

Uma abordagem integrada de biocaptura de CO₂ para obtenção de aromáticos renováveis por meio da Pirólise Catalítica da *Chlorella sp.* utilizando zeólita de baixo custo

Gislane Pinho de Oliveira^{*1,2}, Joemil Oliveira de Deus Junior¹, Francisca Iara Araújo Franco¹, Emily Chayane Costa dos Santos¹, Jonas Caio de Araújo Rodrigues³, José Luiz Francisco Alvez¹, Dulce Maria de Araújo Melo¹, Renata Martins Braga¹

¹Laboratório de Tecnologia Ambiental (LabTAm), UFRN, Natal.

²Coordenação do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, UFMA, Balsas-MA.

³Laboratório de Bioenergia, Captura e Conversão de CO₂ (Labec), EAJ/UFRN, Natal.

*gislaneoliveira@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - A proposta visa oferecer uma solução sustentável e de baixo custo para sintetizar uma zeólita para aplicar como catalisador na pirólise de microalga *Chlorella sp.* cultivada alimentando uma mistura gasosa simulando emissões industriais, para fins de biocaptura de CO₂. A pirólise catalítica foi realizada em um micropirólizador PY-GC/MS a 500°C com leito catalítico a 500°C. Observou-se a formação significativa de hidrocarbonetos aromáticos e redução dos compostos oxigenados, na pirólise catalítica, comparada à térmica. Os resultados demonstram que o catalisador favorece reações de aromatização e desoxigenação. Este estudo contribui para as ODS 7, 9, 11 e 13.

Palavras-chave: *Chlorella sp.*, zeólita de baixo custo, pirólise catalítica.

ABSTRACT – This work aims to deliver a low-cost, sustainable solution for synthesizing a zeolite to be used as a catalyst in the pyrolysis of *Chlorella sp.* microalgae cultivated using a gas mixture simulating an industrial effluent for CO₂ biocapture. The catalytic pyrolysis was conducted in a PY-GC/MS micro-pyrolyzer at 500 °C, with the catalytic bed also maintained at 500 °C. Comparative analysis with thermal pyrolysis revealed a significant formation of aromatic hydrocarbons and a reduction in oxygenated compounds under catalytic conditions. The results demonstrate that the catalyst effectively promotes aromatization and deoxygenation reactions. This study contributes to SDGs 7, 9, 11, and 13.

Keywords: *Chlorella sp.*, low-cost zeolite-5, catalytic pyrolysis.

Introdução

A microalga é considerada uma biomassa precursora promissora para obtenção de biocombustíveis graças a sua alta taxa de crescimento, alta adaptabilidade a diversos ambientes e alta taxa de biofixação de CO₂. A sua capacidade de biocapturar o CO₂ e utilizá-lo como fonte de carbono durante a fase de crescimento a torna uma solução promissora para capturar CO₂ de emissões industriais durante seu processo de cultivo (1).

Recentemente, a pirólise catalítica de microalgas tem se destacado como rota promissora para a produção de bio-óleo de alto valor energético, com baixo teor de oxigênio, alta estabilidade química, especialmente quando combinada com catalisadores como HZSM-5, um catalisador capaz de promover reações de aromatização (2,3). Para reduzir os custos de síntese, fontes alternativas e econômicas de Si e Al podem ser utilizadas.

Este estudo explora a síntese de ZSM-5 empregando fontes alternativas de silício e alumínio, como cinza de casca de arroz e diatomita, como uma abordagem sustentável e de baixo custo para obtenção de aromáticos renováveis por meio da pirólise catalítica da microalga *Chlorella sp.*

cultivada alimentando uma mistura gasosa simulando emissões industriais.

Experimental

Materiais

A zeólita MFI com fase ZSM-5 predominante foi sintetizada preparando o gel reacional utilizando TPABr como direcionador orgânico e diatomita rosa e cinza da casca do arroz como fontes de Si e Al. Antes da cristalização, o gel permanece 40h a 40°C envelhecendo de forma estática em uma autoclave teflon. Em seguida, a cristalização acontece por 48h a 150°C. O conteúdo da autoclave é filtrado à vácuo e lavado com água destilada a fim de recuperar o sólido e reduzir o pH. Os sólidos são secos em estufa a 100°C por 12h. A troca iônica foi realizada utilizando uma solução 1M de NH₄CL, a 80°C por 2h sob agitação. Novamente, os sólidos foram recuperados por filtração à vácuo e secos em estufa. Os sólidos seguiram para tratamento térmico a 550°C por 4h a 5°C/min.

A microalga *Chlorella sp.* foi cultivada em uma garrafa PET de 5L utilizando um meio de cultura modificado BG-11 durante 10 dias. O cultivo foi realizado borbulhando uma mistura gasosa com composição simulando emissões

industriais (10% de CO₂), com vazão de 300 mL/min. A microalga foi floculada utilizando 2g/L de CaCl. Após cultivo a biomassa foi liofilizada por 72h sob vácuo a -43°C.

Pirólise catalítica

A pirólise flash foi conduzida utilizando o micropirolisador modelo 5200 HP-R (CDS Analytical, Oxford-PA, EUA), no qual um filamento de platina com aquecimento resistivo é controlado por computador. O material foi pirolisado a 500 °C dentro de um tubo de quartzo com uma taxa de aquecimento de 10 °C·ms⁻¹ e tempo de residência de 20 s. Os vapores resultantes da pirólise flash foram transportados por N₂ de alta pureza, com fluxo de 50 mL·min⁻¹. Na pirólise catalítica, esses vapores foram direcionados para um leito catalítico aquecido a 500 °C contendo o catalisador (zeólita). Em seguida, os vapores foram encaminhados para uma armadilha Tenax e posteriormente analisados por CG/EM. O experimento foi realizado com razão microalga:catalisador de 1:5.

Resultados e Discussão

A microalga *Chlorella sp.* possui um poder calorífico de 21,9 MJ/kg e é composta por 50,3% de C e 4,8% de H (1). A ZSM-5 possui área específica superficial de 138 m²/g e 3,95 nm de diâmetro médio de poro. A confirmação da obtenção da estrutura cristalina tipo ZSM-5 foi realizada comparando-se o difratograma do catalisador sintetizado com o padrão de referência disponibilizado pela *International Zeolite Association* (IZA), a partir do qual confirmou-se que a fase ZSM-5 é a predominante na zeólita MFI sintetizada.

A Figura 1 apresenta a classificação dos compostos presentes na fração volátil condensável dos produtos da pirólise flash térmica e catalítica da microalga. Os produtos voláteis condensáveis da pirólise térmica da microalga *Chlorella sp.* contêm uma grande quantidade de compostos oxigenados e nitrogenados.

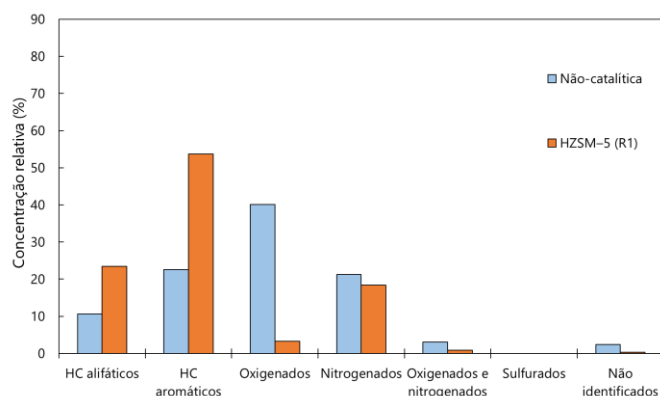


Figura 1. Classificação dos compostos identificados nos produtos voláteis condensáveis após pirólise flash da *Chlorella sp.*

A distribuição dos produtos voláteis condensáveis da pirólise por classe química (Figura 1) mostra que a zeólita ZSM-5 promove alterações significativas no perfil dos vapores orgânicos da pirólise da microalga *Chlorella sp.* em comparação à pirólise térmica. Observa-se a ZSM-5 favorece a formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. A elevada concentração de compostos oxigenados na pirólise não catalítica é substancialmente reduzida com o uso do catalisador, evidenciando o papel da ZSM-5 na desoxigenação, o que é vantajoso para a produção de um bio-óleo com menor teor de oxigênio e maior estabilidade. Apesar do catalisador ter sido eficiente na remoção dos compostos oxigenados, não apresentou atividade para remoção de compostos nitrogenados.

Portanto, o uso de catalisadores ZSM-5 mostrou-se eficiente em promover reações de desoxigenação e aromatização dos produtos voláteis condensáveis da pirólise, direcionando a formação de produtos com propriedades promissoras para o desenvolvimento de biocombustíveis de alto valor energético.

Conclusões

A pirólise catalítica de resíduos da microalga *Chlorella sp.* utilizando zeólita tipo MFI com fase predominante ZSM-5 como catalisador apresentou maior seletividade para produção de hidrocarbonetos aromáticos com redução expressiva de compostos oxigenados.

Dessa forma, o uso da zeólita sintetizada com fontes alternativas de Si e Al como catalisador aplicado para pirólise de microalga sustenta uma rota promissora e mais econômica para a obtenção de hidrocarbonetos aromáticos renováveis contribuindo para a química verde e as ODS 7 (energia limpa), 9 (infraestrutura), 11 (consumo e produção responsáveis) e 13 (ação contra mudanças climáticas).

Agradecimentos

Ao LabTam/UFRN pela infraestrutura, ao apoio técnico e financeiro da LabTam/UFRN pela infraestrutura Petrogal Brasil S.A. (Joint Venture Galp | Sinopec), a ANP, ao CNPq (407862/2022-6) e ao PPGEQ/UFRN.

Referências

- (1) G.Q. Calixto, J. da Cruz de Souza, J.L.F. Alves, J.O. de Deus Junior, J. de A. Oliveira Marques, I.M.S. de Souza, S.B.C. Pergher, D.M. de Araújo Melo, R.M. Braga, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 185 (2025) 106874.
- (2) J.O. de Deus Junior, J.L.F. Alves, V.R. de M. e Melo, Â.A.S. de Oliveira, K.F.S. de Oliveira, D.M. de A. Melo, R.M. Braga, Algal Res. 81 (2024) 103602.
- (3) T. de S. Lopes, J.L.F. Alves, T.M. Delmiro, G.Q. Calixto, K.F.S. de Oliveira, A. da S. Barbosa, E.L. Voigt, D.M. de A. Melo, R.M. Braga, Biomass and Bioenergy. 190 (2024) 107432.