

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

Produção e refino de bio-óleo de microalgas para combustível sustentável de aviação: remoção catalítica de nitrogênio e avaliação técnica, econômica e ambiental

Piêtro Viana Araujo
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2026**

PIÊTRO VIANA ARAUJO

Produção e refino de bio-óleo de microalgas para combustível sustentável de aviação: remoção catalítica de nitrogênio e avaliação técnica, econômica e ambiental

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria Lucia Calijuri

Coorientador: Fábio Bellot Noronha

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

A663p
2026

Araújo, Pietro Viana, 2000-

Produção e refino de bio-óleo de microalgas visando a
remoção de nitrogênio e transformação em combustível
sustentável de aviação: avaliação técnica, econômica e ambiental
/ Pietro Viana Araújo. – Viçosa, MG, 2026.

1 dissertação eletrônica (118 f.): il. (algumas color.).

Texto em português e inglês.

Orientador: Maria Lúcia Calijuri.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Civil, 2026.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2026.053>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Biocombustíveis. 2. Aviões - Combustível. 3. Algas -
Cultura e meios de cultura. I. Calijuri, Maria Lúcia, 1955-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.
III. Título.

CDD 22. ed. 662.88

PIÊTRO VIANA ARAUJO

Produção e refino de bio-óleo de microalgas para combustível sustentável de aviação: remoção catalítica de nitrogênio e avaliação técnica, econômica e ambiental

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 3 de março de 2026.

Assentimento:

Piêtro Viana Araujo
Autor

Maria Lucia Calijuri
Orientadora

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 28/07/2026 às 15:05:09 e pela orientadora em 28/07/2026 às 15:10:53. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **W6NS.ILS1.QH5Z** e clique no botão 'Validar documento'.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por me dar forças e sabedoria.

Agradeço aos meus pais, em especial a minha mãe, Marli, por todo auxílio e conselhos;

Agradeço, aos meus irmãos, por todo apoio;

Agradeço à minha esposa, Vitória, por todos os conselhos, motivações, paciência e por estar sempre comigo durante esse período de aprendizado;

Agradeço aos colegas do PINOVORA por todo o aprendizado, pelas conversas e discussões enriquecedoras, e pela importante contribuição para o meu amadurecimento profissional.;

Agradeço à professora Maria Lúcia Calijuri, por toda a orientação, suporte e confiança depositada em mim;

Agradeço ao meu coorientador, Fabio Bellot Noronha, ao Thiago Abrantes Silva e a Priscilla Magalhães, por toda a orientação, auxílio e ensinamentos;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, pela oportunidade de realização deste curso; A toda a minha família, por todo o amor, sempre me dando forças para que eu chegasse até aqui;

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

Este trabalho foi realizado com o apoio das seguintes agências de pesquisa brasileiras: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

RESUMO

ARAUJO, Piêtro Viana, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2026. **Produção e refino de bio-óleo de microalgas para combustível sustentável de aviação: remoção catalítica de nitrogênio e avaliação técnica, econômica e ambiental.** Orientadora: Maria Lucia Calijuri. Coorientador: Fábio Bellot Noronha.

A biomassa de microalgas cultivada em águas residuárias apresenta elevado potencial para aplicação em rotas tecnológicas sustentáveis voltadas à produção de biocombustíveis avançados. O presente estudo avaliou a produção e o refino de bio-óleo de microalgas visando à obtenção de combustível sustentável de aviação (SAF) através da superação do gargalo da remoção de compostos nitrogenados. Inicialmente, a biomassa microalgal produzida em mistura de águas residuárias domésticas e industriais foi convertida em bio-óleo por meio do processo de liquefação hidrotérmica (LHT), apresentando rendimentos de 20% (em base seca). O bio-óleo bruto indicou poder calorífico superior (PCS) de aproximadamente 40 MJ kg⁻¹, contendo teores de nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O) de 6 %, 1 % e 4 %, respectivamente. No refino, investigou-se o hidrotreatamento catalítico focado na remoção de N, via hidrodesnitrogenação (HDN) utilizando catalisadores bimetálicos de níquel-rutênio (NiRu) suportados em diferentes materiais. Com o intuito de selecionar o sistema catalítico mais eficiente, realizou-se primeiramente uma triagem utilizando o indol (C₈H₇N), principal composto nitrogenado recalcitrante, como molécula modelo. O catalisador NiRu/Al₂O₃ apresentou o melhor desempenho na conversão da molécula modelo e foi posteriormente aplicado ao hidrotreatamento do bio-óleo real, promovendo uma redução de 13 % no teor de N, 100 % de O e 13 % de S, um aumento de 22 % na razão H/C e melhoria nas propriedades energéticas do combustível. Paralelamente, a simulação do processo em escala industrial indicou um preço mínimo de venda do combustível (PMVC) de 12,36 USD/GGE. Os custos foram influenciados significativamente pelo sistema de tratamento de efluentes (63,7 % do CAPEX) e pelo elevado consumo de hidrogênio (67,3 % do OPEX). A avaliação do ciclo de vida demonstrou benefícios ambientais, com a rota atuando como dreno de carbono (impacto de -7,5 em aquecimento global) e apresentando reduções em categorias como eutrofização de águas doces (-13,5) e escassez de recursos minerais (-7,1). Conclui-se que a integração entre cultivo em efluentes, LHT e hidrotreatamento catalítico constitui uma rota tecnicamente viável, sendo a remoção catalítica de nitrogênio a etapa crítica para a consolidação tecnológica do processo.

Palavras-chave: Microalgas cultivadas em efluentes; liquefação hidrotérmica; hidrodesnitrogenação; combustível sustentável de aviação; viabilidade técnico-econômica; avaliação do ciclo de vida

ABSTRACT

ARAÚJO, Piêtro Viana, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2026. **Production and upgrading of microalgal bio-oil for sustainable aviation fuel: catalytic nitrogen removal and technical, economic, and environmental assessment.** Adviser: Maria Lucia Calijuri. Co-adviser: Fábio Bellot Noronha.

Microalgae biomass cultivated in wastewater presents high potential for application in sustainable technological routes aimed at the production of advanced biofuels. This study evaluated the production and refining of microalgal bio-oil aiming at obtaining sustainable aviation fuel (SAF) by overcoming the bottleneck of nitrogen compound removal. Initially, microalgal biomass produced in a mixture of domestic and industrial wastewater was converted into bio-oil through the hydrothermal liquefaction (LHT) process, showing yields of 20% (on a dry basis). The crude bio-oil indicated a higher heating value (HHV) of approximately 40 MJ kg⁻¹, containing nitrogen (N), sulfur (S), and oxygen (O) contents of 6%, 1%, and 4%, respectively. In refining, catalytic hydrotreating focused on N removal via hydrodenitrogenation (HDN) using nickel-ruthenium (NiRu) bimetallic catalysts supported on different materials was investigated. To select the most efficient catalytic system, a screening was first performed using indole (C₈H₇N), the main recalcitrant nitrogen compound, as a model molecule. The NiRu/Al₂O₃ catalyst showed the best performance in converting the model molecule and was subsequently applied to the hydrotreating of real bio-oil, promoting a 13% reduction in N content, 100% in O, and 13% in S, a 22% increase in the H/C ratio, and improved fuel energy properties. In parallel, simulation of the process on an industrial scale indicated a minimum selling price of the fuel (PMVC) of USD 12.36/GGE. Costs were significantly influenced by the wastewater treatment system (63.7% of CAPEX) and high hydrogen consumption (67.3% of OPEX). Life cycle assessment demonstrated environmental benefits, with the route acting as a carbon sink (-7.5 impact on global warming) and showing reductions in categories such as freshwater eutrophication (-13.5) and mineral resource scarcity (-7.1). It is concluded that the integration of wastewater cultivation, LHT, and catalytic hydrotreatment constitutes a technically viable route, with catalytic nitrogen removal being the critical step for the technological consolidation of the process.

Keywords: Microalgae cultivated in wastewater; hydrothermal liquefaction; hydrodenitrogenation; sustainable aviation fuel; techno-economic feasibility; life cycle assessment

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1: Diagrama de Van Krevelen dos bio-óleos produzidos em cada tratamento. Os identificadores dos tratamentos são os seguintes: 1: 300 °C, 15 min; pressão inicial 49 bar 2: 300 °C, 30 min, pressão inicial 49 ba; 3: 300 °C, 45 min, pressão inicial 49 bar; 4: 325 °C, 15 min, pressão inicial 38 bar; 5: 325 °C, 30 min, pressão inicial 38 bar; 6: 325 °C, 45 mim, pressão inicial 38 bar; 7: 350 °C, 15 m, pressão inicial 7 bar.	30
Figura 4.2: Estrutura do Indol. (Vasconcelos et al., 2015).....	31
Figura 4.3: Rotas reacionais para a hidrodinitrogenação (HDN) do indol: indol (IND), indolina (HIN), o-etilanilina (OEA), etilbenzeno (EB), octaidroindol (OHIN), o-etilcicloexilamina (OECHA), etilcicloexeno (ECHE) e etilcicloexano (ECH) (Dinamarca et al., 2019).	32
Figure 5.1: Methodological workflow.....	54
Figure 5.2: XRD patterns of calcined (black) and reduced/passivated (red) samples: (A) NiRu/Al ₂ O ₃ ; (B) NiRu/CeO ₂ ; (C) NiRu/CeZrO ₂ ; (D) NiRu/ZrO ₂ ; (E) NiRu/TiO ₂ . (▲) NiO and (■) metallic Ni.	63
Figure 5.3: N ₂ adsorption-desorption isotherms of the calcined and reduced/passivated catalysts: (A) NiRu/Al ₂ O ₃ ; (B) NiRu/CeO ₂ ; (C) NiRu/CeZrO ₂ ; (D) NiRu/TiO ₂ ; (E) NiRu/ZrO ₂	66
Figure 5.4: Van Krevelen diagram for bio-oil produced at 300 °C for 30 min.	73
Figura 6.1: Diagrama de fluxo de processos da produção de bio-óleo melhorado via LHT-HDTc.	96
Figura 6.2: Fluxo de matéria e energia para a produção de bio-óleo melhorado via LHT-HDTc.	99
Figura 6.3: Custos de implementação da planta de produção de bio-óleo refinado via LHT-HDTc.	102
Figura 6.4: Distribuição dos custos operacionais da produção de bio-óleo melhorado via LHT-HDTc.	103
Figura 6.5: Custos de implementação da planta de produção de bio-óleo bruto via LHT.	104

Figura 6.6: Comparação entre os preços mínimos de venda dos combustíveis comerciais e dos à base de microalgas via HTL.	106
Figura 6.7: Contribuições para impactos ambientais.	108
Figura 6.8: Diagrama de Sankey ilustrando insumos, estágios de processo e categorias de impacto ambiental.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Caracterização das biomassas e do bio-óleo produzido via liquefação hidrotérmica (LHT).....	26
Table 5.1: Characteristics of microalgal biomass cultivated in wastewater (Silva et al., 2024).	56
Table 5.2: Lattice parameter and crystallite size estimated by XRD.	65
Table 5.3: Textural properties of the catalysts.	67
Table 5.4: HTL product yields.	71
Table 5.5: Elemental composition of feedstock and HTL-derived products (wt %).	71
Tabela 6.1: Dados econômicos para estimar a viabilidade do processo produtivo do bio-óleo melhorado.	92
Tabela 6.2: Resultados da análise de viabilidade econômica da produção de bio-óleo refinado via LHT-HDTc.	100

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	12
2. HIPÓTESES	15
3. OBJETIVO	15
3.1 Objetivo geral	15
3.2 Objetivo específicos.....	15
4. REVISÃO DE LITERATURA	16
4.1 Microalgas em sistemas integrados de tratamento e produção de biomassa	16
4.1.1 Microalgas como plataforma sustentável para produção de biomassa	16
4.2 Liquefação Hidrotérmica (LHT).....	20
4.2.1 Mecanismos de reação e formação de subprodutos.....	20
4.2.2 Características e desempenho do bio-óleo de microalgas	23
4.3 Hidrotratamento catalítico do bio-óleo de microalgas.....	28
4.3.1 Fundamentos do hidrotratamento e o gargalo da HDN	28
4.4.1 Mecanismos de HDN: o indol como molécula modelo	31
4.4.2 Catalisadores para HDN	32
4.4.3 Condições da reação de HDN	33
4.5 Desafios atuais e perspectivas para a consolidação da rota LHT-HDTc	34
4.6 Considerações finais	37
Referencias.....	38
5. CAPÍTULO I: HYDROTHERMAL LIQUEFACTION AND CATALYTIC UPGRADING OF SUSTAINABLE AVIATION FUEL (SAF) DERIVED FROM WASTEWATER-GROWN MICROALGAE	48
5.1 Introduction.....	49
5.2 Materials and methods	53
5.2.1 Biomass production and characterization	54

5.2.2 Catalyst synthesis.....	56
5.2.3.1 Support preparation	56
5.2.3.2 Catalyst preparation	57
5.2.3. Physicochemical characterization of the catalysts.....	58
5.2.4 Indole model-compound HDN tests	59
5.2.5 Hydrothermal liquefaction (HTL): Production and products characterization....	60
5.2.6 Bio-oil upgrading.....	61
5.3 Results and discussion	62
5.3.1 Catalyst characterization.....	62
5.3.1.1 X-ray diffraction (XRD)	62
5.3.1.2 Nitrogen (N ₂) adsorption–desorption	65
5.3.2 Catalytic activity: indole HDN	68
5.3.3 HTL product yields and valorization.....	70
5.3.4 Upgraded bio-oil	76
5.4 Conclusion	79
References	81
6. CAPÍTULO II: PRODUÇÃO E REFINO DE BIO-ÓLEO DE MICROALGAS: UMA ABORDAGEM ECONÔMICA E AMBIENTAL	90
6.1 Introdução	90
6.2 Material e métodos.....	91
6.2.1 Desenho experimental	91
6.2.2 Simulação de processo.....	91
6.2.3 Avaliação do Ciclo de Vida (ACV).....	93
6.3 Resultados e discussão.....	94
6.3.1 Diagrama de Fluxo de Processo (PFD)	94
6.3.2 Análise econômica.....	100

6.3.3 Impactos ambientais	106
6.3.3.1 Avaliação de impacto ambiental.....	106
6.3.4 Limitações e perspectivas futuras	110
6.3 Conclusão.....	111
Referências	113

1. INTRODUÇÃO GERAL

O rápido crescimento da população mundial e a industrialização acelerada têm como consequência o aumento da demanda por produtos derivados do petróleo, sendo necessário encontrar fontes alternativas para diminuir as emissões de dióxido de carbono (CO_2) provenientes do consumo de petróleo (Patchimpet et al., 2020). A urgência na substituição de matrizes energéticas fósseis é evidenciada pelo recorde histórico nas emissões globais de CO_2 , que em 2025 atingiram 38,1 bilhões de toneladas, com crescimento de 1 % em relação ao ano anterior (Global Carbon Project, 2025). Além disso, a necessidade da substituição do petróleo, fonte finita, traz a necessidade de buscar fontes renováveis para a produção de combustíveis. Dentro desse cenário a biomassa de microalgas se destaca como uma solução promissora, devido à alta eficiência fotossintética e à capacidade de capturar o CO_2 em grandes quantidades durante o seu cultivo (Levasseur; Perré; Pozzobon, 2020). Além disso, ela pode ser cultivada em águas residuárias, o que adiciona um benefício ambiental significativo, permitindo não apenas a redução de nutrientes nesses efluentes, mas também a geração de produtos de alto valor agregado, como biocombustíveis, bioplásticos, carotenoides e biohidrogênio (Calijuri et al., 2022; Lutz et al., 2021).

Em relação aos combustíveis, a liquefação hidrotérmica (LHT) é uma tecnologia promissora. Esse processo termoquímico transforma biomassa úmida em bio-óleo sob altas pressões e temperaturas, eliminando a necessidade de secagem prévia, o que reduz os custos na produção de biocombustíveis (Ağbulut et al., 2023). Porém, o bio-óleo gerado ainda apresenta desafios consideráveis, que comprometem sua qualidade e dificultam sua utilização comercial (Silva et al., 2024a). A presença de compostos como oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S) no bio-óleo requer o seu melhoramento, para diminuir a sua instabilidade térmica e química, além de aumentar o poder calorífico superior (PCS). Esse processo permite a conversão do bio-óleo bruto em combustíveis sustentáveis de aviação (SAF) (Magalhaes et al., 2023), apresentando características que reduzem as emissões de óxidos de enxofre (SO_x) e óxidos de nitrogênio (NO_x), além de diminuir o teor de O, colaborando para o aumento do PCS (Liu et al., 2022b). Esses gases, além de serem tóxicos para os seres humanos, perturbam a atmosfera global. Ao serem transportados pelo ar, reagem com a água, formando ácido nítrico e ácido sulfúrico (Martins e Ferreira, 2010).

Dentre os compostos nitrogenados presentes no bio-óleo, destaca-se o indol (Haider et al., 2018; Silva et al., 2024), o que demanda estratégias específicas para sua remoção (Haider

et al., 2018a). A hidrodesnitrogenação (HDN) é um processo catalítico essencial para o melhoramento de bio-óleos, fundamentado na remoção de heteroátomos de nitrogênio por meio da reação com hidrogênio sob condições de alta pressão e temperatura. Durante o processo, os compostos nitrogenados são convertidos majoritariamente em amônia (NH_3), o que promove a saturação de ligações e a transformação de moléculas polares em uma mistura rica em hidrocarbonetos estáveis. Essa conversão é determinante para elevar a qualidade do combustível, aumentando o seu poder calorífico e garantindo maior compatibilidade com os processos de refino convencionais (Haider et al., 2018a).

Nesse contexto, os catalisadores desempenham papel central no processo de melhoramento do bio-óleo e na condução da hidrodesnitrogenação (HDN), ao promover a remoção de compostos nitrogenados que comprometem sua qualidade e estabilidade. A eficiência da HDN depende da ativação do H_2 molecular e da subsequente clivagem das ligações C-N, etapas que exigem catalisadores contendo metais capazes de dissociar o hidrogênio em espécies ativas na superfície. Essa ativação favorece a hidrogenação prévia dos anéis aromáticos, considerada um pré-requisito para o rompimento da ligação entre o carbono e o heteroátomo nitrogenado. Em sinergia com a acidez do suporte, os sítios metálicos ativos facilitam a saturação e a abertura dos anéis heterocíclicos, permitindo a remoção efetiva do nitrogênio da matriz orgânica na forma de NH_3 (Bello et al., 2021).

Na indústria do petróleo, catalisadores convencionais de hidrotratamento, como $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, são amplamente utilizados devido à sua elevada atividade em reações de hidrodesulfurização (HDS) e hidrodesoxigenação (HDO), focados na remoção de S e O durante o tratamento hidrotérmico (Roy et al., 2022). Em sistemas de bio-óleo derivados de microalgas, esses catalisadores também promovem a remoção parcial de oxigênio, enxofre e nitrogênio (Moazezi et al., 2022). Contudo, tais sistemas atuam predominantemente na forma sulfetada, requerendo a presença de um ambiente sulfurante para a manutenção da fase ativa, o que limita sua aplicação e eficiência em processos de HDN profunda.

Diante dessas limitações, catalisadores à base de metais com maior capacidade de hidrogenação, como rutênio (Ru), níquel (Ni) e platina (Pt), bem como sistemas bimetálicos, têm demonstrado desempenho superior na HDN, possibilitando a redução significativa de heteroátomos sem a necessidade de adição de H_2S . Apesar disso, desafios relacionados ao elevado custo, à seletividade e à estabilidade desses materiais sob condições severas de pressão e temperatura ainda persistem. Assim, o desenvolvimento de catalisadores mais acessíveis,

ativos e duráveis é essencial para aumentar a eficiência da HDN e viabilizar o uso do bio-óleo como alternativa sustentável no setor de combustíveis (Dinamarca et al., 2019).

Entretanto, o bio-óleo apresenta uma composição química muito complexa, podendo conter compostos com diferentes grupos funcionais. Portanto, os estudos sobre o desenvolvimento de catalisadores para o HDN do bio-óleo têm utilizado moléculas modelo representativas dos seus principais constituintes. O indol é uma das principais moléculas contendo nitrogênio presentes em bio-óleos derivados do LHT de microalgas (Magalhães et al., 2023; Silva et al., 2024). Apesar da relevância do indol como composto nitrogenado representativo, observa-se que ainda são escassos os estudos dedicados especificamente à investigação de sua HDN. Essa limitação está associada à complexidade do mecanismo reacional do indol, que envolve múltiplas etapas de hidrogenação parcial, abertura do anel heterocíclico e clivagem da ligação C-N, frequentemente acompanhadas pela formação de intermediários estáveis e rotas reacionais concorrentes (Dinamarca et al., 2019; Guo et al., 2021; Ledesma; Anunziata; Beltramone, 2016). Dessa forma, a carência de estudos sistemáticos sobre a HDN do indol evidencia a necessidade de investigações mais aprofundadas, particularmente no que se refere ao papel dos sítios metálicos, da acidez do suporte e das condições operacionais, visando o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e seletivos para a remoção de nitrogênio em bio-óleos derivados de microalgas.

Além dos desafios catalíticos associados à remoção de heteroátomos, a viabilidade do melhoramento do bio-óleo deve ser avaliada sob uma perspectiva econômica e ambiental, especialmente em aplicações em larga escala. Estudos recentes indicam que etapas de melhoramento, como a HDN, influenciam diretamente o consumo de hidrogênio, a severidade operacional e os custos globais do processo, impactando sua sustentabilidade. Nesse contexto, ferramentas como simulações de processo, análises econômicas e a análise do ciclo de vida (ACV) são fundamentais para identificar gargalos e orientar estratégias de otimização. Silva et al. (2024) demonstram que o desempenho das etapas de melhoramento exerce papel decisivo na viabilidade global da conversão de microalgas via LHT, reforçando a importância de integrar estudos catalíticos e avaliações tecnoeconômicas e ambientais no desenvolvimento de processos mais eficientes e sustentáveis.

Este estudo tem como objetivo avaliar a HDN do indol, empregado como molécula-modelo, para a triagem de catalisadores bimetálicos sob diferentes suportes e a identificação do sistema com maior atividade de conversão. O catalisador selecionado será aplicado ao

hidrotratamento do bio-óleo obtido por LHT de microalgas cultivadas em águas residuárias, visando a obtenção de propriedades compatíveis com precursores de SAF. Adicionalmente, será realizada uma simulação de escalonamento do processo para estimar o CAPEX e OPEX da operação em larga escala, bem como uma Análise de Ciclo de Vida (ACV) para mensurar os impactos ambientais associados. A inovação do trabalho reside na seleção, orientada por molécula-modelo, de sistemas catalíticos pouco explorados para esse propósito, focando em um dos principais gargalos do bio-óleo de microalgas de efluentes: a remoção eficiente de nitrogênio.

2. HIPÓTESES

- Há uma combinação ótima de tipo de catalisador e tempo de reação para a completa remoção de N do bio-óleo produzido a partir da LHT da biomassa de microalgas.
- A combinação de parâmetros aplicada a uma molécula modelo (indol) que representa os compostos nitrogenados, terá o mesmo efeito na remoção de N do bio-óleo de microalgas.
- A simulação de processo da produção de bio-óleo a partir de microalgas permitirá identificar as variáveis que tornam os processos de LHT e HDO/HDN economicamente e ambientalmente viáveis.

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo geral

Produzir e refinar o bio-óleo de microalgas para combustível sustentável de aviação, testando a remoção catalítica de nitrogênio e realizando a avaliação técnica, econômica e ambiental do processo.

3.2 Objetivo específicos

- Produzir biomassa de microalgas em mistura de águas residuárias domésticas e da indústria alimentícia.

- Estudar diferentes suportes catalíticos de catalisadores bimetálicos de NiRu para o processo de conversão da molécula modelo de indol;
- Produzir bio-óleo por processo de liquefação hidrotérmica da biomassa;
- Avaliar a remoção de N do bio-óleo de microalgas a partir das melhores condições encontradas para HDN da molécula modelo de indol;
- Avaliar a viabilidade econômica e ambiental do processo de produção de bio-óleo de microalgas por LHT e HDO/HDN, utilizando simulações em larga escala

4. REVISÃO DE LITERATURA

4.1 Microalgas em sistemas integrados de tratamento e produção de biomassa

4.1.1 Microalgas como plataforma sustentável para produção de biomassa

As microalgas têm atraído crescente atenção em estudos e pesquisas ao longo das últimas décadas por seu potencial ambiental, energético e econômico. Elas são microrganismos fotossintéticos, procariontes, que se destacam entre os organismos mais eficazes no domínio do sequestro de carbono e da fotossíntese (Ighalo et al., 2022). Sua capacidade de obter energia da luz e do carbono inorgânico (CO₂), além de sua alta eficiência fotossintética, faz com que sejam uma fonte promissora para a produção de moléculas de valor agregado, como proteínas, lipídios e carboidratos (Levasseur; Perré; Pozzobon, 2020). Diferentemente de culturas terrestres, como a soja, cuja viabilidade econômica para a produção é impactada pelo custo de terra, a produção de microalgas apresenta menor sensibilidade a este fator, devido à elevada produtividade por área e a não competição por áreas agricultáveis (Limb et al., 2025).

Contudo, o desempenho técnico-econômico da produção de biomassa depende fortemente do sistema de cultivo adotado. Dentre os sistemas de cultivo de microalgas, existem duas classificações: sistemas abertos ou fechados. Os sistemas fechados, como os fotobiorreatores (FBRs) e suas variações, oferecem vantagens como menor contaminação, menor evaporação de água e ciclos de crescimento mais curtos. No entanto, apresentam altos custos operacionais. Em contrapartida, os sistemas abertos, como lagoas de alta taxa (LATs), possuem custos operacionais mais baixos, mas enfrentam desafios como maior tempo de colheita e períodos de crescimento mais longos (Chew et al., 2018). FBRs podem produzir entre 5 e 9 vezes mais biomassa que sistemas abertos (Magalhães et al., 2022). Já as LATs podem

reduzir 73 % no custo de biomassa (de 2,71 para 0,73 USD/kg) ao utilizar águas residuárias em canais abertos comparados a FBRs (Kang et al., 2015).

A integração do cultivo de microalgas com sistemas de tratamento de águas residuárias e sequestro de CO₂ configura uma solução ambiental multifuncional, capaz de atuar simultaneamente na mitigação de emissões, na remoção de poluentes e na valorização de resíduos. Essa abordagem evidencia os múltiplos benefícios associados às microalgas, que vão além da geração de biomassa, abrangendo serviços ecossistêmicos relevantes para sistemas de economia circular (Udaypal et al., 2024).

Análises econômicas de custo reforçam o potencial desses sistemas. López-Sánchez et al. (2023) estimaram custo de produção de 8,67 USD/kg de biomassa seca em tratamento de resíduos pecuários, com possibilidade de lucratividade anual em plantas de médio porte quando vendidos a 20 USD/kg. Adicionalmente, Ma et al. (2023) estimaram receitas entre 2,5 e 8,3 USD/m³ de efluente tratado, convertendo a estação de tratamento em unidade produtiva.

Assim, além da produção de biomassa, o cultivo de microalgas possui um benefício ambiental: a elevada capacidade de assimilarem nutrientes dissolvidos, especialmente nitrogênio (N) e fósforo (P), bem como matéria orgânica presente nos efluentes. Em efluentes municipais diluídos (80 % esgoto e 20 % meio de cultivo), *Chlorella salina* apresentou remoções de 80 %, 85 % e 67 % de N, P e demanda química de oxigênio (DQO), respectivamente, enquanto *S. subsalsa* atingiu remoções de 77 %, 72 % e 74 % para os mesmos parâmetros (EswaryDevi et al., 2023). De forma semelhante, em águas residuárias da indústria de laticínios, foram observadas remoções de até 75 % de N, 54 % de P e 85 % de DQO utilizando a microalga *Messastrum gracile SVMIICT7* (Ravi Kiran et al., 2024).

Esses resultados demonstram que, embora as eficiências de remoção dependam da espécie microalgal e da carga do efluente, as microalgas apresentam robustez suficiente para atuar como etapa terciária de tratamento, promovendo o polimento de efluentes a níveis compatíveis com descarte ambiental ou reuso. Além da biorremediação, sistemas integrados podem incorporar a captura de carbono, uma vez que estudos indicam a viabilidade do uso de gases de combustão como fonte de CO₂, sem inibição significativa do crescimento celular, mesmo na presença de NO_x, os quais podem atuar como fonte adicional de nitrogênio assimilável (Miranda et al., 2021a, 2021b)). Dessa forma, a integração de diferentes fluxos

residuais permite transformar passivos ambientais em matéria-prima para a produção de bioenergia e bioprodutos.

Contudo, apesar das vantagens econômicas e ambientais, ainda persistem desafios operacionais para a integração do tratamento de efluente a partir de microalgas e o uso de biomassa em biorrefinarias. Nesse sentido, a colheita é um dos pontos mais críticos, no qual a separação da biomassa representa de 20 % a 30 % do custo total de produção (Guo et al., 2025.). Métodos tradicionais, como centrifugação, são limitantes econômicos em larga escala. Assim, investigações têm sido realizadas para encontrar métodos de baixo custo. O estudo de Islam et al. (2022) avaliando a floculação em Jar Test, mostrou que mais de 95 % da biomassa de microalgas foi coletada com dosagem de 17-26 mg/L de quitosana, com tempo e velocidade de mistura superiores a 11 min e 75 rpm, respectivamente. Além disso, Jaiswal et al. (2022) estudando a biofloculação de *Chlorella sorokiniana* com a utilização de fungos (*A. niger* Ind-Jiht-5) alcançou 90 % de eficiência com formação de pallets das espécies envolvidas. Esses estudos mostram que a escolha adequada da estratégia de colheita é determinante para a viabilidade econômica do processo e que avanços em floculação podem mitigar um dos principais gargalos da produção de biomassa algal.

Do ponto de vista químico, o elevado potencial de valorização das microalgas está diretamente associado à sua composição bioquímica singular, caracterizada por proporções variáveis de lipídios, proteínas, carboidratos e metabólitos secundários de alto valor agregado como pigmentos, ácidos graxos e antioxidantes (Dimopoulou et al., 2025; Esteves et al., 2025). Estudos demonstram que a biomassa microalgal pode conter quantidades expressivas desses grupos moleculares, em geral com o maior acúmulo de proteínas, seguido de carboidratos e lipídios (5-74 % de proteínas, 8-69 % de carboidratos, 7-65 % de lipídeos e 1-14 % de outros metabólitos em frações menores, como pigmentos e vitaminas) (Calijuri et al., 2022). Essa diversidade bioquímica confere às microalgas elevada versatilidade como matéria-prima para a obtenção de produtos de alto valor, incluindo biocombustíveis, bioprodutos químicos, pigmentos funcionais e compostos bioativos de interesse farmacêutico e cosmético (Calijuri et al., 2022; Dimopoulou et al., 2025; Esteves et al., 2025). Em particular, a elevada fração lipídica de muitas espécies microalgais contribui para a produção de bio-óleos com maior poder calorífico em processos termoquímicos, enquanto o alto teor proteico e de carboidratos serve como fonte de blocos moleculares para síntese de produtos finos, como ácidos graxos poli-insaturados e biopolímeros (Siddiki et al., 2022). Dessa forma, a composição química das

microalgas atua como elemento central na definição das rotas de valorização da biomassa, estabelecendo uma conexão direta entre as condições de cultivo, o perfil bioquímico e o tipo de produto, o que reforça seu papel tanto na bioenergia quanto na produção de bioprodutos de alto valor agregado (Dimopoulou et al., 2025; Esteves et al., 2025).

Porém, a presença de contaminantes inorgânicos em águas residuárias pode ser um desafio para valorização da biomassa. Couto et al. (2018), ao cultivar microalgas em efluente doméstico proveniente de um reator anaeróbio de manta de lodo ascendente (UASB), encontrou uma concentração de 40 % de cinzas na composição da biomassa formada. Uma maior concentração de cinzas aumenta a probabilidade de presença de compostos inorgânicos nos subprodutos, diminuindo a concentração dos compostos de interesse, como lipídeos, proteínas e carboidratos. Eboibi et al. (2014) detectaram metais como Ferro (Fe), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e sódio (Na) em concentrações na faixa de 16-160 mg/kg no bio-óleo de *Spirulina sp.* e *Tetraselmis sp.* A presença desses metais pode prejudicar a qualidade de subprodutos enquanto o alto teor de cinzas em si pode causar limitações na transferência de calor (Jiang et al., 2013). Em conjunto, esses fatores indicam que a composição inorgânica da biomassa influencia diretamente a qualidade e quantidade dos subprodutos, podendo impor barreiras para a valorização da biomassa.

Dentre a ampla gama de subprodutos que podem ser obtidos a partir da biomassa de microalgas, os biocombustíveis têm recebido atenção crescente. A urgência na substituição de matrizes energéticas fósseis é evidenciada pelo recorde histórico nas emissões globais de CO₂, que em 2025 atingiram 38,1 bilhões de toneladas, com crescimento de 1,1 % em relação ao ano anterior (Global Carbon Project, 2025). Nesse contexto, os biocombustíveis derivados de microalgas cultivadas em águas residuárias, como biodiesel, bioquerosene, combustível sustentável de aviação (SAF) e bio-óleo, emergem como alternativas promissoras para a mitigação de emissões e a diversificação da matriz energética (Choudhary et al., 2020).

Entre essas rotas, o bio-óleo destaca-se como um intermediário energético estratégico, por concentrar grande parte do carbono orgânico da biomassa microalgal e permitir sua posterior conversão em combustíveis líquidos avançados. Assim, a compreensão das tecnologias capazes de converter eficientemente a biomassa microalgal em bio-óleo torna-se fundamental, sendo discutida em maior profundidade no tópico subsequente.

4.2 Liquefação Hidrotérmica (LHT)

Dentre as tecnologias disponíveis para a produção de bio-óleo a partir de microalgas, a liquefação hidrotérmica (LHT) tem se destacado como uma rota particularmente promissora (Krishnan et al., 2022; Xia et al., 2022). Uma de suas principais vantagens é a capacidade de processar biomassas com elevados teores de umidade, tipicamente na faixa de 80-90 % (Ashok et al., 2020), característica especialmente relevante para microalgas cultivadas em sistemas integrados com águas residuárias. Ao eliminar a necessidade de uma etapa prévia de secagem, reconhecida como uma das maiores fontes de consumo energético em rotas termoquímicas via seca, como a pirólise rápida, a LHT apresenta vantagens significativas do ponto de vista do balanço energético global, tornando-se mais favorável para a conversão de biomassa úmida (Krishnan et al., 2022; Xia et al., 2022).

As vantagens da LHT não se restringem à eficiência energética, estendendo-se também ao desempenho na produção do bio-óleo. Estudos comparativos indicam que a LHT pode alcançar rendimentos superiores aos obtidos por rotas termoquímicas de via seca, como a pirólise. Chernova et al., (2022) demonstraram que, para uma biomassa de *Arthrospira platensis* associada a bactérias heterotróficas, a LHT resultou em rendimentos de bio-óleo na faixa de 39-46 %, enquanto a pirólise apresentou rendimentos significativamente inferiores, da ordem de 22 %. Além do rendimento, a qualidade energética do produto também se mostra favorecida na LHT. Diversos estudos relatam que o bio-óleo obtido por essa rota apresenta maior PCS quando comparado ao óleo de pirólise para diferentes tipos de biomassa, indicando maior densidade energética e maior potencial para aplicações energéticas (Alizad Oghyanous; Eskicioglu, 2025). Esses resultados evidenciam que a LHT tende a combinar ganhos em rendimento e qualidade energética na conversão de biomassas úmidas e ricas em heteroátomos.

4.2.1 Mecanismos de reação e formação de subprodutos

O desempenho da LHT na conversão da biomassa microalgal em bio-óleo está diretamente associado aos mecanismos de reação que ocorrem sob condições subcríticas de água (Ming et al., 2024). Diferentemente de rotas termoquímicas que utilizam a biomassa seca, nas quais a decomposição da biomassa é predominantemente governada por reações térmicas, a LHT promove uma rede complexa de transformações químicas mediadas pela água, envolvendo reações de hidrólise, craqueamento, recombinação e condensação (Hietala; Savage,

2021; Xia et al., 2022). A compreensão desses mecanismos é particularmente relevante para biomassas ricas em proteínas, como as microalgas cultivadas em águas residuárias, uma vez que as rotas reacionais determinam não apenas o rendimento dos produtos formados, mas também a incorporação de heteroátomos, especialmente nitrogênio, no bio-óleo e a formação de compostos heterocíclicos termicamente estáveis (Leng et al., 2023; Matricon et al., 2023).

A característica que distingue fundamentalmente a LHT de outras rotas termoquímicas é o papel central da água no seu estado subcrítico, encontrado em temperaturas na faixa de 250-350 °C e pressões de 5-25 MPa (Toor; Rosendahl; Rudolf, 2011). Nessas condições, ela atua simultaneamente como solvente e reagente (Ming et al., 2024; Ratha et al., 2022). Suas propriedades físico-químicas sofrem alterações significativas, incluindo o enfraquecimento das ligações de hidrogênio e a redução da constante dielétrica (ϵ), o que confere ao meio características progressivamente mais apolares. Essa mudança favorece a solubilização de macromoléculas orgânicas e intermediários hidrofóbicos, facilitando a formação da fase óleo (Liu et al., 2022b; Xia et al., 2022). Paralelamente, o produto iônico da água (K_w) aumenta em até três ordens de magnitude próximo a 300 °C, conferindo ao meio um caráter de dissociação H^+ e OH^- (ácido-base) que promove a hidrólise acelerada de ligações peptídicas, glicosídicas e éster (Ming et al., 2024; SundarRajan et al., 2021).

Tais alterações explicam a elevada eficiência da LHT em promover reações que, em condições convencionais, exigiriam catalisadores externos. A conversão da biomassa ocorre por meio de uma rede complexa de reações sequenciais e paralelas, organizadas pela literatura em três estágios principais: (i) despolimerização e hidrólise das macromoléculas; (ii) decomposição térmica e craqueamento dos monômeros e intermediários; e (iii) repolimerização e condensação, que consolidam os produtos (Hietala; Savage, 2021; Xia et al., 2022).

Na etapa inicial de hidrólise, as macromoléculas são convertidas em espécies de menor peso molecular, como aminoácidos, açúcares simples e ácidos graxos (Rivas-Vela et al., 2021). Esse estágio é particularmente relevante para biomassas microalgais cultivadas em águas residuárias, devido ao seu elevado teor proteico. A solubilização dessas frações nitrogenadas fornece os precursores reativos que influenciarão as reações subsequentes de descarboxilação, decarbonilação e desaminação, nas quais a água também participa fornecendo hidrogênio para a estabilização de intermediários e remoção de oxigênio (Liu et al., 2022b; Matricon et al., 2023). Ao final, esse conjunto de transformações resulta na partição da biomassa em quatro

fases: uma líquida orgânica (bio-óleo), uma sólida (biochar), uma fase aquosa rica em compostos polares e uma fase gasosa (Silva et al., 2024).

Na segunda etapa da liquefação hidrotérmica, os intermediários formados durante a hidrólise sofrem decomposição térmica, craqueamento e uma série de reações secundárias sob condições severas de temperatura e pressão. O craqueamento de ligações C-C e C-X (X = O, N) promove a redução do peso molecular das espécies orgânicas e a formação de compostos mais leves, contribuindo para a concentração de carbono no bio-óleo (Magalhães et al., 2023). Paralelamente, reações de descarboxilação, descarbonilação e desaminação podem ocorrer de forma limitada, resultando na liberação de CO₂, CO e NH₃ (Hietala; Savage, 2021). Embora essas reações promovam a remoção parcial de oxigênio e nitrogênio de alguns intermediários, sua extensão durante a LHT é insuficiente para eliminar de forma efetiva os heteroátomos, o que explica a necessidade de etapas posteriores de refino, como HDO e HDN, para a obtenção de combustíveis específicos.

Nesse contexto, rotas competitivas de incorporação de nitrogênio tornam-se particularmente relevantes em biomassas ricas em proteínas, como as microalgas, que podem apresentar teores proteicos elevados e significativa disponibilidade de nitrogênio orgânico, especialmente quando cultivadas em águas residuárias. A degradação hidrolítica dessas proteínas gera aminoácidos que, em conjunto com açúcares redutores provenientes da decomposição de carboidratos, favorecem a ocorrência da Reação de Maillard. Essa reação leva à formação de compostos nitrogenados aromáticos e heterocíclicos termicamente estáveis, que tendem a se concentrar no bio-óleo (Leng et al., 2023; Matricon et al., 2023). Outra via relevante é a amidação, na qual ácidos graxos reagem com amônia ou aminas para formar amidas de cadeia longa, que também migram preferencialmente para a fase orgânica (Liu et al., 2022a). Assim, a competição entre rotas de remoção parcial e incorporação de nitrogênio durante esta etapa desempenha papel central na definição da composição nitrogenada do bio-óleo produzido por LHT.

Os produtos formados nessa etapa, incluindo compostos aromáticos, heterocíclicos nitrogenados e intermediários parcialmente oxigenados, apresentam elevada reatividade sob as condições da LHT, favorecendo sua recombinação e condensação em etapas subsequentes. Dessa forma, a natureza e a distribuição desses intermediários estabelecem as bases químicas para os processos de repolimerização que governam a formação do bio-óleo mais pesado e do resíduo sólido na etapa seguinte do processo.

Na terceira etapa, ocorre a recombinação dos intermediários, formando o bio-óleo e o resíduo sólido (Silva et al., 2024). A literatura atribui parte significativa da formação de resíduo sólido ao teor de carboidratos recalcitrantes, reações de repolimerização (Biller; Ross, 2011; Toor; Rosendahl; Rudolf, 2011) e cinzas (Silva et al., 2024). A fase aquosa, por sua vez, concentra compostos polares, de baixos peso molecular, além da maior parte do nitrogênio e dos nutrientes inorgânicos (Lu et al., 2022). Silva et al. (2024) relata uma fase aquosa composta principalmente por ácidos orgânicos, como ácido acético, ácido butílico e ácido propanoico, além de glicerol. Assim, a distribuição final dos produtos da LHT resulta do equilíbrio dinâmico entre reações de fragmentação e recombinação, sendo a Etapa 3 decisiva para definir não apenas o rendimento relativo de bio-óleo e resíduo sólido, mas também a composição química final do bio-óleo, especialmente no que se refere à incorporação de heteroátomos. Consequentemente, os processos de repolimerização e condensação estabelecem o elo direto entre os mecanismos reacionais da LHT e os desafios associados ao posterior refino do bio-óleo para aplicações energéticas avançadas.

A partir da sequência de reações de hidrólise, decomposição, craqueamento, repolimerização e condensação que caracterizam a liquefação hidrotérmica, o bio-óleo formado emerge como um produto altamente complexo, cuja composição química reflete diretamente tanto a natureza da biomassa microalgal quanto as condições sob as quais o processo é conduzido. A incorporação variável de compostos oxigenados e nitrogenados, a presença de espécies aromáticas e heterocíclicas, bem como a ampla distribuição de pesos moleculares, são consequências diretas dos mecanismos reacionais discutidos anteriormente. Nesse contexto, a compreensão das características físico-químicas e elementares do bio-óleo de microalgas torna-se fundamental para avaliar seu potencial de aplicação energética, suas limitações tecnológicas e os desafios associados às etapas subsequentes de melhoramento e refino.

4.2.2 Características e desempenho do bio-óleo de microalgas

O bio-óleo obtido a partir da LHT de microalgas constitui o principal produto líquido do processo e resulta diretamente da rede complexa de reações de hidrólise, decomposição térmica, craqueamento, repolimerização e condensação discutidas anteriormente. Diferentemente de óleos derivados de fontes fósseis, o bio-óleo algal apresenta elevada complexidade química, refletindo simultaneamente a composição bioquímica da biomassa

microalgal e os mecanismos reacionais característicos da LHT. Como consequência, trata-se de um material heterogêneo, composto por uma ampla variedade de espécies aromáticas, parcialmente oxigenadas e nitrogenadas, com distribuição extensa de pesos moleculares.

O rendimento e a composição dos produtos variam conforme a biomassa utilizada e as condições operacionais. Diversos estudos têm demonstrado o potencial da LHT para a produção de bio-óleo. Silva et al. (2024), utilizando microalgas cultivadas em águas residuárias, obtiveram rendimentos de 23 % a 300 °C por 30 min. De forma semelhante, Magalhães et al. (2023) encontraram um rendimento de 20 % para o bio-óleo produzido por *Chlorella sorokiniana* e 46 % para *Chlorella vulgaris*, em reações a 300 °C, 15 min e 130 bar. A fração lipídica contida na biomassa contribui de forma considerável para o rendimento do bio-óleo, sendo idealizados teores lipídicos mais altos Magalhães et al. (2023) A Tabela 4.1 resume estudos representativos envolvendo LHT e seus respectivos rendimentos. Esses resultados reforçam que, mesmo com variações inerentes ao tipo de biomassa, a LHT apresenta desempenho consistente em faixas operacionais bem estabelecidas.

Microalga	Con- dições de LHT	Lipídios %	Car- boidra- tos %	Proteínas %	Rendi- mento %	C %	H %	N %	S %	O %	PCS MJ.kg ⁻¹	Referência
												25
<i>Nannochloropsis</i> <i>sp.</i>	320°C, 30 min, 5 bar N ₂ inicial	-	-	-	50,0	64,1	9,6	5,1	0,8	20,4	34,4	Pongsiriyakul et al. (2021)
<i>Chlorella vulga- ris</i> e <i>Tetrad-es- mus obliquus</i>	300°C, 30 min, 130 bar N ₂	18,8	11,3	46,3	23,4	75,1	10	5,5	1,1	8,3	38,3	Silva et al. (2024)
<i>Chlorella vulgaris</i>	350°C, 15 min, 250 bar N ₂	23,6	9,2	51,9	36,2	68,4	9,3	6,9	0,8	14,6	35,1	Guo et al. (2019)
<i>Nannochloropsis</i> <i>gaditana</i>	350°C, 15 min, 250 bar N ₂	18	25,8	43,8	31,5	73,1	10,2	5,7	0,7	10,3	36,2	Guo et al. (2019)
<i>Monoraphid- ium</i> sp. KMC4	325°C, 30 min, 120 bar N ₂	28,9	27,4	39,7	33	73,8	9,0	5,8	0,4	10,9	35,8	Mishra; Mo- hanty (2020)
<i>Chlorella vulgaris</i>	300°C, 15 min, 130 bar N ₂	13,5	54,6	16,1	46	72,2	9,8	2,6	0,1	11,7	35,5	Magalhães et al. (2023)
<i>Chlorella sorokin- iana</i>	300°C, 15 min, 130 bar N ₂	39,8	27,6	17,6	19,8	72,7	9,6	3,3	0,2	13,5	35,3	Magalhães et al. (2023)
<i>Spirulina platen- sis</i>	340°C, 50 min, 120 bar N ₂	5,8	23,9	70,3	30,1	71,5	9,5	9,8	-	9,1	34,7	(Chen et al., 2019)
<i>Botryococcus</i> <i>braunii</i>	310°C, 15 min	-	-	-	65	78,2	12,2	0,9	-	8,6	40,8	Ren et al. (2018)

<i>Nannochloropsis gadihana</i>	350°C, 15 min, 20 bar N ₂ inicial	13,4	-	32,2	52,6	74,8	9,9	5,3	0,5	9,5	37,1	López Barreiro et al. (2015)
<i>Scenedesmus almeriensis</i>	350°C, 15 min, 20 bar N ₂ inicial	13,1	-	30,0	51,5	74,9	9,1	5,9	0,7	9,6	9,5	López Barreiro et al. (2015)
<i>Spirulina</i>	310°C, 30 min, 115 bar N ₂	6	19	60	30	71,29	8,01	7,66	0,81	16,82	35,2	Toor et al. (2013)
Nannochloropsis salina	310°C, 30 min, 107 bar N ₂	12	33	37	46	72,36	8,64	2,75	1	18,20	27,7	Toor et al. (2013)

Tabela 4.1: Caracterização das biomassas e do bio-óleo produzido via liquefação hidrotérmica (LHT)

Nota: C: carbono; H: hidrogênio; N: nitrogênio; S: enxofre; O: oxigênio ; PCS: poder calorífico superior

Do ponto de vista energético, o bio-óleo de microalgas apresenta características atrativa. Ele apresenta poder calorífico na faixa de 30-40 MJ/kg (Couto et al., 2018; Ren et al., 2018; Silva et al., 2024), próximo ao de combustíveis fósseis, como gasolina: 44-46 MJ/kg, combustível diesel: 42-46 MJ/kg, petróleo bruto: 42-47 MJ/kg (World Nuclear Association). Contudo, é quimicamente distinto devido ao alto teor de heteroátomos, com oxigênio na faixa de 7 e 19 %, enxofre de 0 a 1 % (Gollakota; Kishore; Gu, 2018) e em especial o nitrogênio, normalmente entre 5 e 7 % (Guo et al., 2019; Mishra & Mohanty, 2020; Silva et al., 2024). Este nitrogênio não se encontra apenas em forma elementar, mas incorporado em anéis aromáticos recalcitrantes, cuja remoção exige ruptura de ligações C-N energeticamente desfavoráveis. A compreensão desses mecanismos de formação é crucial, pois determina a estratégia de melhoramento necessária: o processo deve remover nitrogênio e hidrogenar/abrir estruturas heterocíclicas estáveis. Portanto, a composição química resultante afeta diretamente as etapas de melhoramento, que precisam na remoção de heteroátomos e estabilização do bio-óleo.

A presença elevada de heteroátomos impacta diretamente as propriedades físico-químicas da fase. Bio-óleos ricos em O tendem a apresentar maior viscosidade, menor estabilidade química e oxidativa, menor miscibilidade com combustíveis fósseis e valores reduzidos de PCS. Da mesma forma, altos teores de N e S favorecem a formação de compostos corrosivos e a emissão de poluentes atmosféricos, como NO_x e SO_x, durante a combustão (Marangon et al., 2024). Essas características comprometem o desempenho energético e ambiental do bio-óleo, limitando seu uso direto como combustível. Couto et al. (2018), observaram uma retenção de N superior a 80 % em reações a 350 °C, enquanto Guo et al. (2019) reportaram a presença de 6,9 % de N e 14,6 % de O no bio-óleo de *Chlorella vulgaris*. Mishra; Mohanty (2020), relataram valores semelhantes, com PCS de 35,8 MJ/kg. A Tabela 4.1 compila composições C, H, O, N e S reportadas em diferentes estudos. A presença desses compostos demanda etapas de melhoramento para aumentar estabilidade, aumentar o PCS e minimizar potenciais emissões atmosféricas (Liu et al., 2022a).

A necessidade de remoção de O e N torna o melhoramento uma etapa crítica. Embora a hidrodesoxigenação (HDO) atinja remoções superiores a 90 %, a desnitrogenação (HDN) permanece desafiadora (Castello et al., 2024; Magalhães et al., 2023). Ambos os estudos demonstram que, mesmo sob condições severas (400 °C), compostos como amidas, indóis e carbazóis persistem no bio-óleo tratado devido à elevada estabilidade das ligações C-N

aromáticas. A composição inicial da biomassa também influencia o processo: microalgas ricas em lipídios tendem a gerar bio-óleos menos nitrogenados e relativamente mais fáceis de tratar, embora ainda complexos (Magalhães et al., 2023; Matricon et al., 2023). Assim, a eficiência do melhoramento está intrinsecamente ligada tanto ao tipo de biomassa quanto à natureza dos compostos nitrogenados formados durante a LHT.

Portanto, a remoção desses heteroátomos através de um processo de melhoramento eficiente, com um foco particular no desenvolvimento de catalisadores e condições que maximizem a eficiência da HDN para quebrar as moléculas de nitrogênio mais recalcitrantes, não é apenas desejável, mas sim uma etapa indispensável para definir a viabilidade futura desta rota tecnológica.

É importante destacar que o alto teor de nitrogênio no bio-óleo de microalgas é agravado pela rota de cultivo mais sustentável: o uso de águas residuárias. Efluentes, como esgoto municipal, são naturalmente ricos em compostos nitrogenados (Renuka et al., 2021). Durante o cultivo, esses nutrientes promovem elevado teor proteico nas microalgas, que se traduz diretamente em bio-óleos com mais nitrogênio. Assim, quanto mais sustentável e econômico o cultivo, maior o desafio no refino. Estratégias de pré-tratamento, como a limitação controlada de nitrogênio no meio de cultura, reduzem o teor proteico e, consequentemente, o N no bio-óleo (Miranda et al., 2021b; Mustapha et al., 2022). Dessa forma, superar esse desafio exige uma abordagem integrada que envolva desde o cultivo até a otimização da LHT e o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para HDN.

4.3 Hidrotratamento catalítico do bio-óleo de microalgas

4.3.1 Fundamentos do hidrotratamento e o gargalo da HDN

Os bio-óleos produzidos por LHT apresentam elevada viscosidade, alto teor de compostos oxigenados e nitrogenados e baixa estabilidade térmica, características que inviabilizam seu uso direto como combustível (Castello et al., 2024; Moazezi et al., 2022; Ramirez; Brown; Rainey, 2015; Wang et al., 2021). Essas limitações decorrem de diferenças fundamentais em relação ao petróleo bruto, sobretudo no que se refere à composição química e às propriedades físico-químicas. Enquanto o petróleo é constituído predominantemente por hidrocarbonetos com baixo teor de oxigênio e elevada razão H/C, o bio-óleo é rico em espécies oxigenadas, apresentando maior polaridade, acidez pronunciada e menor estabilidade química.

Como consequência, o bio-óleo exibe valores significativamente inferiores de poder calorífico superior e maior corrosividade quando comparado ao petróleo e seus derivados, o que impede sua integração direta às rotas convencionais de refino. Embora processos de desoxigenação e hidrogenação possibilitem a obtenção de frações hidrocarbonadas com propriedades mais próximas às do petróleo e viabilizem o coprocessamento em refinarias, tais abordagens demandam elevado consumo de hidrogênio e enfrentam limitações catalíticas, reforçando que o bio-óleo deve ser compreendido como um intermediário renovável que requer melhoramento intensivo para alcançar compatibilidade com combustíveis fósseis convencionais (Hansen; Mirkouei; Diaz, 2020)

Assim, o hidrotratamento catalítico (HDTc) é a rota mais consolidada para o melhoramento, promovendo reações de HDO, HDN e HDS (Zhao et al., 2023). Conforme observado por Magalhães et al. (2023) e Yang et al. (2022), a HDO e a HDS podem alcançar conversões de 90 % e 87 %, respectivamente. Contudo, a HDN persiste como o maior desafio cinético, com taxas de remoção variando entre 33 % e 55 % nos trabalhos citados (Magalhães et al., 2023; Silva et al., 2024). Deve-se notar que tais proporções são dependentes das variáveis experimentais avaliadas em cada estudo e podem oscilar conforme a configuração do sistema. A dificuldade decorre da elevada estabilidade das ligações C-N em compostos aromáticos N-heterocíclicos, que exigem a hidrogenação prévia do anel antes da sua quebra (Vasconcelos et al., 2015; Zhang; Ozkan, 1996). Em oposição, as ligações C-O presentes em fenóis são energeticamente mais fáceis de romper. Assim, a química intrinsecamente resistente do nitrogênio explica por que a HDN é muito menos eficiente do que a HDO, consolidando-se como o eixo limitante do melhoramento catalítico.

Além da remoção de heteroátomos, o HDTc hidrogena e estabiliza moléculas aromáticas, elevando a razão H/C e o PCS do produto que frequentemente alcança valores superiores a 40 MJ/kg com catalisadores de NiMo e CoMo (Magalhães et al., 2023; Yang et al., 2022). Esses resultados mostram que o HDTc é eficiente para melhorar o bio-óleo, aproximando-o das características de combustíveis fósseis.

Nesse contexto, o diagrama de Van Krevelen constitui uma ferramenta fundamental para visualizar a evolução composicional do bio-óleo durante as etapas de melhoramento. Os bio-óleos de LHT posicionam-se inicialmente em regiões caracterizadas por elevadas razões O/C e baixas razões H/C, distantes da faixa ocupada por combustíveis fósseis líquidos (Silva et al., 2024) (Figura 4.1). A aplicação do hidrotratamento catalítico promove um deslocamento

sistemático desses materiais em direção à região associada a óleos pesados e destilados fósseis, resultado direto da remoção de heteroátomos e da hidrogenação das estruturas aromáticas. Esse deslocamento reflete a redução da polaridade, o aumento da estabilidade química e o incremento do poder calorífico, corroborando a efetividade do HDTc como rota de aproximação do bio-óleo às propriedades de combustíveis convencionais.

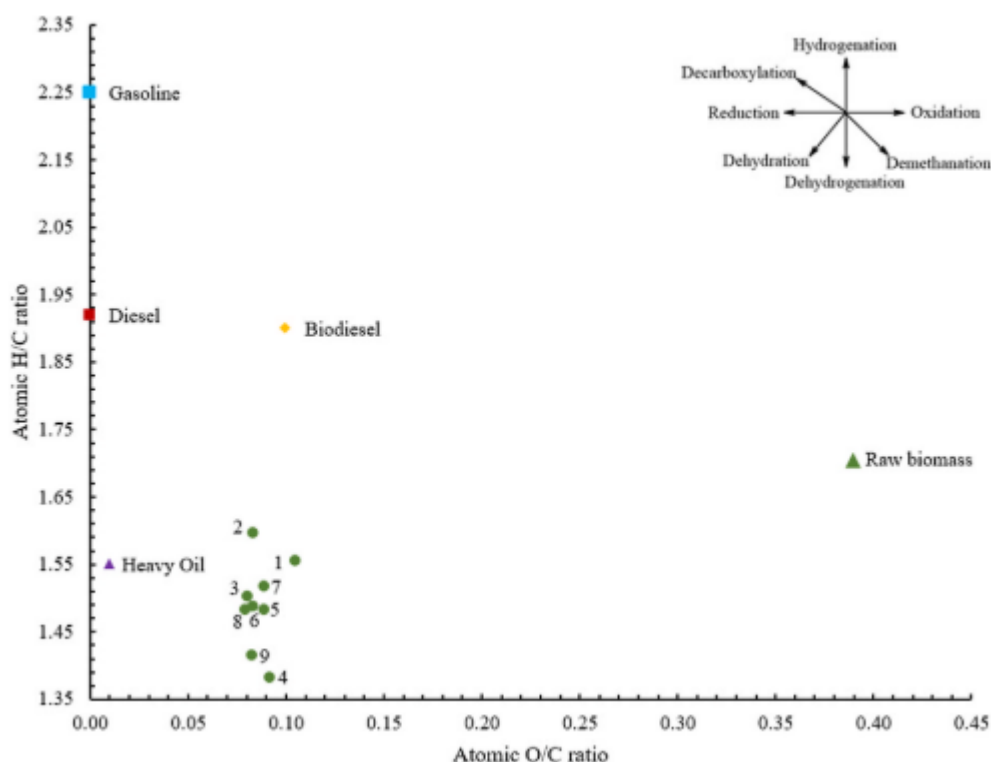


Figura 4.1: Diagrama de Van Krevelen dos bio-óleos produzidos em cada tratamento. Os identificadores dos tratamentos são os seguintes: 1: 300 °C, 15 min; pressão inicial 49 bar 2: 300 °C, 30 min, pressão inicial 49 ba; 3: 300 °C, 45 min, pressão inicial 49 bar; 4: 325 °C, 15 min, pressão inicial 38 bar; 5: 325 °C, 30 min, pressão inicial 38 bar; 6: 325 °C, 45 min, pressão inicial 38 bar; 7: 350 °C, 15 m, pressão inicial 7 bar.

Além da dificuldade intrínseca, compostos nitrogenados inibem etapas paralelas do processo. Estudos mostram que espécies de nitrogênio reduzem significativamente a taxa de HDO, possivelmente pela adsorção de impurezas nos sítios metálicos ou adsorção competitiva, causando perda permanente ou temporária da capacidade de um catalisador acelerar reações químicas (Žula et al., 2025). Dessa forma, o problema da HDN envolve não apenas a sua baixa conversão, mas também o impacto negativo sobre outras rotas essenciais do hidrotreatamento. Esse conjunto de evidências demonstra que superar o gargalo da HDN é a chave para viabilizar o melhoramento do bio-óleo de microalgas.

4.4.1 Mecanismos de HDN: o indol como molécula modelo

A complexidade do bio-óleo de microalgas cultivadas em efluentes dificulta a investigação dos mecanismos das reações e o design de catalisadores, razão pela qual o emprego de moléculas modelo constitui uma abordagem estratégica fundamental para a compreensão desses processos. Estudos indicam que a maior parte do nitrogênio em bio-óleos de microalgas encontra-se em anéis aromáticos heterocíclicos estáveis, sendo o indol um dos mais abundantes e recalcitrantes (Yang et al., 2015). Sua estrutura bicíclica (Figura 4.2), formada por um anel pirrólico fundido a um benzênico, apresenta ressonância eletrônica que fortalece a ligação C-N, tornando-a pouco reativa sob condições convencionais (Vasconcelos et al., 2015; Zhang; Ozkan, 1996). Assim, a molécula do indol representa as principais limitações químicas típicas dos compostos nitrogenados do bio-óleo.

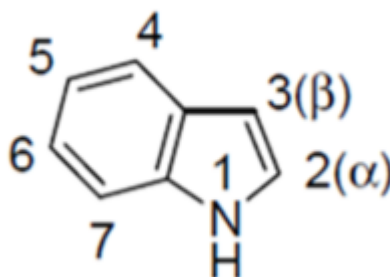


Figura 4.2: Estrutura do Indol. (Vasconcelos et al., 2015)

O mecanismo da reação proposto por Dinamarca et al. (2019) para a conversão do indol, descreve três etapas principais: (1) hidrogenação do anel heterocíclico para formação de indolina; (2) abertura do anel, produzindo o-etilanilina; e (3) hidrogenólise e eliminação do grupo amina, formando hidrocarbonetos como etilbenzeno e etilcicloexano (Figura 4.3). Estudos mostram que a hidrogenação inicial é a etapa limitante, pois apenas após a perda da aromaticidade, a ligação C-N torna-se suscetível à quebra, implicando que catalisadores ideais devem combinar função metálica hidrogenante e sítios aptos à ruptura da ligação C-N (Castello et al., 2024; Guo et al., 2021; Zhao et al., 2023).

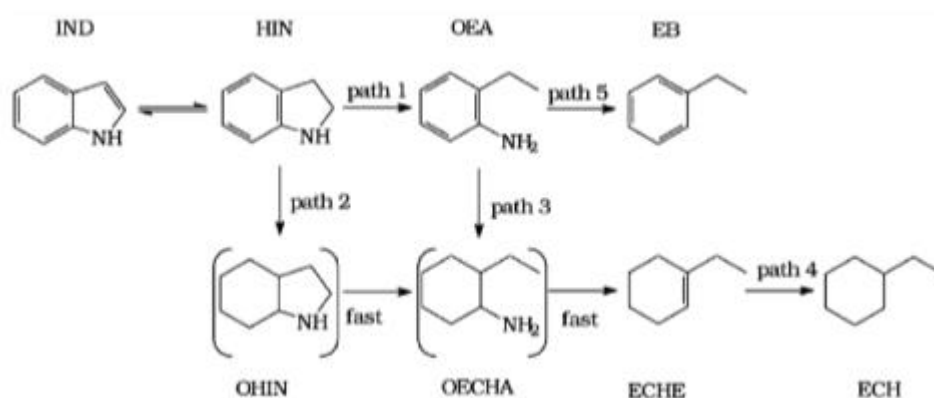


Figura 4.3: Rotas reacionais para a hidrodinitrogenação (HDN) do indol: indol (IND), indolina (HIN), o-tilanilina (OEA), etilbenzeno (EB), octaidroindol (OHIN), o-etilcicloexilamina (OECHA), etilcicloexeno (ECHE) e etilcicloexano (ECH) (Dinamarca et al., 2019).

Estudos anteriores reforçam esse entendimento. Dinamarca et al. (2019) observaram taxas de HDN do indol de até 88 % utilizando $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Pt}$, enquanto Puella-Polo et al. (2021) obtiveram 70 % de conversão com $\text{NiMoV}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Guo et al. (2021) concluíram que catalisadores bimetálicos Ni-Ru apresentam desempenho satisfatórios, alcançando 65 % de conversão do indol a 350°C por 30 minutos. Apesar dos avanços, muitos sistemas ainda dependem de condições severas, catalisadores caros ou apresentam rendimentos limitados, indicando que a HDN continua sendo o componente mais desafiador da conversão da biomassa de microalgas em um bio-óleo semelhante ao combustível fóssil.

Assim, os estudos do mecanismo da reação de HDN do indol evidenciam que o controle da hidrogenação inicial, aliado à capacidade de promover a quebra da ligação C-N, é determinante para o sucesso da HDN. Esse entendimento fundamenta estratégias catalíticas para o desenvolvimento de materiais mais ativos e seletivos para a desnitrificação.

4.4.2 Catalisadores para HDN

Na indústria do petróleo, os principais catalisadores utilizados no hidrotratamento são catalisadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, os quais apresentam boa atividade para HDS e HDO (Roy et al., 2022). A gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) permanece como suporte catalítico padrão devido à sua elevada área específica (Li et al., 2025). Em bio-óleo de microalgas, esses catalisadores removem parcialmente oxigênio, enxofre e nitrogênio, com aumentos relevantes

no PCS (Moazezi et al., 2022). No entanto, a HDN alcançada por estes sistemas é limitada, reforçando a necessidade de materiais com maior atividade para hidrogenação e quebra da ligação C-N.

Para superar essas limitações, catalisadores baseados em metais nobres têm sido amplamente investigados. Platina (Pt), paládio (Pd) e especialmente rutênio (Ru) apresentam alta capacidade de ativação do H_2 , essencial para a etapa inicial de hidrogenação (Shakya et al., 2018). Comparações diretas mostram que Pt/C apresenta excelente remoção de nitrogênio, enquanto Ru/C maximiza a razão H/C, embora consuma mais hidrogênio (Shakya et al., 2018). Em estudos com moléculas modelo, Ru apresenta a maior taxa de HDN, favorecendo a hidrogenação seletiva do anel heterocíclico (Guo et al., 2021). A eficiência do Ru é confirmada em bio-óleos reais, com remoções de nitrogênio superiores a 60 % (Bai et al., 2014; Chen et al., 2018). Entretanto, o alto custo e a escassez desses metais dificultam sua aplicação industrial.

O suporte catalítico desempenha um papel igualmente crucial, influenciando a difusão das moléculas, a dispersão metálica, a acidez e a interação metal-suporte (MSI). Suportes meso e macroporosos minimizam limitações difusionais em bio-óleos complexos, melhorando a atividade catalítica (Brunet et al., 2024; Puello-Polo; Betancourt; Méndez, 2025). Enquanto a fase metálica é responsável pelas etapas de hidrogenação e hidrogenólise, a acidez do suporte favorece reações de craqueamento e a quebra da ligação C-N. No entanto, uma maior acidez no suporte promove uma adsorção mais forte de espécies nitrogenadas básicas, o que intensifica o risco de auto-inibição e pode reduzir a atividade catalítica global (Nguyen et al., 2017). Assim, catalisadores eficazes para HDN devem apresentar caráter bifuncional, combinando sítios metálicos hidrogenantes e acidez controlada no suporte. No conjunto, os resultados indicam que tanto a natureza do metal quanto a do suporte são determinantes para alcançar a bifuncionalidade necessária à remoção eficiente de nitrogênio.

4.4.3 Condições da reação de HDN

Além da composição do catalisador, as condições operacionais exercem influência decisiva na extensão das reações de hidrotratamento. A temperatura acelera a cinética das reações e aumenta a HDN, mas valores excessivos promovem craqueamento térmico (Magalhães et al., 2023; Yang et al., 2022). Em um estudo avaliando o melhoramento catalítico

de bio-óleo produzido a partir de carcaças de animais, foi encontrado que a HDN aumentou proporcionalmente à temperatura. O valor máximo atingido foi de 64,4 % de remoção de N a 400 °C. O incremento mais expressivo foi observado na faixa de 350 a 400 °C, na qual a eficiência saltou de 21,5 % para 64,4 %. Esse comportamento é atribuído, prioritariamente, à ocorrência da desnitrogenação de amidas nessa janela térmica. (Yang et al., 2022).

Já a pressão de hidrogênio favorece a hidrogenação de anéis aromáticos, etapa chave da HDN, embora imponha elevados custos operacionais (Pongsiriyakul et al., 2021; Silva et al., 2024). O tempo de reação controla a conversão, podendo exigir grandes volumes de reator quando a atividade catalítica é baixa (Ledesma; Anunziata; Beltramone, 2016). Haider et al. (2018b), avaliando o hidrotreatamento catalítico de bio-óleo de *Spirulina* encontraram correlações consideráveis na temperatura e pressão para a remoção de heteroátomos. A temperatura reacional atuou como o principal parâmetro para a desoxigenação, apresentando um efeito calculado de 64,2 % na eficiência do processo. Em contraste, a desnitrogenação se mostrou um processo mais complexo, dependendo não apenas da temperatura (efeito de 24,1 %), mas também da pressão inicial de H₂ (10,8 %) e da interação entre ambos os parâmetros (6,3 %). Enquanto a desoxigenação completa foi atingida em condições moderadas de 350 °C, a remoção de nitrogênio nessas mesmas condições foi limitada a cerca de 47 %, exigindo severidade adicional para avançar na HDN.

Assim, embora o aumento da temperatura, da pressão de hidrogênio e do tempo de reação tenda a elevar a eficiência da remoção dos heteroátomos, esses ganhos vêm acompanhados de custos energéticos, operacionais e de capital cada vez maiores, especialmente quando associados a catalisadores mais complexos. Nesse contexto, a otimização das condições operacionais deixa de ser apenas uma questão de desempenho químico e passa a ser um requisito econômico central: encontrar o ponto em que a HDN e a HDO atingem níveis tecnologicamente aceitáveis sem inviabilizar o processo. Em última análise, o desafio consiste em maximizar a qualidade do bio-óleo ao menor custo possível, contribuindo para a consolidação da LHT como uma rota potencialmente competitiva e escalável para a produção de biocombustíveis.

4.5 Desafios atuais e perspectivas para a consolidação da rota LHT-HDTc

Embora a literatura apresente avanços relevantes na conversão de microalgas em bio-óleo via LHT seguida de melhoramento catalítico, a consolidação industrial dessa rota ainda enfrenta desafios. A maioria dos estudos permanece restrita à escala laboratorial ou piloto, frequentemente conduzidos sob condições idealizadas que não refletem as restrições econômicas, energéticas e operacionais de sistemas reais. Dessa forma, a viabilidade da rota depende de uma análise integrada dos gargalos que permeiam desde o cultivo da biomassa até o refino catalítico do bio-óleo.

O cultivo e a colheita da biomassa microalgal continuam sendo as etapas críticas da cadeia produtiva (Venkata Subhash et al., 2022). A necessidade de aeração, mistura e, em alguns casos, iluminação artificial eleva substancialmente o consumo energético. A integração com águas residuárias surge como alternativa promissora para reduzir custos e insumos (Chew et al., 2018), porém introduz novas complexidades operacionais, como variabilidade na composição do efluente e instabilidade do crescimento microalgal. Além disso, a colheita permanece um gargalo técnico e econômico, uma vez que métodos como centrifugação, filtração e floculação ainda representam parcela expressiva do OPEX, sem que exista uma solução plenamente escalável que concilie baixo custo e eficiência (Islam et al., 2022; Jaiswal et al., 2022).

No que se refere à conversão termoquímica, a LHT elimina a etapa energeticamente intensiva de secagem, mas não é isenta de desafios. Operar água em condições subcríticas (280-350 °C) exige elevados insumos energéticos e infraestrutura robusta. Embora estudos reportem boas taxas de recuperação energética (Chernova et al., 2022; Xia et al., 2022), tais análises frequentemente assumem integração térmica ideal, raramente alcançada em plantas reais. Além disso, a operação contínua em alta pressão demanda reatores fabricados com ligas especiais e sistemas de bombeamento de alto custo, enquanto o custo de capital (CAPEX) associado à LHT ainda é pouco discutido de forma transparente na literatura.

O melhoramento catalítico do bio-óleo adiciona outro nível de complexidade, sendo o hidrogênio o insumo mais crítico de todo o processo. As etapas de HDO e, sobretudo, de HDN demandam grandes quantidades de H₂ para alcançar remoções significativas de heteroátomos (Magalhães et al., 2023). Estudos que reportam alto desempenho utilizam pressões elevadas (Pongsiriyakul et al., 2021; Silva et al., 2024), mas raramente discutem o custo real do hidrogênio, especialmente quando produzido por rotas renováveis. Em biorrefinarias descentralizadas, os desafios de armazenamento e transporte tornam-se ainda

mais críticos, indicando que, sem fontes locais e economicamente viáveis de H_2 , a competitividade do processo fica comprometida.

Do ponto de vista catalítico, a formação de coque e a desativação dos catalisadores representam limitações centrais. Compostos nitrogenados e oxigenados reativos favorecem reações de policondensação e deposição de carbono, reduzindo rapidamente a atividade catalítica (Mishra & Mohanty, 2020; Silva et al., 2024). Mesmo quando condições severas aumentam a eficiência da HDN, o ganho ocorre à custa de maior coqueificação e menor vida útil do catalisador (Magalhães et al., 2023). Além disso, espécies nitrogenadas e sulfuradas atuam como venenos catalíticos, inibindo sítios ativos e dificultando a operação contínua de reatores de hidrotratamento (Castello et al., 2024).

Outro desafio relevante está associado à presença de cinzas, metais e outros inorgânicos na biomassa microalgal, especialmente quando cultivada em ambientes ricos em minerais (Audu et al., 2021; Eboibi et al., 2014). Esses elementos podem migrar para o bio-óleo, catalisar reações de coqueificação, acelerar a desativação catalítica e promover incrustações em trocadores de calor e tubulações, reduzindo a eficiência térmica e elevando custos de manutenção (Jiang et al., 2013). A remoção completa desses inorgânicos sem aumentar excessivamente o custo do pré-tratamento permanece um desafio técnico relevante.

Diante desse panorama, as perspectivas futuras para a consolidação da rota LHT-HDTc passam necessariamente por abordagens integradas. Estratégias voltadas à otimização da biomassa, como a limitação controlada de nitrogênio durante o cultivo, a seleção de cepas menos proteicas e o ajuste da composição de efluentes, podem reduzir a transferência de nitrogênio para o bio-óleo, simplificando o melhoramento catalítico subsequente. Paralelamente, avanços na intensificação do processo de LHT, incluindo operação contínua, reaproveitamento de calor e integração em linha com o hidrotratamento, têm potencial para reduzir custos energéticos e operacionais.

No campo catalítico, o desenvolvimento de sistemas mais seletivos para a quebra da ligação C-N, resistentes à formação de coque e menos dependentes de hidrogênio de alta pureza, constitui uma frente central de pesquisa. Catalisadores bifuncionais com acidez modulada, suportes meso e macroporosos e metais altamente dispersos, inclusive alternativas não nobres, podem contribuir para reduzir o consumo de H_2 e aumentar a durabilidade catalítica. Adicionalmente, o uso de solventes doadores de hidrogênio ou estratégias de geração

in situ de H_2 surge como alternativa promissora para mitigar desafios logísticos e econômicos associados ao hidrogênio gasoso.

Em nível sistêmico, a maturidade tecnológica da rota dependerá de avaliações integradas que considerem simultaneamente aspectos energéticos, econômicos e ambientais. A consolidação dessa tecnologia requer estudos em escala piloto capazes de validar desempenho reacional em regime contínuo, durabilidade catalítica e eficiência térmica em condições realistas. Em síntese, o avanço da rota LHT-HDTc para a produção de combustíveis sustentáveis de aviação não será alcançado por melhorias isoladas, mas sim por soluções coordenadas que reduzam o teor de heteroátomos da biomassa, o consumo energético do processo, a dependência de hidrogênio e a complexidade catalítica, permitindo que essa rota alcance níveis mais elevados de maturidade tecnológica e competitividade industrial.

4.6 Considerações finais

O uso das microalgas, da LHT e do hidrotratamento catalítico apresenta grande potencial para a produção de combustíveis sustentáveis para aviação, mas sua consolidação depende da superação de desafios que existem em toda a cadeia produtiva. Embora avanços significativos tenham sido alcançados, persistem barreiras econômicas e operacionais relacionadas ao cultivo da biomassa, ao consumo energético, à dependência de hidrogênio de alta pureza e à remoção eficiente de compostos nitrogenados recalcitrantes.

Os trabalhos apresentados nesta revisão evidenciam que a viabilidade da rota não depende de uma única solução, mas de uma abordagem integrada que envolva ajustes no cultivo, melhorias no processo hidrotérmico e desenvolvimento de materiais catalíticos mais seletivos e robustos.

Referencias

- AĞBULUT, Ümit *et al.* Microalgae bio-oil production by pyrolysis and hydrothermal liquefaction: Mechanism and characteristics. **Bioresource Technology**Elsevier Ltd, , 1 maio 2023.
- ALIZAD OGHYANOUS, Farid; ESKICIOGLU, Cigdem. Hydrothermal liquefaction vs. fast/flash pyrolysis for biomass-to-biofuel conversion: new insights and comparative review of liquid biofuel yield, composition, and properties. **Green Chemistry**Royal Society of Chemistry, , 2 jun. 2025.
- ASHOK, B. *et al.* Modification of tamarind fruit shell powder with in situ generated copper nanoparticles by single step hydrothermal method. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 3, p. 180–185, 1 ago. 2020.
- AUDU, Meshack *et al.* Ash-pretreatment and hydrothermal liquefaction of filamentous algae grown on dairy wastewater. **Algal Research**, v. 57, 1 jul. 2021.
- BAI, Xiujun *et al.* Hydrothermal catalytic processing of pretreated algal oil: A catalyst screening study. **Fuel**, v. 120, p. 141–149, 15 mar. 2014.
- BELLO, Suleiman Sabo *et al.* A Review on the Reaction Mechanism of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation in Heavy Oil Upgrading. **Energy and Fuels**American Chemical Society, , 15 jul. 2021.
- BILLER, P.; ROSS, A. B. Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 215–225, jan. 2011.
- BORAZJANI, Ziba; AZIN, Reza; OSFOURI, Shahriar. Kinetics studies and performance analysis of algae hydrothermal liquefaction process. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 16, p. 19257–19284, 1 ago. 2024.
- BRUNET, Sylvette *et al.* Hydrodenitrogenation of 1, 2, 3, 4-Tetrahydroquinoline Over CoMoS/Mesostructured TiO₂ Catalysts. **Energy Technology**, v. 12, n. 7, 1 jul. 2024.
- CALIJURI, Maria Lúcia *et al.* Bioproducts from microalgae biomass: Technology, sustainability, challenges and opportunities. **Chemosphere**Elsevier Ltd, , 1 out. 2022.

CASTELLO, Daniele *et al.* Understanding catalytic hydrotreating of hydrothermal liquefaction nitrogen-rich biocrude in a two-stage continuous hydrotreater. **Chemical Engineering Journal**, v. 481, 1 fev. 2024.

CHEN, Haitao *et al.* Effects of the aqueous phase recycling on bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of *Spirulina Platensis*, A-cellulose, and lignin. **Energy**, v. 179, p. 1103–1113, 15 jul. 2019.

CHEN, Yu *et al.* Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae over metal incorporated mesoporous SBA-15 with high hydrothermal stability. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 3, p. 251–259, 1 dez. 2018.

CHERNOVA, Nadezhda I. *et al.* Comparative Evaluation of Pyrolysis and Hydrothermal Liquefaction for Obtaining Biofuel from a Sustainable Consortium of Microalgae *Arthrospira platensis* with Heterotrophic Bacteria. **Processes**, v. 10, n. 11, 1 nov. 2022.

CHEW, Kit Wayne *et al.* Effects of water culture medium, cultivation systems and growth modes for microalgae cultivation: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers** Taiwan Institute of Chemical Engineers, , 1 out. 2018.

CHOUDHARY, Poonam *et al.* A review of biochemical and thermochemical energy conversion routes of wastewater grown algal biomass. **Science of the Total Environment**, v. 726, 15 jul. 2020.

COUTO, Eduardo Aguiar *et al.* Hydrothermal liquefaction of biomass produced from domestic sewage treatment in high-rate ponds. **Renewable Energy**, v. 118, p. 644–653, 1 abr. 2018.

MAGALHÃES, Bruno *et al.* Catalytic hydroconversion of HTL micro-algal bio-oil into biofuel over NiWS/Al₂O₃. **Algal Research**, v. 71, 1 abr. 2023.

DIMOPOULOU, Maria *et al.* A Review of the Sustainability, Chemical Composition, Bioactive Compounds, Antioxidant and Antidiabetic Activity, Neuroprotective Properties, and Health Benefits of Microalgae. **Biomass (Switzerland)** Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 mar. 2025.

DINAMARCA, Robinson *et al.* Magnetic Fe₃O₄@SiO₂-Pt and Fe₃O₄@SiO₂-Pt@SiO₂ structures for HDN of indole. **Materials**, v. 12, n. 23, 1 dez. 2019.

EBOIBI, Blessing Elo Oghene *et al.* Hydrothermal liquefaction of microalgae for biocrude production: Improving the biocrude properties with vacuum distillation. **Bioresource Technology**, v. 174, p. 212–221, 1 dez. 2014.

ESTEVEES, Ana F. *et al.* Is it possible to shape the microalgal biomass composition with operational parameters for target compound accumulation? **Biotechnology Advances** Elsevier Inc., , 1 mar. 2025.

ESWARYDEVI, Thangavelu *et al.* Processing of marine microalgae biomass via hydrothermal liquefaction for bio-oil production: study on algae cultivation, harvesting, and process parameters. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 13, n. 16, p. 15281–15294, 1 nov. 2023.

GLOBAL CARBON PROJECT. **Global Carbon Project (GCP)**. Disponível em: <<https://www.globalcarbonproject.org/>>.

GOLLAKOTA, A. R. K.; KISHORE, Nanda; GU, Sai. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2018.

GUO, Bingfeng *et al.* Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris* and *Nannochloropsis gaditana* in a continuous stirred tank reactor and hydrotreating of biocrude by nickel catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 191, p. 168–180, 1 ago. 2019.

GUO, Yang *et al.* Ring-opening and hydrodenitrogenation of indole under hydrothermal conditions over Ni, Pt, Ru, and Ni-Ru bimetallic catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, 15 fev. 2021.

GUO, Yang; XU, Donghai; WANG, Shuzhong. Hydrothermal Processing of Biomass for Hydrogen and Bio-oil Production. [*S.l.: S.n.*].

HAIDER, Muhammad Salman *et al.* Catalytic hydrotreatment of microalgae biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: Heteroatom removal and their distribution in distillation cuts. **Energies**, v. 11, n. 12, 1 dez. 2018a.

HAIDER, Muhammad Salman *et al.* Catalytic hydrotreatment of microalgae biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: Heteroatom removal and their distribution in distillation cuts. **Energies**, v. 11, n. 12, 1 dez. 2018b.

HANSEN, Samuel; MIRKOU EI, Amin; DIAZ, Luis A. A comprehensive state-of-technology review for upgrading bio-oil to renewable or blended hydrocarbon fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 1 fev. 2020.

HERRERA, Axel *et al.* Sustainable production of microalgae in raceways: Nutrients and water management as key factors influencing environmental impacts. **Journal of Cleaner Production**, v. 287, 10 mar. 2021.

HIETALA, David C.; SAVAGE, Phillip E. A molecular, elemental, and multiphase kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, 1 mar. 2021.

IGHALO, Joshua O. *et al.* Progress in Microalgae Application for CO₂ Sequestration. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 3, p. 100044, set. 2022.

ISLAM, Md Bashirul *et al.* Shrimp waste-derived chitosan harvested microalgae for the production of high-quality biocrude through hydrothermal liquefaction. **Fuel**, v. 320, 15 jul. 2022.

JAISWAL, Krishna Kumar *et al.* Bio-flocculation of oleaginous microalgae integrated with municipal wastewater treatment and its hydrothermal liquefaction for biofuel production. **Environmental Technology and Innovation**, v. 26, 1 maio 2022.

JIANG, Long *et al.* Influence of different demineralization treatments on physicochemical structure and thermal degradation of biomass. **Bioresource Technology**, v. 146, p. 254–260, 2013.

JV. **Fossil fuel CO₂ emissions hit record high in 2025**. Disponível em: <<https://globalcarbonbudget.org/fossil-fuel-co2-emissions-hit-record-high-in-2025/>>.

KRISHNAN, Radhakrishnan Yedhu *et al.* Advanced thermochemical conversion of algal biomass to liquid and gaseous biofuels: A comprehensive review of recent advances. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 52, 1 ago. 2022.

LEDESMA, Brenda C.; ANUNZIATA, Oscar A.; BELTRAMONE, Andrea R. HDN of indole over Ir-modified Ti-SBA-15. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 220–233, 5 set. 2016.

LENG, Lijian *et al.* Nitrogen heterocycles in bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of biomass: A review. **Fuel** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2023.

LEVASSEUR, Wendie; PERRÉ, Patrick; POZZOBON, Victor. A review of high value-added molecules production by microalgae in light of the classification. **Biotechnology Advances** Elsevier Inc., , 1 jul. 2020.

LI, Chenxi *et al.* Morphology-Controlled Alumina-Supported MoS₂ catalysts for enhancing hydrogenation and hydrodenitrogenation via metal clusters. **Fuel**, v. 399, 1 nov. 2025.

LIMB, Braden J. *et al.* Cultivating clarity: understanding the impact of land cost assumptions on biofuel viability. **Environmental Sustainability**, v. 8, n. 1, p. 61–70, 19 fev. 2025.

LIU, Hongyu *et al.* Calcium looping-enhanced biomass gasification for methanol production: Integrating methane dry reforming and carbon utilization. **Separation and Purification Technology**, v. 354, 19 fev. 2025.

LIU, Huihui *et al.* Evolution pathway of nitrogen in hydrothermal liquefaction polygeneration of Spirulina as the typical high-protein microalgae. **Algal Research**, v. 66, 1 jul. 2022a.

LIU, Xu *et al.* A review on recent advances in clean microalgal bio-oil production via catalytic hydrothermal deoxygenation. **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 15 set. 2022b.

LÓPEZ BARREIRO, Diego *et al.* Hydrothermal liquefaction of microalgae: Effect on the product yields of the addition of an organic solvent to separate the aqueous phase and the biocrude oil. **Algal Research**, v. 12, p. 206–212, 1 nov. 2015.

LÓPEZ-SÁNCHEZ, Anaid *et al.* Valorization of livestock waste through combined anaerobic digestion and microalgae-based treatment in México: A techno-economic analysis for distributed biogas generation, animal feed production, and carbon credits trading. **Environmental Technology and Innovation**, v. 32, 1 nov. 2023.

LU, Jianwen *et al.* Elemental migration and transformation during hydrothermal liquefaction of biomass. **Journal of Hazardous Materials** Elsevier B.V., , 5 fev. 2022.

LUTZU, Giovanni Antonio *et al.* Latest developments in wastewater treatment and biopolymer production by microalgae. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 1 fev. 2021.

MA, Meng *et al.* Alga-based dairy wastewater treatment scheme: Candidates screening, process advancement, and economic analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 390, 1 mar. 2023.

MAGALHÃES, Iara Barbosa *et al.* Agro-industrial wastewater-grown microalgae: A techno-environmental assessment of open and closed systems. **Science of the Total Environment**, v. 834, 15 ago. 2022.

MARANGON, Bianca Barros *et al.* Wastewater-grown microalgae biomass as a source of sustainable aviation fuel: Life cycle assessment comparing hydrothermal routes. **Journal of Environmental Management**, v. 360, 1 jun. 2024.

MASOUMI, Shima; DALAI, Ajay K. Techno-economic and life cycle analysis of biofuel production via hydrothermal liquefaction of microalgae in a methanol-water system and catalytic hydrotreatment using hydrochar as a catalyst support. **Biomass and Bioenergy**, v. 151, 1 ago. 2021.

MATRICON, L. *et al.* The challenge of nitrogen compounds in hydrothermal liquefaction of algae. **Journal of Supercritical Fluids** Elsevier B.V., , 1 maio 2023.

MING, Hui *et al.* **Recent Advances of Solvent Effects in Biomass Liquefaction Conversion.** **Energies** Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 jun. 2024.

MIRANDA, Alejandra M. *et al.* Improving microalgal biomass production with industrial CO₂ for bio-oil obtention by hydrothermal liquefaction. **Fuel**, v. 302, 15 out. 2021a.

MIRANDA, Alejandra M. *et al.* Nitrogen content reduction on *Scenedesmus obliquus* biomass used to produce biocrude by hydrothermal liquefaction. **Fuel**, v. 305, 1 dez. 2021b.

MISHRA, Sanjeev; MOHANTY, Kaustubha. Co-HTL of domestic sewage sludge and wastewater treatment derived microalgal biomass – An integrated biorefinery approach for sustainable biocrude production. **Energy Conversion and Management**, v. 204, 15 jan. 2020.

MOAZEZI, Mohammad Reza *et al.* Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris* and catalytic upgrading of product: Effect of process parameter on bio-oil yield and thermodynamics modeling. **Fuel**, v. 318, 15 jun. 2022.

MUSTAPHA, Sherif Ishola *et al.* Catalytic hydrothermal liquefaction of nutrient-stressed microalgae for production of high-quality bio-oil over Zr-doped HZSM-5 catalyst. **Biomass and Bioenergy**, v. 163, 1 ago. 2022.

NGUYEN, Minh Tuan *et al.* Use of kinetic modeling for investigating support acidity effects of NiMo sulfide catalysts on quinoline hydrodenitrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 530, p. 132–144, 25 jan. 2017.

PATCHIMPET, Jaran *et al.* Optimization of process variables for the production of biodiesel by transesterification of used cooking oil using lipase from Nile tilapia viscera. **Renewable Energy**, v. 153, p. 861–869, 1 jun. 2020.

PONGSIRIYAKUL, Kanokthip *et al.* Effective Cu/Re promoted Ni-supported γ -Al₂O₃ catalyst for upgrading algae bio-crude oil produced by hydrothermal liquefaction. **Fuel Processing Technology**, v. 216, 1 jun. 2021.

PUELLO-POLO, Esneyder *et al.* Effect of Gallium and Vanadium in NiMoV/Al₂O₃-Ga₂O₃ Catalysts on Indole Hydrodenitrogenation. **Catalysis Letters**, v. 151, n. 7, p. 2038–2055, 1 jul. 2021.

PUELLO-POLO, Esneyder; BETANCOURT, Paulino; MÉNDEZ, Franklin J. Enhanced hydrotreating performance of hierarchical NiMo-S/Al₂O₃ catalysts through ZrO₂ incorporation and template-driven structural modulation. **Catalysis Today**, v. 443, 1 jan. 2025.

QI, Jianzi *et al.* Hydrogen production from municipal solid waste via chemical looping gasification using CuFe₂O₄ spinel as oxygen carrier: An Aspen Plus modeling. **Energy Conversion and Management**, v. 294, 15 out. 2023.

RAMIREZ, Jerome A.; BROWN, Richard J.; RAINEY, Thomas J. A review of hydrothermal liquefaction bio-crude properties and prospects for upgrading to transportation fuels. **Energies** MDPI AG, , 2015.

RANGANATHAN, Panneerselvam; SAVITHRI, Sivaraman. Techno-economic analysis of microalgae-based liquid fuels production from wastewater via hydrothermal liquefaction and hydroprocessing. **Bioresource Technology**, v. 284, p. 256–265, jul. 2019.

RATHA, Sachitra Kumar *et al.* Hydrothermal liquefaction of algal feedstocks: The effect of biomass characteristics and extraction solvents. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 156, 1 mar. 2022.

RAVI KIRAN, Boda *et al.* Modulating cultivation regimes of *Messastrum gracile* SVMIICT7 for biomass productivity integrated with resource recovery via hydrothermal liquefaction. **Journal of Environmental Management**, v. 356, 1 abr. 2024.

REN, Rui *et al.* High yield bio-oil production by hydrothermal liquefaction of a hydrocarbon-rich microalgae and biocrude upgrading. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 2, p. 153–159, 1 ago. 2018.

RENUKA, Nirmal *et al.* Insights into the potential impact of algae-mediated wastewater beneficiation for the circular bioeconomy: A global perspective. **Journal of Environmental Management**, v. 297, 1 nov. 2021.

RIVAS-VELA, Carlos I. *et al.* Protein hydrolysis by subcritical water: A new perspective on obtaining bioactive peptides. **Molecules**MDPI, , 1 nov. 2021.

ROY, Poulami *et al.* Understanding the effects of feedstock blending and catalyst support on hydrotreatment of algae HTL biocrude with non-edible vegetable oil. **Energy Conversion and Management**, v. 268, 15 set. 2022.

SHAKYA, Rajdeep *et al.* Catalytic upgrading of bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. **Bioresource Technology**, v. 252, p. 28–36, 1 mar. 2018.

SHIA, Yuan Pin; YU, Bor Yih. Development of a rigorous and generalized model on the hydrothermal liquefaction (HTL) process for bio-oil production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 171, p. 541–554, 1 mar. 2023.

SIDDIKI, Sk Yasir Arafat *et al.* Microalgae biomass as a sustainable source for biofuel, biochemical and biobased value-added products: An integrated biorefinery concept. **Fuel**, v. 307, 1 jan. 2022.

SILVA, Thiago Abrantes *et al.* Biofuel from wastewater-grown microalgae: A biorefinery approach using hydrothermal liquefaction and catalyst upgrading. **Journal of Environmental Management**, v. 368, 1 set. 2024a.

SILVA, Thiago Abrantes *et al.* Biofuel from wastewater-grown microalgae: A biorefinery approach using hydrothermal liquefaction and catalyst upgrading. **Journal of Environmental Management**, v. 368, 1 set. 2024b.

SUNDARRAJAN, P. *et al.* Insights into valuing the aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**Elsevier Ltd, , 1 jul. 2021.

TOOR, Saqib S. *et al.* Hydrothermal liquefaction of *Spirulina* and *Nannochloropsis salina* under subcritical and supercritical water conditions. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 413–419, 2013.

TOOR, Saqib Sohail; ROSENDAHL, Lasse; RUDOLF, Andreas. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. **Energy**Elsevier Ltd, , 2011.

UDAYPAL *et al.* **Advances in microalgae-based carbon sequestration: Current status and future perspectives.** **Environmental Research** Academic Press Inc., , 15 maio 2024.

VASCONCELOS, Jailda *et al.* Synthesis of 2-(1H-Indol-3-yl)-2-Oxo-N-Phenil Acetamide in Microreactor: Influence of the Residence Time. [*S.l.: S.n.*]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/280529508>>.

VENKATA SUBHASH, G. *et al.* Challenges in microalgal biofuel production: A perspective on techno economic feasibility under biorefinery stratagem. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 jan. 2022.

WANG, Yingxian *et al.* Effect of biomass origins and composition on stability of hydrothermal biocrude oil. **Fuel**, v. 302, 15 out. 2021.

WORLD NUCLEAR ASSOCIATION. **World Nuclear Association - World Nuclear Association.** Disponível em: <<https://world-nuclear.org/>>.

XIA, Changlei *et al.* Comparative study of pyrolysis and hydrothermal liquefaction of microalgal species: Analysis of product yields with reaction temperature. **Fuel**, v. 311, 1 mar. 2022.

YANG, Chuang *et al.* Catalytic hydrotreatment upgrading of biocrude oil derived from hydrothermal liquefaction of animal carcass. **Fuel**, v. 317, 1 jun. 2022.

YANG, Wenchao *et al.* Understanding low-lipid algae hydrothermal liquefaction characteristics and pathways through hydrothermal liquefaction of algal major components: Crude polysaccharides, crude proteins and their binary mixtures. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 99–108, 1 nov. 2015.

ZHANG, L.; OZKAN, U. S. Hydrodenitrogenation of indole over NiMo sulfide catalysts. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 1996. p. 1223-1232.

ZHAO, Chengwang *et al.* Upgrading technologies and catalytic mechanisms for heteroatomic compounds from bio-oil – A review. **Fuel** Elsevier Ltd, , 1 fev. 2023.

ZHU, Yunhua *et al.* Development of hydrothermal liquefaction and upgrading technologies for lipid-extracted algae conversion to liquid fuels. **Algal Research**, v. 2, n. 4, p. 455–464, 1 out. 2013.

ŽULA, Matej *et al.* Catalytic hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation and hydrogenation reactions of amides, amines, and nitriles over NiMoSX/Al₂O₃ catalysts: Mechanisms, kinetics and transport. **Chemical Engineering Journal**, v. 511, 1 maio 2025.

5. CAPÍTULO I: HYDROTHERMAL LIQUEFACTION AND CATALYTIC UPGRADING OF SUSTAINABLE AVIATION FUEL (SAF) DERIVED FROM WASTEWATER-GROWN MICROALGAE

Abstract: The transition toward low-carbon energy systems has intensified interest in integrated platforms capable of coupling waste valorization with the production of sustainable fuels. In this context, microalgae cultivated in wastewater emerge as a strategic feedstock, combining efficient nutrient recovery with biomass generation. This study investigates the production of bio-oil from wastewater-grown microalgae via hydrothermal liquefaction (HTL) and its subsequent catalytic upgrading toward sustainable aviation fuel (SAF) precursors, with particular emphasis on nitrogen removal. HTL was performed at 300 °C, yielding an energy-dense bio-oil with a higher heating value of 40.1 MJ kg⁻¹, nearly doubling that of the raw biomass. However, the bio-oil exhibited a high nitrogen content (~6 wt %), representing a critical barrier to fuel applications. To address this challenge, a rational catalyst screening was conducted using indole as a model nitrogen heterocycle to probe hydrodenitrogenation (HDN) performance. A series of NiRu catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, CeZrO₂ and TiO₂ were synthesized, characterized, and evaluated. Among them, NiRu/Al₂O₃ exhibited the highest indole conversion (67.7 %), attributed to its high surface area and superior metal dispersion. When applied to the real HTL bio-oil, this catalyst achieved near-complete oxygen removal and approximately 90% sulfur removal, while nitrogen removal remained limited (~13 %), highlighting the intrinsic recalcitrance of nitrogen-containing aromatic species in complex bio-oil matrices. The results demonstrate that, although NiRu/Al₂O₃ is highly effective for hydrodeoxygenation and hydrosulfurization, hydrodenitrogenation remains the primary technological bottleneck. Overall, this work underscores the relevance of model-compound-guided catalyst

selection, while evidencing the need for advanced multistage upgrading strategies to enable the conversion of microalgal HTL bio-oils into SAF-compliant fuels.

Keywords: Hydrothermal liquefaction; Wastewater-grown microalgae; Bio-oil upgrading; Hydrodenitrogenation; NiRu catalysts; Sustainable aviation fuel.

5.1 Introduction

The transition toward a low-carbon energy matrix has intensified interest in biological platforms capable of converting renewable resources into liquid fuels. In this context, microalgae have emerged as a strategic feedstock due to their high photosynthetic efficiency and their ability to assimilate nutrients from complex matrices, including wastewater (Levasseur et al., 2020; Limb et al., 2025; Venkata Subhash et al., 2022). Integrating microalgal cultivation with effluent treatment represents a technically robust and economically viable circular-bioeconomy model, enabling simultaneous bioremediation and biomass production (Renuka et al., 2021; Watanabe & Isdepsky, 2021). This biomass can be valorized into a wide range of bioproducts, mainly from its primary metabolites (e.g., lipids, carbohydrates, and proteins) and secondary metabolites (e.g., carotenoids, extracellular polymeric substances, phytohormones, among others) (Calijuri et al., 2022). Among these products, biofuels derived from wastewater-grown microalgae, such as bio-oil, biodiesel, and sustainable aviation fuel (SAF), have gained increasing relevance as sustainable energy alternatives (Choudhary et al., 2020). However, this route introduces a major bottleneck for bio-oil production: the high nitrogen (N) content of microalgal biomass, which is directly linked to its protein profile, compromises fuel quality and makes upgrading/refining steps mandatory (Miranda et al., 2021; Mustapha et al., 2022).

Among the conversion routes for producing bio-oil from microalgal biomass, hydrothermal liquefaction (HTL) stands out as a promising technology for wet-biomass valorization (Krishnan et al., 2022; Xia et al., 2022). Operating in liquid water under high pressure and subcritical conditions (i.e., below the critical point of water), HTL enables direct processing of high-moisture biomass, eliminating the drying step and improving the overall process energy balance (Ashok et al., 2020; Krishnan et al., 2022; Xia et al., 2022). At typical temperatures of 280-350 °C, water acts simultaneously as solvent, reactant, and catalyst, promoting hydrolysis and decomposition reactions that generate four product phases: (i) a bio-oil with an energy density comparable to crude oils, (ii) a gas phase mainly composed of carbon dioxide (CO₂), (iii) an aqueous phase containing soluble organics as well as inorganic species and nutrients (e.g., ammoniacal nitrogen (NH₄⁺), phosphate (PO₄³⁻), and salts), and (iv) solid residues primarily formed by recalcitrant carbonaceous material and ash (Couto et al., 2018; Liu et al., 2022; Silva et al., 2024a). Nevertheless, the complex reaction network of HTL favors the formation of recalcitrant N-heterocyclic compounds in the bio-oil, limiting its direct use as a fuel (Leng et al., 2023; H. Liu et al., 2025; Matricon et al., 2023). Even with partial N partitioning to the aqueous phase, microalgae-derived bio-oils commonly exhibit 5-7 wt % N (Guo et al., 2019; Mishra & Mohanty, 2020; Silva et al., 2024a), which is far above regulatory limits, such as 2 mg/kg (0.0002 % w/w) set by ASTM D7566 for aviation bio-kerosene.

This discrepancy underscores the need for upgrading HTL bio-oil. Among available technological routes, catalytic hydrotreatment (HDTc) is the established process for heteroatom removal via hydrodeoxygenation (HDO), hydrodesulfurization (HDS), and, especially for protein-rich feedstocks such as wastewater-grown microalgae, hydrodenitrogenation (HDN), which remove oxygen (O), sulfur (S), and N, respectively, using hydrogen in the presence of catalysts. While HDO and HDS can reach high conversions under moderate conditions (350-

450 °C, ~100 bar) ($\approx 90\%$ and 87% , respectively) (Magalhães et al., 2023; Yang et al., 2022), HDN remains the main kinetic and thermodynamic challenge for this type of biomass, with reported N removals of only 33-55 % (Magalhães et al., 2023; Silva et al., 2024). The high bond-dissociation energy of C-N bonds in aromatic rings, combined with competitive adsorption of N species on catalyst active sites, makes N removal considerably more complex (Castello et al., 2024; Žula et al., 2025). Heterocyclic N compounds such as indoles and carbazoles can inhibit parallel hydrotreatment pathways and accelerate coke deposition, ultimately promoting catalyst deactivation (Magalhães et al., 2023; Silva et al., 2024).

Given the chemical complexity of bio-oils, catalyst design studies often rely on model molecules that represent the main nitrogenous compounds identified in HTL bio-oils from microalgae. Previous work has reported indole as one of the most abundant N-containing compounds in the liquid organic fraction (Magalhães et al., 2023; Silva et al., 2024). Because it is both compositionally relevant and chemically recalcitrant, indole mimics the nature of N in real bio-oils and provides a representative system to investigate HDN rate-determining steps, particularly those linked to aromatic stability and C-N bond cleavage.

Indole has a fused bicyclic aromatic structure in which the N atom participates in a conjugated π system, conferring high resonance stabilization to the C-N linkage and imposing substantial energetic barriers to its direct cleavage (Vasconcelos et al., 2015; Zhang & Ozkan, 1996). The HDN reaction network proposed in the literature generally involves prior hydrogenation of the heterocyclic ring, followed by ring opening and subsequent N removal as ammonia (NH_3). This mechanism highlights that the catalyst's hydrogenation capability, associated with hydrogen activation and saturation of unsaturated bonds, is critical for overall HDN efficiency, requiring catalytic systems with strong hydrogenolysis activity to cleave C-N bonds (Dinamarca et al., 2019; Guo et al., 2021; Zhao et al., 2023).

For HDTc, conventional technology employs cobalt-molybdenum on alumina (CoMo/Al₂O₃) and nickel-molybdenum on alumina (NiMo/Al₂O₃) catalysts, widely used in the petroleum industry and exhibiting good HDS and HDO activity (Roy et al., 2022). However, these commercial catalysts still show limited efficiency for complete N removal from microalgal bio-oils. In addition, they must be maintained in the sulfided state, requiring continuous hydrogen sulfide (H₂S) addition, which introduces S into bio-oils derived from microalgal biomass. Together, these limitations hinder direct compliance with stringent specifications for combustion and advanced energy applications such as SAF, reinforcing the need to develop and identify more effective catalysts for selective heteroatom removal, particularly N, from bio-oil. Accordingly, a detailed understanding of catalyst synthesis and characterization is essential for process optimization.

To overcome the limitations of conventional catalysts, noble-metal-based systems have been widely investigated. Metals such as platinum (Pt), palladium (Pd), and especially ruthenium (Ru) exhibit strong hydrogen activation capacity, which is essential for the initial hydrogenation step (Shakya et al., 2018). Catalyst supports, typically oxides or porous materials that anchor and disperse the active metallic phase (Lou et al., 2020), also play a crucial role by affecting diffusion, metal dispersion, acidity, and metal-support interactions (MSI), all of which are key determinants of catalytic performance. Meso- and macroporous supports can reduce diffusional limitations in complex bio-oils and thereby enhance activity (Brunet et al., 2024; Puello-Polo et al., 2025). Support acidity can promote cracking reactions and facilitate C-N bond cleavage. However, higher acidity may also strengthen adsorption of basic N species, increasing self-inhibition and potentially decreasing overall catalytic activity (Nguyen et al., 2017). To tune MSI, structural modifications and mixed oxides such as TiO₂/Al₂O₃ and TiO₂/SiO₂ have been tested and shown to improve dispersion (Huang et al., 2022; Liu et al.,

2023), while nanostructured materials such as natural clay minerals from the kaolinite group (halloysites) have demonstrated advances in HDN (Liu et al., 2025). Overall, these findings indicate that both metal identity and support engineering are decisive for achieving the bifunctionality required for efficient N removal.

Accordingly, this study evaluated indole HDN as a model reaction for screening and developing Ni-Ru catalysts supported on different oxides, aiming to identify the most active and selective system toward denitrogenated products. The selected catalyst was then applied to the hydrotreatment of bio-oil obtained via HTL of wastewater-grown microalgae, targeting properties compatible with SAF precursors. The innovation of this work lies in a model-molecule-guided selection of underexplored catalysts for this purpose, focusing on one of the main bottlenecks of bio-oil from wastewater-derived microalgae: N removal.

5.2 Materials and methods

The methodology of this study was designed as an integrated framework to evaluate the conversion of wastewater-grown microalgal biomass into bio-oil and its subsequent catalytic upgrading. First, the biomass was produced and characterized, and then subjected to HTL to generate bio-oil, an aqueous phase, solid residue, and a gas fraction. HTL products were separated and characterized using physicochemical and chromatographic techniques.

In parallel, bimetallic Ni-Ru catalysts supported on different oxide materials were synthesized, characterized using multiple techniques, and evaluated in the HDN of indole as a model reaction. Based on this catalytic screening, the most promising system was selected and applied to the hydrotreatment of the real HTL bio-oil, enabling assessment of catalytic performance in a complex matrix. The workflow presented in Figure 5.1 summarizes the main experimental steps and their interrelationships.

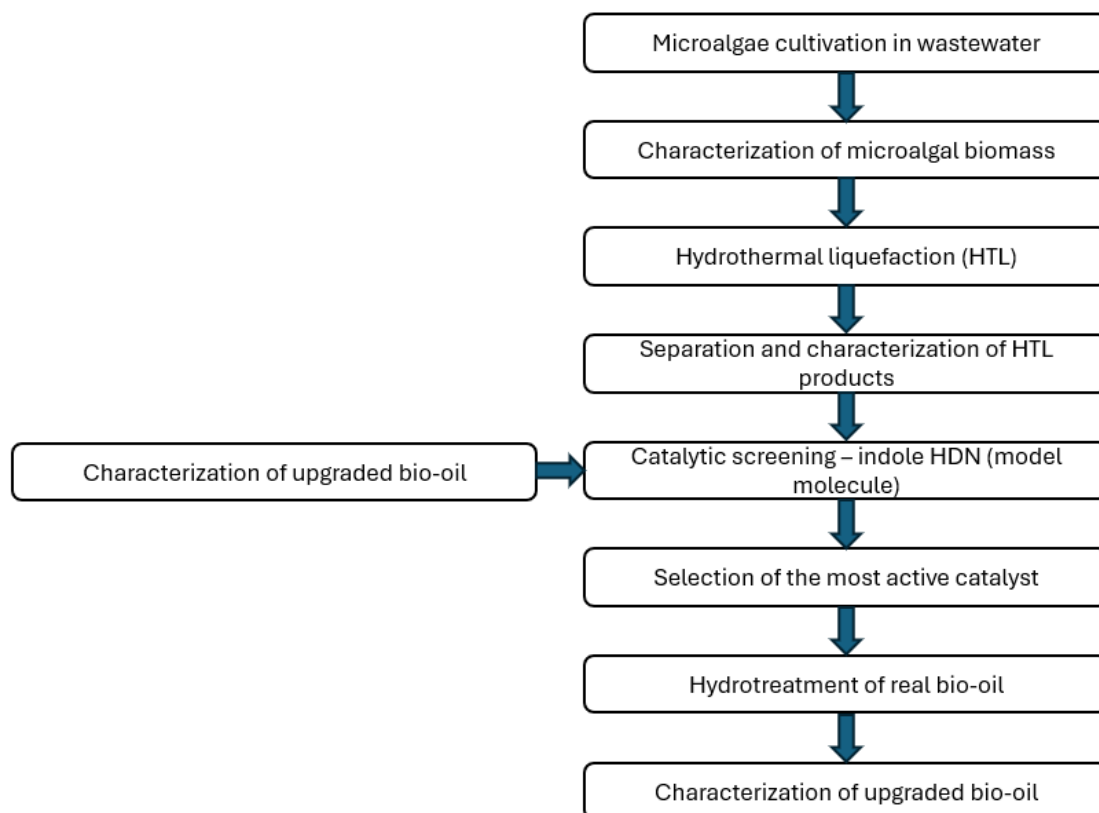


Figure 5.1: Methodological workflow.

5.2.1 Biomass production and characterization

Microalgal biomass was produced in high-rate algal ponds (HRAPs) and biofilm reactors (BRs) installed for wastewater treatment, algal biomass production, and biomass separation (Figure S1). The cultivation medium consisted of a 50:50 (v/v) mixture of industrial wastewater (IW) from a fruit-juice processing facility and domestic wastewater (DW). The industrial effluent was generated across multiple steps of the production line, particularly during floor and equipment washing at the end of processing. It was collected downstream of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor, whereas the domestic effluent was collected after a septic tank located in the Romão dos Reis neighborhood, Viçosa, Minas Gerais, Brazil. The wastewater and algal biomass in the HRAPs were continuously recirculated through the

BRs using submersible pumps (400 L h⁻¹). The dominant species in the culture were *Chlorella vulgaris* (30 %), *Tetrademus obliquus* (69 %), and the cyanobacterium *Limnothrix planctonica* (1 %) (Silva et al., 2024a).

Chemical and elemental characterization was performed as described by Silva et al. (2024). Carbon (C), hydrogen (H), and N were quantified using a PerkinElmer Series II 2400 elemental analyzer. S was determined by spectrophotometry (turbidimetry at 440 nm), and O was calculated by difference. Atomic ratios (H/C, O/C, N/C, and S/C) were calculated from the mass fractions of each element relative to carbon and corrected by their respective atomic weights. The higher heating value (HHV) was estimated following Perry and Chilton (1973): $\text{HHV (MJ kg}^{-1}\text{)} = 33.86\text{C} + 144.4(\text{H} - \text{O}/8) + 9.428\text{S}$. Moisture content was determined by drying 1 g of sample at 105 °C to constant mass. Volatile matter was quantified by heating the dried sample in a covered crucible at 900 °C for 7 min. Ash content was obtained by calcination at 700 °C for 4 h, and fixed carbon was calculated by difference.

Biochemical characterization of the biomass (HRAPs and BRs) included quantification of proteins, carbohydrates, and lipids. Protein content was estimated from total nitrogen (APHA, 2012) using a conversion factor of 6.25 (Zhong et al., 2012). Carbohydrates were determined by acid hydrolysis (Hoebler et al., 1989) followed by the phenol-sulfuric acid method (DuBois et al., 1956), with absorbance measured at 490 nm using a glucose calibration curve. Total lipids were quantified by Soxhlet extraction (AOAC, 1990) in a Tecnal TE-044-8/50 system using a sequential procedure: extraction of neutral lipids with 99 % hexane (6 h) followed by extraction of membrane lipids with 96 % ethanol (3 h); lipid content was determined gravimetrically. Table 5.1 summarizes the biochemical composition of the produced biomass. Additional details are provided in Silva et al. (2024).

Table 5.1: Characteristics of microalgal biomass cultivated in wastewater (Silva et al., 2024).

Parameter	% (w w ⁻¹)
Carbon	45.8
Hydrogen	6.5
Oxygen	25.3
Nitrogen	6.7
Sulfur	0.4
Ash	15.3
Volatile matter	75.7
Fixed carbon	0.7
Moisture	8.2
Carbohydrates	11.3
Proteins	46.3
Total lipids	18.8
Higher heating value (MJ kg ⁻¹)	20.6

5.2.2 Catalyst synthesis

5.2.3.1 Support preparation

Commercial zirconium dioxide (ZrO₂) (Saint-Gobain) and titanium dioxide (TiO₂) (Sigma-Aldrich, P25) were used as received, without any pretreatment. In contrast, Al₂O₃ (Condea-Puralox) was calcined in a muffle furnace at 800 °C for 6 h. All materials were then sieved to obtain particles in the 150-270 mesh range.

Cerium oxide (CeO₂) was synthesized by a precipitation method as described by De Souza (2014). Briefly, a 4.0 mol L⁻¹ solution of ammonium cerium nitrate ((NH₄)₂Ce(NO₃)₆, Sigma-Aldrich) was slowly added dropwise under stirring to an ammonium hydroxide solution

in excess (NH_4OH , 7.85 mol L^{-1} , Sigma-Aldrich). The resulting suspension was stirred for 30 min, and the precipitate was then filtered and washed with distilled water until neutral pH. The solid was dried in an oven for 24 h and subsequently calcined at 500°C under a synthetic air flow of 50 mL min^{-1} , using a heating rate of 5°C min^{-1} , for 6 h.

Cerium zirconium oxide (CeZrO_2) was also synthesized following De Souza (2014). Ammonium cerium nitrate ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, Sigma-Aldrich) and zirconyl nitrate ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich) were used as precursors. The salts were first dissolved separately at concentrations selected to achieve a Ce/Zr molar ratio of 1 and then combined. The mixed solution was added dropwise under stirring to a reaction medium containing ammonium hydroxide (NH_4OH , 7.85 mol L^{-1} , Pró-Químicos). After completion of addition, the suspension was stirred for 30 min. The precipitate was filtered and washed with distilled water until neutral pH, and the solid was dried in an oven for 24 h. Calcination was performed at 500°C under synthetic air (50 mL min^{-1}) with a heating rate of 5°C min^{-1} for 6 h.

5.2.3.2 Catalyst preparation

The bimetallic catalysts were prepared by incipient wetness co-impregnation of the supports using an aqueous solution containing nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) and ruthenium nitrosyl nitrate ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, Alfa Aesar). The aqueous precursor solutions were formulated to obtain catalysts with nominal loadings of 10 wt % Ni and 1 wt % Ru. After impregnation, the samples were dried at 120°C for 24 h and then calcined in flowing air (50 mL min^{-1}) at 300°C for 3 h. The catalysts were subsequently sieved to obtain particles in the 150–270 mesh range. The following bimetallic catalysts were produced: NiRu/ZrO_2 , NiRu/CeO_2 , NiRu/TiO_2 , $\text{NiRu/Al}_2\text{O}_3$, and NiRu/CeZrO_2 .

After calcination, the samples were reduced and passivated. Reduction was performed under pure hydrogen using a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, with a 1 h hold at this temperature. The catalyst was then purged with N_2 for 30 min and cooled to room temperature under N_2 flow. For passivation, the reactor was immersed for 1 h in a nitrogen liquid/isopropyl alcohol bath ($-75\text{ }^{\circ}\text{C}$) while flowing a 4.5 % O_2/N_2 mixture (30 mL min^{-1}). The cooling bath was then removed, and the sample was kept for an additional 1 h under the same gas flow at room temperature.

5.2.3. Physicochemical characterization of the catalysts

The chemical composition of the catalysts was determined by X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy using a Bruker S8 Tiger spectrometer equipped with a rhodium tube operating at 4 kW. Analyses were performed using the semi-quantitative QUANT-EXPRESS method (Bruker) with 300 mg of each sample.

N_2 adsorption-desorption isotherms at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ were measured using a Micromeritics ASAP 2420 instrument. Prior to analysis, samples (100 mg) were degassed under vacuum at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 24 h. Specific surface areas were calculated using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method, and total pore volumes were obtained from the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) approach.

X-ray diffraction (XRD) patterns of calcined and reduced samples were collected on a Bruker D8 (ASX D8) diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$; 40 kV, 40 mA) and a LynxEye linear detector. Diffractograms were recorded over $2\theta = 5\text{--}100^{\circ}$ with a step size of 0.02° and a counting time of 0.5 s per step. XRD was used to identify the crystalline phases present in the prepared catalysts and to estimate crystallite sizes using the Scherrer equation (Eq. 1).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Where d is the average crystallite size, β is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak (corrected for the instrumental broadening of 0.06 nm), λ is the X-ray wavelength (0.15418 nm), and k is the shape factor (0.9, assuming spherical particles).

Temperature-programmed reduction (TPR) analyses were carried out on an AutoChem II 2920 V3.05 (Micromeritics). Samples were pretreated at 400 °C for 1 h under synthetic air flow (30 mL min⁻¹) with a heating rate of 10 °C min⁻¹ to remove carbonates, followed by an N₂ purge for 30 min at the same temperature. After cooling to room temperature, the samples were heated to 800 °C at 10 °C min⁻¹ under 10 % H₂/N₂ (30 mL min⁻¹) and held for 1 h at the final temperature. Hydrogen consumption was monitored using a thermal conductivity detector (TCD). TPR was used to assess reduction temperatures, estimate the degree of reduction, and probe the nature of reducible species in the metal oxides.

5.2.4 Indole model-compound HDN tests

Indole HDN reactions were carried out at 250 °C and 15 bar H₂ under mechanical stirring at 500 rpm (Dinamarca et al., 2019) in a 10 mL Parr reactor (Parr Pressure Reactor 4848, Parr Instrument Company). A typical procedure was as follows: indole (150 ppm) was dissolved in 10 mL of dodecane, and the solution was charged into the reactor. The previously reduced and passivated catalyst was then added. The catalysts NiRu/Al₂O₃, NiRu/TiO₂, NiRu/ZrO₂, NiRu/CeO₂, and NiRu/CeZrO₂ were evaluated using 4.5 mg of catalyst and a reaction time of 30 min. After reaction, liquid samples were collected and the products were identified by GC-MS.

5.2.5 Hydrothermal liquefaction (HTL): Production and products characterization

HTL experiments were conducted following the procedure reported by Silva et al. (2024), using a 0.25 L Parr reactor (Parr Instruments). The reactor was equipped with a thermocouple to measure internal temperature, a pressure gauge to record internal pressure, gas inlet and outlet valves, and a safety rupture disk. A graphite gasket placed between the lid and the reactor body ensured proper sealing. Heating was provided by an external furnace, and temperature was controlled using an internal cooling coil. Throughout the heating stage and the reaction, a controller continuously monitored temperature and pressure.

Before each run, the reactor was purged three times with N₂ up to 10 bar through successive pressurization-depressurization cycles. Reactions were performed at 300 °C with a heating rate of 10 °C min⁻¹, an initial N₂ pressure of 45 bar, mechanical stirring at 500 rpm, and a residence time of 30 min. After completion, the reactor was cooled to room temperature using the internal coil with running water. The biomass-to-water ratio was 1:10 (w w⁻¹), corresponding to 12 g of biomass. Bio-oil, the aqueous phase, and solid residues were then separated and characterized as described by Silva et al. (2024).

After cooling, the gas phase was vented through a DAEFLEX G4 gas meter. The mass of N₂ charged before the experiment was subtracted to determine the mass of gas produced during the reaction. Calculations were based on the ideal gas law using initial and final pressures and temperatures. A 1 mL gas sample was collected using a syringe, and gas composition was analyzed using a Shimadzu Nexis GC-2030 gas chromatograph.

The reactor was then opened and cyclohexane was added to the reaction mixture (2 mL g⁻¹ biomass). The slurry was transferred to centrifuge tubes and centrifuged at 3500 rpm for 10 min. The supernatant was separated from the solid sediment and centrifuged again under

the same conditions. The resulting supernatant was transferred to a separatory funnel to decant and separate the aqueous and bio-oil phases. The solid residue and the bio-oil were washed with acetone (110 mL), whereas the aqueous phase was collected in a pre-weighed flask and concentrated in a rotary evaporator to remove water.

Identification and quantification of water-soluble compounds in the aqueous phase were performed by high-performance liquid chromatography (HPLC). Analyses were carried out on a Phenomenex Rezex ROA-Organic Acid H⁺ (8 %) ion-exclusion column maintained at 45 °C using a Dionex Ultimate 3000 system coupled to a refractive index (RI) detector (Shodex), with a 20 µL injection volume. Calibration curves were prepared using standards at 0.1-30 g L⁻¹ for propionic, acetic, and formic acids, and 0.1-2.5 g L⁻¹ for cellobiose, glucose, xylose, arabinose, succinic acid, lactic acid, glycerol, isobutyric acid, and butyric acid.

Solid residues were subsequently separated by filtration through a nylon membrane (0.22 µm), dried at 40 °C, and quantified gravimetrically. Bio-oil was obtained after solvent removal by evaporation under N₂ flow for 6 h. Elemental composition (CHNS) of both phases was determined using an Elementar Vario Micro Cube universal analyzer. Helium and oxygen were used as carrier and ignition gases, respectively. Approximately 2 mg of sample were weighed into capsules and combusted at 1200 °C; oxygen content was calculated by difference. The HHV of the bio-oil was determined according to the methodology described in Section 5.2.1.

5.2.6 Bio-oil upgrading

The bio-oil upgrading procedure was adapted from Magalhães et al. (2023). Upgrading experiments were performed in the same reactor used for the HTL process described in Section 2.5. In each run, 3 g of bio-oil and 0.6 g of the catalyst that showed the best performance

in the indole HDN screening were loaded into the reactor. The reactor was sealed and purged three times with H_2 up to an internal pressure of 10 bar through successive pressurization–depressurization cycles. Operating conditions were set to 375 °C for 1 h (Magalhães et al., 2023; Silva et al., 2024), with an initial H_2 pressure of 15 bar, consistent with the pressure used in the indole tests. All experiments were performed in duplicate.

The gas produced and the upgraded bio-oil were analyzed as described in Section 5.2.5.

5.3 Results and discussion

5.3.1 Catalyst characterization

5.3.1.1 X-ray diffraction (XRD)

XRD patterns of the supported NiRu catalysts in the calcined and reduced/passivated states are shown in Figure 5.2. For the calcined samples supported on TiO_2 , CeO_2 , $CeZrO_2$, and ZrO_2 , the characteristic reflections of the corresponding crystalline support phases were observed: TiO_2 (anatase, $2\theta \approx 25^\circ$, 37° , 48° , 53° , and 55°), CeO_2 (cubic fluorite structure, $2\theta \approx 28^\circ$, 33° , 47° , 56° , and 59°), ZrO_2 (predominantly monoclinic, $2\theta \approx 24^\circ$, 28° , 31° , 34° , and 50°), and $CeZrO_2$ (cubic phase, $2\theta \approx 29^\circ$, 34° , 49° , and 58°). These results indicate that impregnation followed by calcination did not alter the crystalline phases of the supports, confirming that their structures were preserved under the conditions employed.

In addition to the support reflections, the diffractograms of the calcined samples exhibited peaks characteristic of nickel oxide (NiO) for all catalysts. Notably, reflections assigned to NiO (200) at $2\theta \approx 43^\circ$ and NiO (220) at $2\theta \approx 62^\circ$ were observed for the catalysts supported on CeO_2 , $CeZrO_2$, ZrO_2 , and Al_2O_3 . The NiO (111) reflection near $2\theta \approx 37^\circ$ was also detected for NiRu/ CeO_2 , NiRu/ $CeZrO_2$, and NiRu/ ZrO_2 . The presence of these reflections confirms that

calcination promoted decomposition of the nickel precursor and formation of crystalline NiO, which serves as the precursor to the active metallic species generated during the subsequent reduction step (He et al., 2015).

In contrast, no diffraction lines attributable to Ru oxides or metallic Ru were detected. This is likely due to the low Ru loading (1 wt %) and/or high dispersion on the supports, resulting in crystallite sizes below the XRD detection limit.

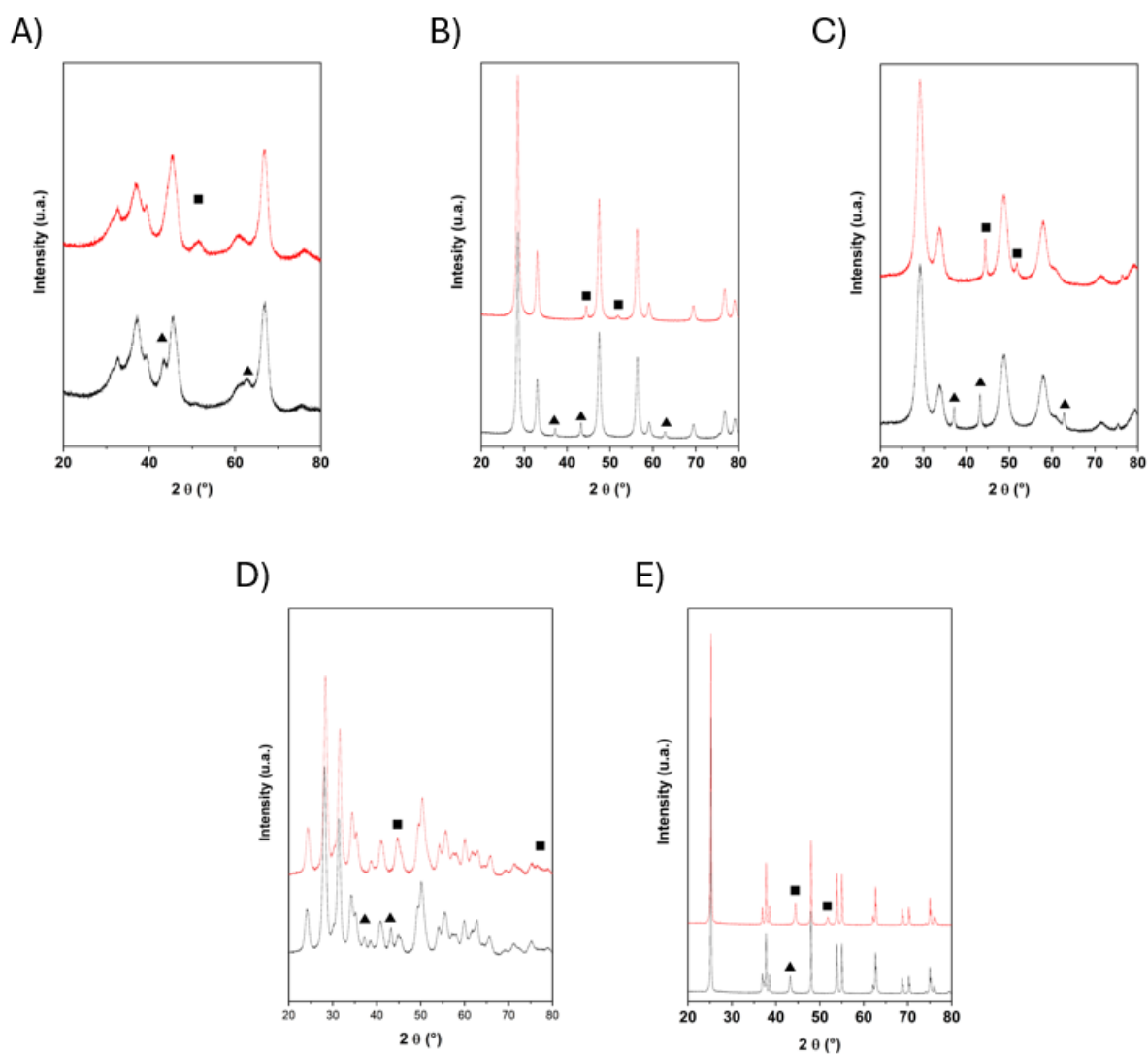


Figure 5.2: XRD patterns of calcined (black) and reduced/passivated (red) samples: (A) NiRu/Al₂O₃; (B) NiRu/CeO₂; (C) NiRu/CeZrO₂; (D) NiRu/ZrO₂; (E) NiRu/TiO₂. (▲) NiO and (■) metallic Ni.

Lattice parameters and average crystallite sizes of the NiO and Ni⁰ phases, estimated using the Scherrer equation for the calcined and reduced/passivated catalysts, respectively, are reported in Table 5.2. For the oxide phase, the NiO lattice parameters were close to the reference value for cubic NiO ($a \approx 0.4178$ nm), confirming the formation of crystalline NiO after calcination in all systems. The small variations in lattice parameter may reflect combined effects of crystallite size, residual strain induced by metal-support interactions, and uncertainties in peak fitting, rather than the formation of detectable secondary phases or solid solutions by XRD (Cullity & Stock, 2001; He et al., 2015).

Regarding NiO crystallite size, NiRu/Al₂O₃ showed the smallest value (5.1 nm), indicating high dispersion of NiO species after calcination. In contrast, NiRu/CeO₂, NiRu/CeZrO₂, and NiRu/TiO₂ exhibited larger NiO crystallite sizes (26.8, 21.7, and 24.1 nm, respectively), suggesting higher mobility of nickel species during thermal treatment and preferential crystallite growth. These structural differences are expected to influence the catalysts' textural and redox properties, as discussed in the following sections.

For the metallic phase, the Ni⁰ lattice parameters were close to the reference value reported for cubic metallic Ni ($a \approx 0.3524$ nm; PDF#04-0850), indicating that NiO reduction led to Ni⁰ formation with no evidence of Ni-Ru alloy formation. Minor deviations, particularly for NiRu/Al₂O₃, can be attributed to the small crystallite size, diffraction peak broadening, and limitations of the Scherrer approach, rather than meaningful distortions of the Ni⁰ lattice (Cullity & Stock, 2001).

In terms of metallic crystallite size, NiRu/Al₂O₃ again exhibited the smallest Ni⁰ crystallite diameter (~ 3.4 nm), consistent with high dispersion of the metallic phase. Conversely, catalysts supported on CeO₂, CeZrO₂, and TiO₂ showed larger Ni⁰ crystallite sizes (14.4, 17.1,

and 18.3 nm), highlighting the influence of the support on dispersion and stability of supported metal phases, as widely reported in the literature (Bartholomew, 2001).

Table 5.2: Lattice parameter and crystallite size estimated by XRD.

Catalyst	NiO lattice parameter (nm)	NiO crystallite size (nm)	Ni ⁰ lattice parameter (nm)	Ni ⁰ crystallite size (nm)
NiRu/Al ₂ O ₃	0.4163	5.1	0.3564	3.4
NiRu/ZrO ₂	0.4187	14.1	0.3498	5.7
NiRu/CeO ₂	0.4184	26.8	0.3529	14.4
NiRu/CeZrO ₂	0.4186	21.7	0.3534	17.1
NiRu/TiO ₂	0.4377	24.1	0.3529	18.3

5.3.1.2 Nitrogen (N₂) adsorption–desorption

The textural properties of the supported bimetallic NiRu catalysts were determined by N₂ adsorption-desorption. The corresponding adsorption–desorption isotherms are shown in Figure 5.3.

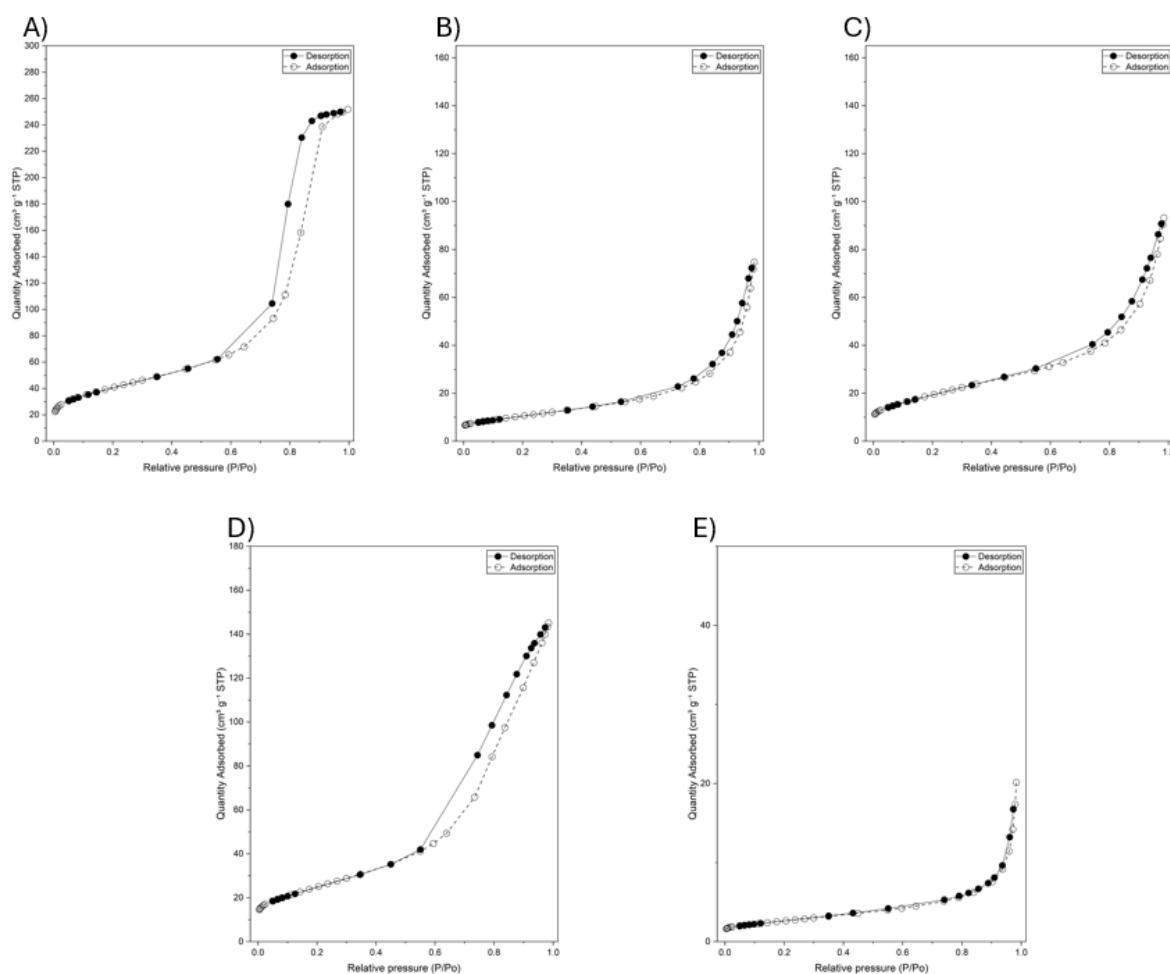


Figure 5.3: N₂ adsorption-desorption isotherms of the calcined and reduced/passivated catalysts: (A) NiRu/Al₂O₃; (B) NiRu/CeO₂; (C) NiRu/CeZrO₂; (D) NiRu/TiO₂; (E) NiRu/ZrO₂.

With the exception of NiRu/TiO₂ (curve D), all catalysts exhibited type IV isotherms, which are characteristic of mesoporous materials. A hysteresis loop was also observed, with its type depending on the sample. NiRu/Al₂O₃ displayed an H2(b)-type hysteresis loop, typically associated with pore blocking and/or constrictions with a broad distribution of neck sizes. In contrast, NiRu/CeO₂, NiRu/CeZrO₂, and NiRu/ZrO₂ (curve E) showed H3-type hysteresis

loops, which are commonly attributed to non-rigid aggregates of plate-like particles and/or macropores that are not fully filled by pore condensate (Thommes et al., 2015).

Specific surface area (SBET) and total pore volume (PV), derived from the N₂ adsorption-desorption data, are summarized in Table 5.3. The textural properties varied markedly with support identity and followed the decreasing order: NiRu/Al₂O₃ > NiRu/ZrO₂ > NiRu/CeZrO₃ > NiRu/CeO₂ > NiRu/TiO₂.

Table 5.3: Textural properties of the catalysts.

Catalyst	SBET (m ² g ⁻¹)	Pore volume (PV) (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter (nm)
NiRu/Al ₂ O ₃	145	0.39	8.3
NiRu/TiO ₂	9	0.03	11.3
NiRu/ZrO ₂	90	0.23	7.1
NiRu/CeO ₂	38	0.12	10.1
NiRu/CeZrO ₂	68	0.14	7.3

NiRu/Al₂O₃ exhibited the highest specific surface area (145 m² g⁻¹) and the largest pore volume (0.39 cm³ g⁻¹), indicating that alumina largely preserved its textural stability after impregnation and calcination. Conversely, NiRu/TiO₂ showed substantially lower SBET (9 m² g⁻¹) and VP (0.03 cm³ g⁻¹), consistent with its inherently low surface area and/or partial sintering under the applied thermal treatments.

Despite these pronounced differences in surface area and pore volume, all catalysts displayed average pore diameters within the mesoporous range (7.1-11.3 nm), according to the IUPAC classification. Mesoporosity is particularly relevant for reactions involving nitrogen-containing aromatic molecules such as indole, because diffusional limitations become significant mainly when pore dimensions approach the kinetic diameter of the reacting species (Csicsery, 1984). Given the effective molecular diameter of indole (~ 5.8 Å), the ratio between the average pore diameter and the molecular size remains sufficiently high to avoid the severe intrapore diffusion regime typical of microporous materials (Isaacs et al., 2019). Therefore, from a purely geometric perspective, the mesoporous structures of the analyzed catalysts are favorable for intraparticle mass transport during indole HDN.

5.3.2 Catalytic activity: indole HDN

The catalytic performance of NiRu catalysts supported on Al_2O_3 , ZrO_2 , CeZrO_2 , CeO_2 , and TiO_2 was assessed in the indole HDN. Indole was selected as a model compound representative of refractory aromatic nitrogen species commonly found in microalgae-derived HTL bio-oils (Biller & Ross, 2011; Yang et al., 2015).

Indole conversions achieved with NiRu/ Al_2O_3 , NiRu/ ZrO_2 , NiRu/ CeZrO_2 , NiRu/ CeO_2 , and NiRu/ TiO_2 were 67.7 %, 54.7 %, 46.4 %, 39.9 %, and 21.6 % respectively. Conversion clearly depended on the support, following the decreasing order: NiRu/ Al_2O_3 > NiRu/ ZrO_2 > NiRu/ CeZrO_2 > NiRu/ CeO_2 > NiRu/ TiO_2 .

These results suggest that metallic Ni dispersion directly influences catalytic activity by promoting the initial hydrogenation of indole's heterocyclic ring, widely recognized as a key prerequisite for subsequent C-N bond cleavage (Dinamarca et al., 2019; Zhang & Ozkan, 1996; Zhao et al., 2023).

In this context, NiRu/Al₂O₃ delivered the highest conversion (67.7 %) and exhibited the smallest Ni⁰ crystallite size (≈ 3.4 nm; Table 5.2), indicating a highly dispersed metallic phase. This superior performance can be attributed to the combination of high specific surface area and the likely presence of moderate acidity on alumina, which can facilitate adsorption of the heteroaromatic ring and promote dispersion of the bimetallic phase (Valdés-Martínez et al., 2017).

For ceria-based supports, the ability of CeO₂ to reversibly switch between Ce³⁺ and Ce⁴⁺ oxidation states (electronic property) favors the formation and stabilization of oxygen vacancies in the crystal lattice (structural property). According to Trovarelli (1996), these vacancies can act as Lewis acid sites, which are important for adsorption and activation of N-containing molecules such as indole. Moreover, metal-support interfacial interactions can influence electron density and H₂ activation in HDN steps, as discussed by Prins (2000). The improved performance of NiRu/CeZrO₂ relative to NiRu/CeO₂ is attributed to Zr doping: the isomorphic substitution of Ce⁴⁺ (0.97 Å) by smaller Zr⁴⁺ ions (0.84 Å) enhances oxygen-vacancy formation and support reducibility (Zhang et al., 2020), partially compensating for the lower metal dispersion typically observed on these oxides compared with high-surface-area supports such as Al₂O₃ (Wang & Lu, 1998).

Although NiRu/TiO₂ exhibited pore diameters compatible with indole diffusion, its catalytic performance was the lowest. As indicated in Table 5.3, this behavior can be ascribed to the combination of low surface area, larger metallic crystallites, and possible strong metal–support interaction (SMSI) effects. Such interactions may decrease the fraction of exposed metallic sites or unfavorably alter their electronic properties, thereby limiting indole adsorption and hydrogenation even in the absence of geometric diffusion constraints.

Overall, the model-compound results provide clear criteria for selecting a catalyst for upgrading real HTL bio-oil. Catalysts that combine high metal dispersion with good structural accessibility tend to be more effective for removing aromatic nitrogen compounds and are therefore promising candidates for hydrotreating microalgae-derived bio-oils under more complex, realistic conditions.

5.3.3 HTL product yields and valorization

The mass distribution of HTL products (bio-oil, aqueous phase, solid residue, and gas), summarized in Table 5.4, shows a consistent yield profile. The bio-oil yield (22.85 ± 8 %) is in agreement with values reported for HTL of wastewater-grown microalgae under comparable conditions (Han et al., 2019; Kiran Kumar et al., 2018; Silva et al., 2024), reinforcing HTL as an efficient route for the direct conversion of wet microalgal biomass into a liquid intermediate with high energy density.

The aqueous phase and solid residue presented average yields of 21.96 ± 4.0 % and 22.48 ± 2.1 %, respectively, whereas the gas fraction accounted for a minor share of the overall mass balance (1.82 ± 1.0 %). The remaining fraction (~ 30.9 %) is attributed to volatile losses during solvent recovery and operational losses inherent to bench-scale experiments. Similar mass-balance closures have been reported for HTL systems processing microalgal biomass, supporting the reproducibility of this product distribution (Eboibi et al., 2014; Silva et al., 2024). Overall, this distribution reflects the high protein content and biochemical complexity of microalgae. Protein-rich biomass favors the partitioning of soluble nitrogenous compounds into the aqueous phase via hydrolysis and deamination reactions, whereas recalcitrant carbohydrates and repolymerization pathways contribute to solid residue formation (Biller & Ross, 2011; Toor et al., 2011).

Table 5.4: HTL product yields.

HTL phase	Yield (%)
Aqueous phase	21.9 ± 4
Solid phase	22.5 ± 2
Bio-oil	22.9 ± 8
Gas	1.8 ± 1

Elemental analysis (Table 5.5) indicates a clear energetic upgrading of bio-oil relative to the original biomass. The bio-oil is markedly enriched in carbon and hydrogen (≈ 79.7 wt % C and 9.5 wt % H), consistent with the predominance of deoxygenation pathways (e.g., decarboxylation and dehydration) that remove heteroatoms from the organic matrix.

This compositional shift resulted in pronounced energy densification: the HHV of the crude bio-oil reached 40.1 MJ kg^{-1} , corresponding to an increase of ~ 95 % relative to the starting biomass (20.6 MJ kg^{-1}) and approaching conventional petroleum values ($\approx 42\text{-}44 \text{ MJ kg}^{-1}$). These results align with HTL bio-oils obtained from lipid- and protein-rich feedstocks (Couto et al., 2018; Ren et al., 2018), highlighting the potential of HTL bio-oil as a precursor for liquid transportation fuels.

Table 5.5: Elemental composition of feedstock and HTL-derived products (wt %).

Material	C	H	N	S	O*
Microalgae biomass	45.8 %	6.5 %	6.7 %	0.4 %	25.3 %
Solid residues	35.8 %	4.8 %	1.9 %	0.2 %	57.3 %
Crude bio-oil	79.7 %	9.5 %	6.0 %	0.9 %	4.0 %
Upgraded bio-oil	83.0 %	12.1 %	5.2 %	0.1 %	0.0 %

*O calculated by difference.

In parallel, the data indicate strong deoxygenation ($\approx 84\%$), reducing oxygen from ~ 25 wt % in the original biomass to < 10 wt % in the bio-oil. Lower oxygen content decreases polarity and acidity and typically improves thermal stability, bringing product properties closer to those required for SAF precursors. In contrast, nitrogen in the bio-oil remained high (~ 6 wt %), indicating that a substantial fraction of biomass nitrogen is transferred into the organic phase, likely as stable heterocyclic structures (e.g., indoles, pyrroles). The persistence of N (and, to a lesser extent, S) represents a key technical challenge: beyond serving as precursors of NO_x and SO_x emissions, these contaminants can poison acid catalysts in downstream refining operations (Marangon et al., 2024).

The overall chemical evolution is summarized by the Van Krevelen diagram (Figure 5.4). The displacement of the bio-oil relative to the biomass reflects the dominance of dehydration and decarboxylation, yielding a reduced O/C ratio (Silva et al., 2024). However, the H/C ratio remains below the values typically required for drop-in transportation fuels. While commercial gasoline and diesel commonly exhibit H/C ratios around 2.25 and 1.92, respectively, with essentially zero O/C, the HTL bio-oil still falls within a transitional region closer to heavy oils or bitumen. This suggests that carbon densification occurred partly through formation of cyclic and unsaturated structures rather than saturated aliphatic chains typical of conventional fuels. During HTL, the complex interaction between protein- and carbohydrate-derived hydrolysis products promotes Maillard-type reactions, leading to aromatic N-heterocycles such as pyrroles, indoles, and pyridines (Leng et al., 2023; Matricon et al., 2023). Because these structures are hydrogen-deficient compared to linear hydrocarbons, they constrain the final H/C ratio and reinforce the need for catalytic hydrogenation (hydrotreatment) to stabilize and upgrade the bio-oil.

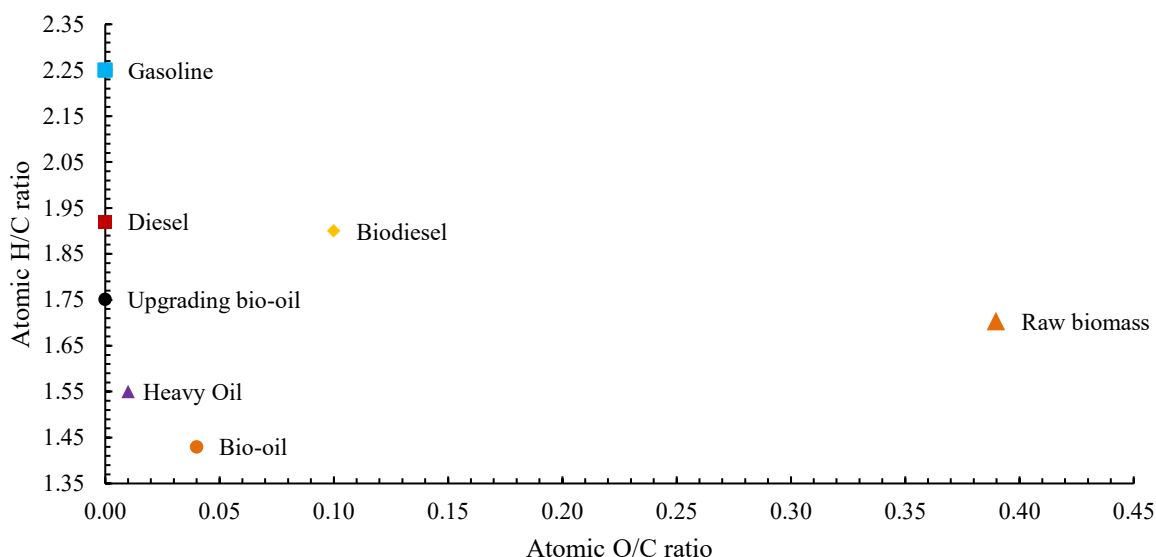


Figure 5.4: Van Krevelen diagram for bio-oil produced at 300 °C for 30 min.

The structural complexity inferred from elemental composition and atomic ratios is corroborated by the GC-MS profile typically reported for microalgae-derived HTL bio-oils (Silva et al., 2024). Major compounds reflect the coexistence of degradation products from different macromolecules, confirming that HTL simultaneously promotes hydrolysis, decarboxylation, and repolymerization of cellular constituents.

In general, HTL bio-oils from wastewater-grown microalgae contain a significant fraction of free fatty acids derived from lipid hydrolysis, particularly long-chain C16 and C18 carboxylic acids. GC×GC-MS/FID analyses indicate that C16-C18 carboxylic acids formed via hydrolysis of di- and triglycerides can represent up to ~40 % of the organic fraction, evidencing efficient hydrolysis, whereas complete conversion of these acids into hydrocarbons via decarboxylation remains limited under typical operating conditions (Magalhães et al., 2023).

The most critical chemical evidence, however, lies in the nitrogenous fraction. Several studies report abundant heterocyclic compounds such as indole and methylated derivatives (e.g., 1H-indole-2-methyl, 9H-pyrido[3,4-b]indole). The prevalence of these structures supports the hypothesis that proteins undergo cyclization routes, often associated with Maillard reactions involving carbohydrates, rather than simple deamination (Leng et al., 2023; Matricon et al., 2023). In addition, the detection of long-chain amides (e.g., hexadecanamide) indicates condensation reactions between fatty acids and amino-acid decomposition products, as described by Chiaberge et al. (2013). These lipid-protein interactions generate compounds that retain both nitrogen and oxygen in the bio-oil, making catalytic upgrading mandatory to convert amides and heterocycles into hydrocarbon-like products.

From a global chemical standpoint, the combination of high C and H contents, partial oxygen removal, and persistent nitrogen indicates that the HTL bio-oil is a highly complex mixture of still-functionalized organic compounds. This residual functionality arises from oxygen- and nitrogen-containing groups embedded in relatively stable molecular structures such as free fatty acids, amides, and aromatic N-heterocycles formed through incomplete hydrolysis, condensation, and cyclization reactions during HTL (Chiaberge et al., 2013; Leng et al., 2023; Matricon et al., 2023). Consequently, elemental parameters and atomic ratios provide strong evidence that selective nitrogen removal is a mandatory step to enable HTL bio-oil as an SAF precursor, justifying the catalytic hydrotreatment strategies discussed in the following sections. In this context, catalyst efficiency becomes decisive not only for product quality but also for the overall process viability.

Beyond bio-oil, the aqueous phase is highly relevant from a process-integration perspective. This fraction is rich in soluble organics, with short-chain organic acids, especially propionic and acetic acids, often predominating. Recent studies suggest that aqueous streams

enriched in propionic acid can be used as substrates in biotechnological routes. For example, Sriyapai et al. (2022) evaluated propionic acid as a co-substrate/auxiliary carbon source for cell growth and biosynthesis of the biodegradable biopolymer poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) by *Paraburkholderia* sp. PFN29, reporting higher PHBV concentrations ($3.08 \pm 0.06 \text{ g L}^{-1}$; 62.8 % PHBV content in $4.89 \pm 0.20 \text{ g L}^{-1}$ cell dry weight). Similarly, Catalán et al. (2018) investigated propionic acid as a precursor for producing polyhydroxyalkanoates (PHAs) with improved properties, specifically the copolymer P(3HB-co-3HV), and concluded that propionate-to-3HV conversion efficiency is a critical parameter; propionate co-feeding can substantially increase the 3HV molar fraction (from ~2 % to ~14-26 % in optimized strains). Thus, valorizing aqueous-phase organics into PHAs could simultaneously reduce wastewater organic load and strengthen HTL integration within a biorefinery concept.

The solid residue ($\approx 22 \text{ %}$ yield) also shows valorization potential beyond disposal, as it retains substantial carbon and oxygen. The literature reports its conversion into carbonaceous materials with catalytic, adsorptive, or electrochemical applications. Kandasamy et al. (2021) demonstrated that recycled biochar synthesized from *Spirulina platensis* and impregnated with CeO_2 decreased bio-oil oxygen and nitrogen contents and increased HHV to 35.64 MJ kg^{-1} . More recently, Adam et al. (2026) studied biocompatible activation of solid residue and reported an activated carbon with a specific capacitance of 27.13 F g^{-1} at 0.08 A g^{-1} , comparable to commercial activated carbon YP80-F (30 F g^{-1}), and 85 % capacitance retention after 10,000 cycles following hydrothermal activation using potassium bicarbonate (KHCO_3). Such recycling strategies can enhance overall microalgal biomass valorization after HTL and improve the global efficiency of the platform.

Taken together, HTL yield and valorization results show that, while the process is effective in producing an energy-dense bio-oil, integrating strategies to utilize the aqueous

phase and solid residue is essential to consolidate microalgae HTL as a sustainable platform within advanced biorefineries.

5.3.4 Upgraded bio-oil

Catalytic upgrading of the HTL bio-oil aimed primarily at removing heteroatoms (O, N, and S), with an emphasis on denitrogenation, which is widely recognized as the most challenging step in upgrading microalgae-derived bio-oils. To this end, an initial catalytic screening was performed using indole as a model compound, selected to represent refractory aromatic N-heterocycles commonly found in microalgal bio-oils. NiRu/Al₂O₃ achieved the highest indole conversion and was therefore selected for hydrotreating the real bio-oil.

When applied to the crude bio-oil, NiRu/Al₂O₃ induced substantial changes in the elemental composition of the liquid product. The upgraded bio-oil contained 82.95 wt % C and 12.1 wt % H, along with pronounced decreases in sulfur and oxygen, corresponding to ~90 % and ~100% removal, respectively. In contrast, nitrogen removal was limited to ~13 %, resulting in a residual N content of 5.19 wt %. This behavior highlights a key difference between catalyst performance in model systems and in complex real matrices and is consistent with the heteroatom removal trend commonly reported in the literature: HDS > HDO > HDN (Pongsiriyakul et al., 2021).

Although NiRu/Al₂O₃ showed high activity in indole HDN, the modest nitrogen decrease observed for the real bio-oil (from 5.98 wt % to 5.19 wt %) indicates that model-compound tests may overestimate denitrogenation under realistic conditions. While model molecules probe intrinsic catalytic potential under controlled environments, real HTL bio-oil is a highly complex mixture of nitrogen-, oxygen-, and sulfur-containing species. Magalhães et al. (2023) showed, using NiW/Al₂O₃, that strongly polar compounds such as indoles, phenols, and related species compete during hydrotreatment, decreasing the availability of active sites for

selective denitrogenation. This effect is particularly relevant for microalgal bio-oils, which contain high concentrations of functionalized compounds, as indicated by the elemental composition of the crude bio-oil.

The high efficiency in oxygen and sulfur removal can be attributed to the higher reactivity of C-O and C-S bonds under hydrotreatment conditions, which are more readily hydrogenated and cleaved even under relatively moderate severity. In contrast, denitrogenation remains limited due to the structural stability of aromatic N-heterocycles. As discussed by Zhao et al. (2023), the lone-pair electrons on nitrogen participate in conjugated π systems within aromatic rings, increasing resonance stabilization of C-N bonds and making their cleavage energetically unfavorable. Consequently, HDN typically requires prior hydrogenation of the aromatic ring, followed by ring opening and subsequent nitrogen removal as ammonia, steps that demand higher hydrogen consumption and more severe operating conditions (Guo et al., 2021; Haider et al., 2018a).

The results obtained here are consistent with previous studies on microalgal bio-oil hydrotreatment. Haider et al. (2018b) reported that, even under severe conditions (350-400 °C and high H₂ pressures), oxygen removal can approach 100 %, whereas denitrogenation rarely exceeds 50-60 % and depends strongly on temperature, hydrogen pressure, and catalyst type. They also noted that higher temperatures (e.g., 400 °C) can enhance HDN but often at the expense of fuel quality due to increased coke formation, polymerization reactions, and hydrogen loss through secondary pathways.

Similar trends were reported by Castello et al. (2024), who showed that oxygen can be substantially removed at around 300 °C, whereas nitrogen removal requires progressively harsher conditions with concomitant increases in hydrogen consumption. These authors further emphasize that multi-stage strategies, such as an initial stabilization pretreatment around 250

°C, can improve HDN efficiency by stabilizing the bio-oil before applying more severe conditions, thereby mitigating coking and catalyst deactivation.

Within this framework, the performance observed for NiRu/Al₂O₃ is consistent with the state of the art. Its high HDO and HDS efficiency confirms strong hydrogenation activity, whereas the limited nitrogen removal reflects an intrinsic constraint imposed by the chemical complexity of microalgal bio-oil.

From a product-quality perspective, near-complete oxygen and sulfur removal, combined with increased carbon and hydrogen contents, indicates higher thermal stability and greater energy density in the upgraded bio-oil, bringing it closer to the properties desired for refinery intermediates (Figure 5.5). However, the persistence of nitrogen reinforces the need for additional upgrading strategies, such as multi-stage hydrotreatment (Castello et al., 2024; Magalhães et al., 2023) and/or subsequent hydrocracking and isomerization steps, as proposed by Magalhães et al. (2023) for SAF production.

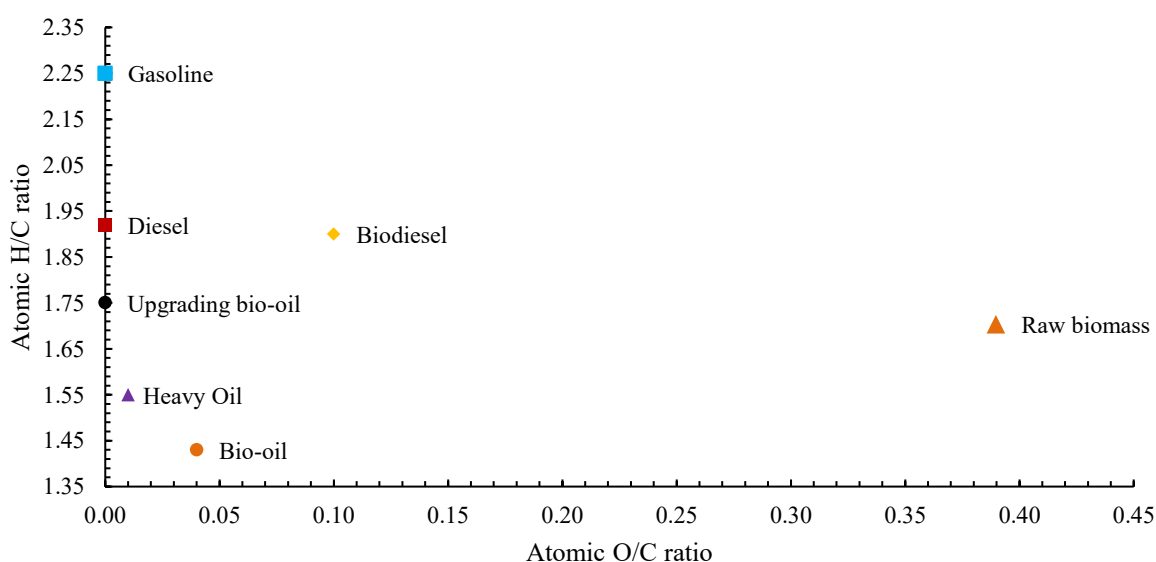


Figure 5.5: Van Krevelen diagram of bio-oil upgraded at 375 °C for 1 h using the NiRu/Al₂O₃ catalyst.

In summary, the results demonstrate that NiRu/Al₂O₃ is highly effective for removing oxygen and sulfur from microalgal bio-oil, whereas denitrogenation remains the key technological bottleneck. This widely reported limitation indicates that achieving effective HDN for microalgal bio-oils requires not only intrinsically active catalysts, but also integrated process strategies capable of handling the high chemical complexity of these matrices.

5.4 Conclusion

This study assessed the technical feasibility of integrating wastewater treatment with the production of sustainable aviation fuel (SAF) precursors via hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgal biomass. Cultivating microalgae in wastewater enabled the production of an energy-dense bio-oil, with a higher heating value (HHV) of 40.1 MJ kg⁻¹, substantially higher than that of the raw biomass.

Catalyst screening using indole as a model compound proved essential to discriminate the performance of the evaluated systems and identified the bimetallic NiRu/Al₂O₃ catalyst as the most active, achieving 67.7 % indole conversion. This superior performance was attributed to the combination of the support's high specific surface area, high dispersion of the metallic phase, and likely the presence of moderate acidity. When applied to real HTL bio-oil, NiRu/Al₂O₃ showed high hydrotreating efficiency, enabling near-complete oxygen removal and ~90 % sulfur reduction, confirming its strong hydrogenation activity.

Nevertheless, HDN was confirmed as the main technological bottleneck, with nitrogen removal limited to ~13 % in the real bio-oil. This result highlights the high structural stability of aromatic nitrogen species in microalgal bio-oil, as well as competitive adsorption and catalyst poisoning effects that are inherent to complex real matrices. Therefore, while NiRu/Al₂O₃ is a robust candidate for biofuel upgrading, producing SAF that meets international

specifications will require additional refining strategies and/or the development of new catalysts.

Future work should include multi-stage hydrotreatment schemes and the development of more selective catalysts for C-N bond cleavage. In this context, integrating advanced approaches, such as machine-learning methods for optimizing operating conditions and enabling rational catalyst design, emerges as a promising pathway. Overall, the results reinforce the potential of microalgae HTL as an integrated platform for advanced biorefineries, while also underscoring that selective nitrogen removal remains one of the key scientific and technological challenges for fully enabling these bio-oils as sustainable aviation fuels.

References

- Adam, K.M., Mevada, C., Parihar, V.S., Tewari, A., Pourkheirollah, H., Keskinen, J., Mäntysalo, M., 2026. High yield low temperature biocompatible activation of biochar for sustainable supercapacitors. *Biomass Bioenergy* 208. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.108857>
- Ashok, B., Hariram, N., Siengchin, S., Rajulu, A.V., 2020. Modification of tamarind fruit shell powder with in situ generated copper nanoparticles by single step hydrothermal method. *Journal of Bioresources and Bioproducts* 5, 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.07.003>
- Bartholomew, C.H., 2001. Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General*.
- Biller, P., Ross, A.B., 2011. Potential yields and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. *Bioresour. Technol.* 102, 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.028>
- Brunet, S., Roy, T., Lebeau, B., Michelin, L., Blin, J.L., 2024. Hydrodenitrogenation of 1, 2, 3, 4-Tetrahydroquinoline Over CoMoS/Mesostructured TiO₂ Catalysts. *Energy Technology* 12. <https://doi.org/10.1002/ente.202400321>
- Calijuri, M.L., Silva, T.A., Magalhães, I.B., Pereira, A.S.A. de P., Marangon, B.B., Assis, L.R. de, Lorentz, J.F., 2022. Bioproducts from microalgae biomass: Technology, sustainability, challenges and opportunities. *Chemosphere*. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135508>
- Castello, D., Salman Haider, M., Chiaberge, S., Aistrup Rosendahl, L., 2024. Understanding catalytic hydrotreating of hydrothermal liquefaction nitrogen-rich biocrude in a two-stage continuous hydrotreater. *Chemical Engineering Journal* 481. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148333>
- Catalán, A.I., Malan, A.K., Ferreira, F., Gill, P.R., Batista, S., 2018. Propionic acid metabolism and poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate production by a prpC mutant of *Herbaspirillum seropedicae* Z69. *J. Biotechnol.* 286, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2018.09.008>
- Chiaberge, S., Leonardis, I., Fiorani, T., Bianchi, G., Cesti, P., Bosetti, A., Crucianelli, M., Reale, S., De Angelis, F., 2013. Amides in bio-oil by hydrothermal liquefaction of organic

wastes: A mass spectrometric study of the thermochemical reaction products of binary mixtures of amino acids and fatty acids. *Energy and Fuels* 27, 5287–5297. <https://doi.org/10.1021/ef4009983>

Choudhary, P., Assemany, P.P., Naaz, F., Bhattacharya, A., Castro, J. de S., Couto, E. de A. do C., Calijuri, M.L., Pant, K.K., Malik, A., 2020. A review of biochemical and thermochemical energy conversion routes of wastewater grown algal biomass. *Science of the Total Environment* 726. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137961>

Couto, E.A., Pinto, F., Varela, F., Reis, A., Costa, P., Calijuri, M.L., 2018. Hydrothermal liquefaction of biomass produced from domestic sewage treatment in high-rate ponds. *Renew. Energy* 118, 644–653. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.041>

Csicsery, S.M., n.d. Shape-selective catalysis in zeolites.

Magalhães, B., Checa, R., Lorentz, C., Afanasiev, P., Laurenti, D., Geantet, C., 2023a. Catalytic hydroconversion of HTL micro-algal bio-oil into biofuel over NiWS/Al₂O₃. *Algal Res.* 71. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2023.103012>

Magalhães, B., Matricón, L., Ramirez Romero, L.A., Checa, R., Lorentz, C., Chambonniere, P., Delrue, F., Roubaud, A., Afanasiev, P., Laurenti, D., Geantet, C., 2023b. Catalytic hydrotreatment of bio-oil from continuous HTL of *Chlorella sorokiniana* and *Chlorella vulgaris* microalgae for biofuel production. *Biomass Bioenergy* 173. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106798>

de Souza, P. M. Desenvolvimento de catalisadores para produção de combustíveis líquidos a partir do HDO de moléculas modelo. 2014, 65-67 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, 2014.

Dinamarca, R., Valles, V., Ledesma, B., Campos, C.H., Pecchi, G., Beltramone, A., 2019. Magnetic Fe₃O₄@SiO₂-Pt and Fe₃O₄@SiO₂-Pt@SiO₂ structures for HDN of indole. *Materials* 12. <https://doi.org/10.3390/MA12233878>

DuBois, Michel., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, Fred., 1956. Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances. *Anal. Chem.* 28, 350–356. <https://doi.org/10.1021/ac60111a017>

Eboibi, B.E.O., Lewis, D.M., Ashman, P.J., Chinnasamy, S., 2014. Hydrothermal liquefaction of microalgae for biocrude production: Improving the biocrude properties with vacuum distillation. *Bioresour. Technol.* 174, 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.029>

Guo, B., Walter, V., Hornung, U., Dahmen, N., 2019. Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris* and *Nannochloropsis gaditana* in a continuous stirred tank reactor and hydrotreating of biocrude by nickel catalysts. *Fuel Processing Technology* 191, 168–180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.003>

Guo, Y., He, H., Liu, X., Chen, Z., Rioux, R.M., Janik, M.J., Savage, P.E., 2021. Ring-opening and hydrodenitrogenation of indole under hydrothermal conditions over Ni, Pt, Ru, and Ni-Ru bimetallic catalysts. *Chemical Engineering Journal* 406. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126853>

Haider, M.S., Castello, D., Michalski, K.M., Pedersen, T.H., Rosendahl, L.A., 2018a. Catalytic hydrotreatment of microalgae biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: Heteroatom removal and their distribution in distillation cuts. *Energies (Basel)*. 11. <https://doi.org/10.3390/en11123360>

Haider, M.S., Castello, D., Michalski, K.M., Pedersen, T.H., Rosendahl, L.A., 2018b. Catalytic hydrotreatment of microalgae biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: Heteroatom removal and their distribution in distillation cuts. *Energies (Basel)*. 11. <https://doi.org/10.3390/en11123360>

Han, Y., Hoekman, S.K., Cui, Z., Jena, U., Das, P., 2019. Hydrothermal liquefaction of marine microalgae biomass using co-solvents. *Algal Res.* 38. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101421>

He, Sufang, Zhang, L., He, Suyun, Mo, L., Zheng, X., Wang, H., Luo, Y., 2015. Ni/SiO₂ Catalyst Prepared with Nickel Nitrate Precursor for Combination of CO₂ Reforming and Partial Oxidation of Methane: Characterization and Deactivation Mechanism Investigation. *J. Nanomater.* 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/659402>

Hoebler, C., Barry, J.L., David, A., Delort-laval, J., 1989. Rapid Acid Hydrolysis of Plant Cell Wall Polysaccharides and Simplified Quantitative Determination of Their Neutral Monosaccharides by Gas-Liquid Chromatography. *J. Agric. Food Chem.* 37, 360–367. <https://doi.org/10.1021/jf00086a020>

Huang, W., Zhou, Y., Wei, Q., Liu, X., Zhang, P., Xu, Z., Yu, Z., Wang, X., Liu, H., Dai, X., Yang, H., 2022. Synthesis of mesoporous TiO₂-Al₂O₃ composites supported NiW hydrotreating catalysts and their superior catalytic performance for heavy oil hydrodenitrogenation. *Fuel* 319. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123802>

Isaacs, M.A., Robinson, N., Barbero, B., Durndell, L.J., Manayil, J.C., Parlett, C.M.A., D'Agostino, C., Wilson, K., Lee, A.F., 2019. Unravelling mass transport in hierarchically porous catalysts. *J. Mater. Chem. A Mater.* 7, 11814–11825. <https://doi.org/10.1039/c9ta01867k>

Kandasamy, S., Devarayan, K., Bhuvanendran, N., Zhang, B., He, Z., Narayanan, M., Mathi-man, T., Ravichandran, S., Pugazhendhi, A., 2021. Accelerating the production of bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae via recycled biochar-supported catalysts. *J. Environ. Chem. Eng.* 9. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105321>

Kasĭpar, J., Fornasiero, P., & Graziani, M. (n.d.). Use of CeO₂-based oxides in the three-way catalysis. *Catalyst Today* 50. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00510-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00510-0)

Kiran Kumar, P., Vijaya Krishna, S., Verma, K., Pooja, K., Bhagawan, D., Srilatha, K., Himabindu, V., 2018. Bio oil production from microalgae via hydrothermal liquefaction technology under subcritical water conditions. *J. Microbiol. Methods* 153, 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2018.09.014>

Krishnan, R.Y., Manikandan, S., Subbaiya, R., Kim, W., Karmegam, N., Govarthanan, M., 2022. Advanced thermochemical conversion of algal biomass to liquid and gaseous biofuels: A comprehensive review of recent advances. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* 52. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102211>

Leng, L., Zhou, J., Li, T., Vlaskin, M., Zhan, H., Peng, H., Huang, H., Li, H., 2023. Nitrogen heterocycles in bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of biomass: A review. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126995>

Levasseur, W., Perré, P., Pozzobon, V., 2020. A review of high value-added molecules production by microalgae in light of the classification. *Biotechnol. Adv.* <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107545>

Limb, B.J., Smith, J.P., Simske, S.J., Quinn, J.C., 2025. Cultivating clarity: understanding the impact of land cost assumptions on biofuel viability. *Environmental Sustainability* 8, 61–70. <https://doi.org/10.1007/s42398-025-00335-1>

- Liu, C., Tu, C., Liu, L., Feng, C., Vinokurov, V.A., Huang, W., 2025. New NiMo catalysts supported on sulfuric acid modified halloysite nanotubes for quinoline hydrodenitrogenation. *Fuel* 381. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133407>
- Liu, C., Wei, Q., Zhou, Y., Liu, X., Deng, K., Huang, W., Liu, H., Yu, Z., 2023. A study on the role of Ti/Si atomic ratios in the hydrodenitrogenation activity of NiMo/TiO₂-SiO₂ catalyst. *Fuel* 338. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126922>
- Liu, H., Tang, Y., Ma, X., Tang, J., Deng, J., Yue, W., 2025. Calcium looping-enhanced biomass gasification for methanol production: Integrating methane dry reforming and carbon utilization. *Sep. Purif. Technol.* 354. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129377>
- Liu, X., Guo, Y., Xu, D., Guan, Q., 2022. A review on recent advances in clean microalgal bio-oil production via catalytic hydrothermal deoxygenation. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132978>
- Lou, Y., Xu, J., Zhang, Y., Pan, C., Dong, Y., Zhu, Y., 2020. Metal-support interaction for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to single atoms. *Mater. Today Nano.* <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100093>
- Marangon, B.B., Castro, J. de S., Assemany, P.P., Machado, N.A., Calijuri, M.L., 2024. Wastewater-grown microalgae biomass as a source of sustainable aviation fuel: Life cycle assessment comparing hydrothermal routes. *J. Environ. Manage.* 360. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121164>
- Matricon, L., Roubaud, A., Haarlemmer, G., Geantet, C., 2023. The challenge of nitrogen compounds in hydrothermal liquefaction of algae. *Journal of Supercritical Fluids.* <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105867>
- Miranda, A.M., Ocampo, D., Vargas, G.J., Ríos, L.A., Sáez, A.A., 2021. Nitrogen content reduction on *Scenedesmus obliquus* biomass used to produce biocrude by hydrothermal liquefaction. *Fuel* 305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121592>
- Mishra, S., Mohanty, K., 2020. Co-HTL of domestic sewage sludge and wastewater treatment derived microalgal biomass – An integrated biorefinery approach for sustainable biocrude production. *Energy Convers. Manag.* 204. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112312>

Mustapha, S.I., Mohammed, U.A., Bux, F., Isa, Y.M., 2022. Catalytic hydrothermal liquefaction of nutrient-stressed microalgae for production of high-quality bio-oil over Zr-doped HZSM-5 catalyst. *Biomass Bioenergy* 163. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106497>

Nguyen, M.T., Tayakout-Fayolle, M., Chainet, F., Pirngruber, G.D., Geantet, C., 2017. Use of kinetic modeling for investigating support acidity effects of NiMo sulfide catalysts on quino-line hydrodenitrogenation. *Appl. Catal. A Gen.* 530, 132–144. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.015>

Perry, S.W., Chilton, C.N., 1973. *Chemical Engineers' Handbook*, fifth ed. McGraw-Hill, New York, USA.

Pongsiriyakul, K., Kiatkittipong, W., Adhikari, S., Lim, J.W., Lam, S.S., Kiatkittipong, K., Dankeaw, A., Reubroycharoen, P., Laosiripojana, N., Faungnawakij, K., Assabumrungrat, S., 2021. Effective Cu/Re promoted Ni-supported γ -Al₂O₃ catalyst for upgrading algae bio-crude oil produced by hydrothermal liquefaction. *Fuel Processing Technology* 216. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106670>

Prins, R., 2000. /12/19) Textures 2.0 ADVANCES IN CATALYSIS.

Puello-Polo, E., Betancourt, P., Méndez, F.J., 2025. Enhanced hydrotreating performance of hierarchical NiMo-S/Al₂O₃ catalysts through ZrO₂ incorporation and template-driven structural modulation. *Catal. Today* 443. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114973>

Ren, R., Han, X., Zhang, H., Lin, H., Zhao, J., Zheng, Y., Wang, H., 2018. High yield bio-oil production by hydrothermal liquefaction of a hydrocarbon-rich microalgae and biocrude upgrading. *Carbon Resources Conversion* 1, 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.07.008>

Renuka, N., Ratha, S.K., Kader, F., Rawat, I., Bux, F., 2021. Insights into the potential impact of algae-mediated wastewater beneficiation for the circular bioeconomy: A global perspective. *J. Environ. Manage.* 297. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113257>

Roy, P., Jahromi, H., Rahman, T., Adhikari, S., Feyzbar-Khalkhali-Nejad, F., Barbary Hassan, E., Oh, T.S., 2022. Understanding the effects of feedstock blending and catalyst support on hydrotreatment of algae HTL biocrude with non-edible vegetable oil. *Energy Convers. Manag.* 268. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115998>

- Shakya, R., Adhikari, S., Mahadevan, R., Hassan, E.B., Dempster, T.A., 2018. Catalytic upgrading of bio-oil produced from hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp. *Bioresour. Technol.* 252, 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.067>
- Silva, T.A., do Couto, E. de A., Assemany, P.P., Costa, P.A.C., Marques, P.A.S.S., Paradela, F., Reis, A.J.D. dos, Calijuri, M.L., 2024a. Biofuel from wastewater-grown microalgae: A biorefinery approach using hydrothermal liquefaction and catalyst upgrading. *J. Environ. Manage.* 368. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122091>
- Silva, T.A., do Couto, E. de A., Assemany, P.P., Costa, P.A.C., Marques, P.A.S.S., Paradela, F., Reis, A.J.D. dos, Calijuri, M.L., 2024b. Biofuel from wastewater-grown microalgae: A biorefinery approach using hydrothermal liquefaction and catalyst upgrading. *J. Environ. Manage.* 368. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122091>
- Sriyapai, T., Chuarung, T., Kimbara, K., Samosorn, S., Sriyapai, P., 2022. Production and optimization of polyhydroxyalkanoates (PHAs) from *Paraburkholderia* sp. PFN 29 under submerged fermentation. *Electronic Journal of Biotechnology* 56, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2021.12.003>
- Tauster, S. J., Fung, S. C., & Garten, R. L. (n.d.). Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂. *Accounts of Chemical Research*. <https://doi.org/10.1021/ar00143a001>
- Toor, S.S., Rosendahl, L., Rudolf, A., 2011. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>
- Trovarelli, A., 1996. Catalytic properties of ceria and CeO₂-Containing materials. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38, 439–520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>
- Valdés-Martínez, O.U., Suárez-Toriello, V.A., Reyes, J.A. de los, Pawelec, B., Fierro, J.L.G., 2017. Support effect and metals interactions for NiRu/Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ catalysts in the hydrodeoxygenation of phenol. *Catal. Today* 296, 219–227. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.007>
- Vasconcelos, J., Fornari, E., Sergio Alves Palma, M., Alves Palma, S., 2015. Synthesis of 2-(1H-Indol-3-yl)-2-Oxo-N-Phenil Acetamide in Microreactor: Influence of the Residence Time.
- Venkata Subhash, G., Rajvanshi, M., Raja Krishna Kumar, G., Shankar Sagaram, U., Prasad, V., Govindachary, S., Dasgupta, S., 2022. Challenges in microalgal biofuel production: A per-

spective on techno economic feasibility under biorefinery stratagem. *Bioresour. Technol.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126155>

Wang, S., Lu, M., n.d. Role of CeO_2 in $\text{Ni/CeO}_2 \pm \text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for carbon dioxide reforming of methane.

Watanabe, M.M., Isdepsky, A., 2021. Biocrude oil production by integrating microalgae polyculture and wastewater treatment: Novel proposal on the use of deep water-depth polyculture of mixotrophic microalgae. *Energies (Basel)*. <https://doi.org/10.3390/en14216992>

Xia, C., Pathy, A., Paramasivan, B., Ganeshan, P., Dhamodharan, K., Juneja, A., Kumar, D., Brindhadevi, K., Kim, S.H., Rajendran, K., 2022. Comparative study of pyrolysis and hydrothermal liquefaction of microalgal species: Analysis of product yields with reaction temperature. *Fuel* 311. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121932>

Yang, C., Wang, S., Jiang, Z., Li, J., He, C., Xu, T., Xu, D., 2022. Catalytic hydrotreatment upgrading of biocrude oil derived from hydrothermal liquefaction of animal carcass. *Fuel* 317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123528>

Yang, W., Li, X., Li, Z., Tong, C., Feng, L., 2015. Understanding low-lipid algae hydrothermal liquefaction characteristics and pathways through hydrothermal liquefaction of algal major components: Crude polysaccharides, crude proteins and their binary mixtures. *Bioresour. Technol.* 196, 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.020>

Zhang, F., Liu, Z., Chen, X., Rui, N., Betancourt, L.E., Lin, L., Xu, W., Sun, C.J., Abeykoon, A.M.M., Rodriguez, J.A., Teržan, J., Lorber, K., Djinović, P., Senanayake, S.D., 2020. Effects of Zr Doping into Ceria for the Dry Reforming of Methane over Ni/CeZrO_2 Catalysts: In Situ Studies with XRD, XAFS, and AP-XPS. *ACS Catal.* 10, 3274–3284. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04451>

Zhang, L., Ozkan, U.S., 1996. Hydrodenitrogenation of indole over NiMo sulfide catalysts. pp. 1223–1232. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80334-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80334-X)

Zhao, C., Hong, C., Hu, J., Xing, Y., Ling, W., Zhang, B., Wang, Y., Feng, L., 2023. Upgrading technologies and catalytic mechanisms for heteroatomic compounds from bio-oil – A review. *Fuel*. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126388>

Zhong, W., Zhang, Z., Luo, Y., Qiao, W., Xiao, M., Zhang, M., 2012. Biogas productivity by co-digesting Taihu blue algae with corn straw as an external carbon source. *Bioresour. Technol.* 114, 281–286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.111>

Žula, M., Bačar, V., Mazur, M., Likozar, B., 2025. Catalytic hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation and hydrogenation reactions of amides, amines, and nitriles over NiMoSX/Al₂O₃ catalysts: Mechanisms, kinetics and transport. *Chemical Engineering Journal* 511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.162112>

6. CAPÍTULO II: PRODUÇÃO E REFINO DE BIO-ÓLEO DE MICROALGAS: UMA ABORDAGEM ECONÔMICA E AMBIENTAL

6.1 Introdução

A urgência pela descarbonização do setor de transporte aéreo tem impulsionado o desenvolvimento de Combustíveis Sustentáveis de Aviação (SAF). Entre as rotas tecnológicas emergentes, a liquefação hidrotérmica (LHT) de microalgas destaca-se pela capacidade de converter biomassa úmida em bio-óleo com rendimentos energéticos superiores a processos termoquímicos convencionais (Chernova et al., 2022). No entanto, a presença de elevados teores de nitrogênio e oxigênio no bio-óleo bruto, provenientes da degradação de proteínas e lipídios da biomassa microalgal, compromete sua estabilidade e aplicação direta como combustível (Chen et al., 2019; Barreiro et al., 2015; Guo et al., 2019).

Conforme discutido no Capítulo I, o hidrotratamento catalítico (HDTc) é a etapa essencial para o refino desse bio-óleo, visando a remoção de heteroátomos através de reações de desnitrogenação (HDN) e desoxigenação (HDO). Embora o uso de catalisadores bimetalicos, como o NiRu suportado em alumina, tenha demonstrado eficácia na conversão de moléculas-modelo (indol), os resultados experimentais dos experimentos evidenciaram que a complexidade da matriz real do bio-óleo impõe barreiras cinéticas e competitivas severas, como também encontrado por Castello et al. (2024) e Žula et al. (2025). Essa discrepância técnica exige uma análise que vá além da eficiência de bancada, abordando a viabilidade de escala e o balanço de massa e energia do processo integrado.

A viabilidade econômica e ambiental de uma biorrefinaria de microalgas é fortemente influenciada pelo custo da biomassa e pela demanda energética do refino (Silva et al., 2025). A literatura aponta que a integração do cultivo em águas residuárias, utilizando Lagoas de Alta Taxa (LAT), pode reduzir drasticamente o impacto ambiental e o custo operacional, transformando o tratamento de efluentes em uma fonte de matéria-prima de baixo custo (CALIJURI et al., 2022). Contudo, o uso de metais nobres e a alta pressão de hidrogênio no HDTc são fatores que podem onerar o Preço Mínimo de Venda do Combustível (PMVC) e elevar os impactos do processo.

Nesse sentido, o uso de ferramentas de Simulação de Processos e Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) é fundamental para validar a rota tecnológica proposta. Enquanto o capítulo

anterior elucidou os desafios catalíticos, este capítulo busca quantificar as externalidades econômicas e ambientais da produção de SAF, verificando se o modelo de economia circular proposto é capaz de oferecer um combustível competitivo e com pegada de carbono reduzida frente ao querosene fóssil.

6.2 Material e métodos

6.2.1 Desenho experimental

Dados experimentais foram obtidos a partir de experimentos LHT em microalgas cultivadas em águas residuais do Capítulo I dessa dissertação. O tratamento a 300 °C por 30 minutos resultou em bio-óleo com poder calorífico superior (PCS) de 40,1 MJ kg⁻¹. Os resultados encontrados no processo experimental foram usados para informar e validar a simulação, garantindo que as condições e resultados do processo modelados estejam alinhados com as observações experimentais.

6.2.2 Simulação de processo

Para o processo de análise de viabilidade econômica, foi considerado uma planta operacional com funcionamento de 24 horas ao dia, com três turnos de 8 horas, durante 330 dias por ano, levando em consideração uma pausa de 35 dias para manutenção. Sua vida útil foi estabelecida em 20 anos, tendo um período de construção e instalação de três anos. O custo de aquisição dos equipamentos, bem como as quantidades gastas em vapor, água de resfriamento e eletricidade, foram estimadas utilizando o pacote Aspen Process Economic Analyzer. Os parâmetros utilizados para realização da análise de viabilidade econômica estão dispostos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Dados econômicos para estimar a viabilidade do processo produtivo do bio-óleo melhorado.

Parâmetro		Referências
Taxa interna de retorno	10 %	Masoumi; Dalai (2021)
Horário de funcionamento por ano	7920	Masoumi; Dalai (2021)
Fator Lang	4.3 para capital fixo de investimento (FCI)	Masoumi; Dalai (2021)
Capital de Giro	12 % do FCI	Masoumi; Dalai (2021)
Mão de obra operacional	24000 USD/ano por funcionário	Masoumi; Dalai (2021)
Trabalho de supervisão administrativo	15 % do custo de mão de obra	Masoumi; Dalai (2021)
Manutenção e reparos	6 % do FCI	Masoumi; Dalai (2021)
Suprimentos operacionais	15 % da manutenção e reparos	Masoumi; Dalai (2021)
Impostos locais	1 % do FCI	Masoumi; Dalai (2021)
Seguro	1 % do FCI	Masoumi; Dalai (2021)
Overhead	60 % da (mão de obra operacional, supervisão e manutenção)	Masoumi; Dalai (2021)
Capital charge	12 % do FCI	Masoumi; Dalai (2021)
Depreciação	10 % do FCI	Masoumi; Dalai (2021)
Custo administrativo	25 % dos overhead	Masoumi; Dalai (2021)
Custos de distribuição e venda	5 % do total das despesas	Peters et al. (2003)
Pesquisa e desenvolvimento	4 % do total das despesas	Peters et al. (2003)
Taxa do imposto de renda	21 %	Peters et al. (2003)
Matéria-prima	Quantidade	Referências
Ciclohexano	1,10 USD/kg	ChemAnalyst, 2024
Catalisador	84,50 USD/kg	SMM, 2026; García-Bordejé, et al, 2022; Kim et al, 2020
Eletricidade	0,084 USD/kWh	Liu et al., (2025); Qi et al., (2023)

Vapor	9,65 USD/kg	Equação
Custo de tratamento do efluente industrial	0,23 USD/m ³	Álvarez-González et al., 2025

Utilizando a metodologia proposta por Peters et al. (2003), o PMVC foi estimado de acordo com o investimento total de capital e com os custos operacionais do processo, levando em consideração o ponto de equilíbrio econômico, em que o valor presente líquido (VPL) é nulo. Dessa forma, o PMVC do bio-óleo, calculado em dólar por kg, pode ser convertido para dólar por galão de gasolina equivalente (unidade utilizada na literatura) utilizando a equação 6.1.

$$\text{PMVC} \left(\frac{\text{USD}}{\text{GGE}} \right) = \frac{121 \left(\frac{\text{MJ}}{\text{GGE}} \right)}{\text{PCS} \left(\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right)} \times \text{PMVC} \left(\frac{\text{USD}}{\text{kg}} \right) \quad (\text{equação 6.1})$$

Onde:

PMVC (USD/GGE): Preço mínimo de venda do combustível em dólar por galão de gasolina equivalente.

121 MJ/GGE: Quantidade de energia contida em um GGE (Silva et al., 2025).

PCS (MJ/kg): Poder calorífico superior do bio-óleo melhorado.

PMVC (USD/kg): Preço mínimo de venda do combustível em dólar por kg.

6.2.3 Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)

A ACV foi conduzida com base em normas internacionais desenvolvidas pela Organização Internacional de Padronização (ISO), especificamente "Gestão Ambiental – Avaliação do Ciclo de Vida", ISO 14040 – Princípios e Estrutura, e ISO 14044 – Requisitos e Diretrizes (ISO, 2006a, 2006b). Portanto, o estudo seguiu as quatro etapas descritas nesses padrões: (i) definição de objetivo e escopo; (ii) análise de inventário ao longo do ciclo de vida; (iii) avaliação do impacto do ciclo de vida; e (iv) interpretação.

O objetivo da ACV foi quantificar e comparar os impactos ambientais da valorização da biomassa de microalgas por meio da LHT para a produção e refino de bio-óleo. A unidade

funcional adotada foi de 112,8 m³ de biomassa de microalgas por hora. Dentro da análise, foram consideradas fontes de vapor e H₂ proveniente de petróleo para a execução do processo produtivo.

Dados primários sobre produtividade da biomassa (Rodrigues de Assis et al., 2020; Silva et al., 2024a), parâmetros da LHT, rendimento do bio-óleo do capítulo anterior foram usados para desenvolver o inventário do ciclo de vida dos processos primários. Além disso, o consumo de energia de outros equipamentos (eletricidade e vapor) foi estimado com base em simulações realizadas usando o software Aspen Plus (descrito na Seção 6.2.2). Dessa forma, os processos primários foram definidos, enquanto os processos secundários (produção de produtos químicos, eletricidade e vapor) foram obtidos a partir do banco de dados Ecoinvent v0.30.8.

O cenário foi simulado usando o software SimaPro® (PRé Sustainability BV, Holanda, versão 9.6.0.1) para avaliar os impactos ambientais. O método ReCiPe 2016 (v. 1.09) foi considerado utilizando a perspectiva hierárquica. As seguintes categorias de impacto foram consideradas: Aquecimento global; Depleção da camada de ozônio estratosférico; Radiação ionizante; Formação de ozônio; Saúde humana; Formação de partículas finas; Formação de ozônio; Ecossistemas terrestres; Acidificação terrestre; Eutrofização de água doce; Eutrofização marinha; Ecotoxicidade terrestre; Ecotoxicidade de água doce; Ecotoxicidade marinha; Toxicidade carcinogênica humana; Toxicidade não carcinogênica humana; Uso da terra; Escassez de recursos minerais; Escassez de recursos fósseis; Consumo de água.

Foram apresentados resultados normalizados, juntamente com análises de contribuição por estágios e processos. Os resultados normalizados permitiram identificar impactos com valores relativamente altos ou baixos em comparação com a média global de emissões por pessoa em 2010 (Huijbregts et al., 2017). Por meio da análise de contribuição, processos significativos que influenciaram os resultados foram identificados. Possíveis melhorias para o desempenho ambiental dos cenários também foram sugeridas e discutidas.

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Diagrama de Fluxo de Processo (PFD)

O processo de LHT para conversão de biomassa de microalga em bio-óleo bruto teve como condições reacionais temperatura de 300°C e pressão de 121 bar, durante um tempo de 30 min, enquanto o HTDc, que propicia a conversão do bio-óleo bruto em bio-óleo refinado, ocorreu a uma temperatura de 375°C com pressão de 60 bar, utilizando H₂ e 20 % do catalisador NiRu/Al₂O₃, durante 60 min.

Na simulação, a água que sai do sistema de tratamento de águas residuárias, com uma concentração de 7 % (m/m) de microalga (CULT-OUT), passa por um processo de padronização, em que se utiliza um filtro (FILTER) para obter uma razão entre biomassa de microalgas e água de 1:10. Posteriormente a biomassa úmida é bombeada (PUMP-1), a fim de atingir uma pressão de 121 bar, e em sequência submetida a uma etapa de pré-aquecimento em um trocador de calor (HEAT-1), seguido de uma etapa adicional de aquecimento (HEAT-2), para alcançar as condições reacionais (300°C, 121 bar) requerida pelo processo LHT. Para a reação, utiliza-se um reator RYield (LHT), no qual a biomassa úmida reage com tempo reacional de 30 min. Após a reação, a mistura é resfriada em um trocador de calor (HEAT-1) até a temperatura de 37°C e uma pressão de 1,01 bar e, em seguida, encaminhada para um separador (SEP-1), onde o GAS-1 será separado da mistura. Posteriormente, o restante da mistura é submetido a uma etapa de resfriamento (HEAT-3), atingindo uma temperatura de 25°C, garantindo eficiência e segurança na separação das fases. Para a separação do bio-óleo bruto da fase aquosa, por extração líquido-líquido, adiciona-se uma corrente de ciclohexano (CYCLOHEX), juntamente com a corrente que sai do HEAT-3, devidamente misturadas (MIX). Dessa forma, possibilita-se a separação da fase aquosa (AQUEOUS1) por meio de um separador (SEP-2) devido à baixa miscibilidade em ciclohexano. Posteriormente, o sólido (SOLID) é separado no SEP-3. Com o objetivo de reduzir os custos associados ao solvente extrator, este foi recuperado na unidade SEP-4 para posterior reutilização no processo, resultando na obtenção do bio-óleo bruto, o qual é, em seguida, submetido a uma etapa de refino.

Antes da etapa de refino, o bio-óleo bruto é bombeado (PUMP-2) e aquecido (HEAT-4), a fim de atingir as condições reacionais de 60 bar e 375 °C. Para que a reação ocorra, é necessária a presença de H₂, o qual é aquecido até a temperatura de 375 °C. O processo de refino é conduzido em um reator do tipo RYield (HTDc), no qual o bio-óleo bruto reage com o H₂ por um tempo de residência de 60 min. Após a reação, a mistura reacional é utilizada para aquecer a corrente de entrada contendo o bio-óleo bruto (S14) no trocador de calor HEAT-4 e para pré-aquecer a corrente de H₂ no trocador de calor HEAT-5. Em seguida, a corrente é submetida a uma etapa adicional de resfriamento até 25 °C e 1,01 bar, possibilitando que a etapa de separação ocorra de forma eficiente e segura. Por fim, o bio-óleo melhorado é separado das fases gasosa (GAS-2) e aquosa (AQUEOUS2) no bloco SEP-5.

A figura 6.2 mostra o fluxo de material e energia do processo produtivo do bio-óleo melhorado via LHT-HDTc.

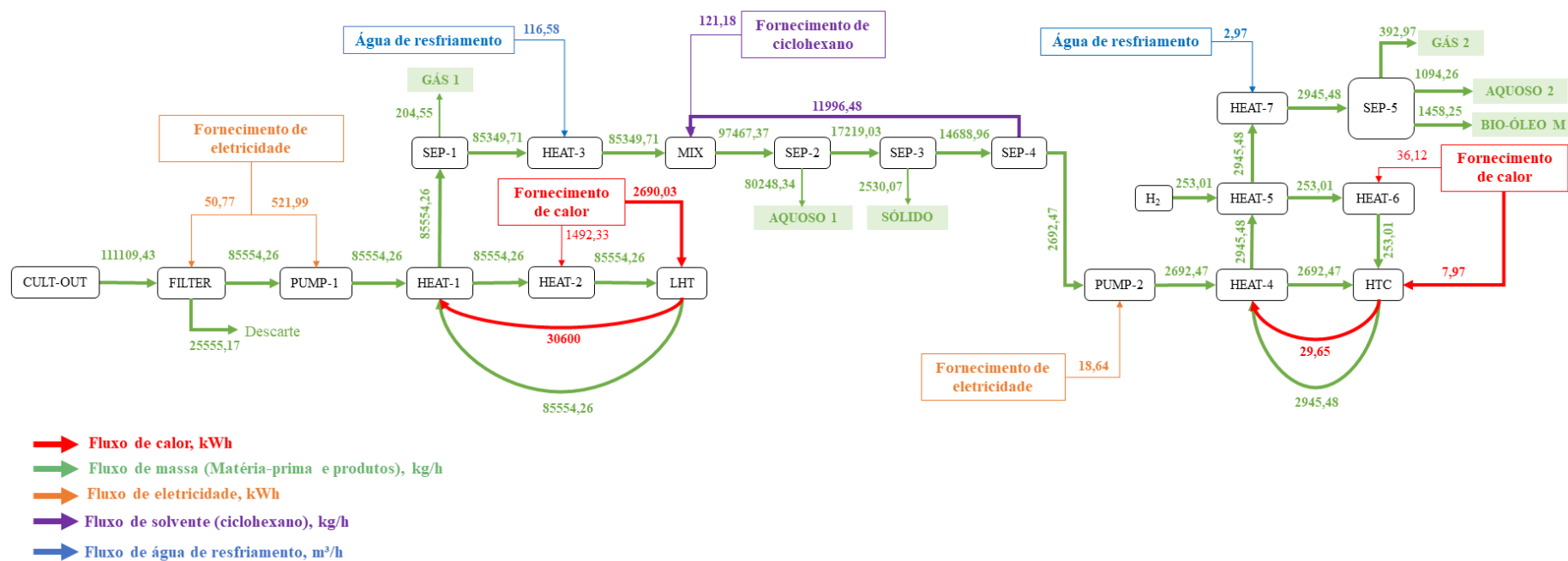


Figura 6.2: Fluxo de matéria e energia para a produção de bio-óleo melhorado via LHT-HDTc.

Assim, de acordo com as informações obtidas por meio do software Aspen Plus, verifica-se que, a partir de um fluxo de 111.109,43 kg h⁻¹ proveniente do sistema de tratamento de águas residuárias, o qual é posteriormente padronizado para uma razão biomassa:água de 1:10, obtém-se uma produção de 2.692,47 kg h⁻¹ de bio-óleo bruto. Após o processo de melhoramento via HDTc, são gerados 1.458,25 kg h⁻¹ de bio-óleo refinado. Considerando que o sistema opera 24 h por dia durante 330 dias ao ano, obtém-se uma produção anual de aproximadamente 11,3 milhões de kg de bio-óleo refinado.

6.3.2 Análise econômica

A partir da simulação, foi possível realizar a análise de viabilidade econômica, estimando os custos operacionais, de implantação e de manutenção da planta para a produção do bio-óleo refinado via LHT/HDTc e da produção apenas do bio-óleo bruto, excluindo a etapa de HTDc, para fins de comparação. Além disso, também foi possível estimar o PMVC do bio-óleo refinado e do bio-óleo bruto, bem como os seus respectivos períodos de retorno (Tabela 6.2).

Tabela 6.2: Resultados da análise de viabilidade econômica da produção de bio-óleo refinado via LHT-HDTc.

Parâmetros, unidades	
Capacidade da planta, ton/ano bio-massa	61.599,07
Capacidade da planta, ton/ano bio-óleo	11.549,34
Matérias-primas	Milhões de USD/ano
Catalisador	2,46E-02
Ciclohexano	1,06
Hidrogênio	4,01
Produtos e Co-produtos	Milhões de USD/ano
Bio-óleo melhorado	65,51
Utilidades	Milhões de USD/ano
Água de resfriamento	0,125
Vapor	0,133

Eletricidade	0,392
Custos diretos	Milhões de USD
Equipamentos adquiridos	21,44
Entrega	2,144
Instalação de equipamentos adquiridos	9,200
Instrumentação e controle	6,133
Tubulação	7,313
Elétrica	2,359
Edifícios	6,841
Melhorias no pátio	2,831
Instalações de serviço	12,974
Custo variável	Milhões de USD/ano
Trabalho	0,216
Supervisão operacional	0,032
Manutenção e reparos	6,058
Suprimentos operacionais	0,909
Cargas laboratoriais	0,032
Royalties	0,226
Capital fixo de investimento (milhões de USD)	100,96
Capital de giro (milhões de USD)	15,14
Investimento total de capital (milhões de USD)	116,11

O capital de investimento total para implantação do sistema de produção bio-óleo refinado via LHT-HTDc foi estimado em 21,44 milhões de dólares, onde o maior custo está atrelado à implementação da LAT como sistema de tratamento de águas residuárias, como demonstrado na Figura 6.3.

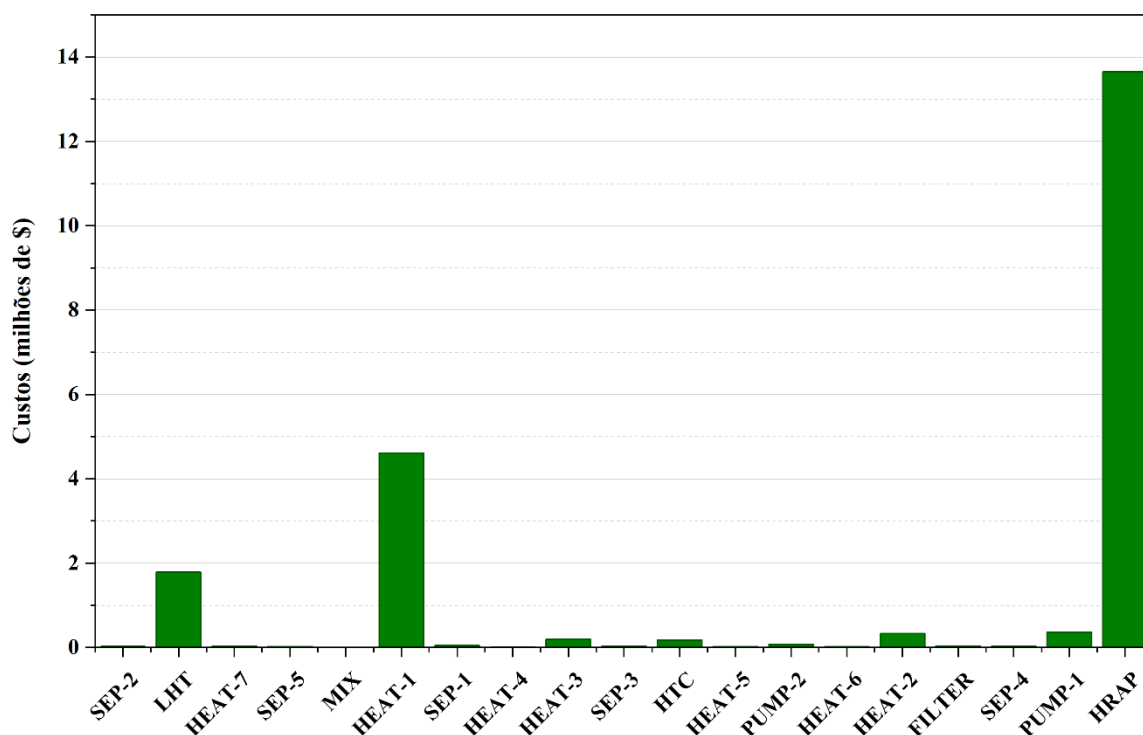


Figura 6.3: Custos de implementação da planta de produção de bio-óleo refinado via LHT-HDTc.

Nota-se que o custo atrelado à LAT foi equivalente a 13,65 milhões de dólares, representando 63,7 % do custo dos equipamentos da planta. Ranganathan e Savithri (2019), que também consideraram ao capital de investimento total o sistema de tratamento de efluentes, descreve que a LAT representa cerca de 75,0 % do custo de capital (CAPEX), demonstrando consistência com os resultados obtidos.

Quanto aos custos operacionais (OPEX) da produção de bio-óleo via LHT/HTDc, têm-se um custo associado de 5,95 milhões de dólares ao ano, tendo como maior contribuição na distribuição dos encargos, o gasto com H_2 na etapa de HTDc, representando 67,3 %, conforme mostrado na Figura 6.4.

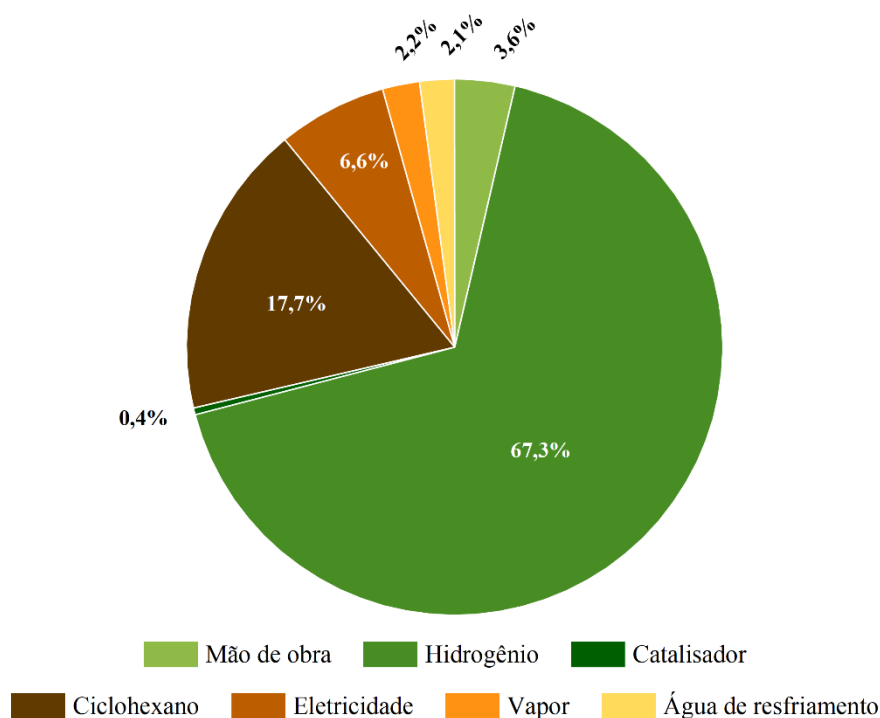


Figura 6.4: Distribuição dos custos operacionais da produção de bio-óleo melhorado via LHT-HDTc.

Outros custos que apresentam valor expressivo são os do gasto com ciclohexano e o de utilidades, que engloba custos com eletricidade, vapor e água de resfriamento, representando 17,7 e 10,9 %, respectivamente.

Para a produção bio-óleo bruto via LHT, foi estimado um capital de investimento total de 21,09 milhões de dólares, valor bem próximo ao da produção do bio-óleo refinado, que possui um aumento de apenas 1,7 %. Isso se dá pelo fato de que o equipamento mais custoso da operação é a LAT, que está presente em ambos os cenários, representando 64,7 % do CAPEX. Esse fato é possível de ser observado na Figura 6.5.

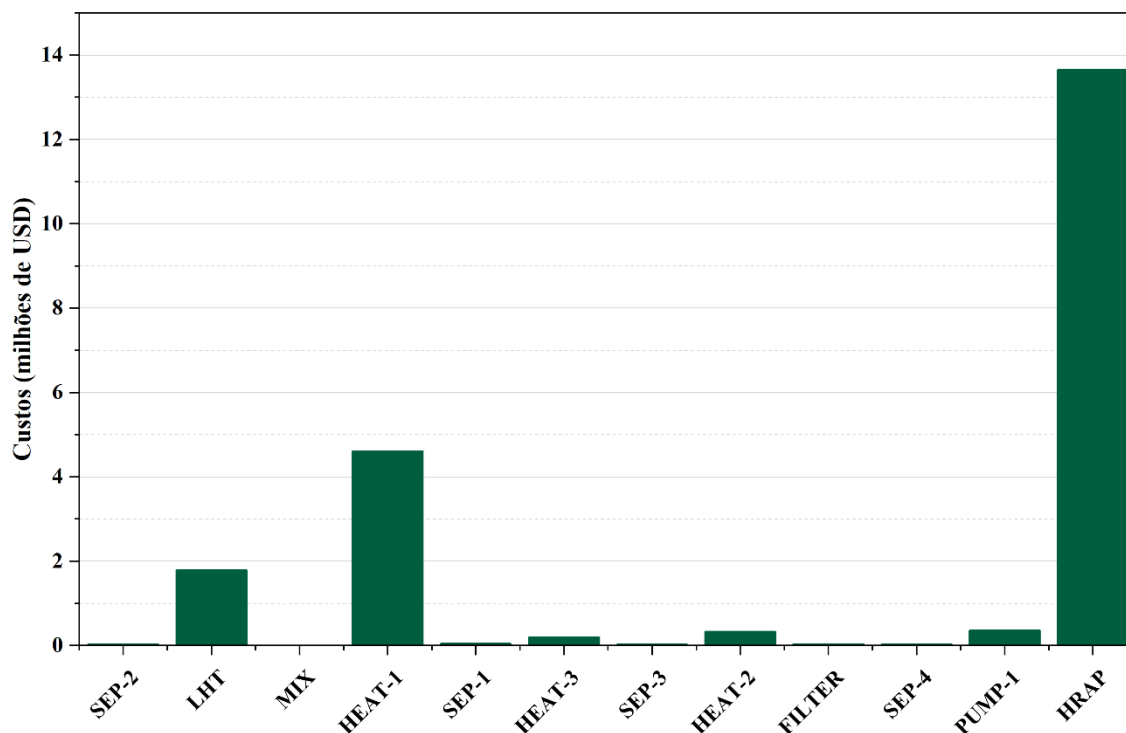


Figura 6.5: Custos de implementação da planta de produção de bio-óleo bruto via LHT.

Quanto aos custos operacionais, tem-se um montante de 1,90 milhões de dólares ao ano, valor 32 % menor que o do bio-óleo refinado, isso se dá pelo fato de que no processo de HDTc, ocorre o consumo do catalisador $\text{NiRu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e do H_2 , sendo esse último o que atribui um maior gasto para o OPEX da produção de bio-óleo refinado via LHT-HDTc. Os gastos com utilidades não variam tanto, uma vez que a etapa que possui maior consumo de vapor, água de resfriamento e eletricidade está presente na LHT.

O PMVC do bio-óleo refinado foi calculado em $4,37 \text{ USD kg}^{-1}$ ($12,36 \text{ USD GGE}^{-1}$). Esse valor é próximo ao reportado por Silva et al. (2025), que obtiveram PMVC de 12,23 e $12,56 \text{ USD GGE}^{-1}$ para o bio-óleo bruto. No entanto, o valor estimado neste estudo é superior ao encontrado por Borazjani, Azin e Osfouri (2024), que reportaram PMVC entre 2,11 e $7,52 \text{ USD GGE}^{-1}$. O maior PMVC observado para o bio-óleo melhorado via LHT-HDTc pode ser atribuído, principalmente, à incorporação de um sistema de tratamento de águas residuárias para o cultivo de microalgas, o qual não foi considerado no estudo de Borazjani; Azin; Osfouri (2024), elevando significativamente o CAPEX do processo.

É importante salientar que o estudo de Silva et al. (2025) não considerou a etapa de refino do bio-óleo bruto. Ao avaliar exclusivamente o bio-óleo bruto, o PMVC estimado neste trabalho (6,10 USD GGE⁻¹) apresenta-se 51,4 % inferior ao valor reportado por Silva et al. (2025). Essa diferença pode ser explicada pela adoção, neste estudo, de um sistema integrado de cultivo de microalgas, enquanto Silva et al. (2025) consideraram a aquisição da biomassa, que corresponde à principal fração dos custos operacionais.

Zhu et al. (2013), consideram a etapa de purificação do bio-óleo bruto, encontrou um valor entre 2,07 e 7,11 USD/GGE para o PMVC, valores que também estão abaixo do encontrado na análise de viabilidade econômica, no entanto, os autores também não levam em consideração o custo de implementação da LAT, podendo justificar o maior valor de PMVC. Ranganathan e Savithri (2019), que consideram tanto a etapa de refino, quanto os custos de implementação do sistema de tratamento de águas residuárias, obtiveram um PMVC de 4,3 USD/GGE, 65,2 % abaixo do encontrado no processo realizado no Capítulo I. Esses resultados podem estar relacionados ao fato de que Ranganathan e Savithri (2019) e Zhu et al. (2013), consideram uma produção de H₂, diesel, gasolina e SAF na planta, o que reduz significativamente os custos operacionais, visto que o gasto com H₂ na análise econômica do processo LHT/HDTc representou 67,3% do OPEX, impactando diretamente no PMVC.

Na Figura 6.6 é possível realizar comparativos com valores dos biocombustíveis de microalgas via LHT com combustíveis comercializados no mercado, podendo servir como referência para a redução do PMVC do bio-óleo em futuros estudos, ao buscar maneiras de otimizar o processo produtivo em escala industrial.

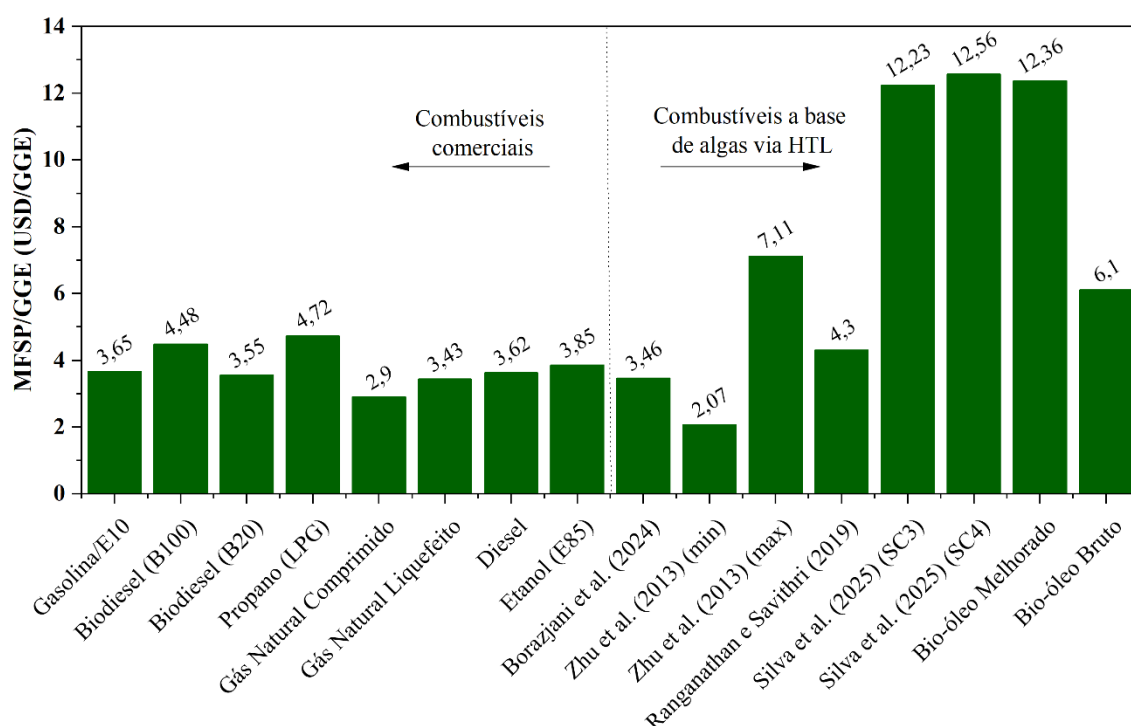


Figura 6.6: Comparação entre os preços mínimos de venda dos combustíveis comerciais e dos à base de microalgas via HTL.

6.3.3 Impactos ambientais

6.3.3.1 Avaliação de impacto ambiental

A análise dos dados normalizados revela que o processo de produção e refino do bio-óleo a partir do cultivo de microalgas de águas residuárias apresenta um perfil predominantemente benéfico em diversas categorias. A etapa de cultivo apresentou um resultado de redução de impacto em todas as categorias, com destaque para o Aquecimento Global (-2,8), Eutrofização de águas doces (-13,5), escassez de recursos minerais (-7,1) relacionados aos fertilizantes e consumo de água (-4,9). Herrera et al. (2021) encontraram resultados semelhantes, onde no cultivo de microalgas com águas residuárias foi evitado impactos nocivos relacionados a diversas categorias como a escassez de recursos minerais, toxicidade humana cancerígena e não cancerígena e ecotoxicidade marinha, de água doce e terrestre. Esse resultado é fundamental para a sustentabilidade da rota de produção e refino do bio-óleo, pois demonstra que o sistema atua como um sumidouro de carbono na fase de produção da biomassa (Marangon et al., 2024) e balanço de impactos em diversas categorias.

O balanço total para o bio-óleo refinado é de -7,5 para a categoria de aquecimento global. O consumo elétrico (0,02), a utilização de hidrogênio (0,04) e a utilização do catalisador (0,47) são os principais contribuintes negativos para o impacto do aquecimento global. Esses resultados foram divergentes dos encontrados por Silva et al., (2025) e Marangon et al. (2024). Ambos encontraram impacto nocivo na categoria de aquecimento global. Assim, a dependência de energia e H_2 diminui o benefício inicial do sequestro de carbono, sugerindo que a viabilidade ambiental do melhoramento do bio-óleo de microalgas está condicionada à descarbonização da matriz energética. O resultado geral é apresentado na Figura 6.7.

O Mesmo acontece para a escassez de recursos fósseis (-28,12) com contribuição predominante na etapa de separação dos subprodutos da LHT. A recirculação do solvente ciclohexano é o principal fator de benefício nessa etapa, com -19,4 de contribuição. Essas mudanças são apresentadas na Figura 6.7, que ilustra a contribuição de cada etapa do ciclo de vida para os impactos ambientais gerais em diferentes cenários. Silva et al. (2025) em seu estudo de avaliação econômica e ambiental do bio-óleo bruto produzido na LHT de biomassa de microalgas, encontrou uma grande contribuição do uso do solvente para os impactos de toxicidade humana cancerígena e escassez de recursos fósseis. Ele alcançou valores de aproximadamente 10 de impacto normalizado utilizando a mesma vazão, com a compra da biomassa. Com isso, pode-se dizer que a reutilização do recurso é uma etapa crucial para a viabilidade ambiental e econômica do processo.

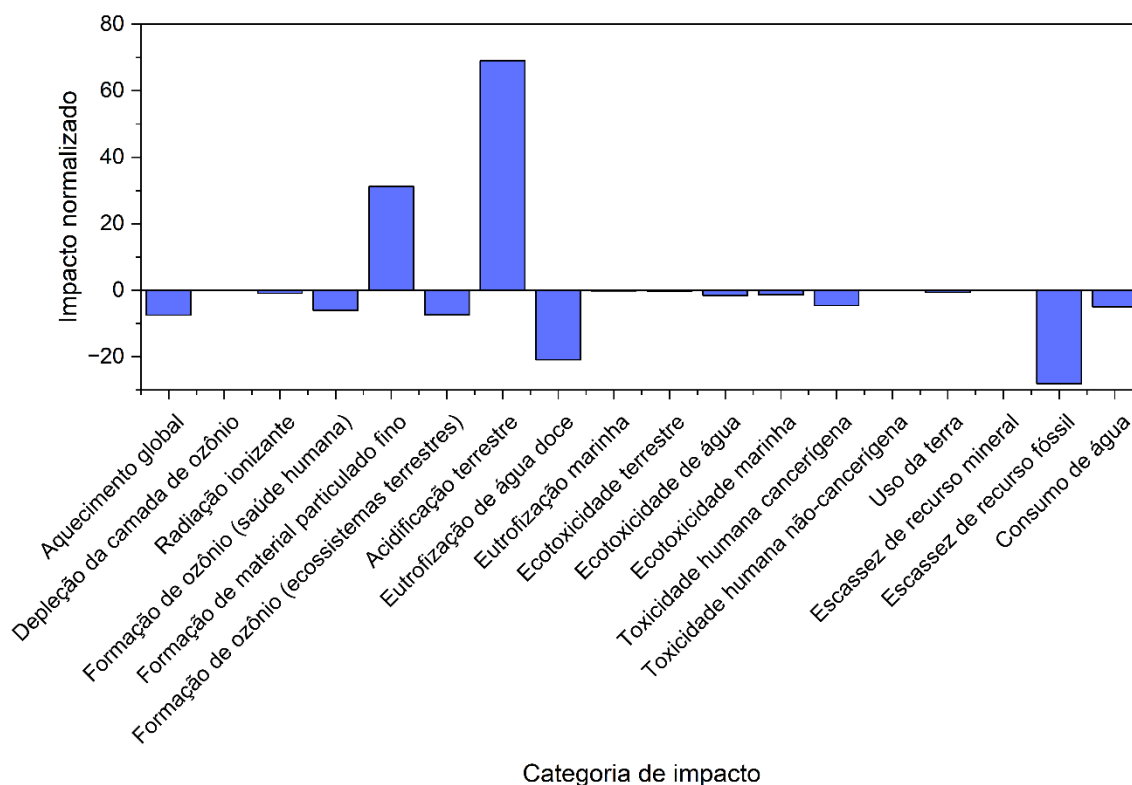


Figura 6.7: Contribuições para impactos ambientais.

Apesar do balanço positivo de carbono, a normalização destaca dois gargalos críticos com altos índices de impacto positivo: Acidificação Terrestre (+69,06) e Formação de Material Particulado Fino (+31,20). A análise detalhada das contribuições revela que esses impactos não provêm da operação direta da planta, mas sim da cadeia de suprimentos dos insumos químicos. Esses impactos são referentes às etapas de mineração e purificação dos metais. Embora o Rutênio tenha sido substituído por um proxy no inventário (platina) por sua ausência, a massa de metais nobres necessária para manter a dispersão metálica e a atividade de HDN (como discutido no Capítulo I) impõe um ônus ambiental. Esse achado é de suma importância quando integrado aos resultados do Capítulo I. Uma vez que o catalisador NiRu/Al₂O₃ apresentou uma eficiência de desnitração de apenas 13 % no bio-óleo real, o custo ambiental de sua produção torna-se desproporcional ao seu benefício para HDN. O investimento ambiental em metais nobres para tentar remover o nitrogênio recalcitrante resulta em uma pegada de acidificação que é o maior ponto crítico de todo o ciclo de vida.

Além disso, a simulação industrial indicou que o consumo de hidrogênio fóssil (253 kg/h) e eletricidade (540 kWh) contribuem positivamente para o impacto do processo total, mas em magnitudes muito inferiores ao impacto do catalisador. Castro et al. (2020) observaram ganhos ambientais significativos ao substituir a energia da rede por painéis fotovoltaicos em uma ACV de produção de biofertilizantes a partir de microalgas. Os autores reportaram reduções de 47 %, 51 % e 19,8 % nas categorias de mudanças climáticas, ecotoxicidade terrestre e depleção de fósseis, respectivamente, evidenciando o papel da matriz energética no desempenho ambiental do processo. Na Figura 6.8 é mostrado os impactos causados por diferentes fontes do processo. O catalisador foi desconsiderado da figura para fins de comparação, uma vez que extrapolam os demais impactos. Na categoria de Escassez de Recursos Fósseis, o hidrogênio contribui com +0,75 (normalizado), sendo mitigado pelos créditos de energia recuperada no sistema de trocadores de calor (Etapa 04, -1,69)

Ao comparar o desempenho experimental com a análise industrial, fica claro que a rota hidrotérmica proposta é robusta para a remoção de oxigênio e produção de um óleo de alto poder calorífico (45,5 MJ/kg), mas a estratégia de desnitração atual via catálise heterogênea com metais nobres impõe um ônus ambiental severo.

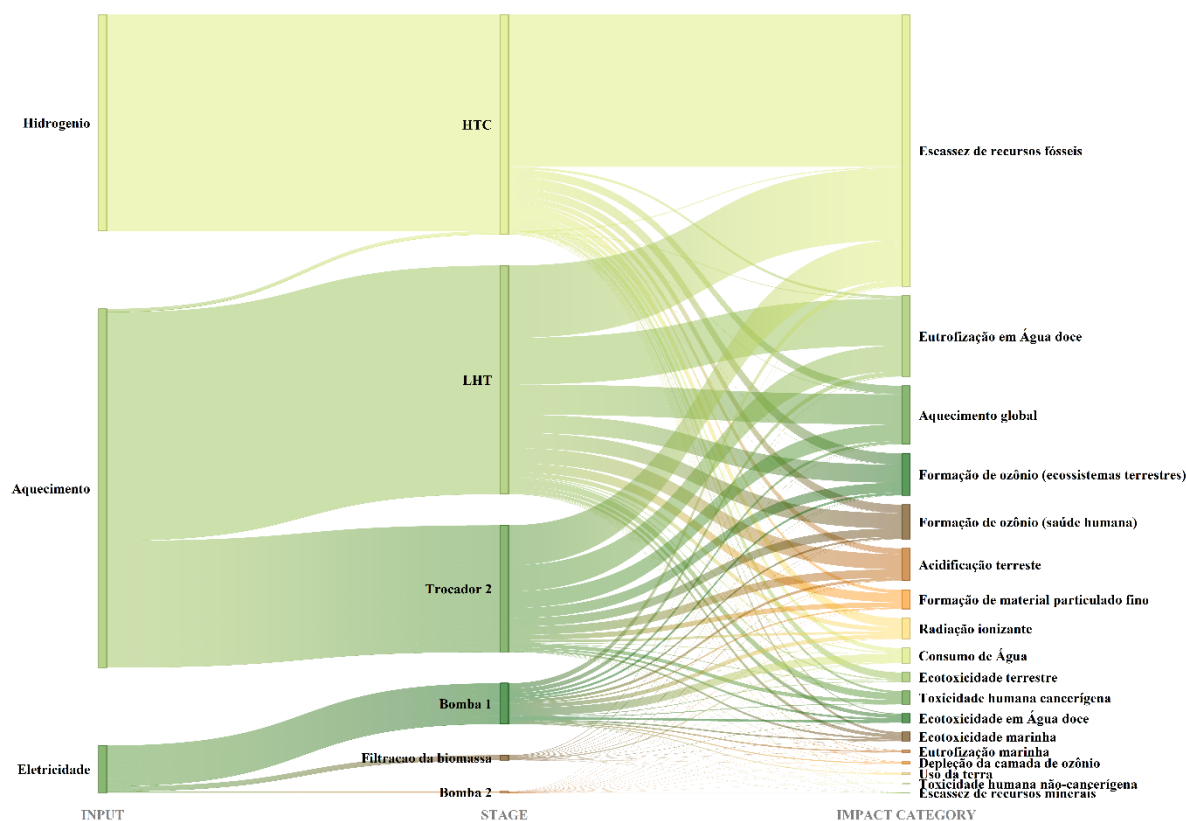


Figura 6.8: Diagrama de Sankey ilustrando insumos, estágios de processo e categorias de impacto ambiental.

6.3.4 Limitações e perspectivas futuras

Apesar dos resultados promissores quanto à produção de um bio-óleo de elevado poder calorífico e ao balanço negativo de carbono, a análise integrada deste estudo revela limitações que devem ser abordadas para a viabilização comercial e sustentável da rota LHT-HTDc. O elevado CAPEX, dominado em 63,65 % pelo sistema de tratamento de águas residuárias, indica que a planta opera majoritariamente como infraestrutura de saneamento com coprodução energética. Alternativas como o cultivo em lagoas de alta taxa em dois estágios e configurações híbridas com reatores de biofilme ou membrana têm sido propostas para aumentar a produtividade e reduzir custos operacionais (Magalhaes et al., 2024).

A principal limitação técnica reside na recalcitrância dos compostos nitrogenados. A eficiência de HDN de apenas 13 % observada no bio-óleo real impõe a necessidade de condições reacionais severas e elevado consumo de hidrogénio na etapa de HTDc. Esta severidade reflete-se diretamente no OPEX, onde o H_2 representa 67,3 % dos gastos anuais.

Como rota paralela, estudos utilizando solventes como fonte de H_2 podem possuir potencial. Como exemplo, Guo Y. et al. (2021) realizaram o estudo do HDN catalítico de moléculas modelos de indol e tolueno utilizando ácido fórmico como solvente doador de hidrogênio. O ácido fórmico pode se decompor para formar H_2 ou servir diretamente como fonte de hidrogênio. Eles encontraram um aumento de 20% na conversão do indol quando comparado as reações sem fonte de H_2 e com o ácido fórmico como fonte de H_2 . Assim, os elevados custos com H_2 poderiam ser compensados com uma fonte economicamente viável, uma vez que testes com bio-óleo mostrem bons resultados.

Do ponto de vista ambiental, a ACV evidenciou que o uso de metais nobres, como o rutênio, contribui significativamente para categorias de impacto como acidificação terrestre e formação de material particulado, reforçando a necessidade de estratégias de reciclagem catalítica. Embora tenham sido considerados cinco ciclos de reutilização no presente estudo, investigações adicionais sobre a estabilidade e regeneração do catalisador $NiRu/Al_2O_3$ são necessárias (Slaagmat et al., 2020).

A sustentabilidade plena da rota SAF de microalgas está condicionada à circularidade total dos recursos. A utilização de águas residuárias provou ser o diferencial para o balanço de carbono negativo, mas a reutilização da fase aquosa, gasosa e resíduos sólidos são uma perspectiva que pode gerar créditos ambientais adicionais e reduzir ainda mais o PMVC. A fase aquosa rica em ácidos orgânicos pode ser reaproveitada como substrato para a produção de biopolímeros (PHAs), reduzindo a carga orgânica do efluente (Sriyapai et al., 2022; Catalán et al., 2018), enquanto o resíduo sólido carbonáceo pode ser convertido em biochar, adsorventes ou materiais eletroquímicos, contribuindo para a valorização integral da biomassa e para ganhos energéticos adicionais (Kandasamy et al., 2021; Adam et al., 2026).

6.3 Conclusão

Este estudo demonstrou a viabilidade técnica da produção de bio-óleo melhorado a partir de microalgas cultivadas em águas residuárias por meio da rota integrada de liquefação hidrotérmica (LHT) e hidrotratamento catalítico HTDc. A modelagem e simulação do processo indicaram a obtenção de um combustível com elevado poder calorífico, atingindo valores próximos a combustíveis fósseis, além de uma produção anual estimada de aproximadamente

11,3 milhões de kg de bio-óleo melhorado, evidenciando o potencial de aplicação industrial da rota proposta.

A análise econômica indicou que o sistema de cultivo e tratamento de águas residuárias constitui o principal componente do CAPEX, enquanto o consumo de hidrogênio representa o maior fator de custo operacional, impactando diretamente o preço mínimo de venda estimado em 12,36 USD GGE⁻¹. Apesar disso, quando comparado ao cenário de produção apenas do bio-óleo bruto, o sistema integrado apresentou melhor desempenho energético e maior potencial de qualidade do combustível, com teores de N, S e O de 5,2 %, 0,1 % e 0 %, respectivamente, além de um PCS 45,6 MJ.kg⁻¹ de reforçando a importância da etapa de melhoramento para aplicações em combustíveis sustentáveis de aviação.

Do ponto de vista ambiental, a Avaliação do Ciclo de Vida evidenciou desempenho favorável, com balanço negativo de carbono associado ao uso de águas residuárias no cultivo das microalgas, demonstrando o papel do processo como potencial dreno de carbono. Entretanto, impactos relevantes foram observados nas categorias de acidificação terrestre e formação de material particulado, principalmente associados à cadeia de suprimentos de metais nobres utilizados no catalisador, além da dependência de hidrogênio fóssil.

De forma geral, os resultados indicam que a sustentabilidade plena da rota depende da redução do consumo de hidrogênio, do desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e recicláveis e da integração de estratégias de economia circular, incluindo a valorização das fases aquosa, gasosa e sólida do processo. Tais avanços poderão reduzir custos, ampliar os benefícios ambientais e consolidar a produção de bio-óleo de microalgas como alternativa promissora para combustíveis sustentáveis de aviação.

Referências

- ADAM, Kanwar Muhammad *et al.* High yield low temperature biocompatible activation of biochar for sustainable supercapacitors. **Biomass and Bioenergy**, v. 208, 1 maio 2026.
- BORAZJANI, Ziba; AZIN, Reza; OSFOURI, Shahriar. Kinetics studies and performance analysis of algae hydrothermal liquefaction process. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 14, n. 16, p. 19257–19284, 1 ago. 2024.
- CALIJURI, Maria Lúcia *et al.* **Bioproducts from microalgae biomass: Technology, sustainability, challenges and opportunities**. ChemosphereElsevier Ltd, , 1 out. 2022.
- CASTELLO, Daniele *et al.* Understanding catalytic hydrotreating of hydrothermal liquefaction nitrogen-rich biocrude in a two-stage continuous hydrotreater. **Chemical Engineering Journal**, v. 481, 1 fev. 2024.
- CASTRO, Jackeline de Siqueira *et al.* Microalgae based biofertilizer: A life cycle approach. **Science of the Total Environment**, v. 724, 1 jul. 2020.
- CATALÁN, Ana Inés *et al.* Propionic acid metabolism and poly-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate production by a prpC mutant of *Herbaspirillum seropedicae* Z69. **Journal of Biotechnology**, v. 286, p. 36–44, 20 nov. 2018.
- CHEN, Haitao *et al.* Effects of the aqueous phase recycling on bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of *Spirulina Platensis*, A-cellulose, and lignin. **Energy**, v. 179, p. 1103–1113, 15 jul. 2019.
- CHERNOVA, Nadezhda I. *et al.* Comparative Evaluation of Pyrolysis and Hydrothermal Liquefaction for Obtaining Biofuel from a Sustainable Consortium of Microalgae *Arthrospira platensis* with Heterotrophic Bacteria. **Processes**, v. 10, n. 11, 1 nov. 2022.
- GUO, Bingfeng *et al.* Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris* and *Nannochloropsis gaditana* in a continuous stirred tank reactor and hydrotreating of biocrude by nickel catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 191, p. 168–180, 1 ago. 2019.

GUO, Yang *et al.* Ring-opening and hydrodenitrogenation of indole under hydrothermal conditions over Ni, Pt, Ru, and Ni-Ru bimetallic catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, 15 fev. 2021.

HERRERA, Axel *et al.* Sustainable production of microalgae in raceways: Nutrients and water management as key factors influencing environmental impacts. **Journal of Cleaner Production**, v. 287, 10 mar. 2021.

HUIJBREGTS, Mark A. J. *et al.* ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 22, n. 2, p. 138–147, 1 fev. 2017.

LIU, Hongyu *et al.* Calcium looping-enhanced biomass gasification for methanol production: Integrating methane dry reforming and carbon utilization. **Separation and Purification Technology**, v. 354, 19 fev. 2025.

LÓPEZ BARREIRO, Diego *et al.* Hydrothermal liquefaction of microalgae: Effect on the product yields of the addition of an organic solvent to separate the aqueous phase and the biocrude oil. **Algal Research**, v. 12, p. 206–212, 1 nov. 2015.

MAGALHÃES, Iara Barbosa *et al.* **Advancements in high-rate algal pond technology for enhanced wastewater treatment and biomass production: A review.** **Journal of Water Process Engineering** Elsevier Ltd, , 1 set. 2024.

MARANGON, Bianca Barros *et al.* Wastewater-grown microalgae biomass as a source of sustainable aviation fuel: Life cycle assessment comparing hydrothermal routes. **Journal of Environmental Management**, v. 360, 1 jun. 2024.

MASOUMI, Shima; DALAI, Ajay K. Techno-economic and life cycle analysis of biofuel production via hydrothermal liquefaction of microalgae in a methanol-water system and catalytic hydrotreatment using hydrochar as a catalyst support. **Biomass and Bioenergy**, v. 151, 1 ago. 2021.

QI, Jianzi *et al.* Hydrogen production from municipal solid waste via chemical looping gasification using CuFe₂O₄ spinel as oxygen carrier: An Aspen Plus modeling. **Energy Conversion and Management**, v. 294, 15 out. 2023.

RANGANATHAN, Panneerselvam; SAVITHRI, Sivaraman. Techno-economic analysis of microalgae-based liquid fuels production from wastewater via hydrothermal liquefaction and hydroprocessing. **Bioresource Technology**, v. 284, p. 256–265, 1 jul. 2019.

RODRIGUES DE ASSIS, Letícia *et al.* Innovative hybrid system for wastewater treatment: High-rate algal ponds for effluent treatment and biofilm reactor for biomass production and harvesting. **Journal of Environmental Management**, v. 274, 15 nov. 2020.

SILVA, Thiago Abrantes *et al.* Biofuel from wastewater-grown microalgae: A biorefinery approach using hydrothermal liquefaction and catalyst upgrading. **Journal of Environmental Management**, v. 368, 1 set. 2024.

SILVA, Thiago Abrantes *et al.* Bio-oil from hydrothermal liquefaction of microalgae cultivated in wastewater: An economic and life cycle approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 512, 25 jun. 2025.

ZHU, Yunhua *et al.* Development of hydrothermal liquefaction and upgrading technologies for lipid-extracted algae conversion to liquid fuels. **Algal Research**, v. 2, n. 4, p. 455–464, out. 2013.

ŽULA, Matej *et al.* Catalytic hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation and hydrogenation reactions of amides, amines, and nitriles over NiMoSX/Al₂O₃ catalysts: Mechanisms, kinetics and transport. **Chemical Engineering Journal**, v. 511, 1 maio 2025.

7. CONCLUSÃO GERAL

O presente trabalho demonstrou que a integração entre o cultivo de microalgas em águas residuárias e o processo de liquefação hidrotérmica (LHT) é uma rota tecnicamente robusta para a geração de intermediários energéticos, alcançando um bio-óleo com poder calorífico superior de $40,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$, o que representa quase o dobro da densidade energética da biomassa original. No entanto, a complexidade química dessa matriz orgânica impõe desafios significativos para o refino catalítico focado na produção de combustíveis sustentáveis de aviação (SAF). Ao avaliar as hipóteses estabelecidas no início do trabalho, verificou-se que a primeira hipótese, de que existiria uma combinação ótima de catalisador e tempo para a remoção completa de nitrogênio (N), não se confirmou. Embora o sistema bimetálico NiRu/Al₂O₃ tenha se destacado no rastreio, sua aplicação ao bio-óleo real resultou em uma desnitrogenação limitada a apenas 13 %, confirmando a alta recalcitrância das espécies nitrogenadas aromáticas em misturas complexas.

De forma análoga, a segunda hipótese, que sugeria que os resultados obtidos com uma molécula modelo seriam replicáveis no bio-óleo real, foi refutada. Enquanto o catalisador converteu 67,7 % do indol em condições controladas, o desempenho caiu drasticamente na matriz real devido à adsorção competitiva de outros compostos polares e à estabilidade intrínseca das ligações C-N aromáticas, provando que testes com moléculas isoladas superestimam a eficiência do processo de hidrodesnitrogenação (HDN). Por outro lado, a terceira hipótese foi verificada com sucesso, uma vez que a simulação em escala industrial identificou com clareza as variáveis críticas para a viabilidade: o sistema de cultivo e tratamento de efluentes representa a maior parcela do investimento de capital (63,7 % do CAPEX), enquanto o consumo de hidrogênio fóssil é o gargalo econômico e ambiental mais severo da operação (67,3 % do OPEX).

Baseado nessas constatações, trabalhos futuros devem investigar o desenvolvimento de estratégias de hidrotratamento em múltiplos estágios para estabilizar o bio-óleo antes da desnitrogenação profunda, além de investigar o uso de solventes doadores de hidrogênio que possam reduzir a dependência do H₂ gasoso de origem fóssil. Deve-se também estudar a síntese de diferentes catalisadores, com o objetivo de aumentar a atividade de quebra e remoção de N no bio-óleo. É também recomendável aprofundar as rotas de valorização da fase aquosa para a produção de H₂ e o reaproveitamento dos resíduos sólidos como biochar ou adsorventes,

estratégias fundamentais para consolidar a economia circular da planta e reduzir o preço mínimo de venda do combustível sustentável produzido.

REFERÊNCIAS

PATCHIMPET, Jaran *et al.* Optimization of process variables for the production of biodiesel by transesterification of used cooking oil using lipase from Nile tilapia viscera. **Renewable Energy**, v. 153, p. 861–869, 1 jun. 2020.

LEVASSEUR, Wendie; PERRÉ, Patrick; POZZOBON, Victor. **A review of high value-added molecules production by microalgae in light of the classification.** *Biotechnology Advances* Elsevier Inc., , 1 jul. 2020.

LUTZU, Giovanni Antonio *et al.* Latest developments in wastewater treatment and biopolymer production by microalgae. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 1 fev. 2021.

CALIJURI, Maria Lúcia *et al.* Bioproducts from microalgae biomass: Technology, sustainability, challenges and opportunities. **Chemosphere** Elsevier Ltd, , 1 out. 2022.

AĞBULUT, Ümit *et al.* Microalgae bio-oil production by pyrolysis and hydrothermal liquefaction: Mechanism and characteristics. **Bioresource Technology** Elsevier Ltd, , 1 maio 2023.

SILVA, Thiago Abrantes *et al.* Biofuel from wastewater-grown microalgae: A biorefinery approach using hydrothermal liquefaction and catalyst upgrading. **Journal of Environmental Management**, v. 368, 1 set. 2024a.

MAGALHÃES, Iara Barbosa *et al.* Agro-industrial wastewater-grown microalgae: A techno-environmental assessment of open and closed systems. **Science of the Total Environment**, v. 834, 15 ago. 2022.

LIU, Xu *et al.* A review on recent advances in clean microalgal bio-oil production via catalytic hydrothermal deoxygenation. **Journal of Cleaner Production** Elsevier Ltd, , 15 set. 2022b.

HAIDER, Muhammad Salman *et al.* Catalytic hydrotreatment of microalgae biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: Heteroatom removal and their distribution in distillation cuts. **Energies**, v. 11, n. 12, 1 dez. 2018a.

BELLO, Suleiman Sabo *et al.* A Review on the Reaction Mechanism of Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation in Heavy Oil Upgrading. **Energy and Fuels**American Chemical Society, , 15 jul. 2021.

ROY, Poulami *et al.* Understanding the effects of feedstock blending and catalyst support on hydrotreatment of algae HTL biocrude with non-edible vegetable oil. **Energy Conversion and Management**, v. 268, 15 set. 2022.

MOAZEZI, Mohammad Reza *et al.* Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris* and catalytic upgrading of product: Effect of process parameter on bio-oil yield and thermodynamics modeling. **Fuel**, v. 318, 15 jun. 2022.

DINAMARCA, Robinson *et al.* Magnetic Fe₃O₄@SiO₂-Pt and Fe₃O₄@SiO₂-Pt@SiO₂ structures for HDN of indole. **Materials**, v. 12, n. 23, 1 dez. 2019.

GUO, Yang *et al.* Ring-opening and hydrodenitrogenation of indole under hydrothermal conditions over Ni, Pt, Ru, and Ni-Ru bimetallic catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, 15 fev. 2021.

LEDESMA, Brenda C.; ANUNZIATA, Oscar A.; BELTRAMONE, Andrea R. HDN of indole over Ir-modified Ti-SBA-15. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 192, p. 220–233, 5 set. 2016.