



HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS POR MEIO DA PIRÓLISE CATALÍTICA DE *SCENEDESMUS* SP. UTILIZANDO HZSM-5 SINTETIZADA A PARTIR DE FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA E ALUMÍNIO.

Júlio Marques¹, José L. F. Alves¹, Karine F. S. de Oliveira¹, Dulce M. de A. Melo¹,
Graco A. C. de Melo Viana¹, Renata M. Braga¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

RESUMO

Em consonância com os princípios da química verde, este estudo inovou ao focar na produção seletiva de hidrocarbonetos aromáticos a partir da microalga *Scenedesmus* sp., utilizando pirólise flash catalítica. Para reduzir o custo do processo, empregou-se HZSM-5 obtido por síntese hidrotérmica, utilizando cinzas de casca de arroz e diatomita como fontes alternativas de Si e Al na síntese do catalisador. Os testes de pirólise, não catalítica (convencional) e catalítica, ocorreram a 500 °C, empregando um micropirólizador analítico acoplado à separação cromatográfica a gás e detecção por espectrometria de massa para avaliar a eficácia do catalisador HZSM-5 de baixo custo na desoxigenação, desnitrogenação e aromatização dos produtos voláteis. O catalisador de baixo custo demonstrou uma acentuada atividade na remoção de compostos nitrogenados e oxigenados, resultando em um aumento significativo de hidrocarbonetos aromáticos em 3,5 vezes e de hidrocarbonetos alifáticos em 2 vezes. As microalgas *Scenedesmus* sp. surgiram como uma fonte promissora de matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos renováveis, principalmente os compostos BTEX, que podem ser misturados com a gasolina para aumentar seu índice de octanagem ou utilizados como matéria-prima importante na indústria química. Em síntese, a pirólise flash de microalgas *Scenedesmus* sp. com o catalisador de baixo custo mostrou-se promissora na promoção da desoxigenação, desnitrogenação e aromatização dos produtos voláteis, indicando um potencial significativo na produção de bio-óleo de alta qualidade, e como precursor para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis no âmbito de combustíveis de aviação e gasolina.

Palavras-chave: microalgas; HZSM-5; hidrocarbonetos renováveis

INTRODUÇÃO

A existência de compostos ricos em oxigênio e nitrogênio no bio-óleo produzido a partir da pirólise de microalgas apresenta obstáculos significativos, como a diminuição do conteúdo energético e da estabilidade, juntamente com o surgimento de elevada acidez e viscosidade (MUSTAPHA *et al.*, 2021). Nesse cenário, a pirólise catalítica se destaca como um processo altamente promissor para a produção seletiva de substâncias químicas específicas e/ou bio-óleo com propriedades físicas e químicas superiores (BARBOSA *et al.*, 2019). A quebra de moléculas de alto peso molecular e a desoxigenação dos produtos voláteis da pirólise são efetuadas pela aplicação de

catalisadores, resultando em um óleo com viscosidade reduzida, valor calorífico aprimorado e maior estabilidade química (BARBOSA *et al.*, 2019).

A utilização de materiais alternativos na produção de catalisadores de baixo custo despertou interesse recente como uma tendência de pesquisa para aprimorar a qualidade do bio-óleo, produto da pirólise de biomassa (BARBOSA *et al.*, 2019). Essa questão ganha relevância, sobretudo considerando a ampla utilização de catalisadores comerciais de alto custo na maioria dos estudos nesse campo (COSTA *et al.*, 2022). Dentro do escopo desta pesquisa, foram utilizados materiais precursores de baixo custo, especificamente cinzas de casca de arroz e diatomita, como fontes alternativas de sílica e alumínio na síntese do catalisador HZSM-5. Foi realizada a pirólise flash catalítica com intuito de avaliar a eficácia do catalisador de baixo custo na desoxigenação e desnitrogenação dos produtos voláteis resultantes da microalga *Scenedesmus sp.*

METODOLOGIA

Neste estudo, as microalgas *Scenedesmus sp.* foram cultivadas nas instalações de cultivo em escala piloto localizadas na Fazenda Samisa (Extremoz-RN), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. O catalisador HZSM-5 de baixo custo foi sintetizado com uma relação atômica de Si/Al de 50, seguindo um procedimento previamente publicado (BARBOSA *et al.*, 2019), utilizando materiais precursor alternativos (cinzas de casca de arroz e diatomita).

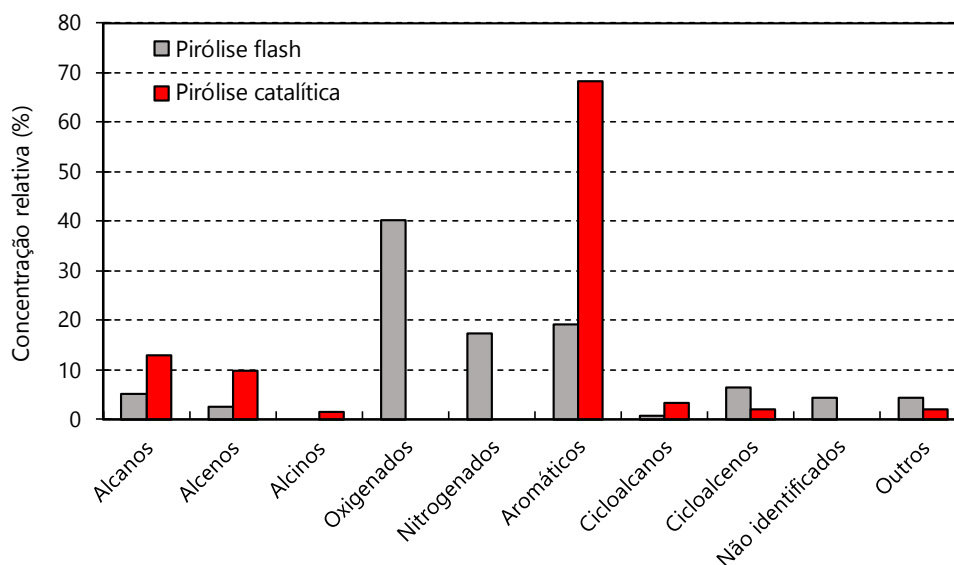
Experimentos de pirólise flash foram conduzidos a 500 °C em um pirolisador analítico *Pyroprobe* 5200 HP-R (CDS Analytical, Oxford, Estados Unidos), seguido da análise dos produtos voláteis da reação em um cromatógrafo gasoso 3900 (Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) acoplado a um espectrômetro de massas modelo Saturn 2100T (Varian, Walnut Creek, Estados Unidos). Na pirólise catalítica, os produtos voláteis resultantes foram direcionados para o leito catalítico aquecido a 500 °C, com o catalisador HZSM-5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fig. 1 ilustra a distribuição dos produtos voláteis obtidos a partir das microalgas *Scenedesmus sp.* durante a pirólise flash convencional ou catalítica, classificados de acordo com sua composição química. A pirólise flash catalítica das microalgas com o

catalisador HZSM-5 de baixo custo resultou em produtos voláteis compostos por 97,9% de hidrocarbonetos, eliminando completamente os compostos identificados contendo oxigênio e nitrogênio.

Figura 1 – Distribuição por classe química dos produtos voláteis da reação a partir de microalgas *Scenedesmus* sp. quando submetidos à pirólise flash convencional e catalítica.



Verificou-se um aumento de 2,0 vezes na concentração de hidrocarbonetos alifáticos nos produtos voláteis da reação na pirólise flash catalítica em comparação com a pirólise flash convencional. Foi observado um aumento significativo de 3,5 vezes na concentração de hidrocarbonetos aromáticos nos produtos voláteis liberados a partir da pirólise flash catalítica em comparação com a pirólise flash convencional. Entre os produtos voláteis gerados pela catalítica, destaca-se uma alta proporção de monoaromáticos (C_6-C_{10}), com o tolueno representando mais de um terço dos compostos identificados. De acordo com a literatura, a formação de compostos aromáticos em zeólitas segue um processo de duas etapas: os produtos voláteis passam por sítios ácidos, sofrendo desoxigenação e/ou quebra, resultando em hidrocarbonetos alifáticos como produtos intermediários, como olefinas. Posteriormente, esses hidrocarbonetos alifáticos são convertidos em aromáticos por meio de reações de ciclização e aromatização (DELMIRO *et al.*, 2021). Considerando os resultados promissores, espera-se que a pirólise catalítica de microalgas *Scenedesmus* sp., usando um catalisador HZSM-5 de baixo custo, faça uma transição gradual para a escala comercial devido ao seu potencial para a produção de valiosos hidrocarbonetos

aromáticos monocíclicos (BTEX), que foi destacado como um produto-alvo devido às suas diversas aplicações industriais.

CONCLUSÃO

Por meio da pirólise flash catalítica, obtiveram-se produtos voláteis ricos em hidrocarbonetos renováveis, com 89,5% na faixa de C₅ a C₁₂ e 38,0% na faixa de C₈ a C₁₆. Esses produtos podem ser condensados em bio-óleo e empregados na fabricação de biocombustíveis de elevada qualidade. Portanto, este estudo oferece evidências promissoras da eficácia do uso de um catalisador de baixo custo, sintetizado a partir de materiais alternativos, como uma abordagem inovadora e eficiente para converter a biomassa de *Scenedesmus sp.* em hidrocarbonetos na faixa de gasolina, em consonância com os princípios da química verde.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam sua gratidão pelo suporte financeiro fornecido pela PETROBRAS e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil.

REFERÊNCIAS

- BARBOSA, A. S.; SIQUEIRA, L. A. M.; MEDEIROS, R. L. B. A.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; FREITAS, J. C. O.; BRAGA, R. M. Renewable aromatics through catalytic flash pyrolysis of pineapple crown leaves using HZSM-5 synthesized with RHA and diatomite. **Waste Management**, v. 88, p. 347–355, 2019. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.052>.
- COSTA, J. E. B.; BARBOSA, A. S.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A.; MEDEIROS, R. L. B. A.; BRAGA, R. M. Renewable aromatics through catalytic pyrolysis of coconut fiber (*Cocos nucifera* Linn.) using low cost HZSM-5. **Renewable Energy**, v. 191, p. 439–446, 2022. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2022.03.111>.
- DELMIRO, T. M.; CALIXTO, G. Q.; VIEGAS, C. V.; MELO, D. M. A.; VIANA, G. A. C. M.; MENDES, L. B. B.; BRAGA, R. M. Renewable aromatic hydrocarbons from flash catalytic pyrolysis of *Monoraphidium sp.* lipid extract. **Bioresource Technology Reports**, v. 15, n. August, p. 100799, 2021. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100799>.
- DUAN, D.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; LEI, H.; WANG, Q.; RUAN, R. Production of renewable jet fuel and gasoline range hydrocarbons from catalytic pyrolysis of soapstock over corn cob-derived activated carbons. **Energy**, v. 209, p. 118454, 2020. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2020.118454>.
- MUSTAPHA, S. I.; RAWAT, I.; BUX, F.; ISA, Y. M. Catalytic pyrolysis of nutrient-stressed *Scenedesmus obliquus* microalgae for high-quality bio-oil production. **Renewable Energy**, v. 179, p. 2036–2047, 2021. [s.n.]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.renene.2021.08.043>.