



PIRÓLISE RÁPIDA DO RESÍDUO PÓS-EXTRAÇÃO DE MICROALGAS *SCENEDESMUS SP.* COM A PERSPECTIVA DE PRODUZIR QUÍMICOS RENOVÁVEIS

Julio de A. O. Marques¹, José L. F. Alves¹, Gislane P. 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

Promover uma economia circular dentro da indústria de biocombustíveis derivados de algas é essencial, especialmente à medida que o biodiesel proveniente de microalgas ganha notoriedade como uma alternativa viável aos combustíveis líquidos a base de petróleo. Tornando a valorização eficiente de resíduos pós-extração de lipídios uma preocupação crítica para equilibrar os aspectos energéticos e econômicos em sua comercialização. Nesse cenário, este estudo investiga a pirólise rápida como uma rota sustentável para valorizar o resíduo de microalgas *Scenedesmus sp.* pós-extração de lipídios, com a perspectiva de produzir químicos renováveis. No âmbito deste estudo, os produtos voláteis da pirólise rápida foram caracterizados usando um pirolisador analítico com temperatura programável acoplado à separação cromatográfica de gás e detecção por espectrometria de massas (Py-GC/MS). Os produtos voláteis relevantes industrialmente, provenientes da pirólise rápida do resíduo de microalgas *Scenedesmus sp.* sem lipídios, incluindo hidrocarbonetos alifáticos, éteres/ésteres e derivados de furano, representam até 43% do rendimento total de produtos voláteis a 500 °C, potencialmente recuperáveis por meio de biorefinaria. Portanto, a pirólise rápida do resíduo de microalgas *Scenedesmus sp.* sem lipídios apresenta um grande potencial para aplicação na produção químicos renováveis valiosos, alinhando-se com os princípios de economia circular, química verde e biorefinaria.

Palavras-chave: *Scenedesmus sp.*; Py-GC/MS; produtos químicos renováveis.

INTRODUÇÃO

As microalgas contribuem significativamente para o inventário de recursos renováveis (LEE *et al.*, 2020). A viabilidade da indústria de biocombustíveis derivados de algas pode ser aprimorada ao desenvolver uma rota propícia para valorizar o coproduto, o resíduo sólido resultante da extração de lipídios, promovendo assim os princípios de uma economia circular. O resíduo da biomassa após a extração de lipídios, é composto principalmente por proteínas e carboidratos, e possui um potencial expressivo para a produção de bioenergia e químicos renováveis. Assim, no conceito de biorrefinaria, é possível explorar a composição do resíduo pós-extração de lipídios, convertendo-o em uma plataforma para bioenergia e produtos químicos renováveis por meio da pirólise, acrescentando valor ao coproduto.

Sob esse contexto, a inovação deste estudo está centrada na apresentação de uma abordagem sustentável para valorizar o resíduo da *Scenedesmus* sp. por meio da pirólise rápida, com o objetivo de produzir químicos renováveis. Foi utilizado um micropirolisador analítico, acoplado à separação cromatográfica de gás e à detecção por espectrometria de massas (configuração Py-GC/MS), para realizar a pirólise rápida do resíduo. Essa abordagem inovadora envolve a valorização do resíduo e tem o potencial de produzir químicos renováveis valiosos, representando uma contribuição significativa para os sistemas de biorrefinaria de microalgas.

METODOLOGIA

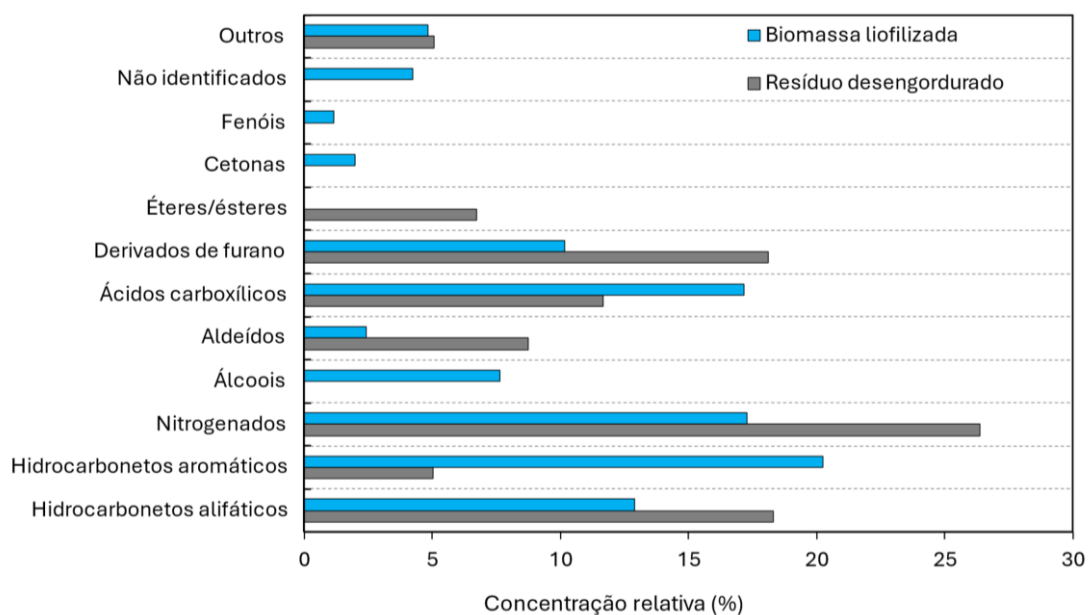
As microalgas *Scenedesmus* sp. foram obtidas no campus de aquicultura da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, nas instalações de cultivo em escala piloto da Fazenda Samisa localizada em Extremoz, Rio Grande do Norte. A extração dos lipídios foi realizada em Soxhlet com hexano. O resíduo sólido resultante foi utilizado para experimentos de pirólise. A pirólise analítica foi conduzida utilizando o micropirolisador Pyroprobe 5200 HP-R (CDS Analytical, Oxford, Estados Unidos) equipado com um filamento de platina aquecido eletricamente. O filamento foi aquecido a 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C ms⁻¹, mantendo-se por 20 s, enquanto nitrogênio de alta pureza (99,999%), com fluxo de 50 mL min⁻¹, foi empregado como gás inerte. Um sistema GC/MS, composto por um cromatógrafo a gás (Modelo 3900, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos) acoplado a um espectrômetro de massas por armadilha de íons (Modelo Saturn 2100T, Varian, Walnut Creek, Estados Unidos), foi utilizado para a caracterização dos produtos voláteis gerados durante a pirólise rápida. A separação cromatográfica dos produtos voláteis foi realizada por meio de uma coluna capilar de sílica fundida, modelo VF-5 ms (Agilent Technologies, Santa Clara, Estados Unidos). Informações adicionais sobre os parâmetros operacionais utilizados na configuração do Py-GC/MS estão disponíveis em pesquisas anteriores conduzidas pelo grupo de pesquisa LabTam/UFRN (DELMIRO *et al.*, 2021a; COSTA *et al.*, 2022).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A distribuição dos produtos voláteis da pirólise rápida das microalgas *Scenedesmus* sp., antes (na forma liofilizada) e após a extração dos lipídios, foi apresentada na Figura 1, com base em sua classificação química. Os comprimentos das

cadeias de carbono nos produtos voláteis da pirólise rápida da biomassa liofilizada das microalgas variaram de C₄ a C₁₄, enquanto aqueles da pirólise rápida dos resíduos das microalgas livres de lipídios variaram de C₄ a C₈. Compostos oxigenados, que representaram 40,9% na biomassa liofilizada e 45,2% nos resíduos, prevaleceram nos produtos voláteis da reação de pirólise rápida. Ácidos carboxílicos foram predominantes durante a pirólise rápida da biomassa liofilizada das microalgas, enquanto derivados de furano predominaram no resíduo pós-extração de lipídios. Fenóis, cetonas e álcoois estavam presentes em baixas concentrações entre os produtos voláteis da pirólise na biomassa liofilizada e não foram detectados nos produtos voláteis da pirólise rápida do resíduo pós-extração de lipídios.

Figura 1 – Distribuição dos produtos voláteis da pirólise rápida das microalgas *Scenedesmus sp.* antes e depois da extração de lipídios, de acordo com a sua classificação química.



Compostos nitrogenados foram classificados como a segunda classe mais predominante entre os produtos voláteis da reação resultante da pirólise rápida, com um teor relativo no resíduo pós-extração de lipídios sendo 52,6% maior do que na biomassa liofilizada de microalgas. Essa observação é atribuída ao maior teor de proteínas no resíduo pós-extração de lipídios em comparação com a biomassa liofilizada e está de acordo com observações anteriores na literatura (DELMIRO *et al.*, 2021b). Além disso, o teor relativo de hidrocarbonetos aromáticos renováveis na pirólise rápida do resíduo pós-extração de lipídios foi aproximadamente um quarto do que na biomassa

lioofilizada. O teor relativo de hidrocarbonetos alifáticos no resíduo pós-extração de lipídios foi 41,2% maior do que na biomassa liofilizada, sugerindo que os hidrocarbonetos alifáticos podem ser gerados como produtos durante a pirólise de proteínas e carboidratos

CONCLUSÃO

O aspecto inovador deste estudo envolveu a valorização do resíduo sólido das microalgas *Scenedesmus sp.*, após a extração de lipídios, por meio da pirólise rápida, com o propósito de produzir químicos renováveis. A classe dominante nos produtos voláteis da pirólise rápida do resíduo pós-extração de lipídios consistiu em compostos oxigenados, com os derivados de furano predominantes. Os princípios da química verde e da economia circular impulsionam a indústria de biocombustíveis derivados de algas em direção a práticas de desperdício zero e à valorização sustentável da biomassa. À luz dos resultados deste estudo, a integração da pirólise rápida para converter o resíduo pós-extração de lipídios em valiosos produtos químicos renováveis pode ser considerada nos sistemas de biorrefinaria de microalgas.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- 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, 2021a. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100799>.
- DELMIRO, T. M.; WILSON, R. R. Y. O. V.; MELO, D. M. A.; VIANA, G. A. C. M.; MENDES, L. B. B.; BRAGA, R. M. Catalytic flash pyrolysis of *Monoraphidium sp.* before and after lipid extraction. **Algal Research**, v. 54, n. January, p. 102199, 2021b. Elsevier B.V. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2021.102199>.
- LEE, J.; KWON, E. E.; PARK, Y.-K. Recent advances in the catalytic pyrolysis of microalgae. **Catalysis Today**, v. 355, n. January, p. 263–271, 2020. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.010>.