidos. Na maioria dos casos foram utilizados catalisadores relativamente ácidos, e foram observados bons rendimentos em aromáticos, hidrocarbonetos desoxigenados e desnitrogenados, nas pirólises catíliticas de espécies protéicas e açucaradas. Pires *et al,*

2018, verificaram que em uma amostra de bioquerosene certificado pela ASTM, para *drop in fuel*, proveniente de despolimerização de celulose por hidrotratamento (HDCJ), há um perfil predominante de aromáticos, em torno de 60% em massa. Isto permite inferir que a pirólise rápida catalítica de biomassa microalgal seca possui grande potencial na produção de combustíveis líquidos, ainda que na forma de *drop in fuel*. Salienta-se então que as microalgas, além do potencial lipídico, o qual é mais reconhecido na literatura, têm a possibilidade de incrementados querosenes comerciais com percentuais significativos de aromáticos, ou mesmo para outras aplicações comerciais, nas quais os aromáticos e poliaromáticos são matérias-primas.

O conceito de biorrefinaria se destaca no processo de pirólise, pois permite obter diversos compostos de interesse, como olefinas terminais, aromáticos, além das diversas frações de combustível, que no caso deste trabalho foram biogasolina, *green* diesel, óleos lubrificantes e em maior destaque o bioquerosene para aviação. Este último, por ser o mais complexo dos combustíveis, para atingir padrões de qualidade dentro das normas previstas pela ANP, resolução nº 37/2009, pode ser submetidos a reações relativamente simples, como hidrogenação e/ou isomerização.

### 6.3 Conclusões

A pirólise rápida direta e catalítica de microalgas possibilitou a produção de bioquerosene, com características comparáveis as obtidas por rotas certificadas. A pirólise direta por sua vez não promoveu rendimentos satisfatórios quando comparada a pirólise catalisada por γ-alumina (AL1). A presença de compostos nitrogenados identificados variou conforme a espécie de microalga, assim como a quantidade de hidrocarbonetos e de oxigenados, na faixa C9-C15.

Os perfis de hidrocarbonetos foram diferentes para cada espécies, devendo ser exploradas melhor as diferenças de composição de cada espécie, porém já revelando o potencial produtor das microalgas para obtenção de combustíveis via pirólise rápida.

# Capítulo 7

## Conclusões

As microalgas se apresentaram como matriz útil na produção de hidrocarbonetos na fração do querosene e também de outros combustíveis, via pirólise rápida. São matrizes extremamente ricas em diversas classes de compostos. Inicialmente, como forma de simplificar e melhor conhecer as reações foi feito o estudo da pirólise rápida catalítica do ácido mirístico (C14:0), como composto modelo dos ácidos graxos das microalgas.

Os testes com C14:0 foram executados utilizando $\gamma$-alumina ($Al_2O_3$) comercial e ($Nb_2O_5$), produzido a partir de ácido nióbico também comercial. Além dos catalisadores, o método térmico do pirolisador e a temperatura foram variados. O estudo estatístico dos ensaios revelou que as cetonas são intermediários importantes, e favorecem o aumento do comprimento das cadeias carbônicas dos produtos. Estas são produzidas por descarboxilação cetônica, mas tantas outras reações consecutivas e paralelas promovem a formação de diversos compostos desoxigenados. Os resultados mostraram que o catalisador $Nb_2O_5$ é mais eficiente para formação de cetonas, enquanto $Al_2O_3$ promove maior desoxigenação e craqueamento. Os melhores rendimentos em hidrocarbonetos foram observados a 450°C e 600°C com o método térmico HC, usando-se $Al_2O_3$ e $Nb_2O_5$ como catalisadores, respectivamente. Assim, o método de pirólise e a temperatura são mais relevantes na produção de hidrocarbonetos, que a natureza do próprio catalisador.

Uma vez conhecidos os principais compostos produzidos na faixa do querosene e as condições pirolíticas mais favoráveis e aplicáveis, novos testes pirolíticos foram realizados com o uso de extrato de microalgas. Diferentes solventes foram utilizados para verificar a combinação, solvente-espécie, que propiciasse os melhores rendimentos em bioquerosene. Os compostos nitrogenados presentes nas microalgas são venenos para os catalisadores e para os combustíveis produzidos. Todavia, os extratos foram essencialmente constituídos de ésteres e ácidos graxos, e os produtos de pirólise térmica e catalítica possuíram menos compostos contendo nitrogênio. A *Halamphora*

*cofeaefformis*, extraída com hexano, foi a que apresentou maior rendimento na seção querosene. As frações dos combustíveis foram organizadas para avaliar de modo quali-quantitativo a composição de todos os bioquerosenes obtidos. O perfil diversificou-se em hidrocarbonetos α-olefínicos, parafínicos e aromáticos principalmente, de 9 a 15 carbono. Pouco nitrogenados e oxigenados foram encontrados.

Em tentativa de aumentar a desoxigenação dos compostos oxigenados com número de carbono maior que 16, e de diminuir a quantidade de olefinas, foi testado uma γ-alumina com maior área superficial que a utilizada nos testes anteriores. O número de compostos aromáticos e cíclicos na faixa do querosene foi aumentado, indicando que o uso de catalisador um pouco mais ácido pode contribuir com o aumento das frações de interesse.

As pirólises da biomassa seca, das três espécies, também foram realizadas, a fim de conhecer o potencial integral das mesmas na produção de bioquerosene. A diversidade de compostos isômeros e homólogos foi significativamente ampliada. Ao comparar a pirólise puramente térmica da *Desmodesmus sp*. com a catalítica observou-se maior conversão em hidrocarbonetos nesta última, com destaque para o craqueamento do ácido hexadecanóico. A presença de nitrogenados, como nitrilas e pirróis foi constatada, porém menos frequente nas pirólises de extrato. A *Nannochloropsis oculata* apresentou maior area em hidrocarbonetos, em relação às demais. A composição química dos hidrocarbonetos da faixa C9-C15 foi comparada e classificada em: olefínicos, cíclicos, aromáticos, parafínicos. Houve algumas discrepâncias entre os bioquerosenes, indicando que as espécies de microalgas, bem como a forma de cultivo delas, são extremamente influentes na distribuição de produtos. Algo também observado entre as pirólises dos extratos.

As microalgas e as rotas de pirólise rápida ainda estão sob exploração para alcançarem a certificação na produção de querosene. Todavia os produtos de pirólise catalítica de biomassa, ou os óleos de microalgas podem ser incrementados nas rotas convencionas como o FCC. No presente trabalho, as frações de bioquerosene obtido são em partes similares aos comerciais, de modo a fomentar o uso deles na forma de *drop in fuel*.

**Ideias para trabalhos futuros**

- Composição de biocompostos nas biomassas secas e extratos;

- Curvas analíticas de padrões de hidrocarbonetos como referenciais marcadores de parafinas, naftênicos, naftênicos substituídos, aromáticos, aromáticos substituídos, e olefinas, para propiciar base de cálculo para conhecer os percentuais em peso destes componentes no bioquerosene, bem como propiciar o balanço de massa e cálculo de rendimento e conversões reais;

- Análise de gases leves de pirólise com detector de condutividade térmica hifenizado com o CG-PY;

- *Scale up* de produção para análise e caracterização de propriedades físicas do bioquerosene, como ponto de congelamento e viscosidade;

- Estudo de catalisadores para hidrogenação e hidro-isomerização, proporcionando modificação da qualidade do bioquerosene já obtido.

## 8.0 Referências


ANDRADE, J. Produção de Bioetanol de Terceira Geração a partir de Euglena Gracilis. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia, 2018

ASOMANING, J; *et al*. Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**.v. 105; p 1- 7. 2014

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

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

BALASUBRAMANIAN, R; DOAN, T &OBBARD,J. Factors affecting cellular lipid extraction from marine microalgae. **Chemical Engineering Journal.** v.215–216, p. 929–936, 2013

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

BELOTTI,G; CAPRARIIS, B.; FILIPPIS, P.; SCARSELLA, M.;VERDON, N. Effect of Chlorella vulgaris growing conditions on bio-oil production via fast pyrolysis. **Biomass and Bioenergy**, v.6, p. 187-195, 2014

BILLAUD, F. *et al*. Catalytic cracking of octanoic acid. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**.v**.**58–59; p. 605–616, 2001

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 2018, às 12 horas e 30 minutos

BRENNAN, L. & OWENDE, P. Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extrations of bio- fuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p. 557-577, 2010

BUCHSBAUM, A.; HUTTER, K.; DANZIGER, F; LICHTSCHEIDL, J. The Challenge of the Biofuels Directive for a European Refinery, ERTC 9th Annual Meeting, Praga, 2004 ;

CARDOSO, A; VIEIRA, E. e MARQUES, A. O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis. **Revista Brasileira de Biociências, Brazilian Journal of Biosciences.** v. 9, p. 542-549, 2011

CARRIÓN, C. Desoxigenação catalítica de ácido oleico empregando carbeto de molibdênio suportado em alumina. Dissertação de Mestrado. Brasil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015

CHAGAS, B.; DORADO, C.; SERAPIGLIA, J.; *et al*. Catalytic pyrolysis-GC/MS of Spirulina: Evaluation of a highly proteinaceous biomass source for production of fuels and chemicals. **Fuel.** v. 179, p. 124-134, 2016

CHEN, C; MA, X; LIU. K. Thermogravimetric analysis of microalgae combustion under different oxygen supply concentrations. **Applied Energy**, v.88, p. 3189–3196, 2011

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

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

CHIARAMONTI, D.; PRUSSI, M.; BUFI, M. TACCONI, D. Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. **Applied Energy.** v. 136, p. 767–774, 2014;

CHEN, W.; et al. Thermochemical conversion of microalgal biomass into biofuels: A review. **Bioresource Technology**. v.184, p. 314–327, 2015

CHEN,Y; WU, Y; et al. Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 1-28, 2015

CONTI, R.; et al. Photobioreactor cultivation and catalytic pyrolysis of the microalga Desmodesmus communis (Chlorophyceae) for hydrocarbons production by HZSM-5 zeolite cracking. **Bioresource Technology**. v.222, p.148–155, 2016

---

CONVERTI, A.; CASAZZAERIKA, A.; ORTIZ, Y.; *et al*. Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.** v.48, p.1146-1151, 2009

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

CREMONEZ, P.; FEROLDI, M. ARAÚJO, A. *et al*. Biofuels in Brazilian aviation: Current scenario and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews.** v.43, p.1063–1072, 2015

---

DU, Z.; MA, X; LI, Y.; CHEN, P.; LIU, Y.; LIN, X.; LEI, H.; RUAN, R.Production of aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis of microalgae with zeolites: Catalyst screening in a pyroprobe. **Bioresour Technology**, v.139, p.397–401,2013

EU: Light-duty: Emissions. **Transport Policy.** Disponível em: https://www.transportpolicy.net/standard/eu-light-duty-emissions/. Acessado em 10 de abril de 2018, às 12 horas e 30 minutos

EVERSHED, R.; *et al.* Formation of long-chain ketones in archaeological pottery vessels by pyrolysis of acyl lipids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**.v.40-41; p 267-285 .1997

FLORENTINO, A; *et al*. Textural, acidic and catalytic properties of niobium phosphate and of niobium oxide: Influence of the pretreatment temperature. **Applied Catalysis A: General.** v.89, p.143-153.1992

FONSECA, A. D. Biomass-to-liquid: Uma contribuição ao estudo da produção de biocombustíveis sintético através da síntese Fischer-Tropsch. Dissertação de mestrado. USP, São Paulo, 2009.

FRÉ, N. Influência das condições de cultivo da microalga *Dunaliella tertiolecta* na produção de carotenóides e lipídios. TESE DE DOUTORADO. Porto Alegre, 2016

FRÉTY, R; PACHECO, J.; SANTOS; SALES, R.; SILVA, A.; BARBOSA, C. Flash Pyrolysis of Oleic Acid as a Model Compound Adsorbed on Supported Nickel Catalysts for Biofuel Production. **J. Braz. Chem. Soc**. v. 25, n. 12, p. 2433-2443, 2014.

FRÉTY, R.; PACHECO, J.; SANTOS, M.; PADILHA, J.; AZEVEDO, A.; BRANDÃO, S.; PONTES, L. Flash pyrolysis of model compounds adsorbed on catalyst surface: Amethod for screening catalysts for cracking of fatty molecules. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.109, p. 56–64, 2014.

GEGG, P.; BUDD, e ISON, S. The market development of aviation biofuel: Drivers and constraints. **Journal of Air Transport Management.** v.39, p. 34-40, 2014;

GRIS, L. Produção da Microalga *Nannochloropsis oculata* em Fotobiorreator airlift. Dissertação de mestrado. Porto Alegre-RS, 2011;

GUSMÃO, J.; BRODKI, D.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. e FRÉTY, R. Utilization of vegetable oils as an alternative source for diesel-type fuel: hydrocbacking on reduced $Ni/SiO_2$ and sulphided Ni-Mo/γ- $Al_2O_3$. **Catalysis Today**. v.5, p. 533–544,1989.

HANIFA, T; SULAIMAN, A; ALI, A; *et al*. Supercritical carbon dioxide extraction of microalgae lipid: Process optimization and laboratory scale-up. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 86, p. 57-66, 2014;

HAAG, AL. Algae bloom again. **Nature.**v.447, p.520–521, 2007

HARI, T.YAAKOB, Z.; BINITHA, N. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges**. Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.42, p.234–1244, 2015

HEMIGHAUS G, BOVAL T, BOSLEY C, ORGAN R, BACHA J, LIND J., *et al*. Alternative jet fuels. Technical report. Chevron Corporation; 2006.

HUNTELY, M & REDALJE, D. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change.** v.12, p. 573, 2007

HUDSON, C.Processo para desnitrogenação de uma alimentação compreendendo um composto hidrocarboneto contendo nitrogênio e produto. Patente Nº 760871, 1985

KEBELMANN, K; HORNUNG, A; KARSTEN, U, GRIFFITHS,G.Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components.**Biomass and Bioenergy**, v. 4 9, p.38 -48, 2013

KUMAR, R *et al*. Ketonization of oxygenated hydrocarbons on metal oxide based catalysts**. Catalysis Today.**v. 302; p. 16-49, 2018

LEE,J.; LEE, J. S.; SHIN, C.; *et al.***Microbiol. Biotechnol.** v.10, p. 338, 2000.

LEE, H.; CHOIA, S. ;PARK, S.; JEON, J.; JUNG S.; JOO, S.; PARK, Y.Catalytic conversion of *Laminaria japonica* over microporous zeolites.**Energy**, v.66, p. 2–6, 2014

LEUNG, A.; BOOCOCK, D.; KONAR, S. Pathway for the Catalytic Conversion of Carboxylic Acids to Hydrocarbons over Activated Alumina. **Energy & Fuels**, v.9, p. 913-920, 1995;

LOURENÇO, S.; CAMPOS, V.; BARBARINO, E. Crescimento e composição química de dez espécies de microalgas marinhas em cultivos estanques. Ciência Rural, Santa Maria, 2009

LOURENÇO, S. O. Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações. São Carlos: RiMa, 2006

LU, F.; *et al.* Insights into the improvement effect of Fe doping into the $CeO_2$ catalyst for vapor phase ketonization of carboxylic acids. **Molecular Catalysis.** v. 444, p. 22–33. 2018

MĂNESCU, C; NUÑO, G. Quantitative effects of the shale oil revolution. **Energy Policy.** v. 86, p. 855–866, 2015

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 217-232, 2010.

MERCER, P. & ARMENTA, R. Developments in oil extraction from microalgae. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** v.113:5, p. 539-547, 2011

MIRANDA, J. Produção de Bioetanol a Partir da Microalga *Scenedesmus obliquus.* Dissertação Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

MOSES, A. Comparative evaluation of semi-synthetic jet fuels. Technical Report. U.S. Air Force Research Laboratories and Universal Technologies Corporation; 2008.

MARTÍN, L.; POPOVICH, C.; MARTÍNEZ, A.; *et al.*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

MUSSATTO, S.; DRAGONE, P.; GUIMARÃES, J.; *et al.*Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production-R1. **Biotechnology Advances**, v.28, p. 817-830, 2010.

MONGE, M;GIL-ALANA, L; GRACIA, F .U.S. shale oil production and WTI prices behavior. **Energy**, v 141, p.12-19, 2017

MARCH, J. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structures, 3ª ed., Wiley, USA, p. 442. 1985

MCKINSEY & COMPANY. Study of the air transport sector of Brazil. Con- solidated annual report. Ed.1; p. 380, 2010

MILNE, T.; EVANS, R.; NAGLE, N. Catalytic conversion of microalgae and vegetable oils to premium gasoline, with shape-selective zeolites.**Biomass**,v.21, p. 219-232, 1990.

MINKOVA,V.; RAZVIGOROVA, M.; BJORNBOM, E.; ZANZI, R.;BUDINOVA, T.; PETROV, N.**Fuel Processing Technology.**v. 70, p. 53–61, 2001

NAKAMURA, M;RA, J.; KIM, J. Impact of different partitioned solvents on chemical composition and bioavailability of Sasa quelpaertensis Nakai leaf extract. **J. Food Drug Anal.**v.25, p.316-326, 2017

Nexo Jornal. A produção, o consumo e o preço do petróleo no mundo ao longo dos anos. Disponível em: https://www.nexojornal.com.br/grafico/2018/06/06/A-produção-o-consumo-e-o-preço-do-petróleo-no-mundo-ao-longo-dos-anos. Acessado em: 20 de dezembro de 2018.

PINTO, A. C.; ZUCCO, Z. ;*et al*. **Química Nova**, v. 35, p. 2092, 2012;
PETROBRAS. Querosene de aviação: Informações Técnicas. v. 1.3. Disponível em: http://www.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/2014. Acessado em 01 de junho de 2018.

PRAKASH, B. *et al.* Lipid productivity of microalgae Chlorella vulgaris and Nannochloropsis oculata in externally illuminated lab scale photobioreactor**. International Journal of Chem. Tech Research.** v.7 p.2217-2221, 2014

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.

OCTAVE, S. & THOMAS, D. Biorefinery: Toward an industrial metabolism.**Biochimie.** v.91 p.659–664, 2009

QUINTELLA, C; TEIXEIRA, L.; KORN, M.; *et al*. **Química Nova**. v.32, p. 793-808 , 2009.

QUIRINO, R. L. Estudo do Efeito da Presença de Alumina Dopada com TiO2 e ZrO2 no Craqueamento do Óleo de Soja. Dissertação de Mestrado, IQ/UnB, Brasília, Brasil, 2006.

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

REIS, M; FREITAS, F.;. LACHTE, E.; GIL, R.; NASCIMENTO, R.;. POUBEL, R. E BORRÉ, L;. Produção de biodiesel a partir de ácidos graxos provenientes do refino de óleos vegetais via catálise ácida heterogenea e micro-ondas. **Química Nova**, v. 38, p.1307-1312, 2015

RENZ, M. Ketonization of Carboxylic Acids by Decarboxylation: Mechanism and Scope.**Eur. J. Org. Chem**. v. 6, p. 979–988, 2005

RESASCO, D; e*t al.* Ketonization of Carboxylic Acids: Mechanisms, Catalysts, and Implications for Biomass Conversion. **ACS Catalysis.** v. 3, p. 2456−2473. 2013

RODRIGUES, M.I; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos. 2ªed. Casa do Espírito Amigo Fraternidade, Fé e Amor. Campinas, p. 326, 2009

ROSILLO-CALLE,FD; THRÄN,M; SEIFFERT, TEELUCKSINGH, S. The potential role of biofuels in commercial air transport – biojet fuel. **IEA Bioenergy.** Task40 Sustainable International Bioenergy Trade, 2012.

ROSSI, R. Seleção de microalgas dos gêneros *Desmodesmus* e *Scenedesmus* produtoras de lipídeos: otimização do cultivo e aplicação do efluente doméstico de reator UASB como substrato alternativo à produção de biodiesel. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2013

SANDER, K & MURTHY, G. Life cycle analysis of algae biodiesel. **The International Journal of Life Cycle Assessment.** v.5, Issue 7, p. 704–714, 2010

SANTILLAN-JIMENEZ, E; MORGAN, T.; LACNY, J.; *et al.* Catalytic deoxygenation of triglycerides and fatty acids to hydrocarbons over carbon-supported nickel. **Fuel**,v.103, p.1010–1017, 2013

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 prodution. **Biomass and Bioenergy**. v.112, p. 138-143, 2018

SILVA, D.; Produção de biomassa de microalgas cultivadas em esgoto sanitário biodigerido visando a produção de biodiesel. Dissertação de mestrado. UFP, Curitiba, 2014

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

SIRENA, J. Desnitrogenação adsortiva de óleo lubrificante naftênico sintético. Dissertação de Mestrado, Florianópolis, Brasil, 2015.

SUAREZ, P. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007

SNÅRE, M., KUBIČKOVÁ, I., MÄKI-ARVELA, P., et al. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel", **Ind. Eng. Chem. Res**., v.45, p. 5708 – 5715,2006

SANTILLAN-JIMENEZ,E.; CROCKER, M. Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation. **Journal of Chem. Technol Biotechnol***; v.*87; p. 1041–1050. 2012

SPATH, P.; ADEN, A.; EGGEMAN, T.; *et al*. Biomass to Hydrogen Production Detailed Design and Economics Utilizing the Battelle Columbus Laboratory IndirectlyHeated Gasifier National Renewable Energy Laboratory- NREL. Technical Report, 2005

STEPANA, E; ENASCUTAA, C; OPRESCU, E *et al*. Intermediates for synthetic paraffinic kerosene from microalgae. **Fuel**. v. 172, p. 29-36 , 2016;

SUALI, E. & R. SARBATLY. Conversion of microalgae to biofuel. **Renewable& Sustainable Energy Reviews**, v. 16, 2012;

SANTOS, M.; SALES, R.; SILVA, R.;TEIXEIRA, C.; PACHECO, J.;FRETY, R. Flash pyrolysis of myristic acid adsorbed on supported nickel catalysts for biofuel production. **J Therm Anal Calorim**, v. 119, p.1875–1885, 2015

SIMAKOVA, I.; *et al* Transformation of bio-derived acids into fuel-like alkanes via ketonic decarboxylation and hydrodeoxygenation: Design of multifunctionalcatalyst, kinetic and mechanistic aspects **. Journal of Energy Chemistry***,* v.25 ; p.208–224. 2016

SOARES, D. Avaliação do crescimento celular e da produtividade de lipídios demicroalgas marinhas em diferentes regimes de cultivos.Dissertação de Mestrado , Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, UFPR, Curitiba, 2010

STEIN, J. Handbook of phycological methods. Culture methods and growth measurements. Combridge University Press. p.448, 1980

SNELL, W, &SHANKS, B.CeMOx-Promoted Ketonization of Biomass-Derived Carboxylic Acids in the Condensed Phase. **ACS. Catalysis**. v. 4, p. 512−518, 2014

TAYLOR, G. Biofuels and the biorefinery concept. **Energy Policy**, v.36, p. 4406–4409, 2008

TORRES, H. Cultivo de microalgas em efluente de tratamento anaeróbio de esgoto.Tese de Doutorado, Universidade Federal do Espírito Santo, 2014

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

VAVON, G; APCHIE, A**. Bull. Soc. Chim**. v.*43*, p. 667–677, 1928.

VONGHIA, E.; BOOCOCK, D.; KONAR, S.; LEUNG, A. Pathways for the Deoxygenation of Triglycerides to Aliphatic Hydrocarbons over Activated Alumina **Energy & Fuels**. v. 9, p. 1090—1096, 1995

WACHS, I.E. *et al.*; Redox properties of niobium oxide catalysts, **Catalysis Today**, v. 28, p. 198-205, 1996

YANG, J; XIN,Z.; QUAN, H.; CORSCADDEN, K.; NIU, H. An overview on performance characteristics of bio-jet fuels. **Fuel**. V.237, p. 916-936, 2019

WANG,K.E BROWN,R.Catalytic pyrolysis of microalgae for production of aromatics and ammonia. **Green Chem**, v.15, p.675– 681, 2013

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

ZHANG, X. W.; GONG, X. D.; CHEN, F. Kinetic models for astaxanthin production by high cell density mixotrophic culture of the microalga Haematococcus pluvialis. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 23, n. 1, p. 691-696, 1999

# 9.0 Anexos

## 9.1Análise elementar CHN das biomassas

A Tabela 21 apresenta os percentuais em massa de carbono, hidrogênio, nitrogênio, e oxigênio obtido por diferença.

**Tabela 21:** Análise de CNH das microalgas

| Microalga | %Carbono | %Hidrogênio | %Nitrogênio |
|---|---|---|---|
| *Halamphora coffeaeformis* | 14,24 | 3,72 | 1,43 |
| *Nannochloropsis oculata* | 13,59 | 3,64 | 0,95 |
| *Desmodesmus* | 42,98 | 13,78 | 6,40 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| *sp.* | | | |

As biomassas *Halamphora coffeaeformis* e *Nannochloropsis oculata*, não possuíram teor de carbono similar ao disponível na literatura, que flutua em torno de 40% a 55% para microalgas, como o reportado por Kebelmann*et al*, 2013, nas microalgas C*hlamydomonas reinhardtii, Chlamydomonas reinhardtii CW15+* e *Chlorella vulgaris*., sem correção do teor de cinzas. Agrawal & Chakraborty, 2013, efetuaram as correções consideranto do teor de cinzas para *Chlorella vulgaris*, e encontraram 14,9 % C, 2,09 %H, e 1,7 %N.

A relação %H / %C permite fazer algumas inferências e comparações entre as espécies e com outras substâncias com potencial energético valorizado, como os hidrocarbonetos alcanos. Exemplo do decano ($C_{10}H_{22}$), que possui relação igual a 0,18. O valor encontrado para microalgas na literatura é em torno de 0,14, enquanto que nas estudadas neste trabalho, com foram encontrados os valores 0,26, 0,27 e 0,32 para *Halamphora coffeaeformis,Nannochloropsis oculata* e *Desmodesmus sp.,* respectivamente. Estes números indicam que há deficiência em carbono, ou com excesso de H, uma vez que a maior relação H/C possível é para o metano ($CH_4$) que é de 0,32.Estes resultados, portanto são diferentes dos reportados pela literatura e de uma incoerência que exigem repetição controlada dos ensaios.

## 9.2 Listas de produtos de pirólise

**Tabela 22:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Desmodesmus sp.*, com hexano, sobre AL1

| **600_SS_AL1_D_HEX** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **N°** | **Substância** | **Tempo de Retenção** | **Área** | **% Área** |
| 1 | Carbon dioxide | 1.577 | 55045855 | 6,91% |
| 2 | 1-Butene | 1.665 | 10620495 | 1,33% |
| 3 | NI | 1.742 | 41427393 | 5,20% |
| 4 | 1,3-Butadiene, 2-methyl- | 1.871 | 5963518 | 0,75% |
| 5 | 1,4-Pentadiene | 1.987 | 38079190 | 4,78% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 6 | 1-Hexene | 2.252 | 17120593 | 2,15% |
| 7 | 1,4-Hexadiene | 2.453 | 28760341 | 3,61% |
| 8 | 2,4-Hexadiene, (Z,Z)- | 2.672 | 6243418 | 0,78% |
| 9 | Benzene | 2.975 | 20730037 | 2,60% |
| 10 | 1-Heptene | 3.199 | 5323384 | 0,67% |
| 11 | 1-Hexene, 3-methyl- | 3.425 | 11734314 | 1,47% |
| 12 | NI | 3.503 | 4470885 | 0,56% |
| 13 | NI | 4.046 | 2090038 | 0,26% |
| 14 | NI | 4.175 | 2507789 | 0,32% |
| 15 | NI | 4.253 | 1993598 | 0,25% |
| 16 | 3-Methylenecyclohexene | 4.358 | 2705539 | 0,34% |
| 17 | 1-Heptene, 2-methyl- | 4.428 | 4174184 | 0,52% |
| 18 | 3-Octene, (E)- | 4.637 | 4456057 | 0,56% |
| 19 | Octane | 4.691 | 6578495 | 0,83% |
| 20 | NI | 4.785 | 1093573 | 0,14% |
| 21 | NI | 4.934 | 1452641 | 0,18% |
| 22 | 2,4-Dimethyl-1-heptene | 5.125 | 1976004 | 0,25% |
| 23 | 1-Heptene, 2,6-dimethyl- | 5.314 | 9166081 | 1,15% |
| 24 | NI | 5.414 | 7607126 | 0,96% |
| 25 | 1-Nonene | 5.693 | 2366947 | 0,30% |
| 26 | Nonane | 5.910 | 10719924 | 1,35% |
| 27 | NI | 5.988 | 4217916 | 0,53% |
| 28 | NI | 6.094 | 5042084 | 0,63% |
| 29 | Nonane, 2-methyl- | 6.203 | 1896469 | 0,24% |
| 30 | NI | 6.322 | 4548038 | 0,57% |
| 31 | NI | 6.446 | 1754365 | 0,22% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 32 | NI | 6.604 | 3054976 | 0,38% |
| 33 | NI | 6.644 | 3159526 | 0,40% |
| 34 | Decane | 6.734 | 1030795 | 0,13% |
| 35 | Decene | 6.786 | 12670736 | 1,59% |
| 36 | trans-3-Decene | 6.892 | 739499 | 0,09% |
| 37 | 1-Nonanol | 6.939 | 12571219 | 1,58% |
| 38 | NI | 7.009 | 6505203 | 0,82% |
| 39 | NI | 7.094 | 920901 | 0,12% |
| 40 | Limonene | 7.210 | 1479602 | 0,19% |
| 41 | 5H-Inden-5-one, octahydro-, trans- | 7.356 | 6497116 | 0,82% |
| 42 | NI | 7.440 | 2165953 | 0,27% |
| 43 | NI | 7.537 | 1847062 | 0,23% |
| 44 | NI | 7.670 | 4040985 | 0,51% |
| 45 | 1-Undecene | 7.770 | 1630484 | 0,20% |
| 46 | Undecane | 7.831 | 14966663 | 1,88% |
| 47 | 2-Undecene, (E)- | 7.890 | 5235744 | 0,66% |
| 48 | 4-Undecene, (E)- | 7.957 | 1886184 | 0,24% |
| 49 | Cyclooctene, 3-(1-methylethenyl)- | 8.030 | 1139990 | 0,14% |
| 50 | Naphth[2,3-b]oxirene, decahydro- | 8.182 | 1922920 | 0,24% |
| 51 | Cyclopentene,1-hexyl- | 8.340 | 1619099 | 0,20% |
| 52 | Benzene, (1,1-dimethylpropyl)- | 8.503 | 1426863 | 0,18% |
| 53 | 1-Dodecene | 8.590 | 598578 | 0,08% |
| 54 | Dodecane | 8.630 | 8483743 | 1,07% |
| 55 | NI | 8.684 | 5653502 | 0,71% |
| 56 | NI | 8.745 | 1132794 | 0,14% |
| 57 | Cyclopropane, 1-butyl-2-pentyl-, cis- | 8.848 | 880665 | 0,11% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 58 | 1-Undecene, 5-methyl- | 8.966 | 2089122 | 0,26% |
| 59 | NI | 9.029 | 1001259 | 0,13% |
| 60 | NI | 9.209 | 944866 | 0,12% |
| 61 | 1-Tridecene | 9.337 | 1009886 | 0,13% |
| 62 | Tridecane | 9.372 | 9283473 | 1,17% |
| 63 | NI | 9.419 | 3447450 | 0,43% |
| 64 | NI | 9.477 | 1619262 | 0,20% |
| 65 | NI | 9.544 | 1608176 | 0,20% |
| 66 | Cycloundecane, 1,1,2-trimethyl- | 9.604 | 1353802 | 0,17% |
| 67 | Cyclopentane, 1,2-dibutyl- | 9.799 | 4521416 | 0,57% |
| 68 | 1-Tetradecene | 9.991 | 6526718 | 0,82% |
| 69 | Tetradecane | 10.059 | 16311910 | 2,05% |
| 70 | Cyclotetradecane | 10.102 | 1652313 | 0,21% |
| 71 | NI | 10.336 | 1272428 | 0,16% |
| 72 | NI | 10.522 | 2669587 | 0,34% |
| 73 | 1-Pentadecene | 10.626 | 2137033 | 0,27% |
| 74 | Pentadecane | 10.705 | 5029012 | 0,63% |
| 75 | NI | 10.752 | 6059015 | 0,76% |
| 76 | NI | 10.925 | 3719242 | 0,47% |
| 77 | 1-Hexadecene | 11.144 | 1147293 | 0,14% |
| 78 | Hexadecane | 11.323 | 17860475 | 2,24% |
| 79 | NI | 11.360 | 10113249 | 1,27% |
| 80 | NI | 11.548 | 2065477 | 0,26% |
| 81 | NI | 11.619 | 2500217 | 0,31% |
| 82 | 5-Undecanone, 2-methyl- | 11.713 | 1486903 | 0,19% |
| 83 | NI | 11.836 | 5490244 | 0,69% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 84 | 1-Heptadecene | 11.904 | 5180440 | 0,65% |
| 85 | Heptadecane | 11.937 | 24799384 | 3,12% |
| 86 | NI | 12.018 | 6674693 | 0,84% |
| 87 | NI | 12.116 | 7278418 | 0,91% |
| 88 | NI | 12.178 | 2368243 | 0,30% |
| 89 | NI | 12.460 | 2151684 | 0,27% |
| 90 | NI | 12.490 | 1765625 | 0,22% |
| 91 | Z-2-Hexadecen-1-ol | 12.621 | 3379135 | 0,42% |
| 92 | 1- Octadecene | 12.715 | 34363942 | 4,32% |
| 93 | Octadecane | 12.756 | 6356301 | 0,80% |
| 94 | Oleyl Alcohol | 12.868 | 2999537 | 0,38% |
| 95 | 1-Nonadecene | 12.943 | 16564949 | 2,08% |
| 96 | 9-Nonadecene | 12.988 | 4381125 | 0,55% |
| 97 | 1,19-Eicosadiene | 13.040 | 3349300 | 0,42% |
| 98 | NI | 13.061 | 4309100 | 0,54% |
| 99 | NI | 13.170 | 3367542 | 0,42% |
| 100 | NI | 13.497 | 2685229 | 0,34% |
| 101 | NI | 14.000 | 2386733 | 0,30% |
| 102 | NI | 14.147 | 2192911 | 0,28% |
| 103 | NI | 14.457 | 2538357 | 0,32% |
| 104 | NI | 14.900 | 2326156 | 0,29% |
| 105 | NI | 15.323 | 2939135 | 0,37% |
| 106 | NI | 15.731 | 2437345 | 0,31% |
| 107 | NI | 15.864 | 971569 | 0,12% |
| 108 | NI | 16.123 | 1914667 | 0,24% |
| 109 | NI | 16.899 | 1716003 | 0,22% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 110 | NI | 17.404 | 804800 | 0,10% |
| 111 | NI | 17.975 | 13705754 | 1,72% |
| 112 | NI | 18.143 | 49356002 | 6,20% |
| 113 | i-Propyl 7,10,13,16,19-docosapentaenoate | 18.313 | 8285000 | 1,04% |
| 114 | NI | 18.485 | 31327601 | 3,94% |
| 115 | NI | 18.655 | 1091460 | 0,14% |
| 116 | NI | 18.836 | 2079759 | 0,26% |

**Tabela 23:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Desmodesmus sp.*, com hexano/isopropanol, sobre AL1

| **600_SS_AL1_D_HEX_ISOPROPANOL** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **N°** | **Substância** | **Tempo de Retenção** | **Area** | **%Area** |
| 1 | Acetaldehyde | 0,698 | 8420543 | 7,30% |
| 2 | Carbon dioxide | 1,546 | 8476083 | 7,35% |
| 3 | 1-Butene | 1,714 | 8059747 | 6,99% |
| 4 | 1,3-Butadiene, 2-methyl- | 1,96 | 9102526 | 7,89% |
| 5 | 1-Hexene | 2,472 | 2975941 | 2,58% |
| 6 | 1-Heptene | 3,433 | 1298990 | 1,13% |
| 7 | 1-Hexene, 3-methyl- | 3,503 | 1238044 | 1,07% |
| 8 | Toluene | 4,512 | 718476 | 0,62% |
| 9 | 1-Octene | 4,709 | 608583 | 0,53% |
| 10 | 1-Heptene, 2,6-dimethyl- | 5,438 | 746665 | 0,65% |
| 11 | NI | 5,747 | 1369600 | 1,19% |
| 12 | 1-Nonene | 5,929 | 1533878 | 1,33% |
| 13 | Nonane | 6,104 | 954682 | 0,83% |
| 14 | 1-Decene | 6,953 | 1919595 | 1,66% |
| 15 | Decane | 7,016 | 1015826 | 0,88% |
| 16 | 1-Decene, 4-methyl- | 7,156 | 960862 | 0,83% |
| 17 | Limonene | 7,374 | 718913 | 0,62% |
| 18 | NI | 7,703 | 596483 | 0,52% |
| 19 | Benzene, 1-methyl-3-propyl- | 7,759 | 656962 | 0,57% |
| 20 | 1-Undecene | 7,843 | 1436356 | 1,25% |
| 21 | Undecane | 7,9 | 905072 | 0,78% |
| 22 | Benzene, (1-methyl-1-propenyl)-, (E)- | 8,517 | 245611 | 0,21% |
| 23 | Benzene, 1-methyl-4-(1-propynyl)- | 8,545 | 330693 | 0,29% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 24 | Benzenemethanol, 2-methyl-, acetate | 8,587 | 405423 | 0,35% |
| 25 | 1-Dodecene | 8,636 | 1579918 | 1,37% |
| 26 | Dodecane | 8,692 | 559560 | 0,49% |
| 27 | 1-Decene, 3,4-dimethyl- | 8,797 | 258868 | 0,22% |
| 28 | Cyclopropane, 1-methyl-2-octyl- | 8,86 | 319634 | 0,28% |
| 29 | NI | 8,916 | 146678 | 0,13% |
| 30 | 3-Undecene, 7-methyl-, (Z)- | 9,225 | 289992 | 0,25% |
| 31 | 1-Tridecene | 9,386 | 2458074 | 2,13% |
| 32 | Tridecane | 9,421 | 1000339 | 0,87% |
| 33 | 2-Tridecene, (Z)- | 9,484 | 148661 | 0,13% |
| 34 | Cyclopentane, 1,2-dibutyl- | 9,8 | 1921997 | 1,67% |
| 35 | NI | 9,954 | 188716 | 0,16% |
| 36 | NI | 9,989 | 547083 | 0,47% |
| 37 | 1-Tetradecene | 10,059 | 2433208 | 2,11% |
| 38 | NI | 10,165 | 185862 | 0,16% |
| 39 | NI | 10,48 | 369886 | 0,32% |
| 40 | NI | 10,515 | 287656 | 0,25% |
| 41 | NI | 10,634 | 376127 | 0,33% |
| 42 | 1-Pentadecene | 10,719 | 866325 | 0,75% |
| 43 | Pentadecane | 10,873 | 1097652 | 0,95% |
| 44 | NI | 11,146 | 361712 | 0,31% |
| 45 | NI | 11,259 | 588589 | 0,51% |
| 46 | NI | 11,329 | 497067 | 0,43% |
| 47 | 1-Hexadecene | 11,918 | 335241 | 0,29% |
| 48 | Hexadecane | 11,939 | 883858 | 0,77% |
| 49 | 1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl- | 12,114 | 2186790 | 1,90% |
| 50 | NI | 12,184 | 413665 | 0,36% |
| 51 | NI | 12,437 | 526920 | 0,46% |
| 52 | NI | 12,619 | 806738 | 0,70% |
| 54 | 1- Octadecene | 12,71 | 18639185 | 16,16% |
| 55 | Octadecane | 12,752 | 2329829 | 2,02% |
| 57 | NI | 12,794 | 216285 | 0,19% |
| 58 | NI | 12,865 | 767975 | 0,67% |
| 59 | NI | 12,942 | 6330964 | 5,49% |
| 60 | NI | 12,991 | 516844 | 0,45% |
| 61 | Dodecanoic acid, 2-hexen-1-yl ester | 13,061 | 1292195 | 1,12% |
| 62 | NI | 13,496 | 328402 | 0,28% |
| 63 | NI | 13,909 | 265349 | 0,23% |
| 64 | NI | 13,973 | 293739 | 0,25% |
| 65 | NI | 14,211 | 142564 | 0,12% |
| 66 | NI | 14,569 | 299934 | 0,26% |
| 68 | NI | 14,625 | 228103 | 0,20% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 69 | NI | 17,977 | 757723 | 0,66% |
| 70 | NI | 18,145 | 1238683 | 1,07% |
| 71 | NI | 18,18 | 463436 | 0,40% |
| 72 | NI | 18,222 | 401604 | 0,35% |
| 73 | 17-(1,5-Dimethylhexyl)-10,13-dimethyl-1,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-dodecahydrocyclopenta[a]phenanthren-4-one | 18,306 | 1016837 | 0,88% |
| 74 | Stigmastan-6,22-dien, 3,5-dedihydro- | 18,482 | 2989396 | 2,59% |
| 75 | NI | 18,832 | 261840 | 0,23% |

**Tabela 24:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Desmodesmus sp.*., com clorofórmio + metanol, sobre AL1

| | **Substância** | **Ret Time** | **Area** | **%Area** |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Carbon dioxide | 1.587 | 57960279 | 4,83% |
| 2 | Propene | 1.659 | 62442626 | 5,20% |
| 3 | 2-Butene | 1.745 | 142334142 | 11,85% |
| 4 | 2-Pentene, (E)- | 1.957 | 17491990 | 1,46% |
| 5 | 1,3-Butadiene, 2-methyl- | 1.998 | 49009128 | 4,08% |
| 6 | Cyclopentene | 2.222 | 18260921 | 1,52% |
| 7 | 1-Hexene | 2.457 | 53851220 | 4,49% |
| 8 | 1,4-Hexadiene, (Z)- | 3.022 | 4569739 | 0,38% |
| 9 | Benzene | 3.210 | 11075998 | 0,92% |
| 10 | Cyclohexene | 3.314 | 6870399 | 0,57% |
| 11 | 1-Heptene | 3.445 | 17711154 | 1,48% |
| 12 | Heptane | 3.519 | 18917399 | 1,58% |
| 13 | 1,3,5-Heptatriene, (E,E)- | 4.288 | 5105566 | 0,43% |
| 14 | 1,3-Cycloheptadiene | 4.399 | 1819799 | 0,15% |
| 15 | 1,3-Cycloheptadiene | 4.459 | 9431723 | 0,79% |
| 16 | Toluene | 4.544 | 11914640 | 0,99% |
| 17 | 1-Octene | 4.716 | 16970809 | 1,41% |
| 18 | Octane | 4.804 | 11350496 | 0,95% |
| 19 | 1-Methyl-2-methylenecyclohexane | 5.136 | 4424566 | 0,37% |
| 20 | 1-Methylcycloheptene | 5.455 | 4798625 | 0,40% |
| 21 | Ethylbenzene | 5.770 | 5271072 | 0,44% |
| 22 | 1-Nonene | 5.932 | 12145695 | 1,01% |
| 23 | Nonane | 6.006 | 8414695 | 0,70% |
| 24 | Decene | 6.115 | 9548391 | 0,80% |
| 25 | Decane | 6.960 | 9028213 | 0,75% |
| 26 | trans-3-Decene | 6.988 | 4896969 | 0,41% |
| 27 | | 7.024 | 10699536 | 0,89% |
| 28 | 1-Decene, 4-methyl- | 7.163 | 5750259 | 0,48% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 29 | NI | 7.388 | 4347413 | 0,36% |
| 30 | NI | 7.561 | 2498875 | 0,21% |
| 31 | Cycloheptane, 1,3,5-tris(methylene)- | 7.722 | 7583054 | 0,63% |
| 32 | Benzene, 1-methyl-3-propyl- | 7.777 | 8650788 | 0,72% |
| 33 | 1-Undecene | 7.844 | 16615643 | 1,38% |
| 34 | Undecane | 7.906 | 12507883 | 1,04% |
| 35 | 4-Undecene, (Z)- | 7.991 | 5468414 | 0,46% |
| 36 | 5-Undecene | 8.061 | 3301025 | 0,27% |
| 37 | 1-Dodecene | 8.644 | 14341506 | 1,19% |
| 38 | Dodecane | 8.698 | 8808151 | 0,73% |
| 39 | 1-Decene, 3,4-dimethyl- | 8.798 | 3425675 | 0,29% |
| 40 | Cyclopropane, 1-methyl-2-octyl- | 8.865 | 5238990 | 0,44% |
| 41 | 3-Undecene, 7-methyl-, (Z)- | 8.924 | 1387508 | 0,12% |
| 42 | NI | 9.231 | 2274894 | 0,19% |
| 43 | 1-Tridecene | 9.389 | 26932734 | 2,24% |
| 44 | Tridecane | 9.427 | 13780792 | 1,15% |
| 45 | 2-Tridecene, (Z)- | 9.487 | 3937217 | 0,33% |
| 46 | Cyclopentane, 1,2-dibutyl- | 9.805 | 11666973 | 0,97% |
| 47 | Nonane, 5-butyl- | 9.958 | 3542868 | 0,30% |
| 48 | Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl- | 10.006 | 8160780 | 0,68% |
| 49 | 1-Tetradecene | 10.063 | 41037220 | 3,42% |
| 50 | Tetradecane | 10.165 | 3119233 | 0,26% |
| 51 | 3-Tetradecene, (Z)- | 10.243 | 1702976 | 0,14% |
| 52 | Cyclotetradecane | 10.488 | 3031723 | 0,25% |
| 54 | Cyclohexene, 1-octyl- | 10.635 | 1.199.767 | 0,10% |
| 55 | 1-Pentadecene | 10.722 | 7202102 | 0,60% |
| 57 | Pentadecane | 10.740 | 5143858 | 0,43% |
| 58 | NI | 11.159 | 4893330 | 0,41% |
| 59 | 1-Pentadecyne | 11.267 | 9012221 | 0,75% |
| 60 | 7-Hexadecene, (Z)- | 11.334 | 10200429 | 0,85% |
| 61 | Heptadecane | 11.941 | 18466986 | 1,54% |
| 62 | NI | 12.119 | 12642387 | 1,05% |
| 63 | NI | 12.183 | 3171975 | 0,26% |
| 64 | NI | 12.436 | 3544352 | 0,30% |
| 65 | NI | 12.467 | 2147411 | 0,18% |
| 66 | NI | 12.622 | 6045984 | 0,50% |
| 68 | 1- Octadecene | 12.712 | 131326906 | 10,94% |
| 69 | Octadecane | 12.753 | 19974217 | 1,66% |
| 70 | NI | 12.795 | 2061515 | 0,17% |
| 71 | NI | 12.869 | 3169863 | 0,26% |
| 72 | 9-Eicosyne | 12.942 | 51883543 | 4,32% |
| 73 | NI | 12.992 | 8277450 | 0,69% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 74 | Fumaric acid, cis-hex-3-enyl heptyl ester | 13.062 | 11326080 | 0,94% |
| 75 | 11-Tricosene | 13.501 | 1667327 | 0,14% |
| 76 | NI | 13.917 | 1563726 | 0,13% |
| 77 | NI | 13.996 | 2701080 | 0,22% |
| 78 | NI | 14.213 | 1314555 | 0,11% |
| 79 | NI | 14.439 | 2991794 | 0,25% |
| 80 | NI | 14.577 | 1848206 | 0,15% |
| 81 | NI | 14.625 | 925119 | 0,1% |
| 82 | NI | 14.765 | 1188338 | 0,10% |
| 83 | NI | 14.827 | 1197342 | 0,10% |
| 84 | NI | 14.883 | 3680643 | 0,31% |
| 85 | NI | 14.969 | 1764960 | 0,15% |
| 86 | NI | 15.318 | 2359142 | 0,20% |
| 87 | NI | 17.978 | 6885432 | 0,57% |
| 88 | NI | 18.145 | 13489009 | 1,12% |
| 89 | NI | 18.180 | 6948230 | 0,58% |
| 90 | NI | 18.227 | 3166612 | 0,26% |
| 91 | NI | 18.314 | 8052368 | 0,67% |
| 92 | NI | 18.487 | 21801254 | 1,82% |

**Tabela 25:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Halamphora co.*, com hexano, sobre AL1

| SS_H_HEXANO_AL1_600 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **N°** | RT | Substância | Área | %Área |
| 1 | 1.480 | Dióxido de Carbono | 19359295 | **0,96%** |
| 2 | 1.644 | Propene + Butene | 324049123 | **16,01%** |
| 3 | 1.892 | 1-Pentene | 213331666 | **10,54%** |
| 4 | 2.040 | 1-Penten-3-yne | 26466233 | **1,31%** |
| 5 | 2.114 | 1,3-Pentadiene, (E)- | 16686894 | **0,82%** |
| 6 | 2.158 | Cyclopropane, ethylidene- | 72487283 | **3,58%** |
| 7 | 2.400 | 1-Hexene | 123828722 | **6,12%** |
| 8 | 2.591 | Cyclopropane, (1-methylethylidene)- | 14665928 | **0,72%** |
| 9 | 2.824 | 1,3-Cyclohexadiene | 17945561 | **0,89%** |
| 10 | 2.900 | Cyclohexene | 47505264 | **2,35%** |
| 11 | 3.064 | NI | 14485324 | **0,72%** |
| 12 | 3.112 | Benzene | 28736757 | **1,42%** |
| 13 | 3.384 | 1-Heptene | 27163467 | **1,34%** |
| 14 | 3.458 | Heptane | 19146910 | **0,95%** |
| 15 | 3.774 | Cycloheptane | 11071956 | **0,55%** |
| 16 | 4.242 | 1,3-Cycloheptadiene | 10641349 | **0,53%** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 17 | 4.351 | 1,3,5-Hexatriene, 3-methyl-, (E)- | 7095273 | **0,35%** |
| 18 | 4.415 | 3-Methylenecyclohexene | 11095445 | **0,55%** |
| 19 | 4.500 | Toluene | 27143326 | **1,34%** |
| 20 | 4.683 | 1-Octene | 46042256 | **2,27%** |
| 21 | 4.778 | Octane | 27398531 | **1,35%** |
| 22 | 5.098 | 3-Octyne | 17498642 | **0,86%** |
| 23 | 5.327 | 1-Heptene, 4-methyl- | 8697570 | **0,43%** |
| 24 | 5.441 | NI | 11239072 | **0,56%** |
| 25 | 5.516 | NI | 6573107 | **0,32%** |
| 26 | 5.745 | p-Xylene | 24877832 | **1,23%** |
| 27 | 5.917 | 1-Nonene | 41838716 | **2,07%** |
| 28 | 6.005 | Nonane | 20984796 | **1,04%** |
| 29 | 6.122 | 4-Nonene | 22034950 | **1,09%** |
| 30 | 6.207 | 3-Nonene, (E)- | 10970655 | **0,54%** |
| 31 | 6.455 | 1,3-Nonadiene, (E)- | 11569450 | **0,57%** |
| 32 | 6.957 | 1-Decene | 41033161 | **2,03%** |
| 33 | 7.029 | Decane | 26605979 | **1,31%** |
| 34 | 7.177 | Octane, 3,5-dimethyl- | 7002249 | **0,35%** |
| 35 | 7.231 | Cyclohexane, (2-methylpropyl)- | 10598431 | **0,52%** |
| 36 | 7.412 | D-Limonene | 19639937 | **0,97%** |
| 37 | 7.569 | 1,6-Cyclodecadiene | 8157334 | **0,40%** |
| 38 | 7.720 | Benzene, butyl- | 20642643 | **1,02%** |
| 39 | 7.853 | 1-Undecene | 45424688 | **2,24%** |
| 40 | 7.914 | Undecane | 33989357 | **1,68%** |
| 41 | 8.029 | 4-Undecene, (Z)- | 5844514 | **0,29%** |
| 42 | 8.048 | Cyclodecene, 1-methyl- | 4938574 | **0,24%** |
| 43 | 8.101 | 4-Undecene, (Z)- | 29633180 | **1,46%** |
| 44 | 8.152 | Naphthalene, decahydro-2-methyl- | 581318 | **0,03%** |
| 45 | 8.295 | Cycloundecene(E) | 3685991 | **0,18%** |
| 46 | 8.321 | NI | 3604866 | **0,18%** |
| 47 | 8.375 | Cyclopentene,1-hexyl- | 5375221 | **0,27%** |
| 48 | 8.442 | Benzene, (1-ethylpropyl)- | 6554024 | **0,32%** |
| 49 | 8.648 | 1-Dodecene | 59739672 | **2,95%** |
| 50 | 8.711 | Dodecane | 33419697 | **1,65%** |
| 51 | 8.818 | 3-Dodecene | 10118411 | **0,50%** |
| 52 | 8.890 | 4-Dodecene, (Z)- | 7880312 | **0,39%** |
| 53 | 9.090 | Cyclohexane, (4-methylpentyl)- | 4451996 | **0,22%** |
| 54 | 9.160 | Cyclopentene,1-heptyl- | 5899277 | **0,29%** |
| 55 | 9.249 | Cyclohexene,3-hexyl- | 7728786 | **0,38%** |
| 56 | 9.345 | Benzene, hexyl- | 13785206 | **0,68%** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 57 | 9.393 | 1-Tridecene | 46618709 | **2,30%** |
| 58 | 9.443 | Tridecane | 29904025 | **1,48%** |
| 59 | 9.512 | 3-Tridecene | 4734782 | **0,23%** |
| 60 | 9.623 | Bicyclo[4.1.0]heptane, 2-methyl-7-pentyl- | 6958100 | **0,34%** |
| 61 | 9.672 | NI | 4001192 | **0,20%** |
| 62 | 9.710 | NI | 2436698 | **0,12%** |
| 63 | 9.761 | NI | 2150800 | **0,11%** |
| 64 | 9.823 | Cyclopentane, 1,2-dibutyl | 21777189 | **1,08%** |
| 65 | 9.882 | NI | 4290416 | **0,21%** |
| 66 | 9.951 | NI | 7565682 | **0,37%** |
| 67 | 9.977 | 1,13-Tetradecadiene | 14686277 | **0,73%** |
| 68 | 10.014 | Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,1,6-trimethyl- | 43959916 | **2,17%** |
| 69 | 10.073 | 1-Tetradecene | 83354249 | **4,12%** |
| 70 | 10.138 | Tetradecane | 16959870 | **0,84%** |
| 71 | 10.186 | 4-Tetradecene, (Z)- | 8774097 | **0,43%** |
| 72 | 10.244 | 3-Tetradecene, (Z)- | 3666362 | **0,18%** |
| 73 | 10.277 | NI | 2172578 | **0,11%** |
| 74 | 10.323 | 1-Tetradecyne | 2297265 | **0,11%** |
| 75 | 10.371 | NI | 2246788 | **0,11%** |
| 76 | 10.456 | NI | 1268419 | **0,06%** |
| 77 | 10.474 | 1,5,9,13-Tetradecatetraene | 434840 | **0,02%** |
| 78 | 10.509 | Cyclotetradecane | 1984901 | **0,10%** |
| 79 | 10.533 | NI | 1680659 | **0,08%** |
| 80 | 10.668 | NI | 8197942 | **0,40%** |
| 81 | 10.691 | NI | 4272937 | **0,21%** |
| 82 | 10.749 | 1-Pentadecene | 14632160 | **0,72%** |
| 83 | 10.783 | Pentane | 16874210 | **0,83%** |
| 84 | 11.159 | 1-Phenyl-1-nonyne | 1371749 | **0,1%** |
| 85 | 11.309 | NI | 4955755 | **0,24%** |
| 86 | 11.367 | 1-Hexadecene | 6084626 | **0,30%** |
| 87 | 11.394 | Hexadecane | 8414059 | **0,42%** |
| 88 | 11.651 | NI | 1812572 | **0,09%** |
| 89 | 11.671 | NI | 2269048 | **0,11%** |
| 90 | 11.737 | NI | 2316254 | **0,11%** |
| 91 | 11.801 | NI | 3152745 | **0,16%** |
| 92 | 11.913 | NI | 5142045 | **0,25%** |
| 93 | 11.961 | Benzene, decyl- | 15173144 | **0,75%** |
| 94 | 12.082 | Tetradecanenitrile | 6983092 | **0,34%** |
| 95 | 12.130 | 1-Heptadecene | 22516719 | **1,11%** |
| 96 | 12.193 | Heptadecane | 7041864 | **0,35%** |
| 97 | 12.305 | NI | 2870914 | **0,14%** |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 98 | 12.449 | NI | 3854702 | **0,19%** |
| 99 | 12.487 | NI | 3288596 | **0,16%** |
| 100 | 12.510 | NI | 5259496 | **0,26%** |
| 101 | 12.635 | NI | 7245185 | **0,36%** |
| 102 | 12.725 | 1- Octadecene | 67851159 | **3,35%** |
| 103 | 12.770 | Octadecane | 10956302 | **0,54%** |
| 104 | 12.885 | NI | 4195702 | **0,21%** |
| 105 | 12.957 | NI | 24264362 | **1,20%** |
| 106 | 13.082 | NI | 24181712 | **1,19%** |
| 107 | 13.152 | NI | 37034107 | **1,83%** |
| 108 | 13.323 | NI | 2291520 | **0,11%** |
| 109 | 13.538 | NI | 4270658 | **0,21%** |
| 110 | 14.477 | NI | 2024606 | **0,10%** |
| 111 | 14.609 | NI | 2068078 | **0,10%** |
| 112 | 18.498 | Cholesta-6,22,24-triene, 4,4-dimethyl- | 8080734 | **0,40%** |

**Tabela 26:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Halamphora co*., com clorofórmio/metanol, sobre AL1

| SS_H_CLOROFORMIO_METANOL_AL1_600 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| N° | R.T. | Substância | Área | % Área |
| 1 | 1.465 | Carbon dioxide | 41298486 | 2,24% |
| 2 | 1.627 | C3 + C4 | 191194390 | 10,35% |
| 3 | 1.841 | 2-Pentene | 42726092 | 2,31% |
| 4 | 1.872 | 3,4-Pentadienal | 26410695 | 1,43% |
| 5 | 1.887 | 1,4-Pentadiene | 113038234 | 6,12% |
| 6 | 2.130 | NI | 35451672 | 1,92% |
| 7 | 2.379 | 1-Hexene | 94665532 | 5,13% |
| 8 | 2.563 | Hexane | 21284541 | 1,15% |
| 9 | 2.803 | NI | 13121939 | 0,71% |
| 10 | 2.878 | NI | 49010230 | 2,65% |
| 11 | 3.057 | NI | 11031055 | 0,60% |
| 12 | 3.371 | 1-Heptene | 28892297 | 1,56% |
| 13 | 3.440 | Heptane | 21796854 | 1,18% |
| 14 | 4.234 | NI | 4183855 | 0,23% |
| 15 | 4.407 | NI | 10871444 | 0,59% |
| 16 | 4.501 | NI | 7988453 | 0,43% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 17 | 4.675 | 1-Octene | 50230459 | 2,72% |
| 18 | 4.768 | Octane | 34319998 | 1,86% |
| 19 | 5.092 | p-Xylene | 17904616 | 0,97% |
| 20 | 5.434 | NI | 8753534 | 0,47% |
| 21 | 5.742 | Ethylbenzene | 28424250 | 1,54% |
| 22 | 5.914 | 1-Nonene | 52498753 | 2,84% |
| 23 | 5.998 | Nonane | 27187170 | 1,47% |
| 24 | 6.138 | Cyclopentane, butyl- | 23594096 | 1,28% |
| 25 | 6.843 | Benzene, propyl- | 14958817 | 0,81% |
| 26 | 6.956 | 1-Decene | 61100105 | 3,31% |
| 27 | 7.017 | Decano | 42097734 | 2,28% |
| 28 | 7.172 | Benzene, 1-ethyl-3-methyl- | 23715927 | 1,28% |
| 29 | 7.233 | Benzene, 1,3,5-trimethyl- | 9628012 | 0,52% |
| 30 | 7.316 | NI | 791113 | 0,04% |
| 31 | 7.440 | Cyclodecene | 5818542 | 0,32% |
| 32 | 7.526 | NI | 1116849 | 0,06% |
| 33 | 7.584 | NI | 2564637 | 0,14% |
| 34 | 7.612 | NI | 2814698 | 0,15% |
| 35 | 7.696 | Benzene, 1,2-diethyl- | 3207656 | 0,17% |
| 36 | 7.738 | Benzene, tert-butyl- | 5289749 | 0,29% |
| 37 | 7.854 | 1-Undecene | 26517126 | 1,44% |
| 38 | 7.909 | Undecane | 40966286 | 2,22% |
| 39 | 8.383 | 4-Undecene, (Z)- | 3270018 | 0,18% |
| 40 | 8.447 | Cyclodecene, 1-methyl- | 4223780 | 0,23% |
| 41 | 8.509 | Naphthalene, decahydro-2-methyl- | 2253901 | 0,12% |
| 42 | 8.652 | 1-Dodecene | 50954816 | 2,76% |
| 43 | 8.713 | Dodecano | 23431367 | 1,27% |
| 44 | 8.823 | 3-Dodecene | 14345388 | 0,78% |
| 45 | 8.899 | NI | 8159576 | 0,44% |
| 46 | 8.952 | Cyclohexane, (4-methylpentyl)- | 2111390 | 0,11% |
| 47 | 9.099 | NI | 3005813 | 0,16% |
| 48 | 9.172 | Cyclopentene,1-heptyl- | 5041910 | 0,27% |
| 49 | 9.256 | Cyclohexene,3-hexyl- | 7519252 | 0,41% |
| 50 | 9.345 | Benzene, hexyl- | 3362375 | 0,18% |
| 51 | 9.399 | 1-Tridecene | 48897523 | 2,65% |
| 52 | 9.446 | Tridecane | 32260169 | 1,75% |
| 53 | 9.547 | NI | 2164595 | 0,12% |
| 54 | 9.630 | NI | 1598657 | 0,09% |
| 55 | 9.827 | Cyclopentane, 1,2-dibutyl- | 15481939 | 0,84% |
| 56 | 9.979 | Cyclohexene,1-heptyl- | 10634564 | 0,58% |
| 57 | 10.021 | Z-1,9-Tetradecadiene | 27626296 | 1,50% |
| 58 | 10.076 | 1-Tetradecene | 72535901 | 3,93% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 59 | 10.137 | Tetradecane | 11119511 | 0,60% |
| 60 | 10.758 | 1-Pentadecene | 8116888 | 0,44% |
| 61 | 10.789 | Pentadecane | 6892747 | 0,37% |
| 62 | 11.371 | 1-Hexadecene | 6183137 | 0,33% |
| 63 | 11.677 | NI | 2335391 | 0,13% |
| 64 | 11.979 | Benzene, decyl- | 10429772 | 0,56% |
| 65 | 12.135 | 1-Heptadecene | 18509102 | 1,00% |
| 66 | 12.204 | Heptadecane | 7182497 | 0,39% |
| 67 | 12.453 | NI | 3195011 | 0,17% |
| 68 | 12.638 | NI | 7170136 | 0,39% |
| 69 | 12.725 | 1-Octadecene | 92786513 | 5,02% |
| 70 | 12.772 | Octadecane | 22874558 | 1,24% |
| 71 | 12.821 | NI | 2417588 | 0,13% |
| 72 | 12.887 | NI | 5368635 | 0,29% |
| 73 | 12.957 | 9-Octadecyne | 31278632 | 1,69% |
| 74 | 13.083 | NI | 7569930 | 0,41% |
| 75 | 13.182 | Heptadecanenitrile | 11065201 | 0,60% |
| 76 | 13.540 | NI | 5548543 | 0,30% |
| 77 | 13.705 | NI | 2188964 | 0,12% |
| 80 | 13.944 | NI | 1933535 | 0,10% |
| 81 | 14.478 | NI | 2847227 | 0,15% |
| 85 | 17.765 | NI | 2906715 | 0,16% |
| 86 | 18.385 | NI | 4923962 | 0,27% |
| 87 | 18.481 | NI | 28324329 | 1,53% |

**Tabela 27:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Halamphora co.,*com hexano/isopropanol, sobre AL1

| **N°** | **R.T.** | **Substância** | | **Área** |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.630 | Carbon dioxide | | 15269373 |
| 2 | 1.757 | Propene | | 83431759 |
| 3 | 1.798 | butene | | 129051453 |
| 4 | 2.044 | pentene | 6,57 | 88211722 |
| 5 | 2.256 | 3-Penten-1-yne, (E)- | 2,93 | 39340500 |
| 6 | 2.536 | 1-Hexene | 6,75 | 90565298 |
| 7 | 3.180 | 1,4-Hexadiene, (Z)- | 1,96 | 26372512 |
| 8 | 3.224 | Benzene | 1,36 | 18244449 |
| 9 | 3.470 | 1-Heptene | 2,14 | 28748505 |
| 10 | 3.548 | Heptane | 2,20 | 29574067 |
| 11 | 3.854 | 2,4-Hexadien-1-ol | 0,70 | 9416212 |
| 12 | 4.316 | Cyclopentane, ethylidene- | 0,35 | 4679731 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 13 | 4.481 | 1,3-Cycloheptadiene | 0,19 | 2536524 |
| 14 | 4.563 | 1,3,5-Cycloheptatriene | 0,38 | 5081555 |
| 15 | 4.721 | 1-Octene | 2,18 | 29326252 |
| 16 | 4.819 | Octane | 1,33 | 17881839 |
| 17 | 5.152 | Cyclohexene, 1,2-dimethyl- | 0,42 | 5591232 |
| 18 | 5.496 | 1,4-Heptadiene, 3-methyl- | 0,34 | 4590260 |
| 19 | 5.778 | Cyclopentene,1-(2-propenyl)- | 0,62 | 8257114 |
| 20 | 5.928 | 1-Nonene | 2,29 | 30772074 |
| 21 | 6.028 | Nonane | 1,27 | 17042829 |
| 22 | 6.174 | 4-Nonene | 0,69 | 9278002 |
| 23 | 6,252 | 3-Nonene, (E)- | 0,14 | 1928016 |
| 24 | 6,377 | 3-Octyne, 6-methyl- | 0,04 | 515061 |
| 25 | 6,499 | 1,3-Nonadiene, (E)- | 0,09 | 1274334 |
| 26 | 6,654 | Cyclopentene, 1-butyl- | 0,12 | 1671512 |
| 27 | 6,821 | Benzene, propyl- | 0,14 | 1835429 |
| 28 | 6,863 | NI | 0,13 | 1730522 |
| 29 | 6.956 | 1-Decene | 2,62 | 35236467 |
| 30 | 7.036 | Decane | 1,18 | 15808585 |
| 31 | 7.183 | 4-Decene | 0,45 | 6030977 |
| 32 | 7.249 | trans-3-Decene | 0,10 | 1369656 |
| 33 | 7.331 | 3-Decen-1-yne, (E)- | 0,17 | 2313315 |
| 34 | 7.421 | 1,1'-Bicyclopentyl | 0,54 | 7272996 |
| 35 | 7.529 | 1,6-Cyclodecadiene | 0,11 | 1468819 |
| 36 | 7.580 | 2H-Indeno[1,2-b]oxirene, octahydro-, (1aα,1bβ,5aα,6aα)- | 0,22 | 3017459 |
| 37 | 7.643 | Octane, 2,7-dimethyl- | 0,19 | 2516160 |
| 38 | 7.710 | Naphthalene, decahydro-, trans- | 0,61 | 8145820 |
| 39 | 7.847 | 1-Undecene | 2,88 | 38678349 |
| 40 | 7.917 | Undecane | 1,38 | 18539436 |
| 41 | 8.029 | 4-Undecene, (Z)- | 0,22 | 2962652 |
| 42 | 8.102 | 3-Undecene, (Z)- | 0,21 | 2857656 |
| 43 | 8.298 | Cycloundecane | 0,05 | 655333 |
| 44 | 8.381 | Cyclopentane, hexyl- | 0,19 | 2487491 |
| 45 | 8.444 | Benzene, (1-ethylpropyl)- | 0,10 | 1350514 |
| 46 | 8.523 | 6-Butyl-1,4-cycloheptadiene | 0,33 | 4424011 |
| 47 | 8.554 | Benzene, pentyl- | 0,34 | 4574330 |
| 48 | 8.639 | 1-Dodecene | 6,25 | 83889728 |
| 49 | 8.711 | Dodecane | 1,35 | 18173552 |
| 50 | 8.816 | 4-Dodecene, (Z)- | 0,59 | 7962802 |
| 51 | 8.885 | 3-Dodecene, (Z)- | 0,39 | 5278647 |
| 52 | 9.090 | Cyclododecane | 0,12 | 1641052 |
| 53 | 9.153 | Cyclopentene,1-heptyl- | 0,39 | 5269442 |
| 54 | 9.205 | Coluna | 0,00 | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 55 | 9.248 | Cyclohexene,1-hexyl- | 0,39 | 5271814 |
| 56 | 9.339 | Benzene, hexyl- | 0,37 | 5027662 |
| 57 | 9.382 | 1-Tridecene | 3,47 | 46516082 |
| 58 | 9.437 | Tridecane | 1,98 | 26638392 |
| 59 | 9.513 | 4-Tridecene, (Z)- | 0,43 | 5755752 |
| 60 | 9.611 | 3-Tridecene, (Z)- | 0,32 | 4231982 |
| 61 | 9.670 | 1-Cyclohexylheptene | 0,11 | 1510207 |
| 62 | 9.752 | NI | 0,07 | 940398 |
| 63 | 9.820 | Cyclopentane, 1,2-dibutyl- | 0,98 | 13172227 |
| 64 | 10.010 | 1,13-Tetradecadiene | 2,18 | 29299450 |
| 65 | 10.067 | 1-Tetradecene | 7,42 | 99567437 |
| 66 | 10.183 | Tetradecane | 0,61 | 8130314 |
| 67 | 10.235 | 4-Tetradecene, (E)- | 0,07 | 945268 |
| 68 | 10.264 | Cyclotetradecane | 0,18 | 2386203 |
| 69 | 10.319 | Cyclohexene, 1-octyl- | 0,14 | 1927032 |
| 70 | 10.370 | Benzocyclodecene, tetradecahydro- | 0,14 | 1897829 |
| 71 | 10.506 | Decane, 2,3,5,8-tetramethyl- | 0,19 | 2491172 |
| 72 | 10.557 | Benzene, 1,2-bis(1-buten-3-yl)- | 0,08 | 1087633 |
| 73 | 10.656 | NI | 0,25 | 3308858 |
| 74 | 10.684 | NI | 0,32 | 4266180 |
| 75 | 10.735 | 1-Pentadecene | 1,31 | 17648599 |
| 76 | 10.777 | Pentadecane | 0,51 | 6803950 |
| 77 | 10.832 | 4-Pentadecene, (Z)- | 0,13 | 1795370 |
| 78 | 10.914 | 3-Pentadecene, (Z)- | 0,08 | 1087766 |
| 79 | 10.943 | NI | 0,07 | 960437 |
| 80 | 11.033 | NI | 0,05 | 733233 |
| 81 | 11.143 | Benzene, 1-methyl-2-[(4-methylphenyl)methyl]- | 0,08 | 1015067 |
| 82 | 11.199 | NI | 0,09 | 1232075 |
| 83 | 11.292 | 7-Hexadecene | 0,28 | 3740856 |
| 84 | 11.355 | 1-Hexadecene | 0,75 | 10068990 |
| 85 | 11.512 | 7-Hexadecene, (Z)- | 0,05 | 682303 |
| 86 | 11.603 | Pentadecanal- | 0,08 | 1084788 |
| 87 | 11.641 | NI | 0,05 | 690387 |
| 88 | 11.783 | 1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl- | 0,12 | 1677777 |
| 89 | 11.862 | 10-Phenyl-n-decanol | 0,19 | 2515599 |
| 90 | 11.933 | 1-Heptadecene | 1,05 | 14043336 |
| 91 | 12.069 | NI | 0,25 | 3379480 |
| 92 | 12.131 | 1-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl- | 1,22 | 16349955 |
| 93 | 12.195 | cis-2-Methyl-7-octadecene | 0,28 | 3703780 |
| 94 | 12.304 | Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-nonyl- | 0,19 | 2537202 |
| 95 | 12.339 | Dodecanoic acid, 4-penten-1-yl | 0,10 | 1335981 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | ester | | |
| 96 | 12.448 | NI | 0,60 | 8093007 |
| 97 | 12.481 | NI | 0,19 | 2539755 |
| 98 | 12.508 | NI | 0,14 | 1899484 |
| 99 | 12.541 | NI | 0,11 | 1412463 |
| 100 | 12.635 | NI | 0,08 | 1012144 |
| 101 | 12.650 | 1-Hexadecanal | 0,19 | 2534309 |
| 102 | 12.698 | NI | 0,06 | 804998 |
| 103 | 12.725 | 1-Octadecene | 4,77 | 64031526 |
| 104 | 12.766 | Octadecane | 0,83 | 11090108 |
| 105 | 12.879 | NI | 0,24 | 3280440 |
| 106 | 12.954 | Phytol | 2,03 | 27290347 |
| 107 | 13.074 | NI | 0,37 | 4983436 |
| 108 | 13.096 | 2-Nonadecanone | 0,30 | 4064347 |
| 109 | 13.137 | Hexadecanenitrile | 0,47 | 6329424 |
| 110 | 13.504 | 10-Heneicosene | 0,14 | 1878026 |
| 111 | 13.568 | NI | 0,18 | 2464051 |
| 112 | 13.841 | 13-Tetradecen-1-ol acetate | 0,40 | 5376781 |
| 113 | 13.918 | cis-Vaccenic acid | 0,60 | 8097905 |
| 114 | 14.448 | Cyclohexane, 1,1',1"-(1-propanyl-2-ylidene)tris- | 0,27 | 3623031 |
| 115 | 14.588 | NI | 0,13 | 1691202 |
| 116 | 14.639 | NI | 0,14 | 1828846 |
| 117 | 17.806 | NI | 0,10 | 1237788 |
| 118 | 18.278 | NI | 0,20 | 2703388 |
| 119 | 18.323 | NI | 0,33 | 4471648 |
| 120 | 18.374 | NI | 0,24 | 3260858 |
| 121 | 18.438 | NI | 0,63 | 8422730 |
| 122 | 18.473 | Cholesta-6,22,24-triene, 4,4-dimethyl- | 3,18 | 42738399 |

**Tabela 28:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Nannochloropsis oc.,*com hexano, sobre AL1

| SS_NANNO_HEXANO_AL1 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **N°** | **Ret Time** | **Nome** | **Area** | **%Area** |
| 1 | 1.657 | Carbon dioxide | 8125657 | 2,88% |
| 2 | 1.816 | Propene | 76140050 | 26,98% |
| 3 | 2.045 | 1-Butene | 25226059 | 8,94% |
| 4 | 2.324 | 1,4-Pentadiene | 5350201 | 1,90% |
| 5 | 2.559 | 1-Hexene | 34761012 | 12,32% |
| 6 | 3.485 | 1-Heptene | 7947185 | 2,82% |
| 7 | 3.560 | Heptane | 8293918 | 2,94% |
| 8 | 4.733 | Toluene | 7688771 | 2,72% |
| 9 | 4.826 | 1-Octene | 5041908 | 1,79% |
| 10 | 5.792 | Octane | 340902 | 0,12% |
| 11 | 5.937 | 1-Nonene | 6676916 | 2,37% |
| 12 | 6.034 | Nonane | 5399832 | 1,91% |
| 13 | 6.961 | 1-Decene | 6980977 | 2,47% |
| 14 | 7.040 | Decane | 3579165 | 1,27% |
| 15 | 7.712 | 1-Undecene | 8073909 | 2,86% |
| 16 | 7.847 | Undecane | 3527329 | 1,25% |
| 17 | 7.942 | 4-Undecene, (Z)- | 871861 | 0,31% |
| 18 | 8.020 | 3-Undecene, (Z)- | 714305 | 0,25% |
| 19 | 8.127 | Cycloundecene(E) | 1629671 | 0,58% |
| 20 | 8.185 | Cyclopentene,1-hexyl- | 955872 | 0,34% |
| 21 | 8.333 | NI | 923880 | 0,33% |
| 22 | 8.406 | Cyclodecene, 1-methyl- | 829400 | 0,29% |
| 23 | 8.461 | NI | 566620 | 0,20% |
| 24 | 8.569 | 1,11-Dodecadiene | 2094752 | 0,74% |
| 25 | 8.620 | Dodecene | 15226580 | 5,40% |
| 26 | 8.680 | Dodecane | 3940588 | 1,40% |
| 27 | 8.726 | 4-Dodecene, (E)- | 1362586 | 0,48% |
| 28 | 8.804 | 3-Dodecene, (E)- | 784547 | 0,28% |
| 29 | 8.898 | Cyclododecene | 1395771 | 0,49% |
| 30 | 8.992 | Hexylidencyclohexane | 354443 | 0,13% |
| 31 | 9.188 | Cyclopentene,1-heptyl- | 403887 | 0,14% |
| 32 | 9.318 | 1,12-Tridecadiene | 1517911 | 0,54% |
| 33 | 9.384 | 1-Tridecene | 4887028 | 1,68% |
| 34 | 9.437 | Tridecane | 3646303 | 1,25% |
| 35 | 9.824 | Heptylcyclohexane | 568548 | 0,20% |
| 36 | 10.008 | NI | 1854276 | 0,66% |
| 37 | 10.065 | 1-Tetradecene | 11513950 | 4,08% |
| 38 | 10.123 | Tetradecane | 974743 | 0,35% |
| 39 | 10.186 | 1,13-Tetradecadiene | 344275 | 0,12% |
| 40 | 10.733 | 1-Pentadecene | 2113090 | 0,75% |
| 44 | 10.775 | Pentadecane | 658018 | 0,23% |
| 45 | 11.174 | NI | 478331 | 0,17% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 46 | 11.283 | NI | 813394 | 0,29% |
| 47 | 11.349 | 1-Hexadecene | 1191267 | 0,42% |
| 48 | 11.384 | Hexadecane | 700575 | 0,25% |
| 49 | 11.923 | NI | 671586 | 0,24% |
| 50 | 11.954 | 1-Heptadecene | 2351211 | 0,83% |
| 51 | 12.130 | Heptadecane | 890265 | 0,32% |
| 52 | 12.480 | NI | 418080 | 0,15% |
| 53 | 12.730 | NI | 1247600 | 0,44% |
| 54 | 12.960 | NI | 508886 | 0,18% |
| 55 | 13.005 | NI | 217805 | 0,08% |
| 56 | 13.116 | NI | 399153 | 0,14% |
| 57 | 13.510 | NI | 281601 | 0,10% |
| 58 | 13.847 | NI | 297566 | 0,11% |
| 59 | 13.923 | NI | 399748 | 0,14% |
| 60 | 13.986 | NI | 275542 | 0,10% |
| 61 | 14.886 | NI | 448478 | 0,16% |
| 62 | 15.306 | NI | 705835 | 0,25% |
| 63 | 15.718 | NI | 447238 | 0,16% |
| 64 | 15.871 | NI | 295745 | 0,10% |
| 65 | 16.499 | NI | 1211048 | 0,43% |
| 66 | 16.652 | NI | 342025 | 0,12% |
| 68 | 16.909 | NI | 396363 | 0,14% |
| 69 | 17.333 | NI | 626079 | 0,22% |
| 70 | 17.740 | NI | 972523 | 0,34% |

**Tabela 29:** Produtos de pirólise catalítica, a 60,0°C de extrato de *Nannochloropsis oc.,*com hexano/isopropanol, sobre AL1

| SS_NANNO_HEXANO+ISOPROPANOL_AL1 | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **N°** | **Ret Time** | **Nome** | **Area** | **%Area** |
| 1 | 1.574 | Carbon dioxide | 7793684 | 3,12% |
| 2 | 1.686 | Propene | 41282770 | 16,53% |
| 3 | 1.884 | 1-Butene | 38012059 | 15,22% |
| 4 | 2.172 | 1,4-Pentadiene | 2927949 | 1,17% |
| 5 | 2.309 | 1-Hexene | 28001856 | 11,21% |
| 6 | 3.382 | 1-Heptene | 9520368 | 3,81% |
| 7 | 3.468 | Heptane | 7313288 | 2,93% |
| 8 | 3.774 | Toluene | 219707 | 0,09% |
| 9 | 4.664 | 1-Octene | 9098005 | 3,64% |
| 10 | 4.769 | Octane | 3788567 | 1,52% |
| 11 | 5.322 | NI | 724457 | 0,29% |
| 12 | 5.742 | NI | 484732 | 0,19% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 13 | 5.894 | 1-Nonene | 8733468 | 3,50% |
| 14 | 5.986 | Nonane | 3524077 | 1,41% |
| 15 | 6.106 | NI | 449936 | 0,18% |
| 16 | 6.933 | 1-Decene | 8681188 | 3,48% |
| 17 | 7.012 | Decane | 2658802 | 1,06% |
| 18 | 7.120 | NI | 358492 | 0,14% |
| 19 | 7.360 | NI | 484150 | 0,19% |
| 20 | 7.803 | 1,10-Undecadiene | 416907 | 0,17% |
| 21 | 7.829 | 1-Undecene | 8181416 | 3,28% |
| 22 | 7.900 | Undecane | 2419511 | 0,97% |
| 23 | 7.976 | 4-Undecene, (Z)- | 827928 | 0,33% |
| 24 | 8.053 | 3-Undecene, (Z)- | 595740 | 0,24% |
| 25 | 8.194 | Cycloundecene(E) | 425888 | 0,17% |
| 26 | 8.208 | Cyclopentene,1-hexyl- | 596061 | 0,24% |
| 27 | 8.353 | Cyclodecene, 1-methyl- | 226727 | 0,09% |
| 28 | 8.484 | Benzene, (2-methylbutyl)- | 245723 | 0,10% |
| 29 | 8.595 | 1,11-Dodecadiene | 357235 | 0,14% |
| 30 | 8.629 | 1-Dodecene | 7655440 | 3,07% |
| 31 | 8.694 | Dodecane | 1616034 | 0,65% |
| 32 | 8.765 | 4-Dodecene, (E)- | 495753 | 0,20% |
| 33 | 8.797 | 3-Dodecene, (E)- | 132062 | 0,05% |
| 34 | 8.843 | Cyclododecene | 450594 | 0,18% |
| 35 | 8.961 | Hexylidencyclohexane | 281048 | 0,11% |
| 36 | 9.063 | 3-Decene, 2,2-dimethyl-, (E)- | 272457 | 0,11% |
| 37 | 9.132 | Cyclopentene,1-heptyl- | 369055 | 0,15% |
| 38 | 9.225 | Benzene, (2-ethylbutyl)- | 283298 | 0,11% |
| 39 | 9.320 | 1,12-Tridecadiene | 400725 | 0,16% |
| 40 | 9.423 | Tridecane | 7085555 | 2,84% |
| 41 | 9.487 | Heptylcyclohexane | 4772458 | 1,91% |
| 42 | 9.805 | NI | 400973 | 0,16% |
| 43 | 9.992 | NI | 657867 | 0,26% |
| 44 | 10.057 | 1-Tetradecene | 1079711 | 0,43% |
| 45 | 10.114 | Tetradecane | 14472333 | 5,80% |
| 46 | 10.162 | NI | 522632 | 0,21 |
| 47 | 10.235 | NI | 418037 | 0,17 |
| 48 | 10.347 | NI | 263426 | 0,11 |
| 49 | 10.714 | 1-Pentadecene | 2251002 | 0,91 |
| 50 | 10.759 | Pentadecane | 769307 | 0,31 |
| 51 | 11.256 | NI | 777823 | 0,31 |
| 52 | 11.329 | 1-Hexadecene | 1508428 | 0,61 |
| 53 | 11.369 | Hexadecane | 346195 | 0,14 |
| 54 | 11.911 | NI | 867220 | 0,35 |
| 55 | 11.945 | NI | 377315 | 0,15 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 56 | 12.121 | 1-Heptadecene | 1092462 | 0,44 |
| 57 | 12.183 | Heptadecane | 274843 | 0,11 |
| 58 | 12.465 | NI | 399829 | 0,16 |
| 59 | 12.647 | NI | 498631 | 0,20 |
| 60 | 12.719 | NI | 969242 | 0,39 |
| 61 | 12.761 | NI | 184940 | 0,07 |
| 62 | 12.946 | NI | 663022 | 0,27 |
| 64 | 12.991 | NI | 529237 | 0,21 |
| 65 | 13.079 | NI | 777991 | 0,31 |
| 66 | 13.492 | NI | 247663 | 0,10 |
| 67 | 13.821 | NI | 1119147 | 0,45 |
| 68 | 13.900 | NI | 1849971 | 0,75 |
| 69 | 13.971 | NI | 352350 | 0,14 |
| 70 | 14.435 | NI | 333839 | 0,13 |
| 71 | 14.666 | NI | 244157 | 0,10 |
| 72 | 14.716 | NI | 1187378 | 0,48 |
| 73 | 14.789 | NI | 722504 | 0,29 |
| 74 | 14.876 | NI | 474995 | 0,19 |

**Tabela 30:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de extrato de *Nannochloropsis oc.,*com hexano/isopropanol, sobre AL1

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Carbon dioxide | 1.657 | 100892734 | 9,26% |
| 2 | 2-Butene | 1.744 | 389325737 | 35,73% |
| 3 | NI | 1.939 | 105400681 | 9,67% |
| 4 | Cyclopropane, ethyl- | 2.256 | 42225629 | 3,88% |
| 5 | 1-Hexene | 2.351 | 21701135 | 1,99% |
| 6 | NI | 2.427 | 17548491 | 1,61% |
| 7 | NI | 2.471 | 60394189 | 5,54% |
| 8 | NI | 2.662 | 7031666 | 0,65% |
| 9 | NI | 2.715 | 6390012 | 0,59% |
| 10 | NI | 3.393 | 10175818 | 0,93% |
| 11 | 1-Heptene | 3.439 | 12388684 | 1,14% |
| 12 | Heptane | 3.529 | 9336924 | 0,86% |
| 13 | | 4.435 | 2557416 | 0,23% |
| 14 | 1-Octene | 4.682 | 17207231 | 1,58% |
| 15 | Octane | 4.793 | 6532007 | 0,60% |
| 16 | 1-Nonene | 5.887 | 16991686 | 1,56% |
| 17 | Nonane | 5.984 | 5470978 | 0,50% |
| 18 | | | | |
| 19 | 1-Decene | 6.922 | 17179841 | 1,58% |
| 20 | Decane | 7.002 | 5026011 | 0,46% |
| 21 | NI | 7.072 | 1149470 | 0,11% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 22 | NI | | | |
| 23 | 1,10-Undecadiene | 7.769 | 866522 | 0,08% |
| 24 | 1-Undecene | 7.818 | 14929978 | 1,37% |
| 25 | Undecane | 7.887 | 4328646 | 0,40% |
| 26 | 4-Undecene, (Z)- | 7.942 | 871861 | 0,08% |
| 27 | 3-Undecene, (Z)- | 8.020 | 714305 | 0,07% |
| 28 | Cycloundecene(E) | 8.127 | 1629671 | 0,15% |
| 29 | Cyclopentene,1-hexyl- | 8.185 | 955872 | 0,09% |
| 30 | cis-3-Butyl-4-vinyl-cyclopentene | 8.333 | 923880 | 0,08% |
| 31 | Cyclodecene, 1-methyl- | 8.406 | 829400 | 0,08% |
| 32 | Benzene, (2-methylbutyl)- | 8.461 | 566620 | 0,05% |
| 33 | 1,11-Dodecadiene | 8.569 | 2094752 | |
| 34 | Dodecene | 8.620 | 15226580 | 1,40% |
| 35 | Dodecane | 8.680 | 3940588 | 0,36% |
| 36 | 4-Dodecene, (E)- | 8.726 | 1362586 | 0,13% |
| 37 | 3-Dodecene, (E)- | 8.804 | 784547 | 0,07% |
| 38 | Cyclododecene | 8.898 | 1395771 | |
| 39 | Hexylidencyclohexane | 8.992 | 354443 | |
| 40 | 3-Decene, 2,2-dimethyl-, (E)- | 9 | 176806 | |
| 41 | Cyclopentene,1-heptyl- | 9.188 | 403887 | |
| 42 | Benzene, (2-ethylbutyl)- | 9.231 | 178263 | 0,02% |
| 43 | 1,12-Tridecadiene | 9.318 | 1517911 | 0,14% |
| 44 | 1-Tridecene | 9.340 | 13554078 | 1,24% |
| 47 | NI | 10.670 | 1124370 | 0,10% |
| 48 | 1-Pentadecene | 10.704 | 8795105 | 0,81% |
| 49 | Pentadecane | 10.748 | 3410781 | 0,31% |
| 54 | NI | 11.218 | 2160334 | 0,20% |
| 55 | NI | 11.238 | 4343980 | 0,40% |
| 56 | 1-Hexadecene | 11.319 | 5937582 | 0,54% |
| 57 | Hexadecane | 11.358 | 1327013 | 0,12% |
| 62 | 1-Heptadecene | 11.902 | 3324955 | 0,31% |
| 63 | Heptadecane | 11.938 | 1318638 | 0,12% |
| 64 | NI | 11.974 | 3054664 | 0,28% |
| 67 | NI | 12.117 | 1612277 | 0,15% |
| 69 | NI | 12.342 | 2956384 | 0,27% |
| 76 | 1- Octadecene | 12.717 | 1576891 | 0,14% |
| 81 | NI | 12.944 | 2892292 | 0,27% |
| 82 | NI | 12.985 | 3140404 | 0,29% |
| 83 | NI | 13.017 | 2584739 | 0,24% |
| 84 | NI | 13.059 | 11647584 | 1,07% |
| 87 | NI | 13.295 | 15817128 | 1,45% |
| 88 | Octadecanoic acid | 13.376 | 29493699 | 2,71% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 89 | NI | 13.490 | 4840944 | 0,44% |
| 90 | NI | 13.536 | 1288905 | 0,12% |
| 92 | NI | 13.814 | 1863271 | 0,17% |
| 93 | NI | 13.894 | 3835148 | 0,35% |
| 94 | NI | 13.973 | 3098034 | 0,28% |
| 98 | NI | 14.259 | 3044422 | 0,28% |
| 99 | NI | 14.336 | 2095831 | 0,19% |
| 100 | NI | 14.434 | 3910714 | 0,36% |
| 101 | NI | 14.642 | 1664967 | 0,15% |
| 102 | NI | 14.709 | 3853870 | 0,35% |
| 103 | NI | 14.777 | 4043990 | 0,37% |
| 104 | NI | 14.872 | 2216267 | 0,20% |
| 112 | NI | 15.600 | 1453869 | 0,13% |
| 113 | NI | 15.668 | 2568265 | 0,24% |
| 114 | NI | 15.725 | 3711305 | 0,34% |
| 116 | NI | 16.021 | 1192677 | 0,11% |
| 117 | NI | 16.082 | 2666331 | 0,24% |
| 121 | NI | 16.491 | 2002875 | 0,18% |
| 126 | NI | 16.892 | 1101952 | 0,10% |
| 130 | NI | 17.319 | 1178412 | 0,11% |
| 132 | NI | 17.731 | 1443609 | 0,13% |
| 135 | NI | 18.744 | 8573633 | 0,79% |
| 140 | NI | 18.929 | 1589172 | 0,15% |

## PIRÓLISE DAS BIOMASSAS

**Tabela 31:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de *Desmodesmus sp.* sobre AL1

**SS_DESMODESMUS_AL1_600**

| N° | Ret Time | Nome | Area | Area % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.569 | | 745882219 | 4,889% |
| 2 | 1.773 | | 1068793586 | 7,005% |
| 3 | 1.976 | | 874427976 | 5,731% |
| 4 | 2.202 | | 371365665 | 2,434% |
| 5 | 2.524 | | 605117856 | 3,966% |
| 6 | 2.991 | | 133416582 | 0,874% |
| 7 | 3.091 | | 211894743 | 1,389% |
| 8 | 3.433 | | 206912348 | 1,356% |
| 9 | 3.521 | | 171204523 | 1,122% |
| 10 | 3.898 | | 121617564 | 0,797% |
| 11 | 4.276 | | 126043600 | 0,826% |
| 12 | 4.368 | | 886663313 | 5,811% |
| 13 | 4.684 | | 175578957 | 1,151% |
| 14 | 4.790 | | 114130141 | 0,748% |
| 15 | 4.884 | | 54274939 | 0,356% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 16 | 5.311 | | 31626522 | 0,207% |
| 17 | 5.342 | | 67548249 | 0,443% |
| 18 | 5.393 | | 139942507 | 0,917% |
| 19 | 5.480 | | 66706074 | 0,437% |
| 20 | 5.526 | | 38169241 | 0,250% |
| 21 | 5.580 | | 85137140 | 0,558% |
| 22 | 5.610 | | 35800042 | 0,235% |
| 23 | 5.683 | | 69044148 | 0,453% |
| 24 | 5.890 | 1-Nonene | 161597779 | 1,059% |
| 25 | 5.980 | Nonane | 246873136 | 1,618% |
| 26 | 6.064 | Styrene | 26240212 | 0,172% |
| 27 | 6.131 | 2-Butenal, 2-ethenyl- | 23247036 | 0,152% |
| 28 | 6.204 | NI | 16553184 | 0,108% |
| 29 | 6.381 | 1H-Pyrrole, 2-ethyl- | 113363270 | 0,743% |
| 30 | 6.493 | 1H-Pyrrole, 2,3-dimethyl- | 109550258 | 0,718% |
| 31 | 6.625 | Benzene, propyl- | 90288286 | 0,592% |
| 32 | 6.714 | Benzene, 1-ethyl-3-methyl- | 36717566 | 0,241% |
| 33 | 6.924 | 1-Decene | 228604276 | 1,498% |
| 34 | 7.002 | Decane | 104702129 | 0,686% |
| 35 | 7.067 | trans-3-Decene | 81965930 | 0,537% |
| 36 | 7.144 | NI | 66403560 | 0,435% |
| 37 | 7.198 | 2-Pentenenitrile, 4,4-dimethyl- | 69280713 | 0,454% |
| 38 | 7.271 | 1H-Pyrrole, 2-ethyl-4-methyl- | 60181225 | 0,394% |
| 39 | 7.334 | 1H-Pyrrole, 2,3,5-trimethyl- | 91487137 | 0,600% |
| 40 | 7.444 | cis-.beta.-Methylstyrene | 29214718 | 0,191% |
| 41 | 7.557 | Indene | 61157476 | 0,401% |
| 42 | 7.594 | Benzene, 1,2-propadienyl- | 80233726 | 0,526% |
| 43 | 7.646 | 4-Cyclopropylnorcarane | 26222498 | 0,172% |
| 44 | 7.711 | Benzene, 1-methyl-3-propyl- | 28350255 | 0,186% |
| 45 | 7.819 | 1-Undecene | 198522643 | 1,301% |
| 46 | 7.886 | Undecane | 107263100 | 0,703% |
| 47 | 7.934 | 2-Undecene, (E)- | 56529989 | 0,370% |
| 48 | 8.012 | 1,4-Undecadiene, (E)- | 21873304 | 0,143% |
| 49 | 8.118 | 5-Undecyne | 34909212 | 0,229% |
| 50 | 8.218 | 1H-Pyrrole, 2,3,4,5-tetramethyl- | 53261706 | 0,349% |
| 51 | 8.270 | NI | 30180886 | 0,198% |
| 52 | 8.439 | 1H-Indene, 1-methyl- | 131868243 | 0,864% |
| 53 | 8.575 | 1,4-Dihydronaphthalene | 21027714 | 0,138% |
| 54 | 8.620 | 1-Dodecene | 167463698 | 1,098% |
| 55 | 8.679 | Dodecane | 95246442 | 0,624% |
| 56 | 8.726 | 4-Dodecene, (E)- | 28690056 | 0,188% |
| 57 | 8.787 | NI | 42321968 | 0,277% |
| 58 | 8.892 | Cyclododecene, (E)- | 43587074 | 0,286% |
| 59 | 8.987 | NI | 26679867 | 0,175% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 60 | 9.148 | NI | 29266243 | 0,192% |
| 61 | 9.182 | Benzenepropanenitrile | 49583528 | 0,325% |
| 62 | 9.218 | Benzene, hexyl- | 79921339 | 0,524% |
| 63 | 9.318 | NI | 73169805 | 0,480% |
| 64 | 9.359 | 1-Tridecene | 197327480 | 1,293% |
| 65 | 9.384 | 7-Tridecane | 65764765 | 0,431% |
| 66 | 9.413 | Tridecane | 148747256 | 0,975% |
| 67 | 9.451 | 3-Tridecene, (Z)- | 19295059 | 0,126% |
| 68 | 9.593 | NI | 36038800 | 0,236% |
| 69 | 9.734 | NI | 34220218 | 0,224% |
| 70 | 9.795 | NI | 55446050 | 0,363% |
| 71 | 9.953 | Naphthalene, 1,2-dihydro-2,5,8-trimethyl- | 105103583 | 0,689% |
| 72 | 10.051 | 1-Tetradecene | 307963051 | 2,018% |
| 73 | 10.098 | Tetradecane | 78985090 | 0,518% |
| 74 | 10.130 | 3-Tetradecene, (E)- | 22888471 | 0,150% |
| 75 | 10.245 | 1H-Indole, 5-methyl- | 58521516 | 0,384% |
| 76 | 10.380 | 1H-Indole, 1-methyl- | 25431265 | 0,167% |
| 77 | 10.474 | Cyclotetradecane | 48421322 | 0,317% |
| 78 | 10.508 | Naphthalene, 1,6-dimethyl- | 42809760 | 0,281% |
| 79 | 10.621 | Cyclohexene, 1-octyl- | 27879802 | 0,183% |
| 80 | 10.665 | NI | 28852990 | 0,189% |
| 81 | 10.699 | 1-Pentadecene | 110366671 | 0,723% |
| 82 | 10.743 | Pentadecane | 70613054 | 0,463% |
| 83 | 10.819 | NI | 20073413 | 0,132% |
| 84 | 10.880 | Benzonitrile, 2,4,6-trimethyl- | 44991912 | 0,295% |
| 85 | 10.942 | Indolizine, 2,5-dimethyl- | 24761075 | 0,162% |
| 86 | 11.139 | n-Nonylcyclohexane | 11083948 | 0,073% |
| 87 | 11.237 | NI | 48603941 | 0,319% |
| 88 | 11.274 | NI | 29682974 | 0,195% |
| 89 | 11.314 | 1-Hexadecene | 97411916 | 0,638% |
| 90 | 11.353 | Hexadecane | 56195436 | 0,368% |
| 91 | 11.381 | | 24598638 | 0,161% |
| 92 | 11.643 | | 26757231 | 0,175% |
| 93 | 11.685 | | 11278428 | 0,074% |
| 94 | 11.826 | | 29805799 | 0,195% |
| 95 | 11.877 | | 46122653 | 0,302% |
| 96 | 11.896 | | 75007177 | 0,492% |
| 97 | 11.932 | | 145115809 | 0,951% |
| 98 | 11.965 | | 25953809 | 0,170% |
| 99 | 12.112 | | 81476719 | 0,534% |
| 100 | 12.174 | | 31861314 | 0,209% |
| 101 | 12.300 | | 13403457 | 0,088% |
| 102 | 12.426 | | 36598342 | 0,240% |
| 103 | 12.450 | | 49393888 | 0,324% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 104 | 12.482 | | 36460323 | 0,239% |
| 105 | 12.614 | | 28980171 | 0,190% |
| 106 | 12.622 | | 19664857 | 0,129% |
| 107 | 12.682 | | 57959798 | 0,380% |
| 108 | 12.716 | | 570897090 | 3,742% |
| 109 | 12.747 | | 192616287 | 1,262% |
| 110 | 12.791 | | 18471217 | 0,121% |
| 111 | 12.837 | | 17260096 | 0,113% |
| 112 | 12.859 | | 35808878 | 0,235% |
| 113 | 12.936 | | 266106308 | 1,744% |
| 114 | 12.977 | | 94925225 | 0,622% |
| 115 | 13.006 | | 54765628 | 0,359% |
| 116 | 13.060 | | 388978718 | 2,549% |
| 117 | 13.480 | | 49265309 | 0,323% |
| 118 | 13.503 | | 43411637 | 0,285% |
| 119 | 13.973 | | 262019220 | 1,717% |
| 120 | 14.070 | | 33867962 | 0,222% |
| 121 | 14.195 | | 19857405 | 0,130% |
| 122 | 14.423 | | 40869183 | 0,268% |
| 123 | 14.443 | | 42568234 | 0,279% |
| 124 | 14.546 | | 10009505 | 0,066% |
| 125 | 14.802 | | 21111720 | 0,138% |
| 126 | 14.884 | | 125820768 | 0,825% |
| 127 | 14.983 | | 32470924 | 0,213% |
| 128 | 15.292 | | 68592740 | 0,450% |
| 129 | 15.305 | | 59633651 | 0,391% |
| 130 | 15.408 | | 20493737 | 0,134% |
| 131 | 15.711 | | 108505931 | 0,711% |
| 132 | 15.812 | | 10456840 | 0,069% |
| 133 | 15.838 | | 12636827 | 0,083% |
| 134 | 16.095 | | 87812462 | 0,576% |
| 135 | 16.487 | | 76559719 | 0,502% |
| 136 | 16.641 | | 22499568 | 0,147% |
| 137 | 16.883 | | 73890779 | 0,484% |
| 138 | 17.309 | | 24627625 | 0,161% |
| 139 | 17.520 | | 53725545 | 0,352% |
| 140 | 18.129 | | 25113325 | 0,165% |
| 141 | 18.167 | | 16859418 | 0,110% |
| 142 | 18.207 | | 17493071 | 0,115% |
| 143 | 18.286 | | 74697827 | 0,490% |
| 144 | 18.463 | | 129396286 | 0,848% |
| 145 | 18.794 | | 50977523 | 0,334% |

**Tabela 32:** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de *Halamphora co.* sobre AL1

**SS_HALAMPHORA_AL1_600**

| N° | Ret Time | Nome | Area | Area % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.656 | | 1588159308 | 15,28% |
| 2 | 2.062 | | 959978606 | 9,24% |
| 3 | 2.288 | | 159643913 | 1,54% |
| 4 | 2.587 | | 451312684 | 4,34% |
| 5 | 3.023 | | 148672010 | 1,43% |
| 6 | 3.162 | | 67101148 | 0,65% |
| 7 | 3.485 | | 96945052 | 0,93% |
| 8 | 3.566 | | 77141502 | 0,74% |
| 9 | 3.969 | | 22874771 | 0,22% |
| 10 | 4.411 | | 595218474 | 5,73% |
| 11 | 4.711 | | 106499529 | 1,02% |
| 12 | 4.815 | NI | 52644480 | 0,51% |
| 13 | 4.906 | NI | 19893685 | 0,19% |
| 14 | 5.252 | NI | 15400986 | 0,15% |
| 15 | 5.352 | NI | 30791621 | 0,30% |
| 16 | 5.415 | NI | 61038589 | 0,59% |
| 17 | 5.462 | NI | 39036326 | 0,38% |
| 18 | 5.499 | NI | 33425813 | 0,32% |
| 19 | 5.530 | NI | 40081181 | 0,39% |
| 20 | 5.604 | NI | 125005011 | 1,20% |
| 21 | 5.713 | NI | 44816005 | 0,43% |
| 22 | 5.747 | NI | 49909387 | 0,48% |
| 23 | 5.901 | 1-Nonene | 139707279 | 1,34% |
| 24 | 5.990 | Nonane | 186892728 | 1,80% |
| 25 | 6.064 | 2-Nonene, (E)- | 67681071 | 0,65% |
| 26 | 6.159 | 3-Nonene | 50054303 | 0,48% |
| 27 | 6.314 | NI | 31015143 | 0,30% |
| 28 | 6.349 | 1,3-Nonadiene, (E)- | 30079930 | 0,29% |
| 29 | 6.458 | 1H-Pyrrole, 2,3-dimethyl- | 43316601 | 0,42% |
| 30 | 6.529 | 1H-Pyrrole, 2,5-dimethyl- | 53708830 | 0,52% |
| 31 | 6.563 | Ethylidenecycloheptane | 62622014 | 0,60% |
| 32 | 6.633 | Benzene, propyl- | 52169164 | 0,50% |
| 33 | 6.723 | Benzene, (1-methylethyl)- | 41864743 | 0,40% |
| 34 | 6.930 | 1-Dodecene | 153304563 | 1,48% |
| 35 | 7.008 | Decane | 71417046 | 0,69% |
| 36 | 7.073 | cis-3-Decene | 24770097 | 0,24% |
| 37 | 7.152 | Cyclodecane | 36003931 | 0,35% |
| 38 | 7.216 | 3-Pyridinol, 2,6-dimethyl- | 24452373 | 0,24% |
| 39 | 7.275 | Cyclooctene, 4-ethenyl- | 17856081 | 0,17% |
| 40 | 7.331 | Benzene, 1,2,3-trimethyl- | 39456334 | 0,38% |
| 41 | 7.454 | Benzene, 1-propenyl- | 35586945 | 0,34% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 42 | 7.523 | Cyclopentanone, 2-(2-methylpropylidene)- | 26831461 | 0,26% |
| 43 | 7.559 | Indene | 54373649 | 0,52% |
| 44 | 7.604 | Benzene, butyl- | 65791773 | 0,63% |
| 45 | | Benzene, 1-methyl-3-propyl- | 12371545 | 0,12% |
| 46 | 7.823 | 1-Undecene | 122642382 | 1,18% |
| 47 | 7.890 | Undecane | 87977206 | 0,85% |
| 48 | 7.946 | 4-Undecene, (Z)- | 19586135 | 0,19% |
| 49 | 8.022 | 5-Undecene | 23629681 | 0,23% |
| 50 | 8.141 | 4-Cyclononen-1-one | 13304428 | 0,13% |
| 51 | 8.254 | Phenol, 4-(methylamino)- | 31314851 | 0,30% |
| 52 | 8.358 | Benzene, 2-butenyl- | 21112497 | 0,20% |
| 53 | 8.446 | Benzene,1-methyl-1,2-propadienyl- | 109033172 | 1,05% |
| 54 | 8.542 | NI | 19006285 | 0,18% |
| 55 | 8.621 | 1-Dodecene | 166981698 | 1,61% |
| 56 | 8.683 | Dodacene | 47668203 | 0,46% |
| 57 | 8.732 | 2-Dodecene, (E)- | 22862261 | 0,22% |
| 58 | 8.789 | NI | 10516995 | 0,10% |
| 59 | 8.809 | Benzene, (2-methyl-1-butenyl)- | 9477467 | 0,09% |
| 60 | 8.846 | Naphthalene | 10888501 | 0,10% |
| 61 | 9.051 | 4-Undecene, 5-methyl-, (Z)- | 11805694 | 0,11% |
| 62 | 9.111 | Cyclopentene,1-heptyl- | 18794383 | 0,18% |
| 63 | 9.226 | Benzene, hexyl- | 37856250 | 0,36% |
| | 9.295 | Benzene, (1-methylpentyl)- | 30944701 | 0,30% |
| 64 | 9.361 | 1-Tridecene | 155650719 | 1,50% |
| 65 | 9.386 | 7-Tridecene | 22473221 | 0,22% |
| 66 | 9.415 | Tridecane | 99663914 | 0,96% |
| 67 | 9.468 | 3-Tridecene, (E)- | 31468578 | 0,30% |
| 68 | 9.536 | 2-Tridecene, (E)- | 7657384 | 0,07% |
| 69 | 9.581 | Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl- | 10697325 | 0,10% |
| 70 | 9.635 | 1,4-Methanonaphthalene, 1,4-dihydro- | 5532646 | 0,10% |
| 71 | 9.794 | Cyclopentane, 1,2-dibutyl- | 68713872 | 0,66% |
| 72 | 9.977 | 5-Decen-1-ol, (E)- | 129892117 | 1,25% |
| 73 | 10.052 | 1-Tetradecene | 215640242 | 2,07% |
| 74 | 10.103 | Tetradecane | 28151258 | 0,27% |
| 75 | 10.139 | 3-Tetradecene, (Z)- | 45672033 | 0,44% |
| 76 | 10.215 | 2-Tetradecene, (E)- | 30698894 | 0,30% |
| 77 | 10.352 | Naphthalene, 1,4-dimethyl- | 29323317 | 0,28% |
| 78 | 10.476 | Benzene, 2-heptenyl-, (Z)- | 28025694 | 0,27% |
| 79 | 10.508 | Dodecane, 4,6-dimethyl- | 27960408 | 0,27% |
| 80 | 10.646 | Benzene, octyl- | 42908984 | 0,41% |
| 81 | 10.676 | Naphthalene, 1,6-dimethyl- | 16468961 | 0,16% |
| 82 | 10.706 | 1-Pentadecene | 34444321 | 0,33% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 83 | 10.748 | Pentadecane | 34924065 | 0,34% |
| 84 | 10.782 | Cyclopentadecane | 5641386 | 0,1% |
| 85 | 10.869 | 9-Azabicyclo[6.1.0]non-4-en-9-amine, (1.alpha.,4Z,8.alpha.)- | 26216766 | 0,25% |
| 86 | 11.030 | | 8365020 | 0,08% |
| 87 | 11.222 | | 6400007 | 0,06% |
| 88 | 11.286 | | 10588226 | 0,10% |
| 89 | 11.322 | | 24020853 | 0,23% |
| 90 | 11.360 | | 10025376 | 0,10% |
| 91 | 11.426 | | 9862033 | 0,09% |
| 92 | 11.474 | | 8034213 | 0,08% |
| 93 | 11.545 | | 11235092 | 0,11% |
| 94 | 11.651 | | 18945855 | 0,18% |
| 95 | 11.694 | | 95262412 | 0,92% |
| 96 | 11.722 | | 87345251 | 0,84% |
| 97 | 11.725 | | 79954893 | 0,77% |
| 98 | 11.760 | | 58940741 | 0,57% |
| 99 | 11.778 | | 22145725 | 0,21% |
| 100 | 11.801 | | 129218947 | 1,24% |
| 101 | 11.835 | | 122602668 | 1,18% |
| 102 | 11.900 | | 212356619 | 2,04% |
| 103 | 11.940 | | 206857976 | 1,99% |
| 104 | 11.982 | | 166880078 | 1,61% |
| 105 | 12.118 | | 40747694 | 0,39% |
| 106 | 12.179 | | 29133581 | 0,28% |
| 107 | 12.564 | | 11854512 | 0,11% |
| 108 | 12.626 | | 36007254 | 0,35% |
| 109 | 12.687 | | 22188531 | 0,21% |
| 110 | 12.716 | | 201062322 | 1,93% |
| 111 | 12.756 | | 92136854 | 0,89% |
| 112 | 12.795 | | 8184571 | 0,08% |
| 113 | 12.865 | | 42375858 | 0,41% |
| 114 | 12.941 | | 169442602 | 1,63% |
| 115 | 13.009 | | 82555681 | 0,79% |
| 116 | 13.057 | | 180593048 | 1,74% |
| 117 | 13.491 | | 4214861 | 0,04% |
| 118 | 13.517 | | 7298812 | 0,07% |
| 119 | 13.544 | | 4616159 | 0,04% |
| 120 | 13.995 | | 14034287 | 0,14% |
| 121 | 14.206 | | 5918896 | 0,06% |
| 122 | 14.251 | | 2865416 | 0,03% |
| 123 | 14.338 | | 2278415 | 0,02% |
| 124 | 14.434 | | 12866511 | 0,12% |
| 125 | 14.559 | | 7118483 | 0,07% |
| 126 | 14.894 | | 6228598 | 0,06% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 127 | 18.302 | | 6626825 | 0,06% |
| 128 | 18.425 | | 24987164 | 0,24% |
| 129 | 18.457 | | 54133995 | 0,52% |
| 130 | 19.166 | | 13750162 | 0,13% |

**Tabela 33** Produtos de pirólise catalítica, a 600°C, de *Nannochloropsis oc.*, sobre AL1

**SS_NANNOCHLOROPSIS_AL1_600**

| N° | Ret Time | Substância | Area | Area % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 1.577 | | 247357808 | 1,626% |
| 2 | 1.614 | | 385303763 | 2,533% |
| 3 | 1.828 | | 198697658 | 1,306% |
| 4 | 1.892 | | 337842664 | 2,221% |
| 5 | 2.009 | | 266622515 | 1,753% |
| 6 | 2.037 | | 615009325 | 4,043% |
| 7 | 2.254 | | 214635322 | 1,411% |
| 8 | 2.567 | | 797701807 | 5,244% |
| 9 | 3.074 | | 107324525 | 0,706% |
| 10 | 3.131 | | 70884339 | 0,466% |
| 11 | 3.466 | | 242682141 | 1,595% |
| 12 | 3.538 | | 304707313 | 2,003% |
| 13 | 4.416 | | 417773502 | 2,746% |
| 14 | 4.635 | | 21539126 | 0,142% |
| 15 | 4.702 | | 298113429 | 1,960% |
| 16 | 4.805 | | 152351328 | 1,002% |
| 17 | 4.926 | | 36544436 | 0,240% |
| 18 | 5.031 | | 20211310 | 0,133% |
| 19 | 5.109 | | 28154442 | 0,185% |
| 20 | 5.253 | | 40220782 | 0,264% |
| 21 | 5.344 | | 13703447 | 0,090% |
| 22 | 5.422 | | 29990532 | 0,197% |
| 23 | 5.541 | | 33515534 | 0,220% |
| 24 | 5.634 | | 137296863 | 0,903% |
| 25 | 5.752 | | 106554266 | 0,700% |
| 26 | 5.839 | | 17819944 | 0,117% |
| 27 | 5.898 | 1-Nonene | 328102923 | 2,157% |
| 28 | 5.993 | Nonane | 228079314 | 1,499% |
| 29 | 6.064 | cis-3-Nonene | 127573078 | 0,839% |
| 30 | 6.158 | 2-Nonene, (E)- | 75044786 | 0,493% |
| 31 | 6.318 | 1,7-Octadiene | 27401463 | 0,180% |
| 32 | 6.537 | Ethylidenecycloheptane | 51449586 | 0,338% |
| 33 | 6.570 | Cyclohexane, cyclopropylidene- | 71654913 | 0,471% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 34 | 6.651 | Benzene, propyl- | 60711874 | 0,399% |
| 35 | 6.742 | Benzene, (1-methylethyl)- | 48121029 | 0,316% |
| 36 | 6.927 | 1-Decene | 375949207 | 2,471% |
| 37 | 7.006 | Decane | 169643883 | 1,115% |
| 38 | 7.073 | 2-Decene, (Z)- | 84966220 | 0,559% |
| 39 | 7.153 | cis-3-Decene | 63639095 | 0,418% |
| 40 | 7.276 | Cyclodecene, (E)- | 56987681 | 0,375% |
| 41 | 7.347 | 3,5-Dimethylcyclohex-1-ene-4-carboxaldehyde | 41258420 | 0,271% |
| 42 | 7.458 | Benzene, 1-propenyl- | 75636816 | 0,497% |
| 43 | 7.604 | Cyclodecene | 81846685 | 0,538% |
| 44 | 7.821 | 1-Undecene | 346509367 | 2,278% |
| 45 | 7.889 | Undecane | 190581453 | 1,253% |
| 46 | 7.939 | 5-Undecene | 97717466 | 0,642% |
| 47 | 8.020 | 3-Undecene, (Z)- | 82606377 | 0,543% |
| 48 | 8.130 | 1,4-Undecadiene, (E)- | 49958377 | 0,328% |
| 49 | 8.253 | Cycloundecene(E) | 63265125 | 0,416% |
| 50 | 8.332 | Cyclopentene,3-hexyl- | 32140422 | 0,211% |
| 51 | 8.451 | Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)- | 110730938 | 0,728% |
| 52 | 8.549 | 1H-Indene, 1-methyl- | 23604366 | 0,155% |
| 53 | 8.577 | Benzene,1-methyl-1,2-propadienyl- | 22366018 | 0,147% |
| 54 | 8.622 | 1-Dodecene | 351000147 | 2,307% |
| 55 | 8.682 | Dodecane | 146134031 | 0,961% |
| 56 | 8.729 | 2-Dodecene, (E)- | 66116784 | 0,435% |
| 57 | 8.809 | 3-Dodecene, (Z)- | 59255364 | 0,390% |
| 58 | 8.853 | 2H-Pyran-2-one, 6-pentyl- | 6012983 | 0,040% |
| 59 | 8.909 | 5,7-Dodecadiene, (E,E)- | 28154516 | 0,185% |
| 60 | 8.952 | 1,5-Cyclododecadiene, (Z,Z)- | 4905873 | 0,032% |
| 61 | 8.999 | Cyclopropane, 1-butyl-2-pentyl-, cis- | 25324048 | 0,166% |
| 62 | 9.050 | 3-Undecene, 5-methyl- | 32427404 | 0,213% |
| 63 | 9.078 | 1,E-8,Z-10-Dodecatriene | 13950843 | 0,092% |
| 64 | 9.112 | Cyclopentene,1-heptyl- | 41488788 | 0,273% |
| 66 | 9.208 | NI | 15129372 | 0,099% |
| 67 | 9.232 | Benzene, hexyl- | 9977418 | 0,066% |
| 68 | 9.303 | 5-Dodecyne | 28425304 | 0,187% |
| 69 | 9.361 | 1-Tridecene | 331433998 | 2,179% |
| 70 | 9.415 | Tridecane | 262832880 | 1,728% |
| 71 | 9.459 | 3-Tridecene, (Z)- | 58621028 | 0,385% |
| 72 | 9.536 | 2-Tridecene, (Z)- | 23158678 | 0,152% |
| 73 | 9.566 | NI | 3731826 | 0,025% |
| 74 | 9.587 | Bicyclo[4.1.0]heptane, 3-methyl-7-pentyl- | 10966882 | 0,072% |
| 75 | 9.636 | NI | 12566074 | 0,083% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 76 | 9.743 | Naphthalene, 6-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro- | 12657041 | 0,083% |
| 77 | 9.791 | Heptylcyclohexane | 48701019 | 0,320% |
| 78 | 9.839 | Cyclopentene, 1-octyl- | 23377226 | 0,154% |
| 79 | 9.979 | NI | 198762813 | 1,307% |
| 81 | 10.056 | 1-Tetradecene | 550873779 | 3,621% |
| 82 | 10.102 | Tetradecane | 118144800 | 0,777% |
| 83 | 10.136 | 4-Tetradecene, (E)- | 118353718 | 0,778% |
| 84 | 10.215 | 3-Tetradecene, (Z)- | 84370119 | 0,555% |
| 85 | 10.272 | Cyclohexene, 3-octyl- | 10884767 | 0,072% |
| 86 | 10.334 | E-1,9-Tetradecadiene | 14406538 | 0,095% |
| 87 | 10.386 | NI | 11753215 | 0,077% |
| 88 | 10.438 | Cyclopentane, nonyl- | 9753270 | 0,104% |
| 89 | 10.480 | NI | 39019415 | 0,257% |
| 90 | 10.515 | 1,4-Ethanonaphthalen-2(1H)-one, 3,4-dihydro- | 47515780 | 0,312% |
| 91 | 10.564 | NI | 8253165 | 0,054% |
| 92 | 10.619 | Cyclohexene, 1-octyl- | 38448930 | 0,253% |
| 93 | 10.646 | Cyclotetradecane | 70523974 | 0,464% |
| 94 | 10.674 | n-Tridecan-1-ol | 22428411 | 0,147% |
| 95 | 10.704 | 1-Pentadecene | 193617720 | 1,273% |
| 96 | 10.747 | Pentadecane | 179526406 | 1,180% |
| 97 | 10.782 | NI | 37917184 | 0,249% |
| 98 | 10.827 | cis-9-Tetradecen-1-ol | 10732302 | 0,071% |
| 99 | 10.861 | Cyclopentadecane | 28215852 | 0,185% |
| 105 | 11.127 | NI | 43299503 | 0,285% |
| 106 | 11.139 | n-Nonylcyclohexane | 37194826 | 0,245% |
| 107 | 11.224 | NI | 26421792 | 0,174% |
| 108 | 11.241 | NI | 40204960 | 0,264% |
| 109 | 11.252 | NI | 39251378 | 0,258% |
| 110 | 11.283 | 5-Methyl-1-phenyloctane | 28565311 | 0,188% |
| 111 | 11.318 | 1-Hexadecene | 138402936 | 0,910% |
| 112 | 11.357 | | 63312001 | 0,416% |
| 113 | 11.390 | | 41710093 | 0,274% |
| 114 | 11.468 | | 28441483 | 0,187% |
| 115 | 11.542 | | 12497011 | 0,082% |
| 116 | 11.720 | | 18032823 | 0,119% |
| 117 | 11.802 | | 24345712 | 0,160% |
| 118 | 11.829 | | 62816332 | 0,413% |
| 119 | 11.865 | | 16053700 | 0,106% |
| 120 | 11.898 | | 152386352 | 1,002% |
| 121 | 11.936 | | 66498872 | 0,437% |
| 122 | 11.965 | | 40122991 | 0,264% |
| 123 | 11.988 | | 27114415 | 0,178% |
| 124 | 12.043 | | 32700922 | 0,215% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 125 | 12.115 | | 70171029 | 0,461% |
| 126 | 12.177 | | 60824444 | 0,400% |
| 127 | 12.254 | | 19887192 | 0,131% |
| 128 | 12.282 | | 9837213 | 0,065% |
| 129 | 12.308 | | 12200857 | 0,080% |
| 130 | 12.352 | | 16163723 | 0,106% |
| 131 | 12.374 | | 20009059 | 0,132% |
| 132 | 12.409 | | 5995221 | 0,039% |
| 133 | 12.432 | | 20576229 | 0,135% |
| 134 | 12.455 | | 48917047 | 0,322% |
| 135 | 12.486 | | 43858619 | 0,288% |
| 136 | 12.514 | | 16811498 | 0,111% |
| 137 | 12.594 | | 17768919 | 0,117% |
| 138 | 12.624 | | 34824836 | 0,229% |
| 139 | 12.713 | | 82588369 | 0,543% |
| 140 | 12.753 | | 60322763 | 0,397% |
| 141 | 12.794 | | 8049259 | 0,053% |
| 142 | 12.864 | | 49857992 | 0,328% |
| 143 | 12.936 | | 90552395 | 0,595% |
| 144 | 12.982 | | 43875850 | 0,288% |
| 145 | 13.011 | | 84982124 | 0,559% |
| 146 | 13.056 | | 91347913 | 0,601% |
| 147 | 13.068 | | 73065821 | 0,480% |
| 148 | 13.110 | | 19585350 | 0,129% |
| 149 | 13.173 | | 7422787 | 0,049% |
| 150 | 13.208 | | 2496201 | 0,016% |
| 151 | 13.328 | | 9218068 | 0,061% |
| 152 | 13.453 | | 11591402 | 0,076% |
| 153 | 13.510 | | 20246005 | 0,133% |
| 154 | 13.537 | | 17016452 | 0,112% |
| 155 | 13.617 | | 9007328 | 0,059% |
| 156 | 13.673 | | 4306299 | 0,028% |
| 157 | 13.707 | | 3822235 | 0,025% |
| 158 | 13.739 | | 2247995 | 0,015% |
| 159 | 13.769 | | 4889994 | 0,032% |
| 160 | 13.816 | | 8277939 | 0,054% |
| 161 | 13.870 | | 5366566 | 0,035% |
| 162 | 13.902 | | 7603156 | 0,050% |
| 163 | 13.966 | | 40596804 | 0,267% |
| 164 | 13.987 | | 37219382 | 0,245% |
| 165 | 14.015 | | 11770614 | 0,077% |
| 166 | 14.035 | | 8349232 | 0,055% |
| 167 | 14.094 | | 10291159 | 0,068% |
| 168 | 14.145 | | 2629823 | 0,017% |
| 169 | 14.204 | | 2214272 | 0,015% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 170 | 14.281 | | 3988368 | 0,026% |
| 171 | 14.386 | | 17644175 | 0,116% |
| 172 | 14.428 | | 37958878 | 0,250% |
| 173 | 14.449 | | 17324628 | 0,114% |
| 174 | 14.551 | | 8667489 | 0,057% |
| 175 | 14.616 | | 3171128 | 0,021% |
| 176 | 14.667 | | 3135428 | 0,021% |
| 177 | 14.834 | | 23018156 | 0,151% |
| 178 | 14.871 | | 83970589 | 0,552% |
| 179 | 14.990 | | 16167834 | 0,106% |
| 180 | 15.264 | | 18957357 | 0,125% |
| 181 | 15.311 | | 70647501 | 0,464% |
| 182 | 15.414 | | 14317212 | 0,094% |
| 183 | 15.706 | | 81179179 | 0,534% |
| 184 | 15.817 | | 15279268 | 0,100% |
| 185 | 15.858 | | 14017196 | 0,092% |
| 186 | 15.970 | | 37204457 | 0,245% |
| 187 | 16.036 | | 19214986 | 0,126% |
| 188 | 16.108 | | 74882818 | 0,492% |
| 189 | 16.209 | | 2746074 | 0,018% |
| 190 | 16.244 | | 9438162 | 0,062% |
| 191 | 16.427 | | 24825604 | 0,163% |
| 192 | 16.486 | | 121746891 | 0,800% |
| 193 | 16.602 | | 23453700 | 0,154% |
| 194 | 16.663 | | 24019750 | 0,158% |
| 195 | 16.752 | | 55822857 | 0,367% |
| 196 | 16.896 | | 55854871 | 0,367% |
| 197 | 17.012 | | 11262619 | 0,074% |
| 198 | 17.076 | | 12705441 | 0,084% |
| 199 | 17.107 | | 12215365 | 0,080% |
| 200 | 17.234 | | 35859985 | 0,236% |
| 201 | 17.318 | | 56181168 | 0,369% |
| 202 | 17.424 | | 13135147 | 0,086% |
| 203 | 17.493 | | 11025939 | 0,072% |
| 204 | 17.528 | | 9392948 | 0,062% |
| 205 | 17.588 | | 20917088 | 0,138% |
| 206 | 17.723 | | 176999385 | 1,164% |
| 207 | 17.755 | | 6249974 | 0,041% |
| 208 | 17.799 | | 10840609 | 0,071% |
| 209 | 17.886 | | 4690629 | 0,031% |
| 210 | 17.956 | | 3253873 | 0,021% |
| 211 | 18.031 | | 2269391 | 0,015% |
| 212 | 18.180 | | 24119640 | 0,159% |
| 213 | 18.330 | | 23999056 | 0,158% |
| 214 | 18.734 | | 163667972 | 1,076% |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 215 | 18.876 | | 25673043 | 0,169% |
| 216 | 18.916 | | 27975881 | 0,184% |