

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ENGENHARIA DE ENERGIA

**Pirólise lenta e análise do cultivo da microalga *Scenedesmus* sp. em meio à base
de fertilizante agrícola**

por

Bruna Bonatto Buffon

Monografia apresentada à Comissão de Graduação do Curso de Engenharia de Energia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Bacharel em Engenharia de Energia.

Porto Alegre, dezembro 2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE ENERGIA

PIRÓLISE LENTA E ANÁLISE DO CULTIVO DA MICROALGA *SCENEDESMUS*
SP. EM MEIO À BASE DE FERTILIZANTE AGRÍCOLA

por

Bruna Bonatto Buffon

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
BACHAREL EM ENGENHARIA DE ENERGIA.
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA

Prof. Roberto Chouhy Leborgne
Coordenador do Curso de Engenharia de
Energia

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Farenzena

Banca examinadora:

Prof. Dr. Paulo Smith Schneider – DEMEC / UFRGS

Prof. Dr^a. Mariliz Gutterres Soares – DEQUI / UFRGS

Me. Lucas Manique Raymundo – DEQUI/UFRGS

Porto Alegre, 30, dezembro 2018.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo trabalho duro de todos esses anos que me possibilitou o privilégio de estar completando este trabalho. Obrigada pela descrença e respeito em minhas decisões, pelos questionamentos incessantes sobre o futuro, pelas desistências e resistência ao longo desses anos, e principalmente pelo apoio e amor, apesar de tudo.

Aos meus irmãos, pelos abraços aos fins de semana, pelas ligações curtas ao telefone e pelos chamegos esporádicos.

Ao Prof. Marcelo, Fafa, pelos anos de aprendizado e constante correria. Obrigada pela ajuda e pelas conversas, e obrigada principalmente por confiar em mim.

À Kaiane, pela irmandade, cuidado e companheirismo. Obrigada pelo cotidiano tão melhor com a tua pessoa nele e por esses anos de convivência e amizade.

À minha irmã de alma, Victória, por ser meu porto seguro nos perrengues da vida. Obrigada pela existência da tua pessoa, poesia e pó mágico que tu trazes para minha vida.

Às minhas amigas da pensão, em especial: Bibiana, Bárbara, Fabiana, Maria Aparecida. Eu não teria sobrevivido à Porto Alegre sem vocês, e provavelmente também não teria sobrevivido a mim mesma, muito obrigada.

À Carol, pela cumplicidade e amizade. Mesmo de longe tua pessoa foi essencial para minha, obrigada pela companhia nesses anos.

Ao Ezequiel, pela amizade, zelo e respeito. Obrigada por ter sido meu farol nessa tempestade chamada graduação.

À Emilly, pela pessoa maravilhosa e prestativa que é. Obrigada por tudo, esse trabalho não teria saído sem a tua pessoa.

Ao Grupo do Pastelzinho, pelo amor cedido.

Aos bolsistas do Bio Micro, em especial à Yasmin, por dividir as dores do cultivo de microalgas comigo.

Ao DEQUI/UFRGS, por me proporcionar a experiência acadêmica mais relevante em minha formação. Em especial aos Técnicos da Central Analítica.

BUFFON, B. B. Análise do cultivo de microalgas *Scenedesmus sp.* em meio à base de fertilizante agrícola. 2018. 30. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia de Energia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo a obtenção de óleo e carvão, a partir da pirólise lenta, à base da microalga *Scenedesmus sp.*, cultivada em meio de cultura de fertilizantes, que teve seu desempenho analisado em cultivos de 500 mL e 40 L. Cultivos de 500 mL com 16 combinações de iluminância e concentrações de fertilizantes foram usados no desenvolvimento de uma equação que descrevesse o desempenho do cultivo. O desenvolvimento da microalga no meio fertilizante foi atrativo, em especial os pontos 3 e 4, de concentração superior a 2 g/L e utilização da menor concentração de nitrogênio testada (0,4 g/L). A equação obtida ($R^2 = 0,69$) forneceu parâmetros ótimos de operação, 9884 lux e 0,6371 gN/L, que foram testados em escala de 40 litros. O primeiro teste em reator de 40 litros apresentou desenvolvimento irrisório. Um segundo cultivo enriquecido de elementos traço foi desenvolvido, visando avaliar o efeito duma melhor nutrição na célula. O crescimento apresentou melhora após a introdução de uma solução de nutrientes, contudo não foi próximo ao previsto (1,959 g/L), levantando a hipótese de um problema hidrodinâmico no reator. Duas reações de pirólise lenta foram realizadas ao longo do trabalho, a primeira a uma temperatura de 550 °C e a segunda a uma temperatura de 750 °C, além de uma taxa de aquecimento de 40 °C/min. O rendimento obtido para cada reação foi bastante distinto, em especial a fase sólida (24% a 550 °C e 40% a 750 °C). Para a fase líquida, o rendimento da fração oleosa também apresentou bastante variação devido à temperatura (8% a 550 °C e 31% a 750 °C). O poder calorífico superior do óleo extraído foi estimado em 30,02 MJ/kg pela análise termogravimétrica. O resultado foi elevado, porém compatível com o que pode ser encontrado na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: microalgas, *Scenedesmus sp.*, pirólise lenta, fertilizantes.

BUFFON, B. B. Análise do cultivo de microalgas *Scenedesmus sp.* em meio à base de fertilizante agrícola. 2018. 30. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia de Energia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

ABSTRACT

The objective of this paper was to obtain oil and coal from the slow pyrolysis, based on the microalgae *Scenedesmus sp.*, cultivated in fertilizer culture, which had its performance analyzed in cultures of 500 ml and 40 liters. 500 ml cultures with 16 combinations of illuminance and fertilizer concentrations were used in the development of an equation describing crop performance. The development of microalgae in the fertilizer medium was attractive, especially points 3 and 4, with a concentration higher than 2 g / L and the use of the lowest nitrogen concentration (0.4 g / L). The equation was obtained ($R^2 = 0,69$) provided optimal operating parameters, 9884 lux and 0.6371 gN / L, which were tested on a 40-liter scale. The first test in a 40-liter reactor presented a derisory development. A second enriched trace element culture was developed to evaluate the effect of better nutrition in the cell. The growth showed improvement after the introduction of a nutrient solution, however, it was lower than predicted (1,959 g / L), raising the hypothesis of a hydrodynamic problem in the reactor. Two slow pyrolysis reactions were carried out throughout the experiment, the first at a temperature of 550 ° C and the second at a temperature of 750 ° C, in addition to a heating rate of 40 ° C / min. The yield obtained for each reaction was quite distinct, especially the solid phase (24% at 550 ° C and 40% at 750 ° C). For the liquid phase, the yield of the oily fraction also showed considerable variation with temperature (8% at 550 ° C and 31% at 750 ° C). The higher calorific value of the extracted oil was estimated at 30.02 MJ/kg by thermogravimetric analysis. The result was high but compatible with what can be found in the literature.

KEYWORDS: microalgae, *Scenedesmus sp.*, slow pyrolysis, fertilizers.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1	Microalgas	9
2.2	Sistemas de Cultivo	10
2.3	Nutrição de Microalgas	11
2.4	Meios de Cultura Alternativos para Microalgas	12
2.5	Pirólise	13
2.6	Pirólise Lenta	14
2.7	Pirólise por Micro-Ondas	15
2.8	Pirólise Catalítica	15
2.9	Pirólise Rápida	15
2.10	Pirólise de Microalgas	16
3	MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1	Avaliação de Desempenho: Meio de Cultura	17
3.2	Pirólise	19
3.3	Caracterização dos Produtos	21
4	RESULTADOS E ANÁLISE	21
4.1	Cultivos em Fertilizantes	21
4.2	Pirólise Lenta	26
4.3	Caracterização do Potencial Térmico: Bio-Char e Bio-Óleo	27
5	CONCLUSÕES	28

1 INTRODUÇÃO

Consciente da crescente demanda por combustíveis e do inevitável esgotamento das nossas fontes atuais deste tipo de recurso, visto que elas são, hoje, majoritariamente fósseis, alternativas a essa situação apresentam-se como uma necessidade. Dentre o vasto campo de possibilidades para a remediação deste problema, os biocombustíveis mostram-se como uma solução de elevado potencial (CHISTI, 2007; RICHMOND, 2008; BRENAN & OWENDE, 2010).

Bem estabelecidos em território nacional, os biocombustíveis são normalmente associados ao etanol, proveniente da cana-de-açúcar e do milho, e ao biodiesel, proveniente em especial da soja e do sebo bovino. Entretanto, matérias-primas pouco convencionais têm demonstrado que, provavelmente, não serão os meios tradicionais os responsáveis pelo suprimento futuro de combustíveis. Despontando entre as matérias-primas de relevância, as microalgas apresentam uma porcentagem lipídica bastante elevada em comparação com as oleaginosas tradicionais, isto é, cerca de 10 a 30% de sua composição, tornando-as um produto base competitivo (CHISTI, 2007).

Unicelulares, fotossintetizantes e cultiváveis em meio aquoso, as microalgas de interesse para a produção de combustíveis são majoritariamente autotróficas. Atualmente, as principais aplicações de microalgas no mercado são: na dieta para criação de camarões, na obtenção de alguns componentes químicos de alto valor agregado (como ácidos graxos) e na alimentação humana. Seu potencial, no entanto, abrange desde o reciclo de resíduos industriais, utilizando a matéria orgânica como nutriente, a já citada obtenção de combustíveis, graças ao seu alto teor lipídico e a não competição com a produção de alimentos, importante quando se trata de sustentabilidade.

Chisti (2007) afirma que a possibilidade de redução de custos no processo de produção de biodiesel seria pouco provável, visto o método já bem estabelecido, sendo assim, cabe ao ciclo de cultivo e obtenção da biomassa microalgácea ter seus custos reavaliados e reduzidos a um valor que torne o combustível competitivo. Deste modo, uma análise das etapas de cultivo, secagem e beneficiamento, e reavaliação de seus processos, faz-se necessária.

Dentre estas etapas, Nayak *et al.* (2016) discorre sobre a grande demanda financeira associada ao cultivo de microalgas, em especial o meio de cultura. Base nutritiva para o desenvolvimento das células, os meios tradicionais utilizados na indústria ou literatura fazem uso de componentes químicos caros ou que dificultam a padronização do cultivo, como o uso de substratos (LOURENÇO, 2006). Assim, meios de cultura alternativos, em especial com baixo custo associado, apresentam-se especialmente interessantes.

O reciclo de rejeitos (RAMIREZ, 2014; BOHUTSKYI, 2016) é uma oportunidade atrativa do reaproveitamento de nutrientes. Contudo, limita os usos da biomassa obtida, visto que se torna imprópria para consumo a depender do rejeito reciclado.

Uma possibilidade que evita esse tipo de limitação é a utilização de fertilizantes agrícolas comerciais no cultivo. Além de baratos, não estão limitados à disponibilidade, visto que são difundidos no mercado. Seu consumo e utilização já é regulado, o que facilitaria a inserção da biomassa no mercado. Nayak *et al.* (2016) avaliam a utilização de fertilizantes comerciais no cultivo de microalgas *Scenedesmus sp.*, chegando a concluir que a utilização dos fertilizantes no cultivo pode aumentar sua produtividade, além da fração lipídica presente nas células.

Apesar da afirmativa de Chisti (2007) de que o processamento da biomassa para biodiesel sofreria poucas alterações, visto que o método encontra-se a muito estabelecido, isso não se mantém para outros tipos de tratamento, como o tratamento termoquímico por pirólise.

A pirólise, diferente do tratamento pela rota do biodiesel, apresenta algumas vantagens interessantes em seu processamento, como: tempo reduzido de reação; maleabilidade do rendimento de produtos; operação em escala reduzida e descentralizada, próxima aos centros produtores; processo que não utiliza água; temperaturas moderadas, entre 300 a 800 °C, acarretando em um tratamento

energeticamente menos custoso; processamento ainda em desenvolvimento, (RAYMUNDO, 2016; BRENAN & OWENDE, 2010; FERNÁNDEZ, ARENILLAS & MENÉNDEZ, 2011)

Pela sua situação de matéria-prima pouco tradicional, os produtos obtidos pela pirólise provenientes da biomassa de microalgas cultivadas em fertilizantes, que poderiam dar origem a combustíveis, foram até então pouco explorados na literatura. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo a obtenção de óleo e carvão, a partir da pirólise lenta, à base de microalga *Scenedesmus sp* cultivada em meio de cultura de fertilizantes. Ainda, tendo em vista que o processo de pirólise demanda grande quantidade de biomassa, e consciente de que uma redução de custos também está associada ao aumento de escala, este trabalho se propõe a analisar o desempenho do meio de cultura composto de fertilizante em cultivos de maior escala. Também é do escopo os seguintes objetivos específicos: desenvolvimento da cultura de *Scenedesmus sp.* em fertilizante agrícola, em uma planta de bancada; obtenção de modelo descritivo desse cultivo; desenvolvimento do ponto ótimo do modelo em grande escala; pirólise da biomassa de *Scenedesmus sp.* cultivada em fertilizante; caracterização e análise dos produtos de pirólise obtidos.

Este estudo é composto por cinco capítulos, compreendendo inclusive esta introdução. O segundo capítulo consiste de uma revisão dos assuntos estudados, como: microalgas, seus usos e possibilidades, sua nutrição e cultivo; pirólise e suas diversas modalidades; a pirólise de microalgas, seus parâmetros, rendimentos e caracterização de seus produtos. O capítulo 3 descreve a metodologia dos diferentes cultivos de microalga *Scenedesmus sp.* realizados ao longo do trabalho, o método de pirólise utilizado, bem como a planta em que a reação de pirólise foi feita, além dos métodos de caracterização dos produtos sólidos e líquidos obtidos. No capítulo 4, os resultados são apresentados e discutidos. Finalmente, o quinto capítulo aborda as conclusões atingidas ao fim do estudo, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Microalgas

Algas podem ser encontradas em qualquer sistema aquático (ou zona úmida) em presença de luz solar. São capazes de realizar fotossíntese e apresentam uma estrutura vegetativa conhecida como talo, cuja diferenciação celular é caracteristicamente pequena ou nula. Assim sendo, a terminologia “alga” não tem exatamente valor taxonômico, pois reúne sob essa alcunha organismos muito distintos entre si quanto à origem, composição química e morfologia, envolvendo seres unicelulares e multicelulares, com hábitos planctônicos e bentônicos. A partir disso, os termos de uso consagrados são derivados: microalgas e macroalgas (LOURENÇO, 2006).

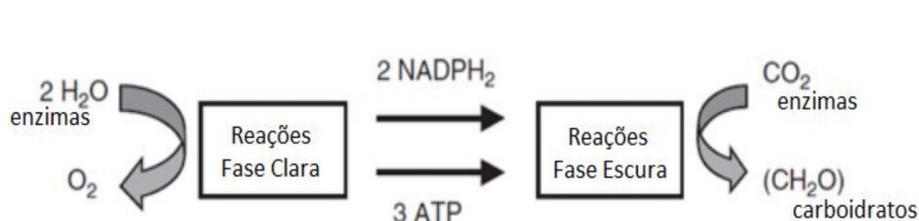
Pertencentes a um grupo amplo e diverso, as microalgas, seres unicelulares ou multicelulares simples, classificam-se pelas seguintes características: a presença de clorofila *a* (ou seja, são dotadas da capacidade de realização de fotossíntese) e o tamanho, de escala microscópica (da ordem de 10 a 100 microns) (RICHMOND, 2008). As dimensões reduzidas, contudo, não as tornam pouco notáveis, afinal são responsáveis por mais de 90% da fotossíntese realizada nos oceanos (constituintes do fitoplâncton), e cerca de 50% de toda a atividade fotossintética global, tornando-as, assim, elementares aos ecossistemas (marinhos ou não) e à produção de oxigênio global (LOURENÇO, 2006; CHIU et al., 2015).

De acordo com os critérios de classificação de uma microalga, é possível afirmar que a presença de clorofila *a* é unânime nas células. Este pigmento apresenta papel central no arranjo dos fotossistemas para a captação de energia luminosa e possui picos de captação de radiação luminosa em 430 e 664 nm. Apesar da presença universal da clorofila *a* nas microalgas, uma grande variedade de pigmentos fotossintéticos pode ser encontrada, sendo que a maioria das microalgas dispõe de uma segunda clorofila, dentre elas *b*, *c* ou *d* (as mais usuais). Esses pigmentos secundários são considerados acessórios à

foto-síntese, cabendo a eles aumentar o total de luz absorvido pelo organismo. As clorofilas *b*, *c1*, *c2* e *d* têm seus picos de captação de radiação luminosa respectivamente em: 435 e 645 nm; 440, 583 e 634 nm; 452, 856 e 635 nm; 400, 456 e 700 nm. Como nem todas as algas possuem uma segunda clorofila, cabe a elas realizar o processo de foto-síntese apenas com a clorofila *a* e o eventual auxílio de outro pigmento não clorofiliano, como os carotenóides ou as ficobiliproteínas (LOURENÇO, 2006).

A foto-síntese, fenômeno movido pela incidência de luz, consiste em uma série de reações em que dióxido de carbono e água são convertidos em carboidratos e oxigênio. O processo pode ser dividido em duas fases: clara e escura. A fase clara é associada às membranas foto-sintetizantes. Elas são responsáveis pela conversão de energia luminosa em energia química, produzindo assim uma molécula redundante de NADPH₂ (fosfato de dinucleótido de nicotinamida e adenina) e um composto altamente energético, o ATP (adenosina trifosfato). A fase escura, no entanto, se relaciona ao estroma, utilizando a molécula de NADPH₂ e o ATP produzidos anteriormente na redução do dióxido de carbono a carboidratos (RICHMOND, 2008). A Figura 2.1 apresenta um esquema das fases clara e escura da foto-síntese.

Figura 2.1 - Esquema do processo de foto-síntese, segmentado em fases clara (esquerda) e escura (direita).



Fonte: Adaptado de RICHMOND, 2008.

Não é da simplicidade de classificação das microalgas, contudo, que advém o interesse crescente em sua biomassa. A possibilidade variada de aplicações desse produto figura entre as razões mais relevantes, sendo que dentre os usos destacam-se: ração animal (devido à sua interessante composição celular) (BRENNAN & OWENDE, 2010); fertilizantes (BRENNAN & OWENDE, 2010); compostos químicos de alto valor agregado (BREUER *et al.*, 2012; KIM *et al.*, 2014; BACH & CHEN, 2017); alimentação humana (SPOLAORE *et al.*, 2006), biorremediação de efluentes e corpos d'água (RAMIREZ, 2014; BORDOLOI *et al.*, 2016); mitigação de emissões de dióxido de carbono (em virtude do elevado consumo de CO₂ pela própria microalga) (RAHEEM *et al.*, 2015; BORDOLOI *et al.*, 2016); e produção de combustíveis (CHISTI, 2007; MATSUNAGA *et al.*, 2009).

Quanto à produção de combustíveis, CHISTI (2007) discorre sobre a biomassa provinda de microalgas ser a única alternativa viável para a substituição, parcial ou total, do consumo de combustíveis fósseis. Isso decorre, em especial, de três fatores: (a) a possibilidade de cultivo em terras não aráveis, evitando assim a competição direta com a produção de alimentos, diferente do que se observa nas biomassas atualmente utilizadas (CHISTI, 2007; GOUVEIA & OLIVEIRA, 2008), e a possibilidade de cultivo em corpos d'água eutrofizados e/ou poluídos (BOHUTSKYI *et al.*, 2016); (b) a eficiência de conversão de energia solar (5 - 15%) em comparação com plantas vascularizadas (0,5 - 2%) (BACH & CHEN, 2017); (c) a composição molecular diferenciada (com 8-30% de carboidratos, 40-60% de proteínas e 5-60% de lipídios) quando comparada à composição da biomassa atualmente utilizada, basicamente lignocelulósica (celulose 40-60%, hemicelulose 20-40%, lignina 10-25%) (YANG *et al.*, 2007; UGGETTI *et al.*, 2014). A adaptabilidade e robustez destes seres, vale notar, também é um fator de grande valia na produção de combustíveis (SOARES *et al.*, 2018).

2.2 Sistemas de Cultivo

Os cultivos artificiais de microalgas tornam-se imprescindíveis às aplicações dessa biomassa na indústria, visto que a obtenção do montante necessário por meio da coleta na natureza seria inviável (LOURENÇO, 2006). Assim sendo, os sistemas artificiais de cultivo podem ser divididos em dois grandes grupos: sistemas abertos (lagoas raceway) e sistemas fechados (fotobiorreatores).

Os sistemas abertos são caracterizados pelo compartilhamento da atmosfera do cultivo com o ambiente externo. Usualmente, as lagoas raceway têm profundidade de 0,3 m (o suficiente para que toda a altura do cultivo tenha acesso à luz), são construídas em concreto visando estabilidade do cultivo e são agitadas com o auxílio de pás. A temperatura de operação é a mesma do ambiente e sofre variações diárias e sazonais. A falta de um controle térmico incita muitas vezes altas taxas de evaporação, necessitando a reposição periódica de meio de cultura. Por dividirem sua atmosfera com o meio ambiente, raceways são sistemas propensos à contaminação. Visando dirimir essa possibilidade, é comum o meio ser mantido alcalino ou com uma alta taxa de concentração de sais. Desta maneira, devido às condições severas do sistema, uma limitada gama de espécies é capaz de ser cultivada em sistema aberto (CHISTI, 2007; KLEIN, 2015).

Os sistemas fechados são reconhecidos por sua atmosfera isolada do ambiente externo. Constituídos de material translúcido, as possíveis geometrias de um fotobiorreator são inúmeras, dentre elas: reatores tubulares (onde o sistema é dividido entre um tanque e diversos tubos de diâmetro diminuto onde é circulado o cultivo), reatores air-lift (onde o reator pode ser dividido em uma zona de injeção de ar, ou aspersão, e outra de circulação e descida das bolhas), reatores de placas planas (possui relação entre área superficial e volume muito alta, visto a pequena espessura, podendo ser assim considerado uma placa). O custo de implementação e manutenção de um fotobiorreator é considerado superior aos de um sistema aberto, porém o ganho de produtividade e a possibilidade de controle mais efetivo do cultivo, tornando-o também mais eficiente, pode compensar o custo elevado (BRENNAN & OWENDE, 2010; KLEIN, 2015).

O ganho de escala em sistemas fechados tem se mostrado, contudo, um grande desafio. Su *et al.* (2017) comenta sobre essa dificuldade ao fazer uma revisão bibliográfica de todas as fases do processo de cultivo de microalgas. Ao discorrer sobre os tipos existentes de reatores e sistemas de cultivo, expõe algumas das dificuldades dos sistemas fechados: um volume diminuto quando comparado com sistemas raceway, a tendência de desenvolvimento das microalgas aderidas à uma superfície (dificultando assim a captação de luz em todo o fotobiorreator), custos de construção e operação elevados. Faried *et al.* (2017) sumariza os prós e contras da fase de cultivo das microalgas, e explicita os prós e contras associados a cultivos em fotobiorreatores. Além da concordância com as dificuldades apresentadas por Su *et al.* (2017) (apesar da opinião distinta quanto aos custos de construção de alguns tipos de fotobiorreatores, considerando viável economicamente os reatores tubulares e de placas planas), outras também são citadas, como uma transferência de massa pobre (tubular), a fotoinibição em alguns tipos de reatores (tubulares), ou a ineficiência luminosa em outros (placas planas).

2.3 Nutrição de Microalgas

É sabido que as microalgas, em razão de sua natureza fotossintetizante, têm como necessidades primordiais: luz, carbono e oxigênio. Contudo, como os processos metabólicos da célula não estão restritos apenas ao processo de fotossíntese, outros elementos são necessários. Dentre estes elementos, uma divisão entre macronutrientes e micronutrientes é conveniente. Em outras palavras, a quantidade essencial à célula determina a posição no grupo, variando entre centenas de *microns* para os macronutrientes e décimos de *microns* para os micronutrientes. Alguns elementos, contudo, encontram-se entre as duas faixas, e são caracterizados de diferentes maneiras na literatura (CHISTI, 2007). Os macronutrientes mais comuns são: C, H, O, N, P, S, K, Mg, Si, Fe; enquanto os micronutrientes mais comuns são: Mn, Cu, Zn, Mo, V, B, Co, Ca, Na, Se, Ni. Ciente, contudo, da grande variedade de

microalgas, além dos ecossistemas habitados por elas, sua nutrição e elementos essenciais podem desviar dos aqui mencionados (LOURENÇO, 2007).

Dentre os macronutrientes, as funções metabólicas relacionadas aos elementos C, N e P, bem como da generalidade de elementos traço (pertencentes à classificação de micronutrientes), serão comentadas a seguir, por desempenharem papel de grande relevância no desenvolvimento deste estudo.

- CARBONO

O carbono é o elemento necessário em maiores quantidades em uma microalga. Quanto a sua absorção, chega a ser de 10 a 50 vezes superior quando comparada a de plantas vascularizadas, (RAHEEM *et al.*, 2015). A elevada demanda na célula decorre de o componente ser fundamental à síntese de todas as suas substâncias orgânicas (proteínas, carboidratos, ácidos nucleicos, lipídeos, etc.). O carbono, na natureza, não é um fator limitante ao crescimento da microalga, visto sua disponibilidade abundante graças à constante reciclagem de matéria orgânica. Entretanto, em um ambiente regulado de cultivo, a disponibilidade de carbono pode tornar-se limitante ao crescimento dos organismos, visto que a atenção recai sob outros nutrientes durante cultivos assistidos, normalmente o nitrogênio. Sabendo, todavia, que a quantidade de nitrogênio necessária à célula é evidentemente inferior quando comparada a de carbono (106C:16N), o enriquecimento do meio com nitrogênio pode desbalancear a proporção entre os dois elementos. Em razão deste desbalanço, e da velocidade de crescimento da cultura, o carbono pode ser consumido muito cedo e limitar o crescimento, ocasionando também uma possível elevação do pH do meio (LOURENÇO, 2006; RICHMOND, 2008). Tang *et al.* (2011) discorre sobre a viabilidade de enriquecimento de carbono no meio de cultivo por meio da injeção de gases de descarga de combustão. Entre seus resultados, o mais significativo foi a comprovação de um aumento do crescimento das microalgas *Scenedesmus obliquus* SJTU-3 e *Chlorella pyrenoidosa* SJTU-2 com o enriquecimento de 5 a 20% de CO₂ no meio, faixa de valores usualmente percebidas em gases de combustão. Sendo assim, é possível concluir sobre o potencial positivo de aplicação industrial de algumas espécies quanto à redução de emissão de dióxido de carbono.

- NITROGÊNIO

O nitrogênio pode ser considerado como componente fundamental para a composição de três classes de substâncias estruturais das células: proteínas, ácidos nucleicos e pigmentos fotossintetizantes (clorofilas e ficobilinas). Desta forma, o elemento apresenta importância acentuada para as algas, visto ser constituinte de diversas substâncias do metabolismo primário (LOURENÇO, 2006). Um suprimento de nitrogênio limitado normalmente resulta em uma redução na taxa de divisão celular e na concentração de proteínas e clorofilas, entretanto, essa limitação também aumenta o acúmulo de lipídios (BREUER *et al.*, 2012; XIN *et al.*, 2010; LOURENÇO, 2006). Como efeito da redução de clorofilas, mais carotenoides são produzidos em cultivos deficientes de nitrogênio, alterando a coloração do cultivo para um tom amarelado. Existe, desta maneira, uma grande demanda por nitrogênio pelas microalgas, tornando-o um dos principais limitantes ao desenvolvimento de massa da mesma (CHISTI, 2007). Arumugam *et al.* (2013) analisam diferentes fontes de nitrogênio para enriquecimento do meio de cultivo e, em suas conclusões, apontam que a utilização de ureia (um composto acessível financeiramente) como suplemento de nitrogênio mostrou-se promissora, visto a concentração de 2,1 g/L de biomassa da microalga analisada, *Scenedesmus bijugatus*, com a adição de 5 mM/L ao cultivo.

- FÓSFORO

De forma simplificada, o fósforo pode ser creditado por duas funções elementares nas células: transferência de energia e constituição de moléculas estruturais. Especificamente, este elemento está associado à execução de todos os processos que envolvem trocas energéticas na microalga,

além de compor açúcares fosfatados, ATP, ácidos nucleicos e fosfoenzimas. O fósforo, tanto na natureza como em cultivos controlados, é considerado um elemento limitante no desenvolvimento das células (LOURENÇO, 2006). Uma razão ótima de 20N:1P foi atingida por Rasdi e Quin (2015), no que diz respeito a produção de biomassa das algas *Nannochloropsis oculata* e *Tisochrysis lutea*.

- ELEMENTOS TRAÇO

Os elementos traço desempenham, como principal função, a participação da estruturação e da atividade de diversas enzimas. Como cada enzima está associada a uma via metabólica distinta da microalga, cada micronutriente tem papel distinto. Também faz parte das funções dos elementos traço a participação na estrutura de certas organelas celulares, como por exemplo os ribossomos (LOURENÇO, 2006).

2.4 Meios de Cultura Alternativos para Microalgas

O termo meio de cultura é definido pelo ambiente específico e finito que contém nutrientes e elementos necessários ao desenvolvimento de um ser vivo em cultivo. Assim sendo, é precisamente pela constituição nutricional ofertada pelo meio de cultura que os organismos são incentivados a se desenvolverem. No caso das plantas autotróficas, contudo, o meio de cultura não é suficiente para o crescimento celular, visto que há necessidade de luz para a realização da fotossíntese (LOURENÇO, 2006).

Quanto às microalgas, o seu meio de cultura natural, ou substrato, oferece o ambiente ideal para a manutenção do seu cultivo, todavia, a complexidade e variabilidade do próprio ambiente dificultam uma padronização do cultivo. Lourenço (2006) discorre sobre a água do mar para o cultivo de microalgas marinhas, e suas variações e complexidade de composição. Em águas costeiras, como é comentado, o conteúdo orgânico é altamente variável, tanto pelas estações quanto pelo regime pluviométrico. Essa mesma água costeira, que pode ser denominada “água do mar”, não pode ser utilizada em microalgas de características oceânicas, adaptadas a uma variabilidade de composição menos pronunciada, além de uma composição menos farta.

Parece, assim, que um meio sintético e de composição definida seria uma solução viável ao fornecimento de nutrientes, entretanto, a grande gama de organismos que levam a alcinha de microalgas (e suas diferentes necessidades nutricionais) torna inviável a utilização de um único meio de cultura. Por esse motivo, diferentes composições de meios estão disponíveis na literatura. Um apanhado pode ser encontrado em Lourenço (2006) e Richmond (2008).

É importante apontar, ainda, que cultivos de larga escala com destinos definidos, como aquicultura e produção de combustíveis, necessitam que a biomassa resultante seja de baixo custo (LOURENÇO, 2006). Neste sentido, os custos associados ao meio de cultura impactam diretamente na produção e têm de ser minimizados.

Ramirez (2014) avalia a viabilidade de crescimento e capacidade de biorremediação da microalga *Scenedesmus sp.* em um afluente extremamente comum na produção de etanol, a vinhaça. Durante o trabalho, foi comprovada a viabilidade de desenvolvimento da microalga em concentrações de vinhaça tão elevadas quanto 50%, apesar do cultivo apresentar crescimento reduzido. Também, durante o estudo, a influência de fatores como nutrição, intensidade luminosa e temperatura para o cultivo da microalga foram comprovadas. O estudo ainda concluiu sobre a redução das concentrações de nitrogênio e fósforo, além dos valores de Demanda Biológica de Oxigênio, à taxas aceitáveis, permitindo o descarte do resíduo reciclado no meio ambiente.

Mandal e Mallick (2010) apresentam os resultados do cultivo de microalgas *Scenedesmus obliquus* em três diferentes rejeitos: cama de aviário, descarte de viveiros de peixe e descargas do tanque de decantação secundário de tratamento de água. A produção de biomassa nos cultivos variou entre 1,8 e $2 \pm 0,2$ g/L, e os parâmetros de contaminantes analisados foram todos reduzidos a valores aceitáveis ao

descarte. A análise do conteúdo lipídico dos cultivos de reciclo também apresentou um aumento do conteúdo de ácido palmítico, em comparação com ácido linolênico e linoleico, quando comparados aos resultados do controle, cultivado em meio de cultura N11. O aumento do conteúdo de ácido palmítico foi positivo visto que é um ácido desejável na produção de biodiesel.

Lourenço (2006) fornece ainda, quando discorre sobre meios de cultivo de baixo custo, alternativas como a utilização de fertilizantes. Contudo, adverte sob um desenvolvimento celular inferior quando comparado a meios de cultivos mais tradicionais (até 30% menor), além de um conteúdo lipídico e de carboidratos possivelmente menos pronunciados.

Nayak *et al.* (2016) se dispuseram a cultivar, em meio fertilizante, a microalga *Scenedesmus sp.* IMMTCC-6. Para o cultivo, seis diferentes concentrações de uréia (0,1 g/L) e NPK (10:26:26) foram testadas, apresentando padrão de crescimento distinto. O cultivo foi realizado com o auxílio de um shaker, em erlenmeyers de 500 ml, onde metade do meio de cultura era composto por meio BG11, e a outra metade composta por meio fertilizante. O desenvolvimento molecular mostrou-se favorecido pelo aumento de concentração de NPK, quando comparado com o cultivo de controle contendo apenas ureia (17,8 g/L/dia), resultando em uma produção máxima de 50 mg/L/dia em cultivo contendo 1 g/L de fertilizante NPK. O aumento de escala para reator retangular de 12 L se deu com o ponto testado que apresentou melhor performance (1 g/L de NPK). É interessante comentar o uso de água não tratada, contrário à prática comum de uso de água destilada, ou mesmo destilada e autoclavada, visando um cultivo mais economicamente viável e próximo à realidade industrial. O cultivo em reator de 12 L apresentou resultados promissores, com uma produtividade de 66,1 mg/L/dia e uma concentração de biomassa total de 1,19 g/L.

2.5 Pirólise

O processamento termoquímico se constitui basicamente da decomposição, em elevadas temperaturas, de compostos orgânicos em combustíveis. Este processo oferece, em grande medida, uma rota mais simples na produção de biocombustíveis, em comparação com processamentos químicos ou bioquímicos (RAYMUNDO, 2016; CHEN *et al.*, 2015).

Desta forma, processos termoquímicos tornam-se interessantes por sua versatilidade, fácil ganho de escala e pela sua rentabilidade, visto que dependem de calor e/ou catalisadores físicos, e podem ser aplicados a uma variedade de compostos orgânicos (inclusive provindos de processos de extração da fração lipídica) (KIM *et al.*, 2014; BORDOLOI *et al.*, 2016). Geralmente, também, não há necessidade da adição de produtos químicos, e a reação é realizada em um curto período de tempo. Dentre as subcategorias mais comuns deste tipo de processamento, destacam-se: pirólise, gaseificação, torrefação, combustão direta e liquefação. Não é do escopo deste trabalho a revisão do processamento termoquímico de biomassa, visto que o interesse deste trabalho se restringe aos procedimentos associados à pirólise. Para uma melhor compreensão do assunto, Chen *et al.* (2015) se dispõem a uma revisão do estado da arte desses processamentos.

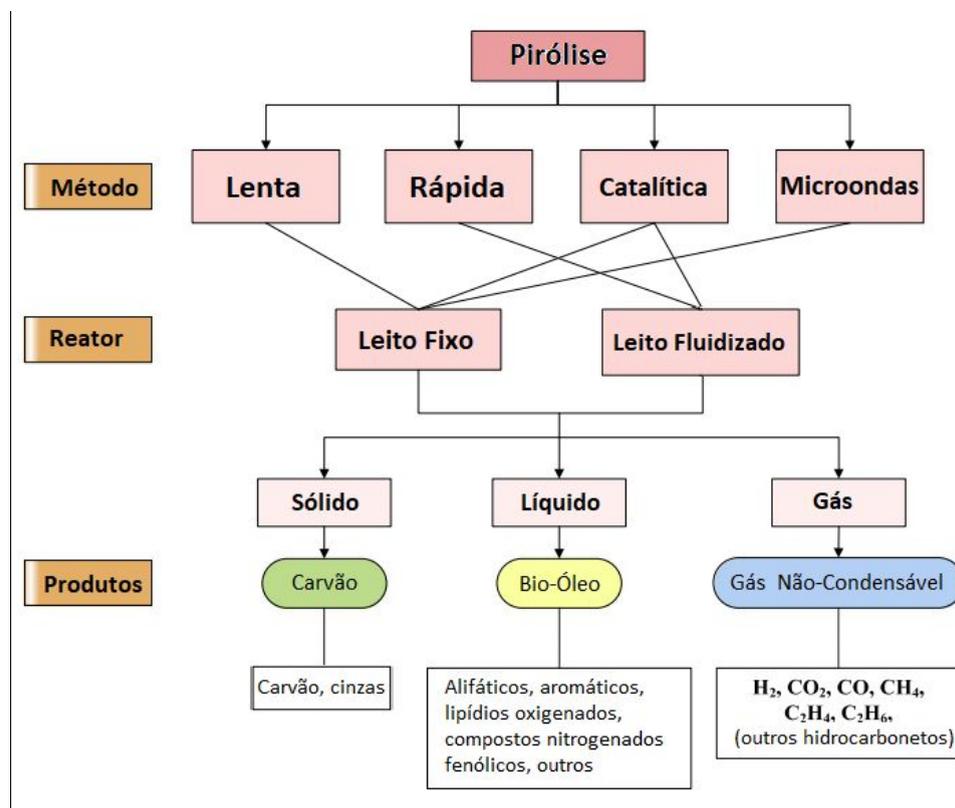
A pirólise consiste, basicamente, do aquecimento e decomposição química de uma matéria, sem presença de oxigênio ou ar (CHEN *et al.*, 2015; LÓPEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2014). As temperaturas do processo variam de 300 a 800 °C, a depender do tipo específico de pirólise efetuada. Da pirólise resultam três produtos básicos: líquidos, sólidos e gases não condensáveis. As proporções de obtenção de cada um dos produtos se relacionam às propriedades da massa utilizada, ao tipo de reação e às condições de operação. Das condições de operação, alguns exemplos: temperatura do processo, taxa de reação, taxa de aquecimento dos sólidos, tempo de residência dos voláteis, adição de catalisadores. Na verdade, a combinação destes diferentes fatores pode caracterizar diferentes tipos de pirólise. Quanto aos tipos de processamento, a pirólise pode ser dividida em quatro modelos: pirólise lenta, pirólise rápida, pirólise por micro-ondas e pirólise catalítica. A Figura 2.2 apresenta um esquema que representa os diferentes tipos de pirólise, a variação quanto ao leito dos reatores e uma breve explicação do conteúdo dos produtos.

2.6 Pirólise Lenta

O processo de pirólise pode ser caracterizado entre lento e rápido, pela sua taxa de aquecimento dos sólidos, além de sua temperatura de processamento. Em alguns casos, um aquecimento moderado e controlado se faz necessário (como na caracterização da degradação do material à temperatura ou modelagem de certos processos), apesar de recomendações quanto o processo ser realizado à temperatura final tão rapidamente quanto possível (CHEN *et al.*, 2015).

Em uma reação de pirólise lenta, os voláteis permanecem aprisionados no reator por um longo período de tempo, 10 a 30 segundos. A taxa de aquecimento dos sólidos varia entre 5 a 10 °C/min. O processo, pelas suas características, tende a favorecer a formação de carvão. As reações de pirólise lenta tendem a ser desenvolvidas em batelada, situação contrária ao que se observa na pirólise rápida. Isso se dá, em especial, ao tempo de residência dos sólidos bastante prolongado, bem como a taxa de aquecimento pouco acentuada, em contrapartida à pirólise rápida. O procedimento de pirólise lenta pode ser subdividido, ainda, entre carbonização e pirólise lenta “convencional” (CHEN *et al.*, 2015).

Figura 2.1 - Esquema de tipos de pirólise, seus leitos, e breve caracterização de seus produtos.



Fonte: Adaptado de CHEN *et al.*, 2015.

Na carbonização, como se infere pelo termo, o principal produto é carvão. Esta é a mais antiga forma de pirólise, em que a taxa de aquecimento é lenta, até uma temperatura de cerca de 400 °C, e o tempo de reação pode chegar a dias. No processo, carvão e gases não condensáveis são produzidos a partir dos vapores condensáveis. Durante a pirólise lenta dita convencional, a biomassa é aquecida lentamente até uma temperatura que varia de 450 a 600 °C. Atingida a temperatura de operação, um tempo relativamente longo, da ordem de minutos, transcorre até que a reação possa ser considerada completa. Apesar do favorecimento da produção de sólidos pela pirólise lenta, bem como de gases não

condensáveis, rendimentos de líquido tão grandes quanto 50% já foram observados (FERNÁNDEZ, ARENILLAS, MENÉNDEZ, 2011; CHEN *et al.*, 2015).

2.7 Pirólise por Micro-Ondas

O aquecimento por irradiação de micro-ondas é um método alternativo de pirólise que tem sido explorado nos últimos anos. O rendimento de produção de biogás por esse método é superior quando comparado à pirólise convencional. Contudo, a concentração de hidrogênio e gás de síntese no produto gasoso é também superior. Em resumo, a pirólise por micro-ondas geralmente é operada de 400 a 800 °C. Foi verificado que microalgas são absorvedoras deficientes de irradiação por micro-ondas. Deste modo, um absorvedor adequado deve ser adicionado para atingir as temperaturas necessárias ao processo. Dentre os absorvedores adequados ao processo, pode-se citar: SIC, ativados de carbono (como o carvão de silício), carvão e óxidos metálicos (CHEN *et al.*, 2015).

2.8 Pirólise Catalítica

A pirólise catalítica pode ser realizada de duas maneiras: cama catalítica ou método de mistura de catalisadores. Na cama, biomassa e catalisador são inseridos em camadas e lâ de quartzo é usada entre elas. O leito catalítico é mantido na temperatura de pirólise e os vapores passam através da cama. No segundo método, catalisador e biomassa são misturados fisicamente e depois são colocados dentro do reator. A temperatura de operação usual em reações de pirólise catalítica varia entre 300 e 600 °C, e a proporção de catalisador para biomassa é de 0,2 para 5 (CHEN *et al.*, 2015).

A adição de catalisadores ao processo de pirólise visa a melhoria do desempenho e da composição química dos produtos obtidos. Usualmente, o bio-óleo produzido a partir do processamento da biomassa de algas tem alta quantidade de oxigênio e nitrogênio. Este teor deve ser reduzido a fim de aumentar a estabilidade do óleo, evitando reações de polimerização e condensação, e, além disso, melhorar a densidade de energia e diminuir a acidez (CHEN *et al.*, 2015).

2.9 Pirólise Rápida

O processo de pirólise rápida se dá por meio do aquecimento, em um curto período de tempo, da biomassa desejada. A degradação da biomassa resulta em altas quantidades de vapores orgânicos, aerossóis e água. Após a reação, os produtos são resfriados e condensados e o processo de pirólise encerrado (RAYMUNDO, 2016).

A pirólise rápida é marcada: pela alta taxa de aquecimento, que varia entre 10 e 600 °C/s; pelo curto tempo de residência dos vapores no reator (1 a 3 segundos), visando evitar reações secundárias; pelo curto tempo de residência do carvão no reator, pois o contato entre carvão e vapores favorece a formação de gases e reduz a produção de líquidos; pelo resfriamento rápido dos vapores, visando o mínimo de exposição dos vapores a baixas temperaturas, evitando reações de formação de carvão; e pela faixa de temperatura de operação, de 400 a 750 °C, apesar de os valores mais interessantes para produção de bio-óleo estarem localizados na faixa de 450-550 °C (CHEN *et al.*, 2015; BACH & CHEN, 2018; RAYMUNDO, 2016). A proporção de óleo e carvão produzidos pela reação varia entre 18 a 72% e 22 a 63%, respectivamente.

2.10 Pirólise de Microalgas

Devido à vasta aplicabilidade do processo de pirólise, em termos da biomassa que pode alimentar o processo, bem como à diversidade de métodos e geometrias de reatores, os produtos obtidos de cada reação, mesmo que para uma mesma biomassa, apresentam grande variabilidade. No que diz respeito à

biomassa de microalgas, há estudos de pirólise de um grande número de espécies (vale notar que algumas delas são, também cianobactérias), como: *Chllorella protothecoides*, *Microcystis aeruginosa*, *Scenedesmus dimorphus*, *Scenedesmus sp.*, *Scenedesmus almeriensis*.

Miao *et al.* (2004) abordam a pirólise rápida de *C. protothecoides* e *M. aeruginosa* e a caracterização da fração de óleo obtida no processo. A pirólise foi conduzida em temperatura de 500 °C e taxa de aquecimento de 600 °C/s, em leito fluidizado, com taxa de alimentação de 4 g/min, vazão do gás de arraste (N₂) de 0,4 m³/h e tempo de residência de vapores de 2 a 3 s. Dos resultados obtidos, vale notar a fração reduzida de óleo produzido (17,5 e 23,7%) para os padrões de pirólise rápida (apesar de um óleo de qualidade superior, quando comparado ao obtido a partir de madeira no mesmo processo). Isso foi atribuído a uma condensação deficiente dos vapores do processo e a uma possível aderência da microalga ao reator, por efeito eletrostático, impedindo que o processo de pirólise se completasse.

Kim *et al.* (2014) comparam os produtos da pirólise rápida com leito fluidizado de *Scenedesmus sp.* e de substrato de casca de semente de *Jatropha curcas L.* Inicialmente, a análise termogravimétrica (taxa de aquecimento de 30 °C/min, abrangência da temperatura de 40 a 800 °C, vazão do gás de arraste (N₂) 100 mL/min) das duas biomassas foi realizada para avaliação do comportamento em uma reação de pirólise. Graças à composição distinta de cada biomassa, comportamentos diferentes ao aquecimento em atmosfera inerte foram exibidos. Também da análise termogravimétrica foi possível avaliar a temperatura mais propícia à reação de pirólise rápida. O processo de pirólise foi realizado à temperatura de 440 °C, taxa de alimentação de 1 kg/h, velocidade de gás de arraste (N₂) de 33 L/min, e altura de leito de 0,2 m, resultando em um tempo de residência dos vapores de 3,8 s. Os óleos resultantes das duas biomassas testadas foram comparados com o auxílio de diversas análises (TGA - análise proximal, análise elementar, GC/MS, além de análises de gravidade específica, número total de ácidos e curva de destilação). Dentre os resultados mais relevantes, pode-se mencionar: apesar de uma proporção semelhante de líquidos obtidos, a fase oleosa do produto líquido foi produzida em proporções superiores a partir da microalga (cabe ressaltar que a fase oleosa é a de maior interesse na fração líquida); o poder calorífico (HHV) observado nas duas frações oleosas teve valores próximos, 29,8 MJ/kg para a fração oleosa das microalgas e 31,2 kJ/m³ para a *Jatropha*. O poder calorífico reduzido da microalga foi atribuído à maior quantidade de oxigênio presente na fração.

Bordoloi *et al.* (2016) caracterizam os produtos da reação de pirólise lenta da biomassa da microalga *Scenedesmus dimorphus*. O reator utilizado, de leito fixo, possui diâmetro interno de 2,47 cm e altura de 3 cm, medidas semelhantes às do reator utilizado neste trabalho. A pirólise foi realizada com altura de leito de 4 cm, vazão de gás de arraste (N₂) de 100 ml/min, taxa de aquecimento de 40 °C/min e quatro diferentes temperaturas de operação: 300, 400, 500 e 600 °C. Para o processo de pirólise, 10 g de biomassa foram necessárias. As variações na temperatura resultaram em diferentes proporções de produtos, sendo 500 °C a produção ótima da fração líquida, em especial da fase oleosa (39,6%). A produção de gases aumentou acompanhando a elevação da temperatura, passando de 15,3% a 300 °C para 24,6% a 600 °C. Por consequência, a porção de sólidos teve redução a temperaturas maiores, tendo sua menor proporção aos 500 °C (22,4%). Os produtos analisados foram os obtidos a partir da pirólise na temperatura de 500 °C, sendo a fração oleosa da fase líquida, em específico. Pôde-se obter os seguintes valores: alto poder calorífico (28,52 MJ/kg); ponto de fluidez (-40 °C); ponto de combustão (57 °C); razão H/C (1,49) e O/C (0,08); composição da fração oleosa (C - 74,73%, H -10,6%, N - 5,79%, S - 0,61%, O - 8,27%).

Os resultados obtidos por Bordoloi *et al.* (2016) são muito semelhantes, quanto à composição da fração orgânica, aos obtidos por Miao *et al.* (2004) e Kim *et al.* (2014), variando em especial nas proporções de nitrogênio e oxigênio. A variação pode ser atribuída aos diferentes meios de cultura utilizados para o cultivo das microalgas, além de se tratarem de espécies distintas. A razão entre H/C, portanto, apresentou-se semelhante nos três estudos, mas houve divergência nas razões de O/C. Uma quantidade menor de oxigênio no óleo, como comenta Bordoloi *et al.*, resulta em um poder calorífico (HHV) mais elevado, como pode ser constatado após a remoção do *n*-hexano do bio-óleo. O estudo

também compara os resultados obtidos para o bio-óleo com valores de combustíveis fósseis (gasolina e diesel) dos mesmos parâmetros. O bio-óleo, nesta comparação, assemelha-se muito mais ao diesel do que à gasolina, o que também é compatível com as constatações de Miao *et al.* (2004) e Kim *et al.* (2014).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Avaliação de Desempenho: Meio de Cultura

Neste estudo, cultivos de microalgas em diferentes escalas foram realizados. Para tanto, inóculos de *Scenedesmus sp.* cultivados em meio Guillard Modificado (composição apresentada na Figura 3.1), com fotobiorreatores air-lift, iluminância de 10.000 lux e fotoperíodo de 24 horas foram utilizados. Vale ressaltar que, ao longo deste trabalho, 1/10 do volume inicial de todos os cultivos realizados é representado pelo inóculo. As cepas de *Scenedesmus sp.* foram cedidas pelo laboratório BioMicro/DEQUI/UFRGS, que as manteve em temperatura controlada de 25 ± 1 °C e iluminância constante de 10.000 lux.

Figura 3.1 - Composição do meio de cultura Guillard Modificado (MG).

Reagente	Concentração (mg/L)
CaCl ₂ · 2H ₂ O	36,7600
MgSO ₄ · 7H ₂ O	36,9700
NaHCO ₃	12,6000
K ₂ HPO ₄	8,7100
NaNO ₃	85,0100
Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O	21,2165
Na ₂ EDTA	4,3600
FeCl ₃ · 6H ₂ O	3,1500
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0,0100
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0,0220
CoCl ₂ · 6H ₂ O	0,0100
MnCl ₂ · 4H ₂ O	0,1800
NaMoO ₄ · 2H ₂ O	0,0060

Fonte: Adaptado de RAMIREZ *et al.*, 2013.

Todos os materiais passíveis de esterilização por autoclave foram autoclavados, dentre eles: ponteiras de 1 e 10 ml, água destilada, erlenmeyers de 500 ml fechados com bucha de algodão, soluções estoque e mangueiras. Também com o intuito de evitar contaminações, ponteiras, pipetas e mangueiras tiveram uso exclusivamente dedicado a microalga *Scenedesmus sp.* A autoclavagem se deu ao longo de 20 min em 1,5 atm.

Para a avaliação do desempenho de fertilizantes como meio de cultura de microalgas, o experimento foi planejado com o auxílio do método fatorial, tendo como variáveis a iluminância (lux) e a concentração de nitrogênio (g/L), resultando em 16 pontos para cultivo. A quantidade de fósforo também foi considerada relevante ao estudo, logo, a razão ótima de 20N:1P, apresentada por Rasdi e Quin (2015), foi utilizada ao longo do trabalho. Os fertilizantes escolhidos para os testes foram: Uréia 45/0/0 Vitaplan®; Orquídeas 9/45/15 FORTH®.

A seguir, o Quadro 3.1 apresenta os dezesseis pontos para cultivo, bem como as variações de parâmetros consideradas para cada experimento. Uma duplicata foi realizada no ponto 4 (12000 lux e 1,6 gN/L), resultando em dezessete cultivos.

O crescimento dos 17 cultivos, em fertilizante, foi acompanhado ao longo de 28 dias com o auxílio de medidas de densidade óptica de amostras coletadas diariamente. A densidade óptica (também conhecida como absorvância) foi medida em 570 nm, buscando evitar os picos de reação da clorofila *a*, por meio de um espectrofotômetro (1600A Pró-Análise).

Tendo por intuito estimar a concentração biomassa no sistema, a equação 3.1, publicada por Laste (2017) e desenvolvida pelo LACIP/UFRGS, foi utilizada. A equação ($R^2 = 0,91$) correlaciona a absorvância obtida em concentração de microalga *Scenedesmus sp.* no cultivo, em g/L.

$$x = 0,406 * ABS_{570} + 0,0114 \quad (3.1)$$

onde x representa a concentração de *Scenedesmus sp.* no cultivo, em g/L, e ABS_{570} representa a densidade óptica medida.

Quadro 3.1 – Parâmetros utilizados no planejamento dos cultivos de *Scenedesmus sp.* com fertilizantes.

Identificação do Cultivo	Planejamento Fatorial				Concentração de Fósforo (g/L)
	Iluminância (lux)	Concentração de Nitrogênio (g/L)	Iluminância (lux)	Concentração de Nitrogênio (g/L)	
1	1	1	6000	0,4	0,02
2	2	1	8000	0,4	0,02
3	3	1	10000	0,4	0,02
4 (duplicata)	4	1	12000	0,4	0,02
5	1	2	6000	0,8	0,04
6	2	2	8000	0,8	0,04
7	3	2	10000	0,8	0,04
8	4	2	12000	0,8	0,04
9	1	3	6000	1,2	0,06
10	2	3	8000	1,2	0,06
11	3	3	10000	1,2	0,06
12	4	3	12000	1,2	0,06
13	1	4	6000	1,6	0,08
14	2	4	8000	1,6	0,08
15	3	4	10000	1,6	0,08
16	4	4	12000	1,6	0,08

Fonte: AUTORA.

Utilizando o *software* MatLab, os valores de concentração ao final do experimento obtidos foram então correlacionados, em busca de uma modelo linear capaz de descrever a influência das variáveis de estudo (iluminância e concentração de nitrogênio) na concentração final de biomassa. Da equação calculada, um ponto ótimo de cultivo foi obtido.

Com a necessidade de obter uma quantidade de biomassa suficiente para o processo de pirólise, bem como avaliar a reação da microalga ao aumento de escala, dois cultivos (um primeiro em meio fertilizante com concentrações do ponto ótimo calculado e um segundo em meio de cultura Guillard Modificado) foram realizados em fotobiorreator cedido pelo DEQUI/BioMicro. O reator de placas planas utilizado foi confeccionado em acrílico translúcido e tem volume útil de 40 L, tampa removível para fácil inoculação, válvula de coleta ao pé do reator e fundo em formato de calha (inclinada 30°) para auxílio da coleta.

Cada um dos cultivos teve seu desenvolvimento acompanhado com o auxílio de medidas de densidade óptica diárias, também no comprimento de onda de 570 nm.

Um segundo cultivo em meio fertilizante, utilizando os parâmetros calculados como ponto ótimo para iluminância e concentração de nitrogênio, foi desenvolvido no reator de 40 litros. Este cultivo difere do realizado anteriormente pela adição de elementos traço, mais especificamente: 21,2165 mg/L de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 4,36 mg/L de Na_2EDTA ; 3,15 mg/L de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,01 mg/L de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0,022 mg/L de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,01 mg/L de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,18 mg/L de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 0,006 mg/L de $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A seleção dos elementos traço adicionados coincide com a quinta solução estoque do meio de cultura Guillard Modificado (RAMIREZ, 2014). O crescimento do cultivo também foi acompanhado por medidas de densidade óptica diárias.

Ao fim dos cultivos, a biomassa coletada foi preparada para uso no processo de pirólise. A preparação consistiu em: centrifugação da biomassa coletada, a 3500 rpm, ao longo de 15 min, em recipientes de 500 mL; secagem em estufa, sob placas de petri, à temperatura de 50 °C, ao longo de 2 dias; e moagem em moinho de facas. A análise termogravimétrica (SDT Q600) das amostras foi feita para conhecimento do comportamento termoquímico das biomassas, em atmosfera inerte de N_2 , com taxa de aquecimento de 20 °C/min, e faixa de temperatura de 105 a 800 °C.

3.2 Pirólise

As reações de pirólise efetuadas ao longo deste trabalho foram desenvolvidas na planta, em escala laboratorial, de pirólise do LACIP/DEQUI. A planta foi desenvolvida por Borges (2014) e Raymundo (2016), para a pirólise de biomassas lignocelulósicas, em especial a casca de arroz. A planta teve caráter experimental e exploratório, não visando assim a otimização do processo, mas sua realização. O processamento completo na planta, para a pirólise lenta realizada neste estudo, pode ser segmentado em quatro estágios: reação, separação de sólidos, a recuperação de líquidos e a exaustão de gases. Os pontos de operação tiveram por base os estudos de pirólise lenta apresentados por Bordoloi *et al.* (2016), bem como a análise termogravimétrica das biomassas.

O estágio de reação ocorre dentro do reator, de caráter vertical e tubular, associado à planta. Peça fundamental no processo de pirólise, o reator tem as seguintes características construtivas: altura de 350 mm, diâmetro nominal de 1 pol, diâmetro interno de 23 mm, área de seção de 410 mm², volume de 133 cm³, produzido em aço inoxidável ASTM-304. O reator é aquecido por um soprador de chamas, alimentado por GLP, acoplado à sua base. O isolamento térmico do reator é realizado com lã de vidro, sendo o reator, resistência e lã de vidro contidos em uma caixa metálica acoplada à planta. A atmosfera inerte do reator se dá pela injeção do gás de arraste (N_2) em duas entradas distintas, a primeira na parte inferior do reator e a segunda no canal de admissão da biomassa. A entrada do gás de arraste está localizada ao pé do reator, através de uma cruzeta de ¼. Acima da cruzeta, uma malha de 120 mesh auxilia na melhor distribuição do gás e na contenção do leito. No caso das reações desse trabalho, não houve utilização de leito, sendo que a biomassa (cerca de 25 g) foi diretamente alimentada ao reator, seguindo-se, deste ponto, o processo de aquecimento e início da reação. A taxa de aquecimento estabelecida foi de 40 °C/min e a temperatura de operação de 550 °C, controlada por seis termopares espalhados ao longo da extensão do reator (sendo o mais relevante o termopar associado a base do reator - T1). A fluidização do reator se deu a uma taxa de 100 ml/min.

Os produtos resultantes do aquecimento da biomassa, em atmosfera inerte, são dispensados do reator, por conjunto de duto e mangueira associados à porção superior, e admitidos em dois ciclones. Os ciclones, do tipo Lapple, estão conectados em série na linha e tem por intuito a separação da fração sólida da pirólise dos gases e voláteis. Entretanto, visto, entretanto, a vazão pouco pronunciada do gás de arraste, grande parte dos sólidos permanece no reator. Não existe isolamento térmico nos ciclones, porém uma fita térmica envolve os mesmos e mantém o sistema a 250 °C. A fração sólida é majoritariamente composta por bio-char (carvão), tendo também associada biomassa não pirolisada. Da parte superior dos ciclones segue um conjunto de duto e mangueira que se conecta ao sistema de recuperação de líquidos.

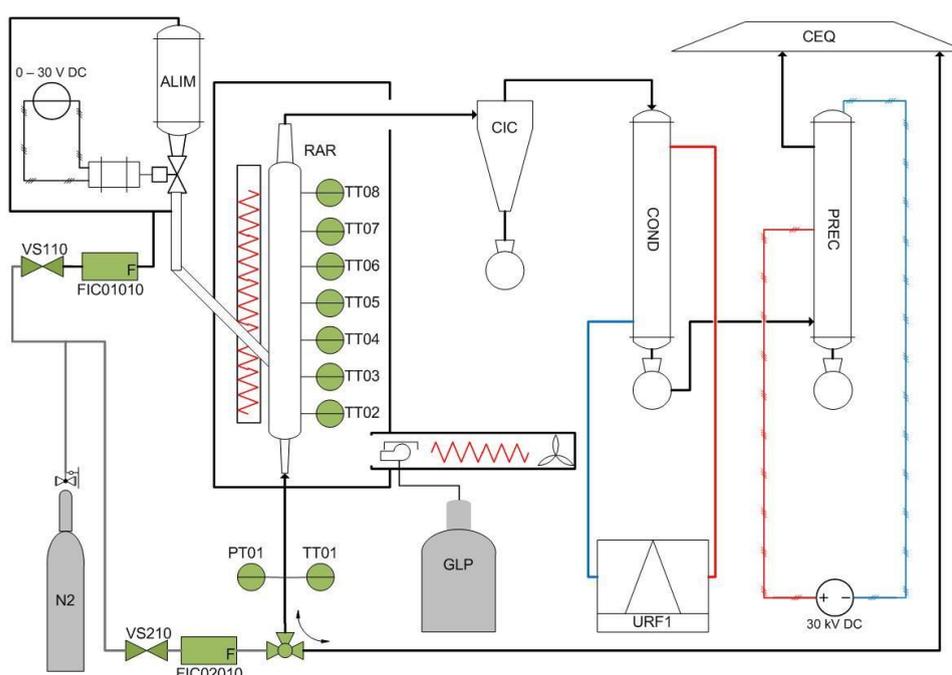
A recuperação da fração líquida se dá em duas etapas, a partir do sistema de condensação, composto por um condensador de aço inoxidável, de característica tubular, e etilenoglicol como fluido de arrefecimento; e em seguida por um precipitador eletrostático. A manutenção da temperatura do

etilenoglicol tem controle separado ao da planta, e foi mantido, ao longo das reações, a uma temperatura de -10 °C. A fração líquida escorre pelas paredes do condensador e é retida em um balão conectado à parte inferior do condensador. O balão não é completamente preenchido pelo líquido, e sua saída está disponível para a passagem dos gases, por uma mangueira, ao precipitador eletrostático. O precipitador resgata gotículas de óleo não condensadas, que tendem a ser carregadas pela fase gasosa, aglutinando-as e eliminando a névoa.

A planta utilizada não tem sistema de aprisionamento da fase gasosa não condensável, restando apenas a exaustão dos mesmos. Os gases são então direcionados, após saírem pela parte superior do precipitador, por uma mangueira até a capela de exaustão que se projeta sobre a planta.

Para uma melhor visualização do processo, um esquema da planta piloto de pirólise utilizada neste estudo é apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Esquema da planta piloto de pirólise.



Fonte: Cedida pelo LACIP/DEQUI/UFRGS.

As proporções de produto obtidos no processo de pirólise foram calculadas com o auxílio das equações 3.2, 3.3 e 3.4.

$$Fração_{Sólida} = \frac{Massa_{Carvão}}{Massa_{Total Biomassa}} * 100 \quad (3.2)$$

$$Fração_{Líquida} = \frac{Massa_{Óleo}}{Massa_{Total Biomassa}} * 100 \quad (3.3)$$

$$Fração_{Gasosa} = 100 - Fração_{Líquida} - Fração_{Sólida} \quad (3.4)$$

Onde $Fração_{Sólida}$ representa a porcentagem de sólidos obtida na reação de pirólise lenta a partir da biomassa de microalga, em %, a $Fração_{Líquida}$ representa a porcentagem de líquidos obtidos, em %, e a $Fração_{Gasosa}$, calculada por diferença, apresenta a fração de gases resultante da reação, em %.

Como foi comentado anteriormente, a coleta da fase líquida se dá em grande parte pela condensação dos voláteis. No processo, o líquido escorre pelas paredes do condensador, sendo que nem todo ele é coletado no balão, ficando aderido às paredes do próprio condensador. Para que essa porção de óleo não se perca, a remoção é feita pela passagem de solvente, diclorometano, pelo condensador. Para qualquer tipo de análise, este solvente deve ser removido da mistura, assim sendo, primeiramente as fases orgânica e aquosa são separadas com o auxílio de um funil de separação, sendo a fase aquosa o sobrenadante da mistura. Após a coleta da fase orgânica em um recipiente aberto (becker), o diclorometano é evaporado (em capela de exaustão) ao longo de um dia, ou até que a massa, após pesagens em períodos distintos, resulte em valores iguais.

Este trabalho visa apenas a análise da fração sólida (carvão ou bio-char) e da fase orgânica da fração aquosa, chamada, após a separação e evaporação do solvente, de bio-óleo.

3.3 Caracterização dos Produtos

A qualificação do bio-char e do bio-óleo se deu por meio dos seguintes testes: Análise termogravimétrica (TGA e DSC) do carvão e do óleo, análise de carbono total (TOC, TC e IC) para as duas porções e análise estimativa do poder calorífico do bio-óleo.

A análise termogravimétrica (TA Instruments-Waters SDT Q600) foi realizada em atmosfera oxidativa de ar sintético. A taxa de aquecimento do sistema foi de 20 °C/min, iniciando na temperatura de 70 °C e finalizando à temperatura de 650 °C. O fluxo dentro do equipamento foi de 100 ml/min para as análises (CENTRAL ANALÍTICA DEQUI/UFRGS).

O analisador de carbono orgânico total (Shimadzu SSM5000A para sólidos e Shimadzu TOC-VCSH para líquidos) se vale do método de oxidação por combustão catalítica (900 °C para amostras sólidas e 680 °C para amostras líquidas) para mensurar o teor de carbono da amostra, sendo que o carbono é oxidado a dióxido de carbono (CO₂) e mensurado por um detector de infravermelho não dispersivo (NIR) (CENTRAL ANALÍTICA DEQUI/UFRGS).

A análise do poder calorífico se deu de duas maneiras distintas. Em um primeiro momento, o poder calorífico superior foi estimado pela equação 3.5 (R² = 0,8), proposta por Protásio *et al.* (2011) para biomassas. O modelo toma por base o teor de carbono da amostra, entretanto, foi desenvolvido tendo como referência valores de biomassa lignocelulósica.

$$PCS = 64,14 * C(\%) - 1539,48 \quad (3.5)$$

onde PCS representa o poder calorífico superior calculado, em kcal/kg, e C(%) representa o teor de carbono da amostra, em porcentagem. Em um segundo momento, a análise termogravimétrica do óleo e do carvão, realizada nos testes com a termobalança, foi utilizada para traçar o perfil de liberação de energia das amostras. O perfil também foi utilizado para a estimativa do poder calorífico.

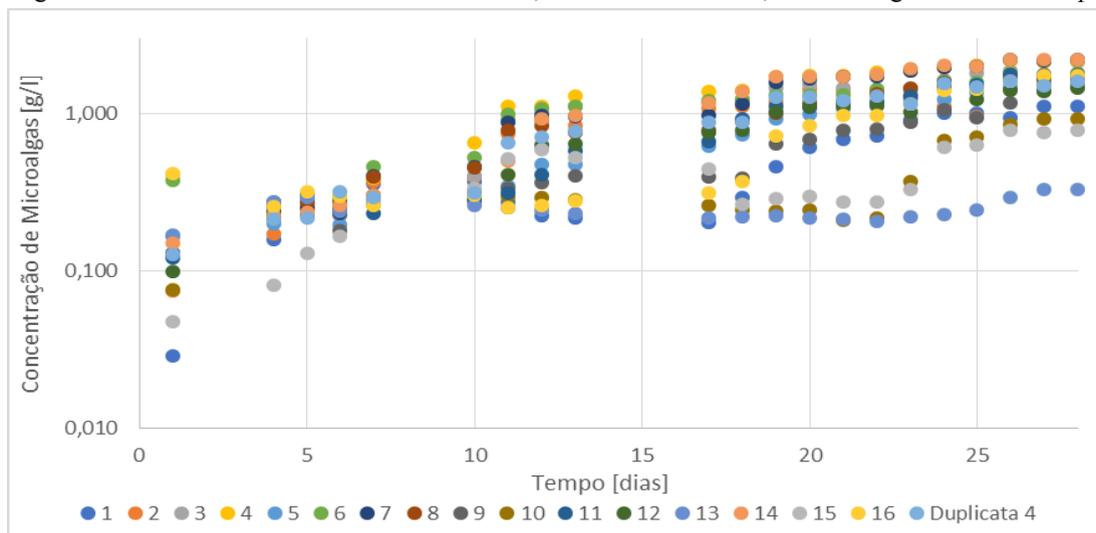
4 RESULTADOS E ANÁLISE

4.1 Cultivos em Fertilizantes

Com o intuito de avaliar o desenvolvimento da microalga *Scenedesmus sp.* em meio de cultura à base de fertilizantes, dezesseis cultivos em escala de bancada (500 ml) foram realizados. Dentro dos cultivos, a intensidade luminosa incidente e a concentração de nitrogênio e fósforo aplicada foram variados. O desenvolvimento foi medido diariamente pela densidade óptica do cultivo. Cada um dos experimentos tem sua curva de crescimento apresentada na Figura 4.1.

Como pode ser percebido avaliando a Figura 4.1, os padrões de desenvolvimento são distintos para cada cultivo, assemelhando-se, entretanto, na existência de uma fase de adaptação prolongada, ou “lag fase”, que se estende até o quinto dia. As grandes variações nos desempenhos de cultivos com diferentes concentrações de nutrientes também foi comentada por Nayak *et al.* (2016) e Arumugam *et al.* (2013). O Quadro 4.1 sumariza a concentração máxima para cada um dos cultivos, bem como sua produtividade.

Figura 4.1 – Crescimento dos cultivos de 500 ml, em meio fertilizante, da microalga *Scenedesmus sp.*



Fonte: AUTORA.

Dos três cultivos (10, 13 e 15) com os piores desempenhos, dois apresentaram curvas semelhantes, mais especificamente 10 e 15, com crescimento até o décimo terceiro dia, declínio até o vigésimo primeiro, e significativo crescimento a partir do vigésimo segundo dia. Também foi notado crescimento no vigésimo segundo dia do experimento 13, apesar do desempenho bastante ruim.

Apenas três dos 16 experimentos apresentaram concentrações máximas inferiores a 1 g/L, além de 4 terem apresentado concentrações superiores a 2 g/L, em especial o cultivo no ponto 14 (8000 lux e 1,6 gramas de nitrogênio por litro), que apresentou a maior de todas as concentrações (2,226 g/L). Nenhum dos cultivos que resultaram nas maiores produções de microalga foram cultivados em iluminância de 6000 lux, e o experimento pior sucedido, o décimo terceiro, foi cultivado nesta mesma iluminância, sugerindo que a mesma é insuficiente para o cultivo das microalgas *Scenedesmus sp.* em fertilizante agrícola.

Quanto à quantidade de nitrogênio fornecida aos cultivos, a concentração de 1,6 g/L compreende o pior e o melhor desempenho de crescimento. Lourenço (2006) e Richmond (2008) alertam sobre a possibilidade de intoxicação da célula por excesso de nitrogênio, podendo explicar o desempenho medíocre dos cultivos 13 e 15. Entretanto, o comportamento não foi reproduzido pelos cultivos 14 e 16, impossibilitando corroborar acerca do envenenamento da microalga.

Um resultado interessante foi o dos cultivos 3 e 4, que apresentaram concentrações superiores a 2 g/L sem grandes necessidades da adição de nutrientes. Isso é promissor no sentido de custos de produção, afinal torna o meio de cultura quatro vezes mais barato quando comparado ao do ponto 14 (que obteve as maiores concentrações), sem alterações significativas na quantidade de biomassa produzida, menos de 5%.

Diferente dos trabalhos apresentados por Nayak *et al.* (2016) e Arumugam *et al.* (2013), este trabalho não escolheu o ponto de melhor desempenho dentre os cultivados para o aumento de escala, propondo-se a modelar o fenômeno e encontrar uma equação capaz de prever as influências da

iluminância e concentração de nitrogênio no cultivo. O equacionamento foi realizado de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.1 e é representado na equação 4.1 ($R^2 = 0,69$),

$$y = 0,406 * \left(8,007 - 0,003 * x_1 - 0,62 * x_2 + 0,491 * x_1^2 \right) + 0,0114 \quad 4.1)$$

onde y representa a concentração de microalgas *Scenedesmus sp.* no cultivo de fertilizantes, em g/L, x_1 representa a iluminância aplicada no cultivo, em lux, e x_2 representa a concentração de nitrogênio adicionada no início do cultivo, em g/L.

Quadro 4.1 – Concentrações máximas e produtividade dos dezesseis cultivos a base de fertilizantes da microalga *Scenedesmus sp.*

Experimento	Iluminância [lux]	Concentração de Nitrogênio [g/L]	Concentração de Fósforo [g/L]	Concentração Máxima Obtida [g/L]	Produtividade [g/L/dia]
1	6000	0,4	0,02	1,105	0,039
2	8000	0,4	0,02	1,519	0,054
3	10000	0,4	0,02	2,153	0,077
4	12000	0,4	0,02	2,160	0,077
Duplicata 4	12000	0,4	0,02	1,612	0,058
5	6000	0,8	0,04	1,468	0,052
6	8000	0,8	0,04	1,804	0,064
7	10000	0,8	0,04	2,214	0,079
8	12000	0,8	0,04	1,695	0,061
9	6000	1,2	0,06	1,626	0,058
10	8000	1,2	0,06	0,932	0,033
11	10000	1,2	0,06	1,778	0,063
12	12000	1,2	0,06	1,461	0,052
13	6000	1,6	0,08	0,328	0,012
14	8000	1,6	0,08	2,226	0,079
15	10000	1,6	0,08	0,788	0,028
16	12000	1,6	0,08	1,751	0,063

Fonte: AUTORA.

É possível afirmar, sobre o R^2 de 0,69 da equação obtida, que o mesmo apresenta caráter satisfatório como predição, entretanto, não se pode afirmar sobre a exatidão dos valores de concentração fornecidos pela equação. As grandes variações no desenvolvimento dos cultivos poderiam justificar valores de R^2 não tão representativos. A Figura 4.2 contempla esses aspectos, apresentando a concentração de microalgas mais expressiva em cada cultivo, tanto pelo cálculo da equação obtida quanto pelos valores reais mensurados com o auxílio da densidade óptica do cultivo.

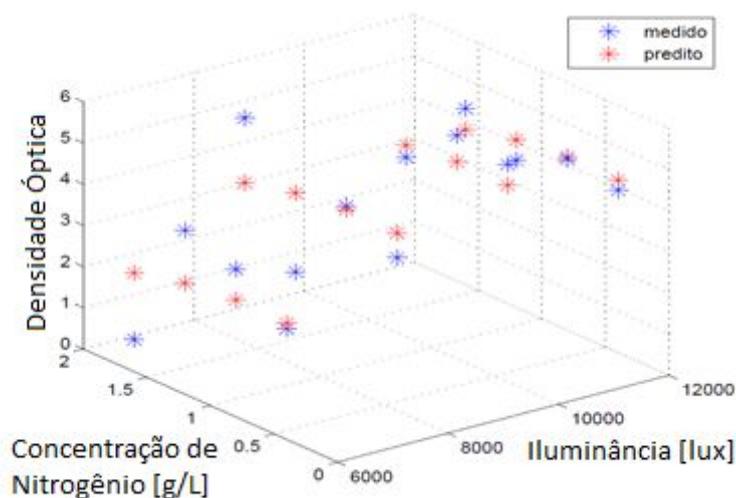
A equação obtida não foi capaz de prever um cultivo com concentrações tão elevadas quanto algumas das obtidas neste estudo, como a do ponto 4, sendo que a maior concentração prevista pela equação 4.1 é de 1,959 g/L. Dela, é possível extrair o ponto ótimo de operação previsto pelo modelo: iluminância de 9884 lux e concentração de nitrogênio de 0,6371 g/L.

Os parâmetros de operação ditos ótimos foram utilizados para a segunda fase dos cultivos, em volumes de 40 litros. O aumento de escala visa à obtenção de uma maior quantidade de biomassa,

necessária para a realização da reação de pirólise, e uma avaliação do desempenho do meio de cultura à base de fertilizantes em uma situação mais próxima à real. A Seção 3.1 traz mais detalhes sobre a metodologia dos cultivos.

Um primeiro cultivo, utilizando os parâmetros de iluminância e concentração de nitrogênio calculados foi realizado ao longo de dez dias. Entretanto, a concentração de microalgas muito inferior à prevista pela equação 4.1 resultou em seu descarte. O comportamento desfavorável da microalga à nova situação foi atribuído à uma deficiência nutricional, no sentido da necessidade de mais nutrientes além de nitrogênio e fósforo. Lourenço (2006) reforça a necessidade de diversos tipos de elementos para o bom desenvolvimento da célula, tanto macros quanto micronutrientes.

Figura 4.2 – Concentrações máximas de cada cultivo: Predito (vermelho) x Medido (Azul).



Fonte: AUTORA.

No sentido de tentar fornecer à microalga uma nutrição mais rica, um novo cultivo de 40 litros foi desenvolvido, ainda utilizando os parâmetros previstos como ótimos (9884 lux e 0,6371 g/L de nitrogênio), com a diferença de que alguns compostos químicos foram adicionados ao cultivo. A relação destes compostos é apresentada na Seção 3.1.

Também no fotobiorreator de quarenta litros, *Scenedesmus sp.* foi cultivada em meio de cultura Guillard Modificado, tendo por intuito comparar os desenvolvimentos dos cultivos. A Figura 4.3 contém as curvas de crescimento dos cultivos em meio fertilizante enriquecido e em meio Guillard Modificado.

A Figura 4.3 apresenta um crescimento mensurável do cultivo de *Scenedesmus sp.* em meio fertilizante, considerado como um avanço em relação ao primeiro cultivo. O crescimento também reforça a hipótese de uma nutrição pouco abrangente na diversidade de elementos disponíveis à célula. Vale notar que a concentração esperada para o cultivo em meio a base de fertilizantes era de 1,959 g/L, porém a concentração máxima obtida foi de 0,574 g/L, no décimo terceiro dia. O cultivo foi encerrado no décimo quarto dia, pelo declínio na concentração (0,540 g/L). A concentração máxima de microalgas obtida no cultivo de meio Guillard Modificado foi de 1,193 g/L, um resultado superior ao apresentado no cultivo à base de fertilizantes, mas ainda assim fraco quando é levado em conta a nutrição abrangente disponível às células. A comparação do desempenho dos dois cultivos deixa claro que a nutrição não é o único fator associado ao fraco desenvolvimento celular.

Dentre as possíveis causas associadas ao baixo desempenho do cultivo, as seguintes foram delineadas como de maior impacto: modelo pouco representativo do sistema, visto o R^2 igual a 0,7; fotobiorreator com hidrodinâmica falha, resultando em tensões cisalhantes muito altas dentro do cultivo, bem como uma agitação e aeração ineficientes, (SU *et al.*, 2017). A geometria e eficiência do

fotobiorreator utilizado são elementos importantes que não foram explorados neste estudo, e, como se sabe, os aspectos hidrodinâmicos e o desenvolvimento do cultivo podem ser associados ao desempenho do mesmo, como é colocado por Faried *et al.* (2017) e Su *et al.* (2017).

Figura 4.3 – Crescimento dos cultivos de 40 litros em meio de fertilizante enriquecido e meio Guillard Modificado.



Fonte: AUTORA.

Após findados os cultivos, a biomassa foi colhida e preparada, conforme descrito ao fim da seção 3.1. As quantidades de biomassa obtidas nos dois cultivos de 40 litros, ao fim do processamento, são contempladas no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Rendimentos de biomassa seca dos cultivos em fotobiorreator de 40 litros.

Cultivo	Rendimento Total (g)	Produtividade e [g/L/dia]
40 litros - Fertilizantes	26,63	0,041
40 litros - Guillard Modificado	31,22	0,052

Fonte: AUTORA.

É interessante perceber que, após a secagem da microalga, a quantidade de biomassa obtida no cultivo de 40 litros com fertilizantes foi superior ao previsto pelas medições de densidade óptica. Essa diferença pode ser associada à geometria do fotobiorreator de placas planas utilizado, em especial a calha inclinada ao fundo do reator, coletando certa quantidade da biomassa em seu fundo. A biomassa coletada fica sedimentada ao fundo do reator, não se dissolvendo no meio e impedindo sua contabilização pelo método de densidade óptica, que teve suas amostras retiradas mais próximas à superfície do reator.

O efeito contrário foi percebido no cultivo em meio Guillard Modificado, onde a biomassa esperada após a coleta e secagem foi inferior à obtida. Neste caso, a ineficiência da centrifuga na captação da microalga dissolvida pôde ser notada pelo aspecto visual do sobrenadante removido de coloração ainda muito esverdeada. Vale ressaltar também que a raspagem da placa de Petri e a moagem no moinho de facas acarretam em perdas significativas de biomassa, reduzindo a quantidade final de microalga obtida após o processamento.

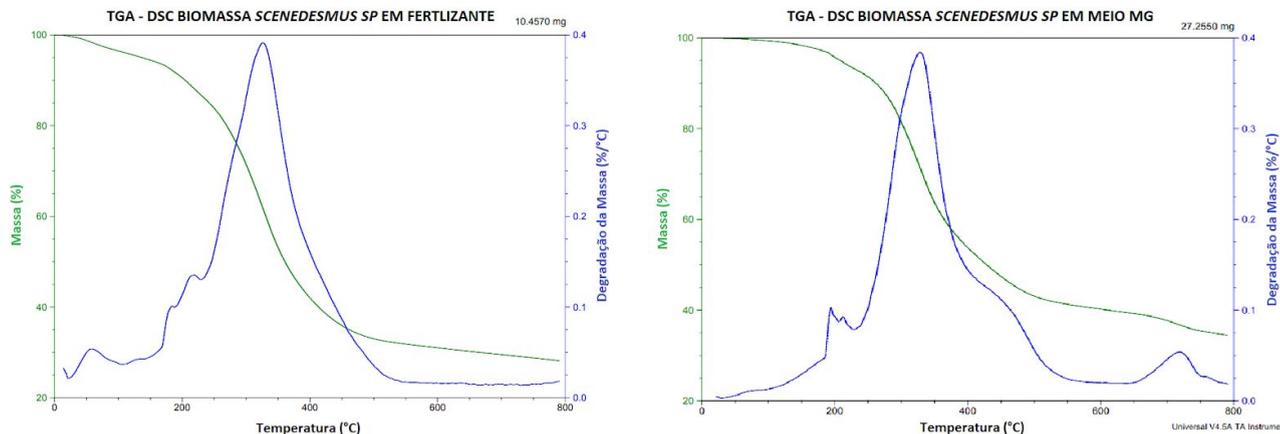
A análise termogravimétrica das duas porções de biomassa é apresentada na Figura 4.4, sendo o quadro direito referente à análise da biomassa cultivada em meio fertilizante e o esquerdo à análise da biomassa cultivada em meio Guillard Modificado. A Figura 4.4 revela o comportamento da microalga quando submetida ao aquecimento em atmosfera inerte. As curvas azuis presentes na Figura 4.4 demonstram a degradação da massa em relação a temperatura, em %/°C e as curvas verdes estão associadas a degradação da amostra, em %.

O comportamento apresentado se assemelha ao encontrado por Bordoloi *et al.* (2016) para microalgas *Scenedesmus dimorphus*. Da análise obtida, três estágios de reação distintos podem ser identificados: entre 100 °C a 180 °C, o primeiro estágio envolve a evaporação da umidade da amostra, bem como dos voláteis leves; o segundo estágio compreende a volatilização da amostra, até o seu fim a 550 °C; o último estágio se refere à degradação de compostos de carbono não-voláteis em CO. Como pode ser observado, o pico de reação ocorre a cerca de 320 °C, mesma temperatura encontrada por Bordoloi *et al.* (2016). O segundo estágio pode ser fracionado em duas etapas, a primeira envolvendo a degradação de carboidratos e proteínas, representada pelos picos pronunciados na figura; a segunda, referente ao pico suave de degradação, envolvendo a decomposição dos lipídios.

Apesar de um comportamento bastante próximo ao descrito por Bordoloi *et al.* (2016), a presença de picos distintos levanta algumas hipóteses quanto à composição da biomassa. O quadrado esquerdo, pela degradação de quase 10% da amostra antes de atingida a temperatura de 200 °C, revela uma quantidade de umidade mais elevada na amostra cultivada em fertilizante. Quanto à volatilização da amostra, os picos que representam carboidratos, proteínas e lipídios são bastantes distintos no quadrado direito, o que não se observa nas curvas da esquerda. Disso, se levanta a hipótese de uma quantidade menos pronunciada de lipídios na microalga cultivada em fertilizante, o que resultaria em uma fração orgânica da fase líquida reduzida em comparação com a amostra cultivada em MG. A presença de proteínas e carboidratos em detrimento da de lipídios pode estar associada a abundância de nitrogênio no meio de cultura à base de fertilizantes. Este fenômeno é comentado por Lourenço (2006).

Da degradação de compostos não voláteis, vale notar um pico de degradação entre 700 a 800 °C nas curvas à direita, o que não se observa, nas curvas da esquerda, degradada quase 70% da amostra já a temperatura de 600 °C.

Figura 4.4 – Análise termogravimétrica da biomassa de microalga *Scenedesmus sp.*



Fonte: AUTORA.

Visando obter um processo capaz de volatilizar a maior quantidade de biomassa possível, tendo em vista especialmente a produção de óleo, a temperatura escolhida para a realização da pirólise foi de 550°C.

4.2 Pirólise Lenta

As duas reações de pirólise foram desenvolvidas com a biomassa seca e moída da microalga *Scenedesmus sp.* cultivada nas duas situações supramencionadas. Cada reação apresentou um rendimento específico de produtos sólidos, líquidos e gasosos, que são apresentados no Quadro 4.2. O quadro também inclui a proporção entre a fase orgânica e a fase aquosa dos produtos líquidos.

A análise do quadro 4.2 revela uma diferença substancial nas proporções de rendimentos dos produtos sólidos, líquidos e gasosos. Apesar do meio de cultivo distinto, uma semelhança mais acentuada entre os dois experimentos era esperada. Esta disparidade foi atribuída ao funcionamento errôneo dos termopares em contato com o reator, em especial o primeiro, em sua base, onde a biomassa estava localizada ao longo do processo de pirólise. O termopar foi incapaz de monitorar o aumento de temperatura, fornecendo dados errados ao controle, que foi programado para uma operação a 550 °C. Após desligado o aquecimento da planta, o termopar voltou a operar normalmente. O aumento de temperatura de operação se deu até cerca de 750 °C, afetando a produção de sólidos e gases, e, conseqüentemente, a de líquidos.

Quadro 4.2 – Rendimentos de biomassa seca dos cultivos em fotobiorreator de 40 litros.

Rendimento (%)	Fração Sólida	Fração Gasosa	Fração Líquida	Bio-Óleo Bruto	Fase Aquosa
40 litros - Fertilizantes (31/10/18)	23,49 %	24,45 %	52,06 %	7,93%	92,06%
40 litros - Guillard Modificado (19/11/18)	40,00 %	36,4 %	23,6 %	30,94%	69,06%

Fonte: AUTORA.

A produção mais elevada de gases em consequência do aumento da temperatura é prevista na literatura, bem como um aumento na produção de carvão a partir da temperatura de 550 °C, como foi detalhado por Bordoloi *et al.* (2016). O aumento na temperatura de operação também significou uma grande variação na produção da fase orgânica da fração líquida. Esta variação é atribuída a uma maior evaporação da fase aquosa.

Ainda sobre o Quadro 4.2, apesar do erro no termopar, uma diferença notável entre as frações orgânicas obtidas em cada reação apontam para os resultados da análise termogravimétrica e a presença pouco pronunciada de lipídios na biomassa de microalga cultivada à base de fertilizantes, resultando assim em pouca quantidade de bio-óleo bruto.

Infelizmente, em decorrência das variações da temperatura de reação, associadas ao mau funcionamento do termopar, as características dos produtos de cada pirólise não se fazem comparáveis.

4.3 Caracterização do Potencial Térmico: Bio-Char e Bio-Óleo

As frações sólida e líquida orgânica obtidas pela pirólise de *Scenedesmus sp.*, em meio de cultura fertilizante e Guillard Modificado, têm as características analisadas sumarizadas no Quadro 4.3

Quanto aos teores de carbono obtidos para cada um dos produtos, têm-se valores que se assemelham fortemente a literatura, em especial a Bordoloi *et al.* (2016), exceto o valor obtido para o bio-char de meio MG. Como foi mencionado anteriormente, quando a biomassa é aquecida a temperaturas superiores a 550 °C, uma volatilização de compostos carbônicos pouco voláteis resulta na formação de CO, conseqüentemente reduzindo o teor de carbono contido no carvão.

A estimativa do poder calorífico superior pela equação 3.5 para o bio-óleo resultou em valores pouco expressivos, além de destoantes dos apresentados por outros autores, que variam entre 20 a 30 MJ/kg (BORDOLOI *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2014). O teor reduzido de carbono do carvão obtido em meio Guillard Modificado impossibilitou uma estimativa satisfatória do poder calorífico pela equação 3.5.

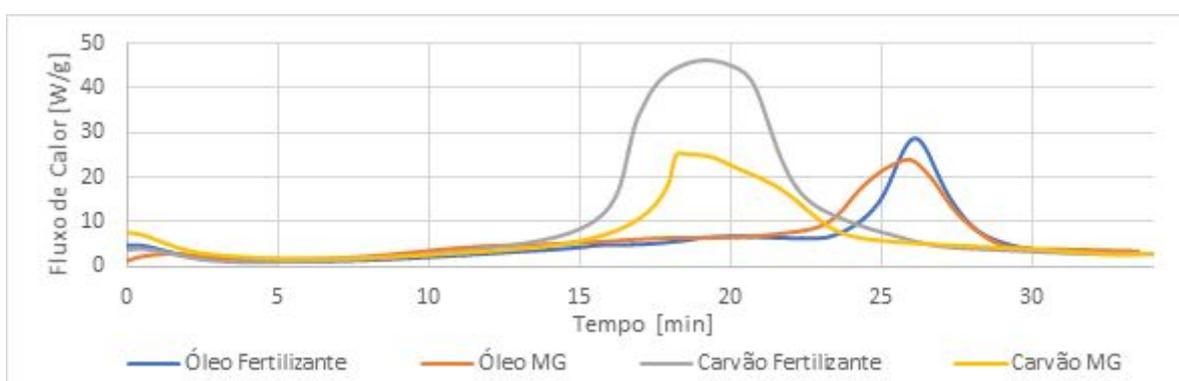
O poder calorífico superior calculado com o auxílio da análise proximal resultou em estimativas mais críveis, ainda que extremamente elevadas no caso do carvão provindo do cultivo em fertilizantes. O comportamento atípico do gráfico de fluxo de calor quando comparado com os outros três produtos, em especial com o do carvão proveniente do meio MG, justifica o valor obtido. A Figura 4.5 apresenta o comportamento do fluxo de calor obtido.

Quadro 4.3 – Caracterização do potencial térmico do óleo e do carvão de microalga *Scenedesmus sp.* obtidos por pirólise lenta.

Análise	Fertilizante		Guillard Modificado	
	Bio-char	Bio-óleo	Bio-char	Bio-óleo
Teor de Carbono	53,40 %	79,21 %	20,55 %	74,81%
Poder Calorífico Superior Estimado	7890 kJ/kg	14816 kJ/kg	0 kJ/kg	13635 kJ/kg
Poder Calorífico Superior TGA	51,36 MJ/kg	30,02 MJ/kg	33,89 MJ/kg	27,48 MJ/kg

Fonte: AUTORA.

Figura 4.5 – Fluxo de calor ao longo do tempo, obtido pela análise termogravimétrica, dos produtos sólidos e líquidos.



Fonte: AUTORA.

5 CONCLUSÕES

Neste estudo foram desenvolvidas duas reações de pirólise e caracterização energética do óleo e carvão obtidos da biomassa de microalga *Scenedesmus sp.* A biomassa pirolisada veio de cultivos em fotobiorreator de placas planas em duas situações nutricionais distintas: a primeira de abundância de diversos nutrientes, e a segunda em meio à base de fertilizantes priorizando elementos como nitrogênio e fósforo, bem como elementos traço. A obtenção dos parâmetros de cultivo, em meio fertilizante, foi realizada pela elaboração de um modelo que descrevesse esse cultivo. Os parâmetros selecionados foram a intensidade luminosa e a concentração de nitrogênio. Para o desenvolvimento do modelo, dezesseis cultivos de microalgas *Scenedesmus sp.* em fertilizantes, com concentrações distintas de nitrogênio e intensidade luminosa, foram realizados.

Os cultivos em pequena escala com meio de cultura à base de fertilizantes apresentaram resultados promissores, com concentrações de biomassa que ultrapassaram 2 g/L. A equação calculada com o intuito de descrever o desempenho dos cultivos em fertilizante obteve R^2 igual a 0,7, não garantindo, assim, uma precisão elevada nos resultados calculados. A equação também não foi capaz de prever um desenvolvimento no cultivo tão grande quanto o obtido nos testes, limitando-se ao valor de 1,96 g/L de microalga *Scenedesmus sp.* Da concentração máxima alcançada pela equação, foi possível obter o ponto ótimo de operação previsto, sendo ele de 9883 lux de iluminância e 0,6371 g de nitrogênio por litro de cultivo. A aplicação do ponto ótimo obtido em cultivo de maior escala, 40 litros, resultou na

morte celular do sistema. Destacaram-se as seguintes possibilidades para este desempenho: insuficiência nutricional, tanto no sentido dos parâmetros calculados quanto na gama de elementos disponíveis; geometria do reator pouco eficiente, em especial na captação de luz.

Uma segunda batelada de cultivo em meio de cultura à base de fertilizantes, com a diferença da adição de elementos traço, foi realizada. O desempenho do segundo cultivo foi certamente superior ao alcançado no primeiro, apesar de não se assemelhar ao valor previsto no modelo. O aumento da concentração certamente aponta para uma nutrição carente de outros nutrientes além de nitrogênio e fósforo, abordados neste estudo. Entretanto, o desempenho pouco satisfatório de um cultivo em meio tradicional, com concentração final de 1,192 g/L, reforça a hipótese da queda de desempenho também estar atrelada à hidrodinâmica do fotobiorreator utilizado.

Uma análise proximal das biomassas obtidas forneceu a temperatura de operação da reação de pirólise lenta, 550 °C. Todavia, um erro no termopar ao longo da segunda reação, a de biomassa de *Scenedesmus sp.* em meio MG, impossibilitou a operação da planta piloto na temperatura estabelecida, levando o reator a temperaturas a cerca de 750 °C. Os produtos, deste modo, não puderam ser comparados entre si, ainda sim, os efeitos das variações de temperatura puderam ser apreciados. Dentre eles, se destacam: as proporções distintas de produtos sólidos, líquidos e gasosos (23,49 %, 52,06 % e 24,45 % para a primeira e reação e 40,00 %, 23,06 % e 36,4 % para a segunda); bem como do teor de carvão dos produtos sólidos, com valores mais de duas vezes superiores para o carvão cultivado em meio fertilizante. As frações da fase líquida também apresentaram variações de proporcionalidade bem pronunciadas, em especial atribuídas à evaporação da fase aquosa.

O poder calorífico das amostras foi estimado de duas maneiras distintas, obtendo resultados bem variados entre si. Vale notar a impossibilidade de estimativa do poder calorífico do bio-char de cultivo em MG pelo primeiro método, graças ao baixo teor de carbono (20,55 %). A segunda estimativa, em especial dos bio-óleos, forneceu valores bem mais condizentes com o que se apresenta na literatura (27,48 e 30 kJ/kg).

Por fim, apesar do desempenho ruim do cultivo em fertilizantes em maior escala, os valores apresentados nos cultivos em erlenmeyer reforçam a possibilidade de utilização de fertilizantes para o cultivo de microalgas, em especial a *Scenedesmus sp.*, estudada neste trabalho. O processamento da biomassa obtida por pirólise fornece grande versatilidade da biomassa aplicada, bem como um controle interessante, quando operante, das proporções de produtos obtidas. Os poderes caloríficos superiores obtidos para o carvão e óleo são promissores, dando perspectiva ao uso da biomassa de microalga como fonte de combustível.

Ao final deste estudo, são sugeridos como trabalhos futuros:

- Mais testes com meio de cultura à base de fertilizantes, em especial visando uma melhor nutrição do cultivo, com suplementação adequada de micro e macronutrientes;
- Cultivos em grande escala em diversos modelos de fotobiorreatores;
- Caracterização mais aprofundada dos produtos obtidos na reação de pirólise, em especial uma análise de poder calorífico superior por bomba calorimétrica;
- Aplicação de diferentes processos de pirólise;
- Avaliação do meio de cultura à base de fertilizante em diferentes tipos de microalga.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p.294-306. Fev 2007.
- NAYAK, M.; THIRUNAVOUKKARASU, M; MOHANTY, R. C. Cultivation of freshwater microalga *Scenedesmus* sp. using a low-cost inorganic fertilizer for enhanced biomass and lipid yield. **The Journal of General and Applied Microbiology**, v. 62, p.7-13. 2016.
- LOURENÇO, S. O. **Cultivo de Microalgas Marinhas: Princípios e Aplicações**. RiMa, 2006.
- RAMIREZ, N. N. V. **Estudo de Crescimento da Microalga *Scenedesmus* sp. em Vinhaça**. 2013. Dissertação – (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2014.
- WANG, K. Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and biochar production. **Bioresour. Technol.**, v. 127, p.494-499. 2013.
- SPOLAORE, P. Commercial applications of microalgae. **J. Biosci. Bioeng.**, v. 101, p.87-96. 2012.
- CHEN, W. *et al.* Thermochemical conversion of microalgal biomass into fuels: A review. **Bioresource Technology**, v. 184, p.314-327. 2015.
- KUMAR, R. R. *et al.* Thermal Behavior and Pyrolytic Characteristics of Freshwater *Scenedesmus* sp. **Biomass. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 37, p. 1383–1391. 2015.
- MIAO, X.; WU, Q.; YANG, C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 71, p.855–863. 2004.
- KIM, S. W.; KOO, B. S.; LEE, D. H. A comparative study of bio-oils from pyrolysis of microalgae and oil seed waste in a fluidized bed. **Bioresource Technology**, v. 162, p.96–102. 2014.
- BORDOLOI, N. *et al.* Characterization of bio-oil and its sub-fractions from pyrolysis of *Scenedesmus dimorphus*. **Renewable Energy**, v. 98, p.245-253. 2016.
- XIN, L. *et al.* Effects of different nitrogen and phosphorus concentrations on the growth, nutrient uptake, and lipid accumulation of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp.. **Bioresource Technology**, v. 101, p.5494-5500. 2010.
- KLEIN, A. P. **Avaliação de diferentes fotobiorreatores para cultivo de microalgas**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2010. v. 14, n. 2, p. 557–577.
- MATSUNAGA, T. *et al.* Characterization of marine microalga, *Scenedesmus* sp. strain JPCC GA0024 toward biofuel production. **Biotechnol. Lett.**, v. 31, p.1367–1372. 2009.
- MANDAL, S; MALLICK, N. Waste Utilization and Biodiesel Production by the Green Microalga *Scenedesmus obliquus*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 77, p.374–377. 2011.

SOARES, J. *et al.* *Scenedesmus sp.* cultivation using commercial-grade ammonium sources. **Annals of Microbiology**, v. 68, p.35–45. 2018.

VARDON, D. R. *et al.* Thermochemical conversion of raw and defatted algal biomass via hydrothermal liquefaction and slow pyrolysis. **Bioresource Technology**, v.109, p.178-187. 2012.

TANG, D. *et al.* CO₂ biofixation and fatty acid composition of *Scenedesmus obliquus* and *Chlorella pyrenoidosa* in response to different CO₂ levels. **Bioresource Technology**, v.102, p.3071-3076. 2011.

BOHUTSKYI, P. *et al.* Effects of inoculum size, light intensity, and dose of anaerobic digestion centrate on growth and productivity of *Chlorella* and *Scenedesmus* microalgae and their poly-culture in primary and secondary wastewater. **Algal Research**, v.19, p.278-290. 2016.

RICHMOND, A. **Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology**. Blackwell Publishing Ltd, 2008.

FERNÁNDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. Á. Microwave Heating Applied to Pyrolysis. In: GRUNDAS, S. (Ed.). **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials**, Croácia: InTech. 2011.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. *et al.* Pyrolysis of three different types of microalgae: Kinetic and evolved gas analysis. **Energy**, v. 73, p.33-43. 2014.

BREUER, G. *et al.* The impact of nitrogen starvation on the dynamics of triacylglycerol accumulation in nine microalgae strains. **Bioresource Technology**, v. 124, p.217–226. 2012.

RAYMUNDO, L. M. **Desenvolvimento de uma Planta de Pirólise Rápida em Leito Fluidizado Aplicado à Casca de Arroz**. 2016. Dissertação – (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2016.

SU, Y. *et al.* Progress of microalgae biofuel's commercialization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p.402–411. 2017.

FARIED, M. *et al.* Biodiesel production from microalgae: Processes, technologies and recent advancements. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p.893–913. 2017.

GOUVEIA, L.; OLIVEIRA, A.C. Microalgae as a raw material for biofuels production. **Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology**, v. 36, n. 2, p. 269–274. 2008.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p.1781–1788. 2007.

UGGETTI, E.; SIALVE, B.; TRABLY, E.; STEYER, J.P. Integrating microalgae production with anaerobic digestion: a biorefinery approach. **Biofuels, Bioprod. Biorefin.**, v. 8, n. 4, p.516–529. 2014.

BACH, Q-V.; CHEN, W-H. Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. **Bioresource Technology**, v. 246, p.88–100. 2017.

RAHEEM, A., *et al.* Thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuel production. **Renew. Sustain. Energy**, v. 49, p.990–999. 2015.