

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**Biocombustível de aviação obtido de microalgas cultivadas em águas  
residuárias: abordagem técnica, econômica e ambiental**

Bianca Barros Marangon  
*Doctor Scientiae*

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

**BIANCA BARROS MARANGON**

**Biocombustível de aviação obtido de microalgas cultivadas em águas  
residuárias: abordagem técnica, econômica e ambiental**

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

Orientadora: Maria Lucia Calijuri

Coorientadora: Jackeline de S. Castro

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2025**

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

T

Marangon, Bianca Barros, 1995-  
M311b Biocombustível de aviação obtido de microalgas cultivadas  
2025 em águas residuárias: abordagem técnica, econômica e ambiental  
/ Bianca Barros Marangon. – Viçosa, MG, 2025.  
1 tese eletrônica (179 f.): il. (algumas color.).

Texto em português e inglês.

Inclui anexo.

Inclui apêndices.

Orientador: Maria Lúcia Calijuri.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Engenharia Civil, 2025.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.412>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Resíduos orgânicos - Purificação. 2. Algas - Cultura e  
meios de cultura. 3. Biocombustíveis. 4. Aviões - Combustível.  
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. 628.4

**BIANCA BARROS MARANGON**

**Biocombustível de aviação obtido de microalgas cultivadas em águas  
residuárias: abordagem técnica, econômica e ambiental**

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

APROVADA: 17 de março de 2025.

Assentimento:

---

Bianca Barros Marangon  
Autora

---

Maria Lucia Calijuri  
Orientadora

Essa tese foi assinada digitalmente pela autora em 16/06/2025 às 12:14:57 e pela orientadora em 16/06/2025 às 15:20:32. 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 **J7AL.JDBB.NC7U** e clique no botão 'Validar documento'.

Aos meus pais.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

Aos meus pais e irmãos.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos. 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).

À Maria Lúcia Calijuri, pela orientação e suporte.

À Jaqueline de Siqueira Castro pela coorientação e amparo.

Aos membros da banca, Paula Peixoto Assemany, Eduardo de Aguiar do Couto e Nayara Vilela Avelar pela contribuição.

À Fabiane Carvalho Ballotin pela colaboração.

Às estagiárias Nádia Almeida Machado e Laís Santos Silva pelo auxílio.

Aos meus amigos do SIGEOnPA e do LESA pelo apoio.

“Se você tem medo não o faça, se você o está fazendo não tenha medo”.  
(Genghis Khan)

## RESUMO

MARANGON, Bianca Barros, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2025. **Biocombustível de aviação obtido de microalgas cultivadas em águas residuárias: abordagem técnica, econômica e ambiental.** Orientadora: Maria Lucia Calijuri. Coorientadora: Jackeline de Siqueira Castro.

A microalgas oferecerem a possibilidade de recuperar recursos do tratamento de águas residuárias e serem valorizadas em combustível de aviação sustentável (SAF) por meio de rotas hidrotérmicas como a liquefação hidrotérmica (LHT) seguida pelo upgrading do bio-óleo e a gaseificação seguida pela síntese de Fischer-Tropsch (G+FT). Portanto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar o potencial técnico-econômico e ambiental da conversão de microalgas em SAF por essas rotas. Primeiramente, a LHT e a G+FT foram comparadas por meio de uma avaliação do ciclo de vida. A rota LHT proporcionou captura de CO<sub>2</sub>, além de gerar menos impactos ambientais do que a G+FT nas 18 categorias de impacto avaliadas. Diante disso, um experimento de LHT e upgrading catalítico em uma etapa foi realizado. A temperatura de reação teve influência significativa no rendimento do bio-óleo, com os maiores valores sendo alcançados a 320 °C. O catalisador atuou na redução do teor de enxofre do bio-óleo, com os menores valores registrados na concentração de 10 %. O maior rendimento de bio-óleo (23,07 % em massa de base seca) foi obtido na reação a 320 °C, por 30 min com 10 % de catalisador. Foi feita a análise técnica, econômica e ambiental dessa rota e foi obtido um preço mínimo de venda do bio-óleo de \$5,27.kg<sup>-1</sup>. No contexto ambiental, a produção de bio-óleo resultou na captura 95 g CO<sub>2</sub> eq.MJ<sup>-1</sup>. Assim, em termos econômicos, a conversão de microalgas em SAF ainda precisa ser melhorada para reduzir custos e alcançar competitividade, mas em termos ambientais, essa biotecnologia tem potencial para fazer com que o setor da aviação atinja as suas metas de descarbonização

Palavras-chave: Bioenergia; Bio-óleo; Liquefação hidrotérmica; Recuperação de recursos; Combustível de aviação sustentável.

## ABSTRACT

MARANGON, Bianca Barros, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2025. **Aviation biofuel obtained from microalgae cultivated in wastewater: technical, economic and environmental approach.** Adviser: Maria Lucia Calijuri. Co-adviser: Jackeline de Siqueira Castro.

Microalgae offer the potential to recover resources from wastewater treatment and be upgraded into sustainable aviation fuel (SAF) through hydrothermal routes such as hydrothermal liquefaction (HTL) followed by bio-oil upgrading, and gasification followed by Fischer–Tropsch synthesis (G+FT). Therefore, the aim of this research was to assess the techno-economic and environmental potential of converting microalgae into SAF via these routes. First, HTL and G+FT were compared through a life cycle assessment. The HTL route enabled CO<sub>2</sub> capture and resulted in lower environmental impacts than G+FT across all 18 evaluated impact categories. Based on these results, a one-step HTL and catalytic upgrading experiment was carried out. Reaction temperature had a significant influence on bio-oil yield, with the highest values obtained at 320 °C. The catalyst contributed to reducing the sulfur content of the bio-oil, with the lowest sulfur levels recorded at a 10% concentration. The highest bio-oil yield (23.07 % dry weight basis) was obtained at 320 °C, for 30 minutes, using 10 % catalyst. A technical, economic, and environmental assessment of this route was conducted, and a minimum selling price of \$5.27 kg<sup>-1</sup> for the bio-oil was determined. From an environmental perspective, the bio-oil production resulted in CO<sub>2</sub> capture of 95 g CO<sub>2</sub> eq.MJ<sup>-1</sup>. Thus, while the conversion of microalgae into SAF still requires improvements to reduce costs and achieve economic competitiveness, this biotechnology shows strong environmental potential to support the aviation sector in meeting its decarbonization targets.

Keywords: Bioenergy; Bio-oil; Hydrothermal liquefaction; Resource recovery; Sustainable aviation fuel.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figure 4.1.</b> System boundary: Route 1 – Production of aviation biofuel via hydrothermal liquefaction and hydrotreatment. ....	23
<b>Figure 4.2.</b> System boundary: Route 2 – Aviation biofuel production via gasification followed by Fischer-Tropsch synthesis and hydrotreatment. ....	23
<b>Figure 4.3.</b> Normalized potential environmental impacts of aviation biofuel via hydrothermal liquefaction and via gasification followed by Fischer-Tropsch in the 18 Midpoint categories evaluated. ....	31
<b>Figure 4.4.</b> Emission contributions to the human carcinogenic toxicity category in the hydrothermal liquefaction route and in the gasification followed by the Fischer-Tropsch route (a) at each stage of the process and (b) at the most relevant stages. ....	32
<b>Figure 4.5.</b> Emission contributions to the terrestrial ecotoxicity category in the hydrothermal liquefaction route and in the gasification followed by the Fischer-Tropsch route (a) at each stage of the process and (b) at the most relevant stages. ....	33
<b>Figure 4.6.</b> Representation of potential environmental impacts at the Endpoint level of aviation biofuel production via (a) the hydrothermal liquefaction route and (b) the gasification followed by the Fischer-Tropsch route. ....	38
<b>Figure 4.7.</b> Normalized potential environmental impacts from the comparison of the base scenario and the improvement scenario of the hydrothermal liquefaction route and the gasification followed by the Fischer-Tropsch route (a) in the 18 impact categories at Midpoint level, (b) in the two most impactful categories and (c) in the global warming category. ....	40
<b>Figure 5.1.</b> Conceptual product balance of HTL of microalgae biomass and hydrotreatment of bio-oil for aviation biofuel production. ....	68
<b>Figure 5.2.</b> Simplified schematic of the integrated conceptual biorefinery for aviation biofuel production with resource recovery from wastewater treatment using microalgae. ....	70
<b>Figura 6.1.</b> Procedimento de separação dos produtos da LHT. ....	91
<b>Figura 6.2.</b> Rendimentos da LHT. ....	94
<b>Figura 6.3.</b> Diagrama de Van Krevelen do bio-óleo produzido em cada batelada. ....	101
<b>Figura 6.4.</b> Análise FTIR das amostras de bio-óleo produzido em cada reação e da biomassa de microalgas (identificada como BO). ....	103
<b>Figura 6.5.</b> Compostos detectados no bio-óleo por GC-MS (20 maiores picos de abundância). ....	105
<b>Figura 6.6.</b> Compostos detectados na fase aquosa por HPLC. ....	109
<b>Figura 7.1.</b> Representação esquemática das etapas de conversão de microalgas em bio-óleo. ....	123

<b>Figura 7.2.</b> Fronteira do sistema de produção de bio-óleo via LHT e upgrading catalítico para a obtenção de SAF. ....	127
<b>Figura 7.3.</b> Balanço de CHNSO e cinzas da biomassa para cada um dos produtos da reação. ....	130
<b>Figura 7.4.</b> Diagrama de fluxo de processos da produção de bio-óleo via LHT e upgrading catalítico em uma etapa. ....	131
<b>Figura 7.5.</b> Fluxo de material e energia do processo simulado. ....	133
<b>Figura 7.6.</b> Distribuição dos custos de equipamentos para a produção de bio-óleo via LHT e upgrading catalítico em uma etapa. ....	137
<b>Figura 7.7.</b> Distribuição dos custos de operação da produção de bio-óleo via LHT e upgrading catalítico em uma etapa. ....	138
<b>Figura 7.8.</b> Potenciais impactos ambientais normalizados da produção de bio-óleo via LHT e upgrading catalítico – contribuição por etapa do processo. ...	144
<b>Figura 7.9.</b> Potenciais impactos ambientais normalizados da produção de bio-óleo via LHT e upgrading catalítico – contribuição por insumo nas categorias mais relevantes. ....	144
<b>Figura 7.10.</b> Contribuição de cada etapa para os impactos a nível de Endpoint. ....	148

## LISTA DE TABELAS

<b>Table 4.1.</b> Secondary data used in modeling the growth, concentration and harvesting stages of microalgae biomass for the production of aviation biofuel. ....	25
<b>Table 4.2.</b> . Secondary data used in modeling H <sub>2</sub> production via electrolysis for the production of aviation biofuel.....	25
<b>Table 4.3.</b> Secondary data used to compose the LCI for modeling the production of aviation biofuel via HTL from microalgae.....	25
<b>Table 4.4.</b> Secondary data used to compose the LCI for modeling the production of aviation biofuel via G+FT from microalgae. ....	26
<b>Table 4.5.</b> Secondary data used to model the fractionation/fractional distillation stage of products obtained by the HTL and G+FT routes.....	28
<b>Table 5.1.</b> Operational conditions and results obtained from microalgae HTL.	53
<b>Table 5.2.</b> Operational conditions and results obtained in the hydrotreatment of microalgae bio-oil obtained via HTL. ....	60
<b>Tabela 6.1.</b> Caracterização da biomassa.....	87
<b>Tabela 6.2.</b> ANOVA – Rendimento versus temperatura, tempo e catalisador.	95
<b>Tabela 6.3.</b> Rendimento médio dos produtos da LHT em função da temperatura de reação. ....	96
<b>Tabela 6.4.</b> Composição elementar e HHV do bio-óleo. ....	98
<b>Tabela 7.1.</b> Processos da base de dados Ecoinvent v.3.8 utilizados na modelagem.....	128
<b>Tabela 7.2.</b> Resultados da análise econômica da produção de bio-óleo via LHT e upgrading catalítico. ....	135
<b>Tabela 7.3.</b> ICV da produção de bio-óleo via LHT e upgrading catalítico. ....	141
<b>Tabela 7.4.</b> Potenciais impactos ambientais da produção de bio-óleo via LHT e upgrading catalítico. ....	143
<b>Tabela 7.5.</b> Resumo do MSP e emissões de CO <sub>2</sub> eq da obtenção de bio-óleo via LHT e upgrading para a produção de SAF.....	149

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACV	Avaliação do ciclo de vida
AD	<i>Anaerobic digestion</i>
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
C	Carbono, <i>carbon</i>
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético, <i>acetic acid</i>
CHG	<i>Catalytic hydrothermal gasification</i>
CO <sub>2</sub>	Dóxido de carbono, <i>carbon dioxide</i>
DCB	Diclorobenzeno
DCM	Dichloromethano
FT	<i>Fischer-Tropsch synthesis</i>
FU	Functional unit
G+FT	<i>Gasification followed by Fischer-Tropsch</i>
GEE	Gases de efeito estufa.
H <sub>2</sub>	Hidrogênio, <i>hydrogen</i>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico, <i>sulfuric acid</i>
HCL	Ácido clorídrico, <i>chloridric acid</i>
HCOOH	Ácido fórmico, <i>formic acid</i>
HHV	Poder calorífico superior, <i>higher heating value</i>
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico, <i>nitric acid</i>
HTG	<i>Hydrothermal gasification</i>
HTL	<i>Hydrothermal liquefaction</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LCA	<i>Life cycle assessment</i>
LCI	<i>Life cycle inventory</i>
LCIA	<i>Life cycle impact assessment</i>
LHT	Liquefação hidrotérmica
MSP	Preço mínimo de venda, <i>minimum selling price</i>
N	Nitrogênio, <i>nitrogen</i>
NaOH	Hidróxido de sódio, <i>sodium hydroxide</i>
NH <sub>3</sub>	Amônia, <i>ammonia</i>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Íon amônio, <i>ammonium ion</i>

NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Níquel-Molibdênio suportado em Alumina, <i>Nickel-Molybdenum supported on Alumina</i>
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio, <i>nitrogen oxides</i>
O	Oxigênio, <i>oxygen</i>
P	Fósforo, <i>phosphorus</i>
S	Enxofre, <i>sulphur</i>
SAF	Combustível sustentável de aviação, <i>sustainable aviation fuel</i>
SCWG	<i>Supercritical water gasification</i>
SO <sub>x</sub>	Óxidos de enxofre, <i>sulfur oxides</i>
TEA	<i>Techno-economic analysis</i>
UF	Unidade funcional
USD	Dólar Americano

## APRESENTAÇÃO

O presente documento foi composto por uma introdução geral, quatro capítulos, sugestão para trabalhos futuros e conclusão geral.

O primeiro capítulo contém uma avaliação do ciclo de vida (ACV), elaborada com dados secundários, obtidos a partir de uma revisão na literatura sobre as duas rotas de conversão de microalgas em biocombustível de aviação mais aplicadas, a *oil-to-jet* e a *gas-to-jet*.

A ACV forneceu respostas acerca da rota mais promissora em termos ambientais e essa foi a *oil-to-jet*, abrangendo liquefação hidrotérmica (LHT) e *upgrading*.

A partir desse resultado, aprofundou-se a revisão de literatura sobre os aspectos técnicos específicos relacionados à essa rota de conversão (Capítulo II).

No terceiro capítulo foi apresentado um experimento de LHT e *upgrading* em uma etapa, conduzido visando a produção de biocombustível de aviação.

Por último, obteve-se os desempenhos tecno-econômico e ambiental do biocombustível produzido (Capítulo IV).

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL .....	16
2. HIPÓTESES.....	18
3. OBJETIVOS .....	19
4. CAPÍTULO I – WASTEWATER-GROWN MICROALGAE BIOMASS AS A SOURCE OF SUSTAINABLE AVIATION FUEL: LIFE CYCLE ASSESSMENT COMPARING HYDROTHERMAL ROUTES .....	20
4.1. Introduction .....	20
4.2. Material and methods.....	22
4.2.1. Goal and scope definition .....	22
4.2.2. Life cycle inventory (LCI), assumptions, and limitations.....	24
4.2.3. Life cycle impact assessment (LCIA) .....	29
4.2.4. Results interpretation .....	30
4.3. Results and discussion .....	30
4.3.1. Contribution analysis at the Midpoint level.....	30
4.3.2. Endpoint contribution analysis .....	37
4.3.3. Improvement scenario analysis.....	39
4.4. Conclusion .....	42
4.5. Referências.....	43
5. CAPÍTULO II – AVIATION FUEL BASED ON WASTEWATER-GROWN MICROALGAE: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES OF HYDROTHERMAL LIQUEFACTION AND HYDROTREATMENT.....	49
5.1. Introduction .....	49
5.2. Technical aspects related to the conversion of microalgae into bio-oil through HTL.....	51
5.3. Technical aspects related to upgrading microalgae bio-oil through hydrotreatment.....	58
5.4. Pre-treatment methods for biomass HTL .....	64
5.4.1. Cell disruption .....	64
5.4.2. Ash removal.....	65
5.4.3. Protein removal.....	66
5.5. Integrated conceptual biorefinery for aviation biofuel production with wastewater treatment resource recovery using microalgae .....	66
5.6. Challenges and opportunities.....	71
5.7. Conclusion .....	73
5.8. Referências.....	74
6. CAPÍTULO III – LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA E UPGRADING CATALÍTICO EM UMA ETAPA PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO SUSTENTÁVEL UTILIZANDO BIOMASSA DE MICROALGAS CULTIVADA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS .....	83
6.1. Introdução .....	83
6.2. Material e métodos.....	85
6.2.1. Produção e caracterização da biomassa .....	85
6.2.2. Preparo e caracterização do catalisador.....	88
6.2.3. Delineamento experimental e análise estatística .....	88
6.2.4. LHT e upgrading do bio-óleo em uma etapa.....	90
6.2.5. Separação dos produtos da reação .....	90
6.2.6. Caracterização dos produtos da reação .....	92
6.3. Resultados e discussão .....	94

6.3.1.	Influência dos parâmetros operacionais da reação no rendimento de bio-óleo .....	94
6.3.2.	Influência dos parâmetros operacionais da reação na composição elementar do bio-óleo.....	97
6.3.3.	Análise da razão atômica H/C vs. O/C do bio-óleo .....	101
6.3.4.	Análise FTIR do bio-óleo .....	102
6.3.5.	Análise GC-MS do bio-óleo .....	104
6.3.6.	Caracterização dos subprodutos da LHT.....	109
6.3.6.1.	Fase aquosa .....	109
6.3.6.2.	Fase sólida.....	110
6.3.6.3.	Fase gasosa .....	111
6.4.	Conclusão .....	112
6.5.	Referências.....	113
7.	CAPÍTULO IV – BIO-ÓLEO VIA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA E UPGRADING CATALÍTICO PARA A OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO SUSTENTÁVEL UTILIZANDO BIOMASSA DE MICROALGAS CULTIVADA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS: ABORDAGEM TÉCNICO-ECONÔMICA E AMBIENTAL.....	120
7.1.	Introdução .....	120
7.2.	Material e métodos.....	122
7.2.1.	Descrição da obtenção dos dados experimentais.....	122
7.2.2.	Simulação do processo.....	123
7.2.3.	Análise econômica.....	125
7.2.4.	Avaliação do ciclo de vida.....	126
7.3.	Resultados e discussão .....	129
7.3.1.	Balanco de massa dos produtos.....	129
7.3.2.	Diagrama de fluxo de processos.....	130
7.3.3.	Análise econômica.....	134
7.3.4.	Inventário do ciclo de vida .....	140
7.3.5.	Contribuição de impactos ambientais a nível de Midpoint .....	143
7.3.6.	Contribuição de impactos ambientais a nível de Endpoint.....	147
7.3.7.	Análise técnica, econômica e ambiental integrada .....	149
7.4.	Conclusão .....	151
7.5.	Referências.....	152
8.	CONCLUSÃO GERAL .....	158
9.	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS .....	160
	REFERÊNCIAS.....	162
	APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR DO CAPÍTULO II.....	163
	APÊNDICE B – MATERIAL SUPLEMENTAR DO CAPÍTULO III.....	172
	ANEXO – ARTIGOS PUBLICADOS.....	178

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, o mundo caminha para um aumento da temperatura global de pelo menos 2,7 °C até o final deste século. Isso aconteceria mesmo se as metas do Acordo de Paris (2015), que preveem que todos os países do mundo aumentem os esforços para limitar o aquecimento global a 1,5 °C e ampliem o financiamento em ação climática, fossem cumpridas. De acordo com o novo relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudança do Clima de 2021, o carvão e os combustíveis fósseis estão agravando a situação do planeta (IPCC, 2023). A mudança climática passou a ser entendida como uma emergência global com risco de vida em apenas três décadas. Para se atender aos objetivos da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, são desenvolvidas políticas de descarbonização, incluindo estratégias para o crescimento da economia verde para a obtenção da neutralidade de carbono. Nesse contexto, o setor da aviação tem a meta de reduzir emissões de carbono líquidas em zero até 2050, sendo o combustível de aviação é responsável por mais de 2% das emissões globais de gases de efeito estufa (GEE) (ATAG, 2021).

Dessa forma, o uso de biocombustíveis líquidos vem sendo impulsionado, principalmente por políticas de segurança energética e pela necessidade de mitigação de emissões de GEE (MENDONÇA et al., 2021). As políticas públicas, que inicialmente tinham como objetivo promover a segurança energética, passaram a focar principalmente na redução das emissões de carbono, o que levou à criação de políticas voltadas aos biocombustíveis. No Brasil, em 2017, como um dos desdobramentos do Acordo de Paris, foi promovida a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), que compreende mecanismos de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV), análise do mercado de combustíveis, apoio à segurança energética e redução das emissões de GEE. A RenovaBio estabelece metas nacionais de redução de emissões para a matriz de combustíveis e promove a certificação de produtores de biocombustíveis por meio de uma pontuação de eficiência energético-ambiental (GRANGEIA; SANTOS; LAZARO, 2022).

As políticas de biocombustíveis são fundamentais para impulsionar o desenvolvimento tecnológico, a produção e o uso dos biocombustíveis na aviação, porém ainda são insuficientes. Conforme a pesquisa de Hou et al.

(2022), a busca por emissões de acordo com o nível permitido faz com que as companhias aéreas busquem aumentar a utilização de biocombustíveis para reduzir as emissões de carbono.

A produção de combustível de aviação a partir de vias certificadas pela *ASTM International* pode ser realizada com biomassa florestal, agrícola, de algas e com resíduos sólidos municipais (ASTM, 2021). As rotas de conversão de microalgas em biocombustível de aviação são *oil-to-jet* e *gas-to-jet* (LIM et al., 2021). No entanto, os estudos são incipientes, especialmente aqueles que envolvem microalgas produzidas a partir de recursos do saneamento. Além disso, ainda não há uma rota de conversão de microalgas em biocombustível de aviação que seja técnica, econômica e ambientalmente adequada (LIM et al., 2021). Embora essas rotas sejam consolidadas na indústria petroquímica, a mudança da matéria prima exige ajustes nos processos e nos parâmetros operacionais (temperatura, pressão, tipo de catalisador e fluxo de processamento). Assim, ainda há muito a ser desenvolvido nas rotas de conversão de microalgas em biocombustível de aviação para torna-las competitivas (LIM et al., 2021; PRUSSI et al., 2021).

Dessa forma, por meio de uma ACV exploratória baseada em dados da literatura, buscou-se identificar a rota mais sustentável para a conversão de microalgas em biocombustível de aviação, minimizando impactos ambientais. Com essa base, aprofundou-se o conhecimento sobre a rota selecionada, viabilizando o desenvolvimento de experimentos com microalgas cultivadas em águas residuárias. Por fim, avaliou-se o desempenho técnico, econômico e ambiental do biocombustível produzido, considerando sua viabilidade para ampliação em escala.

## 2. HIPÓTESES

- A conversão de microalgas em combustível de aviação sustentável pela rota *oil-to-jet* apresenta-se como a alternativa ambientalmente mais viável em comparação à rota *gas-to-jet*, sobretudo por operar em temperaturas mais baixas, o que contribui para a redução do consumo energético e dos impactos ambientais associados;
- A utilização do catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na liquefação hidrotérmica e *upgrading* catalítico em uma etapa favorece a remoção de heteroátomos do bio-óleo, resultando em uma composição mais próxima à do combustível de aviação sustentável;
- A rota de liquefação hidrotérmica com *upgrading* catalítico em uma etapa, utilizando biomassa de microalgas cultivada em águas residuárias, apresenta viabilidade técnico-econômica e benefícios ambientais, tornando-se uma alternativa promissora para a produção de combustível de aviação sustentável.

### 3. OBJETIVOS

#### Objetivo geral

Analisar a viabilidade técnico-econômica e ambiental da produção de combustível de aviação sustentável a partir de biomassa de microalgas cultivadas em águas residuárias.

#### Objetivos específicos

- Comparar por meio da avaliação do ciclo de vida os potenciais impactos ambientais das rotas *oil-to-jet* e *gas-to-jet* para produção de combustível de aviação sustentável a partir de microalgas cultivadas em águas residuárias;
- Sintetizar e caracterizar catalisador heterogêneo NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ser utilizado no *upgrading* catalítico em uma etapa de bio-óleo obtido via liquefação hidrotérmica de microalgas cultivadas em águas residuárias;
- Produzir e caracterizar bio-óleo para a produção de combustível de aviação sustentável obtido a partir da liquefação hidrotérmica e *upgrading* catalítico em uma etapa com NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e biomassa de microalgas cultivada em águas residuárias;
- Realizar simulação do processo obtenção de bio-óleo para a produção de combustível de aviação sustentável obtido a partir da liquefação hidrotérmica e *upgrading* catalítico em uma etapa com NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e biomassa de microalgas cultivada em águas residuárias e obter o preço mínimo de venda desse produto;
- Realizar avaliação do ciclo de vida da obtenção de bio-óleo para a produção de combustível de aviação sustentável obtido a partir da liquefação hidrotérmica e *upgrading* catalítico em uma etapa com NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e biomassa de microalgas cultivada em águas residuárias.

## 4. CAPÍTULO I – WASTEWATER-GROWN MICROALGAE BIOMASS AS A SOURCE OF SUSTAINABLE AVIATION FUEL: LIFE CYCLE ASSESSMENT COMPARING HYDROTHERMAL ROUTES<sup>1</sup>

### 4.1. Introduction

The aviation sector emitted 914 million tons of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in 2019, representing 2.1% of global human emissions (43 billion tons of CO<sub>2</sub>) (ATAG, 2021). However, this sector aims to achieve net-zero carbon emissions by 2050 through decarbonization strategies, including increased use of sustainable aviation fuels (SAFs) and a transition away from fossil fuels. However, while aviation aims to reduce its CO<sub>2</sub> emissions, a 13% increase in fuel consumption is expected to meet air transportation demands. Thus, the aviation industry faces the challenge of estimating that approximately 445 Mt of SAFs may be needed annually by 2050 to meet the net-zero goal (ATAG, 2021).

The American Society for Testing Materials (ASTM International), responsible for standardizing and certifying SAF, has approved the following biomass conversion technologies: Fischer-Tropsch, hydroprocessing of esters and fatty acids, sugars-to-hydrocarbons; alcohol-to-jet; catalytic hydrothermolysis, and hydroprocessed hydrocarbons. In addition to certified routes, ASTM also recognizes biomass sources such as wood, energy crops, algae, oils (vegetable, used, and algae), waste gases, forest and agricultural residues (straw, grasses, crop residues), urban solid waste, and animal fat residues (ASTM, 2023). Among biomass options, macro and microalgae stand out, although this feedstock has not yet been used commercially (ATAG, 2021).

Microalgae are considered a source for third-generation biofuel production (Biswal et al., 2023a), such as aviation biofuel, also called aviation bio-kerosene or simply bio-kerosene. They stand out due to the possibility of cultivating large quantities with a limited carbon footprint (ATAG, 2021). Furthermore, unlike biofuel derived from cultivated grains, they do not compete for arable land and do

---

<sup>1</sup> Capítulo referente ao artigo publicado: MARANGON, B. B. 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, n. February, 2024.

not affect the global food supply (Biswal et al., 2023b). Additionally, microalgae can be associated with wastewater treatment (Bandh and Malla, 2023), bringing development and investment to an area still deficient in many countries worldwide. Only 56% of domestic wastewater was properly treated in 2020 (UN Habitat and WHO, 2021). However, advances to improve the yield and quality of products obtained from microalgae, such as biomass pretreatment methods, the use of catalysts in reactions, and optimization of operational parameters, still need to be made for microalgae to become a commercially viable aviation biofuel source (Almomani et al., 2023; Marangon et al., 2024).

Considering the goals of the aviation sector, life cycle assessment (LCA) is an approach that allows analyzing and comparing products and processes not only in terms of CO<sub>2</sub> emissions but also in terms of potential environmental impacts as a whole. Through the use of LCA, it is possible to provide information on the processes and inputs involved in converting microalgae into aviation biofuel that need to be improved to apply this technology on an industrial scale (Marangon et al., 2023). This is extremely important in the case of microalgae since they can be converted into aviation biofuel through various conversion routes. Thus, no single route can be followed; lipids can be extracted and hydroprocessed, and bio-oil can be obtained via hydrothermal liquefaction (HTL) or pyrolysis and refined (upgrading) by hydrotreatment. Additionally, hydrothermal gasification (HTG), also called supercritical water gasification (SCWG), can be performed to obtain synthesis gas (syngas) to be subjected to Fischer-Tropsch synthesis (FT), thereby obtaining aviation biofuel via gasification followed by Fischer-Tropsch (G+FT). Processes referred to as hydrotreatment, hydroprocessing, or oil upgrading refer to reactions for removing oxygenated and nitrogenous compounds to improve the quality and properties of biofuel (Lim et al., 2021).

In the production of aviation biofuel from microalgae conducted by Chavarría-Hernández et al. (2022), Kim et al. (2021), and X. Zhang et al. (2022), in summary, oil was obtained and converted into aviation biofuel. However, it is noteworthy that the lipid extraction route, conducted by Chavarría-Hernández et al. (2022), is more recommended when the biomass has a higher lipid content, such as *Scenedesmus obliquus* (36% lipids), while HTL is more interesting for cases like that of X. Zhang et al. (2022), with *Dunaliella salina*, which had

approximately 6% lipids. Another important point is that both HTL and SCWG can be performed with wet biomass. Meanwhile, for pyrolysis, reducing the moisture content of the biomass is necessary, increasing the energy demand of this route (Elhassan et al., 2023).

Therefore, LCA was used to obtain and compare the environmental performance of HTL and G+FT, verifying which route is the most promising environmentally for aviation biofuel production from microalgae obtained during wastewater treatment. By addressing the environmental performance of a developing route still incipient in the literature, the study uses secondary data to compose the inventory and presents contributions to developing greenhouse gas-neutral microalgae aviation biofuel in line with energy transition. Contribution analysis and the proposition of improved scenarios were modeled to identify and overcome bottlenecks identified during the biofuel lifecycle, including biomass production, hydrotreatment, and product fractionation.

## **4.2. Material and methods**

The LCA modeling was conducted using SimaPro® software v.9.4.0.2 PhD. The International Organization for Standardization (ISO) standards ISO 14040 and 14044 were followed. The LCA was carried out in four stages: (i) goal and scope definition; (ii) life cycle inventory (LCI); (iii) life cycle impact assessment (LCIA); and (iv) interpretation of results (ISO, 2006a, 2006b).

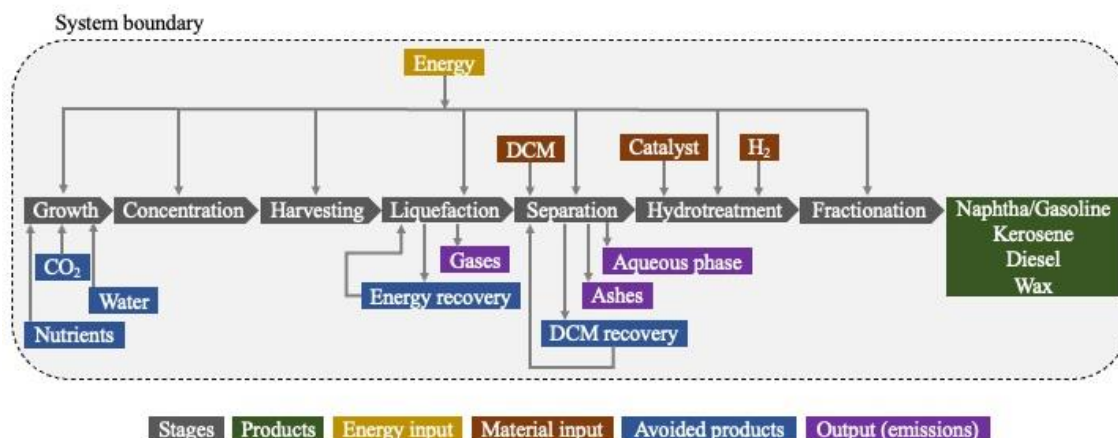
A literature review was conducted on the processes involved in the conversion routes of microalgae into aviation biofuel. Research involving microalgae cultivated in wastewater (such as domestic and agro-industrial) was prioritized. Data were collected from microalgae cultivation to the final properties of the aviation biofuel obtained in each of the evaluated routes.

### **4.2.1. Goal and scope definition**

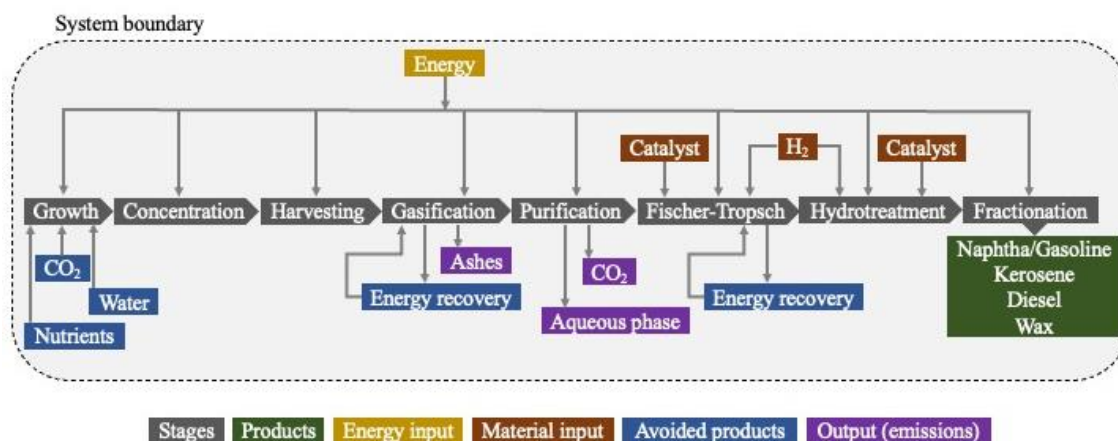
The objective of the LCA was to quantify the potential environmental impacts and compare the production of aviation biofuel from microalgae via the routes (1) HTL and (2) G+FT. The functional unit (FU) adopted was the production of aviation biofuel from microalgae cultivated in 1 ha of high-rate algae pond (HRAP) used in wastewater treatment. This FU was chosen so that the compared routes could

start from the same amount of biomass. Considering the beginning of the production process, a similar FU was adopted by Castro et al. (2023), aiming to facilitate the comparison between the different modeled routes.

The system boundary was cradle-to-gate, encompassing biomass production to the separation of biofuel fractions (Figures 4.1 and 4.2).



**Figure 4.1.** System boundary: Route 1 – Production of aviation biofuel via hydrothermal liquefaction and hydrotreatment.



**Figure 4.2.** System boundary: Route 2 – Aviation biofuel production via gasification followed by Fischer-Tropsch synthesis and hydrotreatment.

The inputs of energy (whether heat/steam or electricity), catalysts, and gases (such as hydrogen (H<sub>2</sub>)) for the processes were included. The substrate for microalgae production (water and nutrients such as nitrogen (N) and phosphorus (P)) was considered an avoided product since it was provided by wastewater (Herrera et al., 2021). Also considered was the capture of CO<sub>2</sub> during the growth

of biomass formed by microalgae and bacteria. The treated water, obtained after the wastewater treatment with microalgae, was properly disposed due to its quality and no longer represents environmental pollution, as modeled by Castro et al. (2023). The Ecoinvent v.3.8 database was used to model these inputs, as detailed in the Supplementary Material.

In the liquefaction, gasification, and Fischer-Tropsch stages, the recovery and recirculation of energy (in the form of heat/steam) were considered (Rahbari et al., 2019, 2018; P. Zhang et al., 2022). System expansion was carried out to deal with this, and the recovered energy was considered reused within the modeling, thus termed an avoided product. The lifespan of infrastructure and equipment and the transportation of inputs and materials were not included. Catalyst recovery, heat exchanges, and gas emissions in hydrotreatment were not included in the base scenario, as simplifications were assumed in the modeling. Also, concerning catalysts, it is important to note that only the potential environmental impacts of raw material production were considered, lacking the catalyst synthesis process.

Environmental responsibilities were allocated to each product to deal with the co-production of biofuels (Weyand et al., 2023). Economic allocation was chosen (Graciano et al., 2018a; Tzanetis et al., 2017), and for this, the average annual selling price of each of the biofuels produced was considered: \$2.89 US/gallon for gasoline, \$3.12 US/gallon for aviation fuel (kerosene), and \$3.33 US/gallon for diesel (IndexMundi, 2023). Thus, 30.9% of the impacts were attributed to gasoline production, 33.4% to aviation fuel, and 35.7% to diesel in both modeled routes (HTL and G+FT). It should be noted that the wax generated was not valued to be considered in the allocation.

#### **4.2.2. Life cycle inventory (LCI), assumptions, and limitations**

Various literature studies were used to obtain data to compose the LCI of aviation biofuel production via HTL and G+FT from microalgae (Tables 4.1 to 4.5).

**Table 4.1.** Secondary data used in modeling the growth, concentration and harvesting stages of microalgae biomass for the production of aviation biofuel.

Stage	Description	Value	Unit	Reference
Growth	Microalgae productivity	20	g/m <sup>2</sup> .day	Medium value of (Herrera et al., 2021; Masojídek et al., 2022)
	HRAP surface area	10,000	m <sup>2</sup>	(Herrera et al., 2021)
	Microalgae production	200	kg/day	
	Concentration (solids content)	10	%	
	Energy for growth, harvest, and concentration	0.67	kWh/kg algae	
	Avoided products - clean water	2.33	m <sup>3</sup> /kg algae	
	Avoided products - nutrients, N	0.1	kg/kg algae	
	Avoided products - nutrients, P	0.016		
	Avoided products - CO <sub>2</sub>	1.80		

**Table 4.2.** Secondary data used in modeling H<sub>2</sub> production via electrolysis for the production of aviation biofuel.

Stage	Description	Value	Unit	Reference
Electrolysis - H <sub>2</sub> production	Energy demand	50	kWh/kg H <sub>2</sub>	(Rahbari et al., 2019)
	Water demand	1	kg/kg H <sub>2</sub>	(van der Giesen et al., 2014)

**Table 4.3.** Secondary data used to compose the LCI for modeling the production of aviation biofuel via HTL from microalgae.

Stage	Description	Value	Unit	Reference
-------	-------------	-------	------	-----------

Hydrothermal liquefaction	Energy to maintain operational conditions (heat/steam)	6.51	MJ/kg biomass	(Saral et al., 2022)
	Avoided products - Energy recovery (heat/steam recirculation)	80	% heat/input stream	(P. Zhang et al., 2022)
	Bio-oil yield*	43.7	% biomass	Medium value of (Ranganathan and Savithri, 2019; Saral et al., 2022; X. Zhang et al., 2022)
	Aqueous phase yield*	35.4		
	Solid residue/char yield*	12.1		
Gas yield	8.9			
Phase separation (extraction of the aqueous phase)	Energy demand	0.09	MJ/kg biomass	(X. Zhang et al., 2022)
	Solvent demand - Dichloromethane (DCM)	1.18	kg DCM/kg aqueous phase	
	Solvent recovery	97	% input DCM	
	Light oil fraction yield	2	% input aqueous phase	
Hydrotreatment	Energy demand	3.81	MJ/kg bio-óleo	(Saral et al., 2022)
	Conversion of bio-oil into biofuels	90	% bio-oil	(P. Zhang et al., 2022)
	H <sub>2</sub> consumption	31.7	g H <sub>2</sub> /kg bio-oil	
	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2% Nickel, 12% Molybdenum/ Alumina) catalyst consumption	0.05	kg/kg bio-oil	(Masoumi and Dalai, 2021)

\* Obtained after extraction of the aqueous phase.

**Table 4.4.** Secondary data used to compose the LCI for modeling the production of aviation biofuel via G+FT from microalgae.

Stage	Description	Value	Unit	Reference
Gasification	Energy to maintain	0.7	MJ/kg biomass	(Weyand et al., 2023)

	operational conditions (heat/steam)				
	Syngas yield (78% water and 67% CO <sub>2</sub> )	75	% biomass wt.		(Duan et al., 2018; Raheem et al., 2018, 2017)
	Ash and solids yield	25			(Raheem et al., 2018, 2017)
	Avoided products Energy recovery (heat/steam recirculation)	90	% heat/input steam		(Rahbari et al., 2018)
Purification of syngas (removal of water and CO <sub>2</sub> )	Energy for water removal	0	kW		(Graciano et al., 2018a)
	Gas-liquid separation efficiency	99.9	%		(Olaleye et al., 2022)
	Energy for CO <sub>2</sub> removal	0.23	kWh/kg syngas		(Schreiber et al., 2020)
	CO <sub>2</sub> removal and recovery efficiency	90	% CO <sub>2</sub> wt.		(Rahbari et al., 2018)
	Syngas composition - H <sub>2</sub> /CO molar ratio	1.5	% mol H <sub>2</sub> /mol CO		(Onigbajumo et al., 2021; Rahbari et al., 2018)
Fischer-Tropsch	CO to oil conversion efficiency	90	%		(van der Giesen et al., 2014)
	Energy for synthesis (heat/steam)	0.32	MJ/kg biomass		(Weyand et al., 2023)
	CoRe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20% Cobalt, 0,5% Rhenium/ Alumina) catalyst consumption	0.63	kg/kg biomass		(Graciano et al., 2018a)
	H <sub>2</sub> demand (2,1:1 of H <sub>2</sub> /CO)	0.13	kg H <sub>2</sub> /kg syngas		Own estimate

	molar ratio)			
	Oil yield (light fraction)	30-40	% syngas wt.	(Graciano et al., 2018a)
	Oil yield (heavy fraction/wax)	40-60		
	Avoided products Energy recovery (heat/steam recirculation)	4.8	MJ/energy input	(Weyand et al., 2023)
Hydrotreatment	Energy (heat/steam)	7.95	MJ/kg bio-oil	(Ortiz et al., 2020)
	Conversion efficiency (heavy to light fraction)	90	%	(Link et al., 2021)
	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,5% Platinum/ Silica-Alumina) catalyst consumption	0.04	kg/kg bio-oil	(Graciano et al., 2018a; Link et al., 2021)
	H <sub>2</sub> demand	10	% heavy fraction oil/waxes	(Rahbari et al., 2019)

**Table 4.5.** Secondary data used to model the fractionation/fractional distillation stage of products obtained by the HTL and G+FT routes.

Stage	Description	Value	Unit	Reference
Fractionation	Energy (electricity)	0.20 kWh/kg oil (Ortiz et al., 2020)		
	Naphtha/Gasoline yield (< 190 °C)	25.4		27.1
	Kerosene yield (190 – 290 °C)	66.3 %		27.8 %
	Diesel yield (290 – 340 °C)	7.8 %		34.6 %
	Wax and waste	10 %		10.5 %
	Reference (product yield, % of the weight of the input fraction)	(Ranganathan and Savithri, 2019)	and	(Graciano et al., 2018b)

The composition of syngas during the stages of G+FT, the composition of bio-oil and gases of HTL, and aqueous phases produced during G+FT and HTL were considered for modeling and are found in the Supplementary Material.

As outlined, the LCA was conducted using only data available in the literature, which can be considered the main limitation of the research due to the limited number of studies on the topic, as well as the significant diversity among them. Among these studies, some are characterized as experiments, such as Soares et al. (2020); others, LCA modeling, such as Herrera et al. (2021); some conducted simulation and techno-economic analysis (TEA), such as Onigbajumo et al. (2021) and Ranganathan e Savithri (2019); and some combined LCA and TEA, such as Masoumi and Dalai (2021) and Saral et al. (2022). Research on microalgae was prioritized, but other feedstocks, such as Ortiz et al. (2020) and Weyand et al. (2023), who worked with forest biomass, also had to be considered due to the absence of specific data to compose the LCI.

#### **4.2.3. Life cycle impact assessment (LCIA)**

The LCIA method used was the ReCiPe 2016 v.1.1, hierarchized at the Midpoint and Endpoint levels. This method uses global impact mechanisms, being one of the most used in the literature (Braud et al., 2023). The results were characterized and classified into the 18 Midpoint impact categories provided by ReCiPe. These categories include global warming, stratospheric ozone depletion, ionizing radiation, ozone formation (human health and ecosystems), fine particulate matter formation, terrestrial acidification, freshwater and marine eutrophication, terrestrial, freshwater, and marine ecotoxicity, human carcinogenic and non-carcinogenic toxicity, land use, mineral resource depletion, fossil resource depletion, and water consumption.

Subsequently, these results were normalized into ecopoints, considering the reference factor of the method (the average global pressure applied to the environment by an individual in 2010) (Sleeswijk et al., 2008). Thus, the most relevant categories for potential environmental impacts were selected.

At the Endpoint level, potential environmental impacts were obtained in terms of human health (expressed in disability-adjusted life years and the number of years lived with disabilities, DALY), ecosystems (expressed in species loss per year in

a specific area, species.yr), and resources (expressed in surplus costs of future resource production over infinite time due to resource scarcity, USD2013).

#### **4.2.4. Results interpretation**

To better understand the results obtained, a contribution analysis was conducted to identify the inputs and stages that contributed the most to the potential environmental impacts of the modeled routes.

Based on these results, the main process bottlenecks were identified, limitations in the modeling results were highlighted, and suggestions were made for increasing the environmental performance of the modeled processes through improved scenarios.

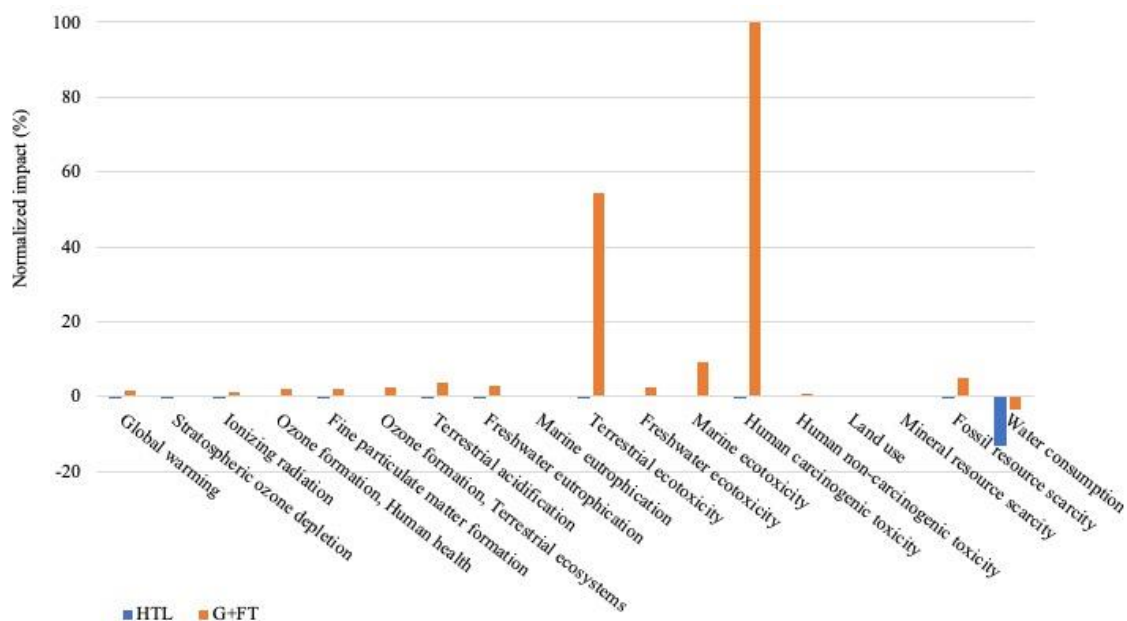
### **4.3. Results and discussion**

The LCI, calculated as per Section 4.2.2, containing the mass and energy balance used for modeling the potential environmental impacts, was presented in the Supplementary Material.

#### **4.3.1. Contribution analysis at the Midpoint level**

From a flow of 20 kg of microalgae biomass, on a dry basis, per day, the following bioproducts were obtained at the end of the HTL route: 0.87 kg of waxes, 0.62 kg of diesel, 2.03 kg of gasoline, and 5.31 kg of aviation biofuel. In the G+FT route, the following bioproducts were produced: 1.75 kg of waxes, 5.72 kg of diesel, 4.51 kg of gasoline, and 4.61 kg of aviation biofuel. According to the adopted allocation criterion (economic, see Section 4.2.1), about 1/3 of the potential environmental impacts were attributed to each produced and priced biofuel (gasoline, kerosene, and diesel). The results of characterization, classification, and normalization are provided in the Supplementary Material.

Figure 4.3 presents biofuel production's normalized potential environmental impacts across the 18 impact categories evaluated at the Midpoint level.

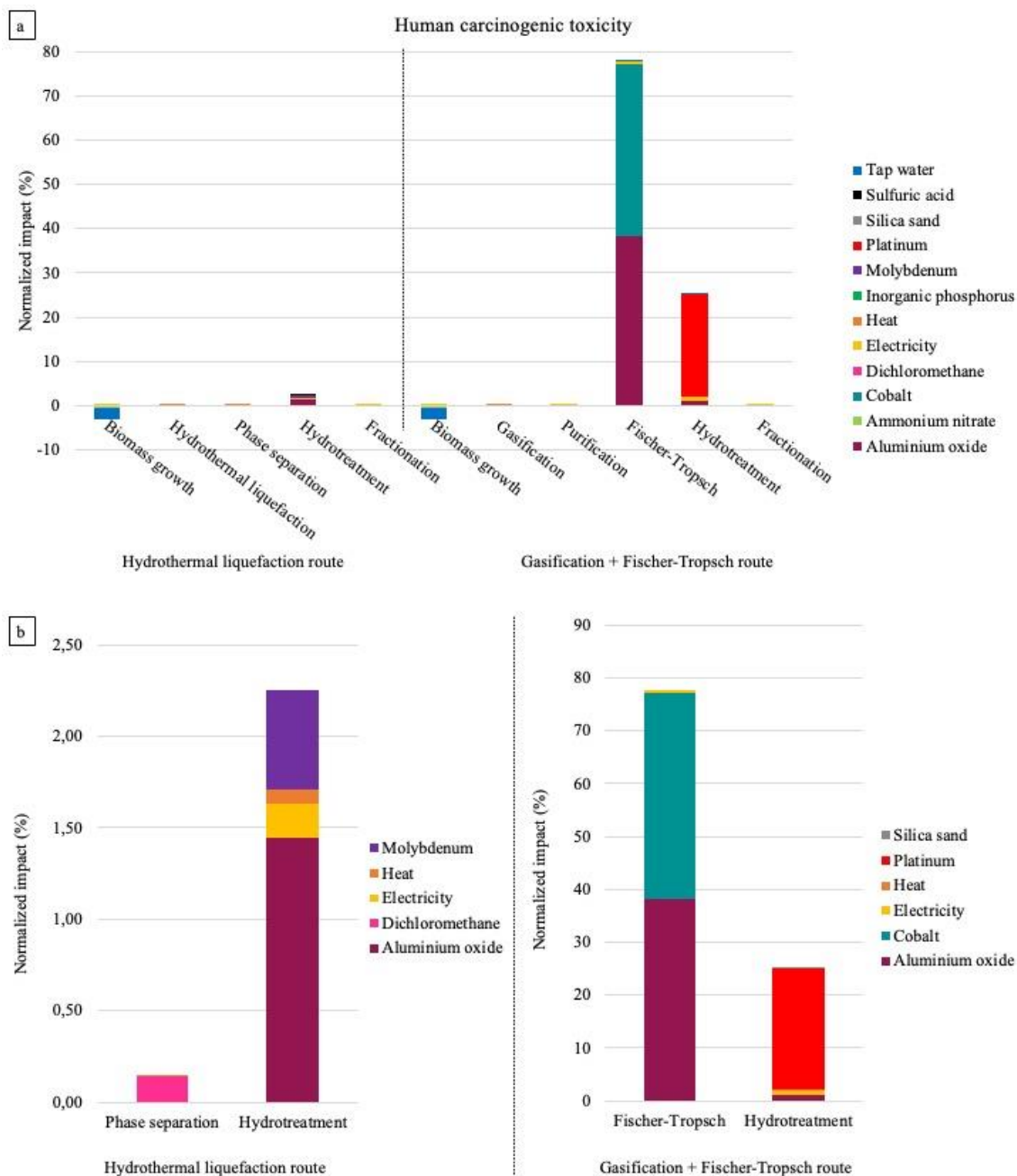


**Figure 4.3.** Normalized potential environmental impacts of aviation biofuel via hydrothermal liquefaction and via gasification followed by Fischer-Tropsch in the 18 Midpoint categories evaluated.

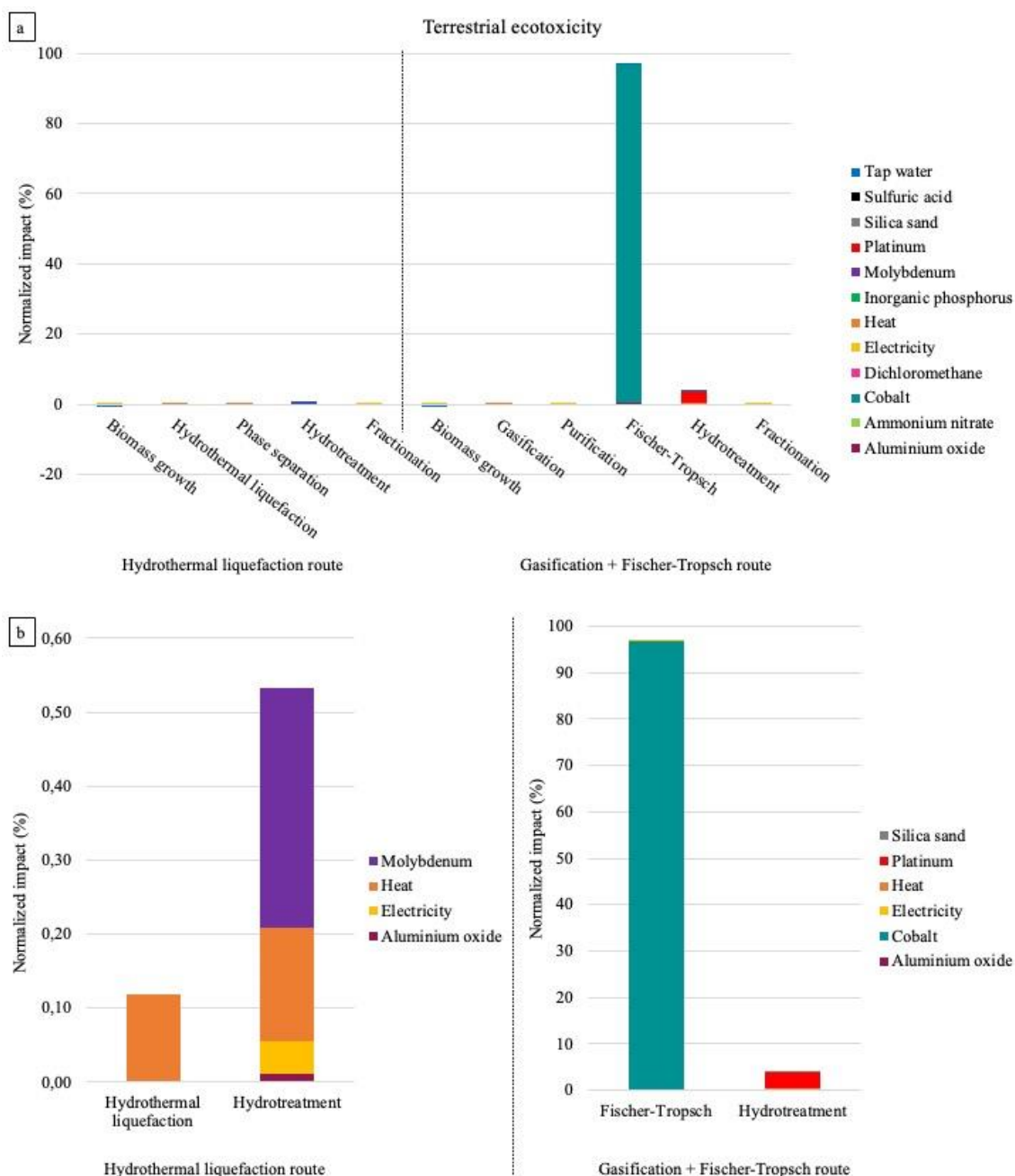
The G+FT route was more impactful than the HTL route in all 18 evaluated impact categories. The most significant impact category from normalization, i.e., the one that exerted the most detrimental pressure on the environment, was human carcinogenic toxicity due to emissions of  $1.1\text{E}+01$  kg 1,4-DCB in the G+FT route, followed by terrestrial ecotoxicity, with emissions of  $9.2\text{E}+03$  kg 1,4-DCB in the G+FT route. Human carcinogenic toxicity was also the most impactful environmental category in the modeling by Castro et al. (2023), which compared the production of solid biofuel and biofertilizer produced through hydrothermal carbonization of microalgae. Notably, in the HTL route, the environment benefited from human carcinogenic toxicity and terrestrial ecotoxicity categories, with emissions of, respectively,  $-4.1\text{E}-02$  kg 1,4-DCB and  $-5.3\text{E}+00$  kg 1,4-DCB.

Other categories were negatively affected to a lesser extent, such as marine ecotoxicity ( $1.1\text{E}-02$  kg 1,4-DCB - HTL and  $4.5\text{E}+00$  kg 1,4-DCB - G+FT) and fossil resource scarcity ( $5.6\text{E}+01$  kg oil eq - G+FT). In the HTL route, the environment benefited from fossil resource scarcity, with negative emissions of  $1.3\text{E}-01$  kg oil eq. Notably, environmental benefits were observed in both routes for the water consumption category ( $-4.0\text{E}+01$  m<sup>3</sup> - HTL and  $-1.0\text{E}+01$  m<sup>3</sup> - G+FT).

Figures 4.4 and 4.5 present the contributions with emissions per input in each stage of the process in the most relevant categories for the modeled life cycles (human carcinogenic toxicity and terrestrial ecotoxicity).



**Figure 4.4.** Emission contributions to the human carcinogenic toxicity category in the hydrothermal liquefaction route and in the gasification followed by the Fischer-Tropsch route (a) at each stage of the process and (b) at the most relevant stages.



**Figure 4.5.** Emission contributions to the terrestrial ecotoxicity category in the hydrothermal liquefaction route and in the gasification followed by the Fischer-Tropsch route (a) at each stage of the process and (b) at the most relevant stages.

In the HTL route, the hydrotreatment stage was the most impactful in the categories of human carcinogenic toxicity and terrestrial ecotoxicity, followed by the phase separation stage in the former category and HTL in the latter. However, due to the environmental compensation from the avoided products in the microalgae cultivation stage ( $-2.8E-01$  kg 1,4-DCB in human carcinogenic toxicity

and  $-4.5E+01$  kg 1,4-DCB in terrestrial ecotoxicity), the potential environmental impacts of HTL in these two categories were beneficial to the environment. In the G+FT route, the Fischer-Tropsch and hydrotreatment stages were the most impactful in the two categories most harmful to the environment. The emissions in the Fischer-Tropsch stage for human carcinogenic toxicity and terrestrial ecotoxicity were, respectively,  $8.8E+00$  kg 1,4-DCB and  $8.9E+03$  kg 1,4-DCB. From the hydrotreatment stage, the emissions were  $2.8E+00$  kg 1,4-DCB for human carcinogenic toxicity and  $3.4E+02$  kg 1,4-DCB for terrestrial ecotoxicity. Thus, the environmental compensation from the microalgae cultivation stage ( $-2.8E-01$  kg 1,4-DCB in human carcinogenic toxicity and  $-4.5E+01$  kg 1,4-DCB in terrestrial ecotoxicity) was not sufficient to make the impacts of the G+FT route beneficial in these categories.

Regarding inputs, for the Fischer-Tropsch stages of the G+FT route and hydrotreatment in both routes, the material used as a component of the catalysts (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was the major emitter for human carcinogenic toxicity and terrestrial ecotoxicity. This result aligns with that reported by Borugadda et al. (2020), where significant impacts for human, terrestrial, and aquatic toxicity categories were caused by the catalyst used.

It is interesting to highlight that the production of 1 kg of platinum (Pt) emits 1,320 kg 1,4-DCB, causing human carcinogenic toxicity, and 1 kg of cobalt (Co) emits 1.76 kg 1,4-DCB. However, the demand for Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the hydrotreatment of the route was lower than that of CoRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the Fischer-Tropsch. Because of this, a larger quantity of Co was consumed, and thus, it was more detrimental to the environment than Pt.

In the HTL route, the energy demand for the reactions also caused emissions for human carcinogenic toxicity and terrestrial ecotoxicity. Regarding thermochemical routes like HTL and G+FT, energy demand and the choice of supply sources are important for biofuel production's economic and environmental sustainability (Onigbajumo et al., 2021). The total energy consumption in microalgae biofuel production processes by HTL, modeled by X. Zhang et al. (2022), was responsible for 80.71% of CO<sub>2</sub> eq emissions. In the production of renewable diesel by HTL, modeled by Marangon et al. (2022), energy consumption was responsible for, on average, 91% of potential

environmental impacts in categories such as terrestrial acidification, human carcinogenic toxicity, marine ecotoxicity, and fossil resource scarcity.

In addition to the energy demand, the solvent used for separating the bio-oil from the other products of HTL, DCM, stood out in emissions for human carcinogenic toxicity. Other solvents such as hexane, toluene, and acetone have been studied to separate bio-oil derived from biomass HTL (Jahromi et al., 2022; Watson et al., 2019). In terms of potential environmental impacts, these solvents exert harmful pressure on the environment, mainly in the categories of human carcinogenic toxicity and fossil resource scarcity. The use of 1 kg of DCM, hexane, toluene, and acetone emits, respectively, 0.0353, 0.0088, 0.0048, 0.0118 kg 1,4-DCB for human carcinogenic toxicity and requires 0.6712, 0.8760, 1.3537, 1.4188 kg oil eq, contributing to fossil resource scarcity. In terms of human carcinogenic toxicity, DCM is more harmful, but concerning fossil resource scarcity, hexane is worse. Considering that the solvent usage is associated with SAF production, then, in terms of CO<sub>2</sub> emissions for the global warming category, 1 kg of DCM, hexane, toluene, and acetone emit, respectively, 3.6340, 0.5510, 1.6314, 2.4155 kg CO<sub>2</sub> eq. Technically, Watson et al. (2019) achieved the highest bio-oil yield (on a dry basis) from *Nannochloropsis* sp. (23.3%) with toluene and from *Enteromorpha* pr. (9.8%) with acetone. The highest yield for *Chlorella* sp. (48.8%) was obtained in DCM extraction. According to Jahromi et al. (2022), the bio-oil extracted with DCM had a higher chloride content, and with acetone, there was a higher content of nitrogen compounds. Bio-oil extracted with hexane had better fuel property quality. Therefore, solvent choice should be carefully evaluated, considering its technical performance according to the biomass used and the associated environmental aspects. Currently, green solvents have been studied as substitutes for DCM and other harmful solvents for human health and the environment in various processes (Guler et al., 2024), so using a solvent that causes fewer environmental impacts is recommended for future work.

The microalgae production stage favored the environment due to the use of wastewater for biomass production, which was modeled through avoided products, saving clean water, and commercial fertilizers. Also, the capture of CO<sub>2</sub> during biomass production used for biofuel production is highlighted. A similar result was found by Herrera et al. (2021) in the modeled scenario of microalgae

production using wastewater as a substitute for commercial fertilizers. The use of microalgae cultivated in wastewater prevented harmful environmental impacts on mineral resource scarcity, human carcinogenic and non-carcinogenic toxicity, and marine, freshwater, and terrestrial ecotoxicity (Herrera et al., 2021). In the modeling by X. Zhang et al. (2022), the microalgae cultivation stage using wastewater was responsible for capturing 237.57 kg CO<sub>2</sub> eq in processing 100 kg of dried microalgae. Thus, the authors achieved the capture of 158.08 kg CO<sub>2</sub> eq in the complete life cycle of biofuel production, which included microalgae cultivation, HTL, phase separation, and upgrading of bio-oil (X. Zhang et al., 2022).

In the context of SAFs, emphasizing the climate change category is important. Biofuel production via HTL avoided the emission of 35.44 kg CO<sub>2</sub> eq, although G+FT still emitted 147.55 kg CO<sub>2</sub> eq. Regarding aviation biofuel specifically (considering its yield and the allocation criterion used), for every kg produced by the modeled HTL route, about 2.22 kg CO<sub>2</sub> eq are avoided. This is mainly due to CO<sub>2</sub> capture by microalgae in the cultivation stage, which outweighed the CO<sub>2</sub> emissions from the inputs of this and other stages of the process. In G+FT, 10.69 kg CO<sub>2</sub> eq is emitted for every kg of aviation biofuel produced. Considering the calorific value of 42 MJ/kg of biofuel (DeRose et al., 2019; Masoumi and Dalai, 2021), the capture/emission for the global warming category was -51.6 g CO<sub>2</sub> eq/MJ in the HTL route and 250 g CO<sub>2</sub> eq/MJ in G+FT.

The result for the HTL route was similar to that of Saral et al. (2022), who found emissions of -59.2 g CO<sub>2</sub> eq/MJ of biofuel produced by HTL followed by hydrotreatment. The authors considered the recirculation of the aqueous phase generated in HTL for the cultivation stage, which was the source of nutrients for microalgae growth. Masoumi and Dalai (2021) obtained -1.13 g CO<sub>2</sub> eq/MJ of biofuel via HTL, followed by hydrodeoxygenation (hydrotreatment for removal of hydrogenated compounds). The authors activated the solid byproduct of HTL to support the NiMo catalyst, avoiding the use of alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

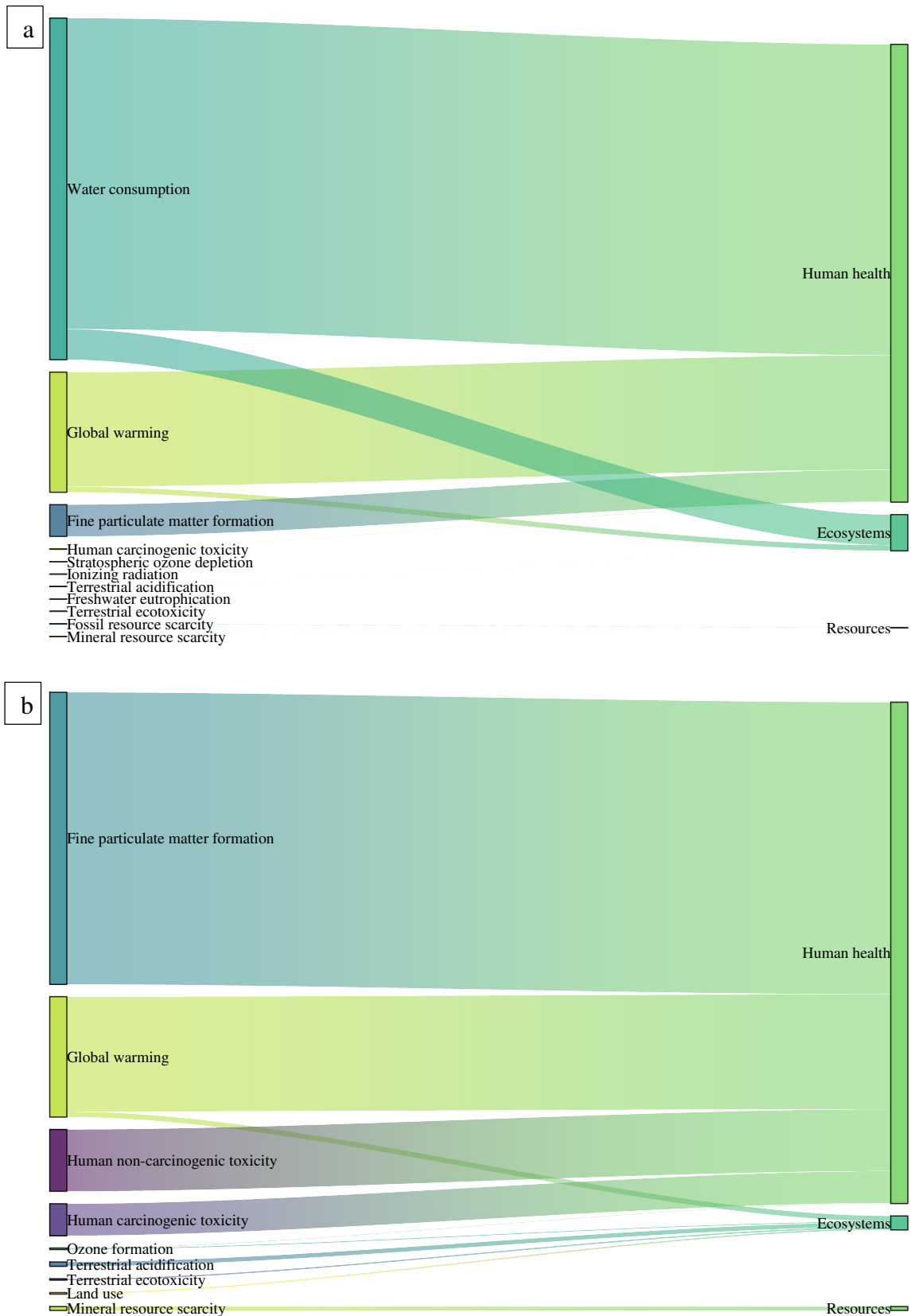
X. Zhang et al. (2022) modeled biofuel production, including microalgae production, HTL, product separation, and bio-oil upgrading, and achieved the capture of 158.08 kg CO<sub>2</sub> eq in the processing of 100 kg of dried microalgae. The total electricity consumption in the modeled processes accounted for 80.71% of

CO<sub>2</sub> eq emissions. Microalgae production using wastewater was responsible for capturing 237.57 kg CO<sub>2</sub> eq in processing 100 kg of dried microalgae.

Graciano et al. (2018a) modeled a conceptual biorefinery with the production of liquid biofuels from G+FT of microalgae biomass, in addition to H<sub>2</sub> and energy (electric and thermal) generation by water-gas shift and Rankine cycle, respectively. According to the authors, the use of the obtained products could offset CO<sub>2</sub> emissions by 0.56 kg CO<sub>2</sub> for every kg of processed microalgae. In the G+FT scenario modeled in this study, with the production of only biofuels, approximately 7.37 kg CO<sub>2</sub> was emitted per kg of microalgae.

#### **4.3.2. Endpoint contribution analysis**

At the Endpoint category level, the HTL route caused benefits in human health (-1.3E-04 DALY) and ecosystems (-6.3E-07 species.yr). In contrast, the G+FT route caused environmental damages in all three categories (human health 5.7E-04 DALY, ecosystems 8.6E-07 species.yr, and resources 2.9E+01 USD<sub>2013</sub>). Potential impacts on human health involve the time and quality of human life. In the ecosystems and resources categories, the damages are reflected in species loss and production costs of resources due to resource scarcity. Figure 4.6 show the relationship between the impacts of the Midpoint and Endpoint categories of the HTL and G+FT LCAs, respectively.



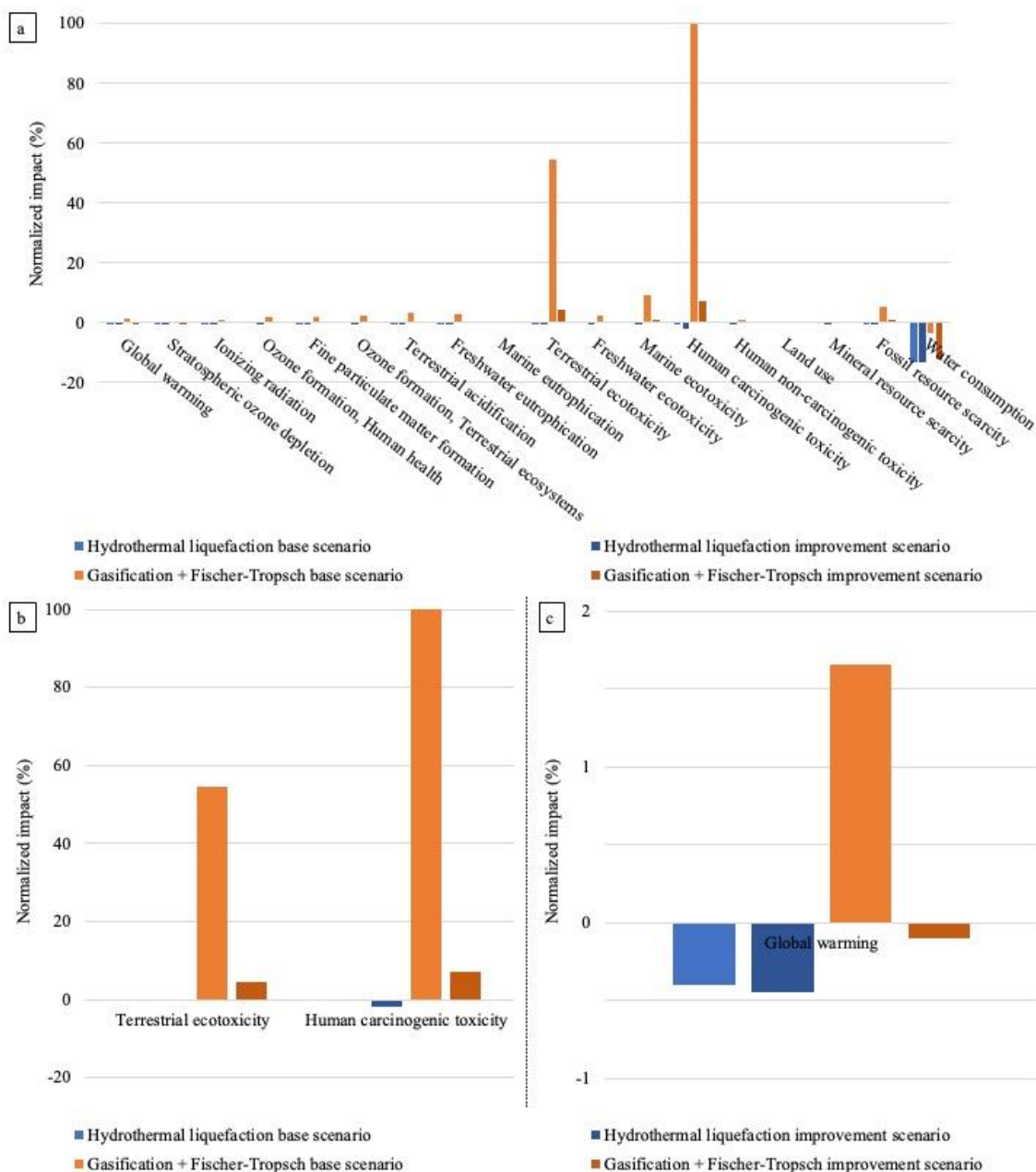
**Figure 4.6.** Representation of potential environmental impacts at the Endpoint level of aviation biofuel production via (a) the hydrothermal liquefaction route and (b) the gasification followed by the Fischer-Tropsch route.

In the HTL route, water consumption and global warming categories represented beneficial impacts on human health and ecosystems. This is because the water saved by using wastewater and the CO<sub>2</sub> captured in microalgae cultivation contributed to negative emissions (benefiting the environment) in these two midpoint categories. Thus, the harmful emissions of fine particulate matter formation were insufficient to make the HTL route detrimental to human health and ecosystems. In the G+FT route, the categories of fine particulate matter formation, human carcinogenic, and non-carcinogenic toxicity were responsible for damage to human health.

#### **4.3.3.Improvement scenario analysis**

As identified in the contribution analysis, improvement scenarios were developed in the processes aiming to enhance the environmental performance of the two evaluated routes for aviation biofuel production. For this purpose, the consumption of catalysts in both routes was reduced by 20%. Additionally, since all catalysts are heterogeneous, the recovery of 90% of each was considered. This had not been initially done due to the limitation of the data used, which did not present this information. Furthermore, the emissions and residues produced in the liquefaction and phase separation stages of the HTL route and the gasification and purification stages of the G+FT route were removed, as these materials (solid, aqueous, or gaseous) could be reused, as discussed in a previous study (Marangon et al., 2024).

The normalized potential impacts of the comparison of the improved scenarios are shown in Figure 4.7.



**Figure 4.7.** Normalized potential environmental impacts from the comparison of the base scenario and the improvement scenario of the hydrothermal liquefaction route and the gasification followed by the Fischer-Tropsch route (a) in the 18 impact categories at Midpoint level, (b) in the two most impactful categories and (c) in the global warming category.

The G+FT route remained more impactful than the HTL route, but with the improvements, the potential environmental impacts were lower in all evaluated categories. In the terrestrial ecotoxicity and human carcinogenic toxicity categories, the potential environmental impacts of the G+FT route were reduced by 92%, on average. On the HTL route, in the terrestrial ecotoxicity and human carcinogenic toxicity categories, there was an 83% reduction, on average, in

impacts. It is worth noting that, in global warming, in the G+FT route, emissions decreased from 147.55 kg CO<sub>2</sub> eq to the capture of 8.60 kg CO<sub>2</sub> eq. In the HTL route, 35.44 kg CO<sub>2</sub> eq was avoided, and with the improvements, 39.47 kg CO<sub>2</sub> eq was avoided.

Related to catalysts, Spatari et al. (2020) found that a 25% reduction in catalyst loading and an increase in its lifetime can reduce 2 to 3 g CO<sub>2</sub> eq per MJ of renewable diesel produced. Additionally, the minimum fuel selling price was reduced, making renewable diesel more competitive than petroleum-based fuel. Snowden-Swan et al. (2016) conducted an LCA focused on catalyst production and its contribution to the biofuel production process. They modeled from metal mining and extraction to catalyst synthesis and reported emissions of 5.5 kg CO<sub>2</sub> eq per kg of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produced. Considering the catalyst's lifetime of 1 year, its CO<sub>2</sub> eq emissions represented 0.5% of the total emitted in the LCA of fast pyrolysis bio-oil hydrotreating.

Heterogeneous catalysts, like those used, are already preferable to homogeneous ones due to ease of separation and reuse, but still cause environmental impact. Catalysts supported on carbon material have been researched for their high surface area and ability to be produced using low-cost substrates such as biomass like wood, bamboo, bagasse, urban waste, industrial sludge, etc. The use of waste materials as catalyst support contributes to reducing environmental pollution and manufacturing costs (Bhoi et al., 2021). Additionally, the recovery of carbon-based catalysts requires less energy and does not require other chemicals (Zhou et al., 2024). In this context, Masoumi and Dalai (2021) activated the char, a byproduct of HTL, and used it as a support material for the hydrotreatment catalyst. They achieved better environmental performance (emission of -1.13 CO<sub>2</sub> eq per MJ of biofuel produced) than the baseline scenario (without activation).

Regarding byproduct utilization, Ortiz et al. (2020) used the aqueous phase obtained in bio-oil production in a steam reforming process to produce H<sub>2</sub> and Fischer-Tropsch fuels from the aqueous phase reforming with supercritical water. Steam reforming of the aqueous phase to produce H<sub>2</sub> avoided the use of fossil fuels in this process and reduced potential environmental impacts on global warming. As indicated by Saral et al. (2022), the viability of microalgae biofuel

production is linked to the valorization and utilization of byproducts in a biorefinery.

Related to microalgae, P. Zhang et al. (2022) observed that biomass harvested by ozone-flotation produced more bio-oil in greater quantity and with better quality than conventional harvesting (gravitational sedimentation), reducing CO<sub>2</sub> emissions from aviation biofuel production. DeRose et al. (2019) modeled a scenario assuming a 50% reduction in algae biomass ash, thus reducing global warming emissions from -2 g CO<sub>2</sub> eq/MJ of fuel obtained via HTL to -32.6 g CO<sub>2</sub> eq/MJ. Marangon et al. (2022) considered a scenario with lower energy requirements for concentrating algae biomass, higher energy recovery in the HTL reactor, and the recirculation of the aqueous phase for microalgae cultivation, achieving a 45% reduction in the environmental impacts of renewable diesel production.

#### **4.4. Conclusion**

The G+FT route was more impactful than the HTL route in all 18 evaluated impact categories at the Midpoint level. The most relevant impact category for the modeled scenarios was human carcinogenic toxicity, followed by terrestrial ecotoxicity and, to a lesser extent, marine ecotoxicity and fossil resource scarcity. This occurred due to the harmful emissions caused by the G+FT route in these categories. In the HTL route, there were environmental benefits in human carcinogenic toxicity, terrestrial ecotoxicity, and fossil resource scarcity from the categories above.

In the water consumption category, the environment benefited in both routes due to the production of microalgae biomass using wastewater. The HTL route showed a positive CO<sub>2</sub> balance, generating CO<sub>2</sub> credits, and could be considered a process with better performance for aviation biofuel production in the context of SAFs.

In HTL, the most impactful stage was hydrotreatment. In G+FT, the Fischer-Tropsch synthesis and hydrotreatment were responsible for most of the impacts. The most harmful inputs were related to the catalysts (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoRe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Additionally, the solvent used for bio-oil separation, DCM, also stood out with harmful emissions to the environment.

At the Endpoint categories level, the HTL route caused benefits in human health and ecosystems. In contrast, the G+FT route caused environmental damage in all three categories (human health, ecosystems, and resources). This implies, respectively, loss of human life quality and time, species loss, and production costs due to resource scarcity.

In the improved scenario (with reduced consumption and recovery of catalysts, as well as the valorization of solid, aqueous, and gaseous co-products), G+FT remained more impactful than HTL; however, it began to benefit the environment in global warming.

Therefore, HTL stood out in terms of environmental performance compared to G+FT. However, both routes still need technical and environmental improvements. For microalgae to reach their potential as SAF sources, the consumption and reuse of catalysts need to be optimized. This can be achieved by developing greener catalysts that cause fewer environmental impacts or the utilization of a byproduct from another process. The energy demand and the energy supply source need to be considered to avoid compromising the environmental performance of the biofuel. Additionally, the energy integration of the production process should be performed to maximize energy utilization. In the G+FT route, catalysts are a bottleneck to overcome. In HTL, the solvent used in reaction product separation must be modified.

#### **4.5. Referências**

- Almomani, F., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Aghbashlo, M., Omar, A., Joo, S.W., Vasseghian, Y., Karimi-Maleh, H., Shiung Lam, S., Tabatabaei, M., Rezaia, S., 2023. Comprehensive insights into conversion of microalgae to feed, food, and biofuels: Current status and key challenges towards implementation of sustainable biorefineries. *Chem. Eng. J.* 455, 140588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140588>
- ASTM, 2023. Designation: D7566 - 23a: Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. ASTM International. Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants. Synthetic Aviation Turbine Fuels, Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants. Synthetic Aviation Turbine Fuels. <https://doi.org/10.1520/D7566-23>
- ATAG, 2021. Waypoint 2050 Second Edition. Air Transport Action Group (ATAG) 108.
- Bandh, S.A., Malla, A.F. (Eds.), 2023. Valorization of Microalgal Biomass and Wastewater Treatment, 1st Editio. ed. Elsevier.

- Bhoi, R., Saharan, V.K., George, S., Sonal, 2021. Sustainability of the Catalytic Process for Biomass Conversion: Recent Trends and Future Prospects, in: *Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability*. Springer International Publishing, Cham, pp. 237–272. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-65017-9\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-030-65017-9_9)
- Biswal, T., Shadangi, K.P., Sarangi, P.K., 2023a. Algae Biofuel Production Techniques, in: *Biorefinery Production of Fuels and Platform Chemicals*. Wiley, pp. 131–146. <https://doi.org/10.1002/9781119724872.ch6>
- Biswal, T., Shadangi, K.P., Sarangi, P.K., 2023b. Technologies of Microalgae Biomass Cultivation for Bio-Fuel Production, in: *Biorefinery Production of Fuels and Platform Chemicals*. Wiley, pp. 147–178. <https://doi.org/10.1002/9781119724872.ch7>
- Borugadda, V.B., Kamath, G., Dalai, A.K., 2020. Techno-economic and life-cycle assessment of integrated Fischer-Tropsch process in ethanol industry for bio-diesel and bio-gasoline production. *Energy* 195. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.116985>
- Braud, L., McDonnell, K., Murphy, F., 2023. Environmental life cycle assessment of algae systems: Critical review of modelling approaches. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 179, 113218. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113218>
- Castro, J.S., Ferreira, J., Magalhães, I.B., Jesus Junior, M.M., Marangon, B.B., Pereira, A.S.A.P., Lorentz, J.F., Gama, R.C.N., Rodrigues, F.A., Calijuri, M.L., 2023. Life cycle assessment and techno-economic analysis for biofuel and biofertilizer recovery as by-products from microalgae. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 187, 113781. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113781>
- Chavarría-Hernández, J.C., Falcón-Valdés, J.A., Pedrero-Alvarez, A.E., Toledano-Thompson, T., Barahona-Pérez, L.F., Alzate-Gaviria, L., Tapia-Tusell, R., Polanco-Lugo, E., Valdez-Ojeda, R., 2022. Obtaining liquid biofuels through hydrodeoxygenation and transesterification of lipid extracts from *Scenedesmus* sp. Cultivated in synthetic domestic wastewater. *Fuel* 330, 125639. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125639>
- DeRose, K., DeMill, C., Davis, R.W., Quinn, J.C., 2019. Integrated techno economic and life cycle assessment of the conversion of high productivity, low lipid algae to renewable fuels. *Algal Res.* 38, 101412. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101412>
- Duan, P.-G., Li, S.-C., Jiao, J.-L., Wang, F., Xu, Y.-P., 2018. Supercritical water gasification of microalgae over a two-component catalyst mixture. *Sci. Total Environ.* 630, 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.226>
- Elhassan, M., Abdullah, R., Kooh, M.R.R., Chou Chau, Y.-F., 2023. Hydrothermal liquefaction: A technological review on reactor design and operating parameters. *Bioresour. Technol. Reports* 21, 101314. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101314>
- Graciano, José, E.A., Chachuat, B., Alves, R.M.B., 2018a. Enviro-economic assessment of thermochemical polygeneration from microalgal biomass. *J. Clean. Prod.* 203, 1132–1142. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.227>
- Graciano, José, E.A., Chachuat, B., Alves, R.M.B., 2018b. Conversion of CO<sub>2</sub> -

- Rich Natural Gas to Liquid Transportation Fuels via Trireforming and Fischer–Tropsch Synthesis: Model-Based Assessment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 9964–9976. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00135>
- Guler, B.A., Tepe, U., Imamoglu, E., 2024. Sustainable Point of View: Life Cycle Analysis for Green Extraction Technologies. *ChemBioEng Rev.* <https://doi.org/10.1002/cben.202300056>
- Herrera, A., D'Imporzano, G., Ación Fernandez, F.G., Adani, F., 2021. Sustainable production of microalgae in raceways: Nutrients and water management as key factors influencing environmental impacts. *J. Clean. Prod.* 287, 125005. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125005>
- IndexMundi, 2023. IndexMundi: Commodity Prices [WWW Document]. URL <https://www.indexmundi.com/commodities/> (accessed 11.7.23).
- ISO, 2006a. International Standard 14040:2006 | Environmental management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework. International Organization for Standardization (ISO).
- ISO, 2006b. International Standard 14044:2006 | Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. International Organization for Standardization (ISO).
- Jahromi, H., Rahman, T., Roy, P., Adhikari, S., 2022. Hydrotreatment of solvent-extracted biocrude from hydrothermal liquefaction of municipal sewage sludge. *Energy Convers. Manag.* 263, 115719. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115719>
- Kim, T.-H., Lee, K., Oh, B.-R., Lee, M.-E., Seo, M., Li, S., Kim, J.-K., Choi, M., Chang, Y.K., 2021. A novel process for the coproduction of biojet fuel and high-value polyunsaturated fatty acid esters from heterotrophic microalgae *Schizochytrium* sp. ABC101. *Renew. Energy* 165, 481–490. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.116>
- Lim, J.H.K., Gan, Y.Y., Ong, H.C., Lau, B.F., Chen, W.-H., Chong, C.T., Ling, T.C., Klemeš, J.J., 2021. Utilization of microalgae for bio-jet fuel production in the aviation sector: Challenges and perspective. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 149, 111396. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111396>
- Link, F., Halmenschlager, C.M., Chauhan, G., de Klerk, A., 2021. Wax Hydrocracking over Pt/SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 2 MPa: Product Characterization and Its Implications for Catalysis. *Energy & Fuels* 35, 5252–5263. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04400>
- Marangon, B.B., Castro, J.D.S., Calijuri, M.L., 2024. Aviation fuel based on wastewater-grown microalgae: Challenges and opportunities of hydrothermal liquefaction and hydrotreatment. *J. Environ. Manage.* 354, 120418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120418>
- Marangon, B.B., Castro, J.S., Assemany, P.P., Couto, E.A., Calijuri, M.L., 2022. Environmental performance of microalgae hydrothermal liquefaction: Life cycle assessment and improvement insights for a sustainable renewable diesel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 155, 111910. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111910>
- Marangon, B.B., Magalhães, I.B., Pereira, A.S.A.P., Silva, T.A., Gama, R.C.N.,

- Ferreira, J., Castro, J.S., Assis, L.R., Lorentz, J.F., Calijuri, M.L., 2023. Emerging microalgae-based biofuels: Technology, life-cycle and scale-up. *Chemosphere* 326. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138447>
- Masojídek, J., Gómez-Serrano, C., Ranglová, K., Cicchi, B., Encinas Bogaet, Á., Câmara Manoel, J.A., Sanches Zurano, A., Silva Benavides, A.M., Barceló-Villalobos, M., Robles Carnero, V.A., Ördög, V., Gómez Pinchetti, J.L., Vörös, L., Arbib, Z., Rogalla, F., Torzillo, G., Lopez Figueroa, F., Acién-Fernández, F.G., 2022. Photosynthesis Monitoring in Microalgae Cultures Grown on Municipal Wastewater as a Nutrient Source in Large-Scale Outdoor Bioreactors. *Biology* (Basel). 11. <https://doi.org/10.3390/biology11101380>
- Masoumi, S., Dalai, A.K., 2021. 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* 151, 106168. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106168>
- Olaleye, O.E., Van Ombele, B., Li, X., Adeshina, O.A., 2022. CFD modeling analysis of a vertical gas liquid separator. *J. Pet. Sci. Eng.* 216, 110733. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110733>
- Onigbajumo, A., Taghipour, A., Ramirez, J., Will, G., Ong, T.-C., Couperthwaite, S., Steinberg, T., Rainey, T., 2021. Techno-economic assessment of solar thermal and alternative energy integration in supercritical water gasification of microalgae. *Energy Convers. Manag.* 230, 113807. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113807>
- Ortiz, F.J.G., Alonso-Fariñas, B., Campanario, F.J., Kruse, A., 2020. Life cycle assessment of the Fischer-Tropsch biofuels production by supercritical water reforming of the bio-oil aqueous phase. *Energy* 210, 118648. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118648>
- Rahbari, A., Shirazi, A., Venkataraman, M.B., Pye, J., 2019. A solar fuel plant via supercritical water gasification integrated with Fischer–Tropsch synthesis: Steady-state modelling and techno-economic assessment. *Energy Convers. Manag.* 184, 636–648. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.01.033>
- Rahbari, A., Venkataraman, M.B., Pye, J., 2018. Energy and exergy analysis of concentrated solar supercritical water gasification of algal biomass. *Appl. Energy* 228, 1669–1682. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.07.002>
- Raheem, A., Dupont, V., Channa, A.Q., Zhao, X., Vuppaladadiyam, A.K., Taufiq-Yap, Y.-H., Zhao, M., Harun, R., 2017. Parametric Characterization of Air Gasification of *Chlorella vulgaris* Biomass. *Energy & Fuels* 31, 2959–2969. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03468>
- Raheem, A., Ji, G., Memon, A., Sivasangar, S., Wang, W., Zhao, M., Taufiq-Yap, Y.H., 2018. Catalytic gasification of algal biomass for hydrogen-rich gas production: Parametric optimization via central composite design. *Energy Convers. Manag.* 158, 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.041>
- Ranganathan, P., Savithri, S., 2019. Techno-economic analysis of microalgae-based liquid fuels production from wastewater via hydrothermal liquefaction

- and hydroprocessing. *Bioresour. Technol.* 284, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.087>
- Saral, J.S., Satheesh, A.R., Ranganathan, P., 2022. Economic and environmental analysis of algal biorefinery for the production of renewable fuels and co-product. *Energy Convers. Manag.* X 14, 100189. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100189>
- Schreiber, A., Peschel, A., Hentschel, B., Zapp, P., 2020. Life Cycle Assessment of Power-to-Syngas: Comparing High Temperature Co-Electrolysis and Steam Methane Reforming. *Front. Energy Res.* 8, 1–17. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.533850>
- Sleeswijk, A.W., van Oers, L.F.C.M., Guinée, J.B., Struijs, J., Huijbregts, M.A.J., 2008. Normalisation in product life cycle assessment: An LCA of the global and European economic systems in the year 2000. *Sci. Total Environ.* 390, 227–240. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.040>
- Snowden-Swan, L.J., Spies, K.A., Lee, G.J., Zhu, Y., 2016. Life cycle greenhouse gas emissions analysis of catalysts for hydrotreating of fast pyrolysis bio-oil. *Biomass and Bioenergy* 86, 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.01.019>
- Soares, R.B., Ferreira Martins, M., Franci Gonçalves, R., 2020. Experimental investigation of wastewater microalgae in a pilot-scale downdraft gasifier. *Algal Res.* 51, 102049. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.102049>
- Spatari, S., Larnaudie, V., Mannoh, I., Wheeler, M.C., Macken, N.A., Mullen, C.A., Boateng, A.A., 2020. Environmental, exergetic and economic tradeoffs of catalytic- and fast pyrolysis-to-renewable diesel. *Renew. Energy* 162, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.042>
- Tzanetis, K.F., Posada, J.A., Ramirez, A., 2017. Analysis of biomass hydrothermal liquefaction and biocrude-oil upgrading for renewable jet fuel production: The impact of reaction conditions on production costs and GHG emissions performance. *Renew. Energy* 113, 1388–1398. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.104>
- UN Habitat and WHO, 2021. Progress on Wastewater Treatment - Global status and Acceleration Needs for SDG Indicator 6.3.1. United Nations Human Settlements Programme (UN-Habitat) and World Health Organization (WHO), Geneva.
- van der Giesen, C., Kleijn, R., Kramer, G.J., 2014. Energy and Climate Impacts of Producing Synthetic Hydrocarbon Fuels from CO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7111–7121. <https://doi.org/10.1021/es500191g>
- Watson, J., Lu, J., de Souza, R., Si, B., Zhang, Y., Liu, Z., 2019. Effects of the extraction solvents in hydrothermal liquefaction processes: Biocrude oil quality and energy conversion efficiency. *Energy* 167, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.003>
- Weyand, J., Habermeyer, F., Dietrich, R.-U., 2023. Process design analysis of a hybrid power-and-biomass-to-liquid process – An approach combining life cycle and techno-economic assessment. *Fuel* 342, 127763. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127763>

- Zhang, P., Feng, L., Su, B., Li, X., 2022. Microalgae cultivated in wastewater catalytic hydrothermal liquefaction: Effects of process parameter on products and energy balance. *J. Clean. Prod.* 341, 130895. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130895>
- Zhang, X., Shi, Y., Chen, Y., Hu, H., Cheng, F., Li, R., Wu, Y., 2022. Ecosystem simulation and environmental impact analysis of transforming microalgae to produce jet fuel. *J. Clean. Prod.* 333, 130100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130100>
- Zhou, S., Lin, M., Zhang, X., Zhan, L., Li, R., Wu, Y., 2024. Study of life cycle assessment: Transforming microalgae to biofuel through hydrothermal liquefaction and upgrading in organic or aqueous medium. *J. Clean. Prod.* 444, 140942. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140942>

## 5. CAPÍTULO II – AVIATION FUEL BASED ON WASTEWATER-GROWN MICROALGAE: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES OF HYDROTHERMAL LIQUEFACTION AND HYDROTREATMENT<sup>2</sup>

### 5.1. Introduction

The aviation sector aims to achieve net-zero carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions by mid-century. This sector is responsible for approximately 2% of global CO<sub>2</sub> emissions. Every day, around 12.5 million passengers are transported on 128,000 flights, contributing to a movement of \$18 billion in global trade (ATAG, 2021). To meet the goals for reducing CO<sub>2</sub> emissions, strategies for carbon offsetting and adopting sustainable aviation fuel (SAF) need to be implemented (ATAG, 2021; Sacchi et al., 2023; Tiwari et al., 2023).

An opportunity to contribute to the aviation sector's goal, while also promoting the recovery of resources from wastewater treatment, involves the use of technologies related to microalgae (Hussain et al., 2021; Mendonça et al., 2021; Prussi et al., 2021). Microalgae remove contaminants from wastewater, capture atmospheric CO<sub>2</sub>, thrive in diverse environmental conditions, and have low energy demands (Abdelfattah et al., 2023). Through thermochemical and biochemical pathways, they can be converted into 3rd-generation biofuels such as biodiesel, bioethanol, biomethane, biohydrogen, and bio-jet fuel (Abdelfattah et al., 2023; Almomani et al., 2023; Marangon et al., 2023).

Aviation biofuels, known as bio-jet fuel or synthetic paraffinic kerosene (SPK), follow certification standards set by the American Society for Testing and Materials - ASTM International (ASTM, 2023). Within the microalgae context, the most utilized technology for producing low-carbon fuels, such as aviation biofuel, is oil-to-jet, while sugar-to-jet and gas-to-jet conversions are still in their early stages (Lim et al., 2021).

In the oil-to-jet technology, microalgae oil is converted into hydrocarbons with carbon chain lengths ranging from 8 to 16. Microalgae oil can be obtained through

---

<sup>2</sup> Capítulo referente ao artigo publicado: MARANGON, B. B.; CASTRO, J. D. S.; CALIJURI, M. L. Aviation fuel based on wastewater-grown microalgae: Challenges and opportunities of hydrothermal liquefaction and hydrotreatment. **Journal of Environmental Management**, v. 354, n. February, p. 120418, mar. 2024.

lipid extraction, hydrothermal liquefaction (HTL), and fast pyrolysis (Lahijani et al., 2022). When microalgae grow in a pure medium with nutrient control and species selection, biomass with a lipid content exceeding 60% can be achieved (Morales et al., 2021). However, the lipid content of wastewater-grown microalgae can range from 2.5 to 34% (Assemany et al., 2018; Castro et al., 2021; Couto et al., 2018; Ferreira et al., 2020), hindering the lipid extraction route. In both thermochemical routes, HTL and pyrolysis, the entire biomass (including proteins, lipids, and carbohydrates) is converted into oil, not just lipids (Chen and Quinn, 2021; Choudhary et al., 2020). The distinctive feature of HTL, compared to pyrolysis, is that it is a wet route, eliminating the biomass drying step (Almomani et al., 2023). Drying is considered the most critical step in microalgae valorization, representing 87% to 99% of CO<sub>2</sub> emissions due to excessive energy consumption (Marangon et al., 2021; Sun et al., 2019). Thus, the wet conversion route of the entire biomass into bio-oil, HTL, is more suitable for meeting aviation sector expectations for SAF.

The biocrude-oil obtained through HTL of microalgae biomass contains linear and branched aliphatic chemical compounds, aromatics, phenolic derivatives, carboxylic acids, esters, nitrogen-containing heterocyclic compounds, and other organic compounds containing oxygen (O) and nitrogen (N) (Choudhary et al., 2020). This biocrude-oil has characteristics such as density and boiling point (b.p.) similar to crude oil. However, the composition of these oils has some differences. Microalgae bio-oil contains higher moisture, ash, and heteroatoms (O, N, sulfur (S), and phosphorus (P)). Viscosity is also higher, and the higher heating value (HHV) and hydrogen-to-carbon ratio (H:C) are lower compared to petroleum (Ghadge et al., 2022; Shahbeik et al., 2023). These characteristics are undesirable in a fuel, both for refining and for storage, transportation, and use. For instance, the high O content hinders bio-oil miscibility with other fuel oils and makes it unstable under ambient conditions (Ghadge et al., 2022; Panahi et al., 2019). The high water and O content reduces the HHV and energy density of bio-oil (Ghadge et al., 2022; Xu et al., 2018; Zhou et al., 2023). N and S contents can cause corrosion in combustion equipment and lead to the formation of pollutants such as nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and sulfur oxides (SO<sub>x</sub>) during fuel use (Xu et al., 2018; Zhou et al., 2023). Therefore, for bio-oil to be used as fuel, some

upgrading techniques, such as solvent addition, esterification, hydrotreatment, etc., need to be applied (Borazjani et al., 2023; Ghadge et al., 2022).

In the case of microalgae bio-oil, the primary goal of upgrading is to remove heteroatom content and unsaturation of double or triple bonds in carbon chains. This can be achieved through hydrotreatment (Ghadge et al., 2022; Zhou et al., 2023), a technology approved by ASTM (ASTM, 2023). Hydrotreatment is a thermochemical process conducted in the presence of hydrogen ( $H_2$ ) and a catalyst (Ghadge et al., 2022; Hansen et al., 2020; Lim et al., 2021; Why et al., 2019).

Review papers like those by Bwapwa et al. (2020, 2017), and Lim et al. (2021), have provided insights into the advantages, challenges, and potential solutions for the various microalgae conversion technologies into aviation biofuel (oil-to-jet, gas-to-jet, and sugar-to-jet). Bwapwa et al. (2017) reviewed conversion technologies, focusing on their level of technological development and discussing technical and economic feasibility. Bwapwa et al. (2020) discussed aspects related to the potential benefits and limitations of using wastewater as a resource for aviation biofuel production. Lim et al. (2021) presented reactions occurring in each conversion technology and their operational conditions, with a focus on hydrotreatment for microalgae oil originating from lipid extraction, HTL, or pyrolysis.

The present paper details and discusses operational conditions and strategies that can be applied to HTL and hydrotreatment to maximize the yield and quality of aviation biofuel. Current technical aspects related to the conversion through HTL and the upgrading of bio-oil via hydrotreatment have been compiled and reviewed. The objective is to provide insights for future research aiming to valorize microalgae using this approach.

## **5.2. Technical aspects related to the conversion of microalgae into bio-oil through HTL**

HTL is a thermochemical conversion route for obtaining liquid biofuel, suitable for wet biomass. Organic matter is transformed into bio-oil, aqueous phase, solid residues, and gases under suitable temperature and pressure conditions. HTL occurs at temperatures ranging from 200 to 350 °C, pressures of 5 to 20 MPa,

reaction times of 5 to 120 minutes, and solid content ranging from 5 to 25% (Zhou et al., 2023). Approximately 50% of the organic matter in the biomass (ash-free dry mass) is converted into bio-oil, with about 65 - 75% of the carbon from the biomass transferred to the bio-oil (Ghadge et al., 2022). However, it is noteworthy that the yields of HTL products (bio-oil, aqueous phase, solid residues such as hydrochar and ash, and gases) and the characteristics of the bio-oil are related to the biochemical composition of the biomass and the operational parameters of the reaction, such as solid loading/biomass-water ratio, use of catalysts, temperature, pressure, and reaction time (Borazjani et al., 2023; Costa et al., 2023; Zhou et al., 2023). Table 5.1 provides a summary of some operational conditions and results obtained in research on the HTL of microalgae.

**Table 5.1.** Operational conditions and results obtained from microalgae HTL.

Species/cultivation medium	Process	Operating conditions	Results	Reference
<i>Micractinium sp.</i> <i>Pure culture medium</i>	Solvent-assisted HTL	Temperature: 321 °C Reaction time: de 49 min Biomass/water ratio: 15.3% Solvent concentration (ethanol): 75%.	Bio-oil yield: 51.4% Bio-oil composition: 64.84 - 71.68% C, 8.17 - 8.87% H, 5.24 - 8.28% N, 12.85 - 19.18% O, and HHV of 30 - 35 MJ/kg	Cao et al. (2023)
<i>Chlorella vulgaris</i> <i>Pure culture medium</i>	Conventional HTL	Temperature: 287 °C Reaction time: 40 min Biomass/water ratio: 7%	Bio-oil yield: 56% Bio-oil composition: 69.33% C, 11.48% H, 9.4% O, 7.33% N and 2.46% S	Moazezi et al. (2022)
<i>Scenedesmus sp.</i> <i>Pure culture medium</i>	Catalytic HTL	Temperature: 25 °C Reaction time: de 60 min Zeolite (HZSM-5) catalyst concentration: 5%	Bio-oil yield: 17 - 20% Bio-oil composition: 3.0% N, 5.6% O, 0.1% S and HHV of 42.3 MJ/kg	Nava-Bravo et al. (2021)
<i>Nannochloopsis gladina</i> <i>Pure culture medium</i>	Solvent-assisted HTL	Temperature: 272 °C, Reaction time: 35 min Pressure: 11.5 MPa Biomass/water ratio: 25% Solvent concentration (methanol): 75%	Bio-oil yield: 58% Bio-oil composition: 72.3% C, 8.3% H, 4.1% N, 15.0% O, 0.3% S and HHV of 32.2 MJ/kg	Masoumi et al. (2021)
<i>Monoraphidium sp.</i> (cultivation in wastewater)	Co-HTL	Temperature: 325 °C, Reaction time: 45 min Pressure: 11.5 MPa Microalgae-sludge ratio: 75:25%	Bio-oil yield: 39.38% Bio-oil composition: 76.77% C, 10.6% H, 8.85% N, 3.38% O and HHV of 39.47 MJ/kg Aviation biofuel yield: 23.92%	Mishra and Mohanty (2020)
<i>Chlorella vulgaris</i> <i>Pure culture medium</i>	Continuous HTL	Temperature: 350 °C Reaction time: 15 min Pressure: 24 MPa Biomass/water ratio: 5%	Bio-oil yield: 36.2% Bio-oil composition: 68.4% C, 9.3% H, 14.6% O, 6.9% N, 0.8% S and HHV of 33.76%	Guo et al. (2019)

<i>Nannochloropsis gaditana/ Pure culture medium</i>	Continuous HTL	Temperature: 350 °C Reaction time: 15 min Pressure: MPa Biomass/water ratio: 5%	Bio-oil yield: 31.5% Bio-oil composition: 73.1% C, 10.2% H, 5.7% N, 0.7% S, 10.3% O and HHV of 36.23 MJ/kg	Guo et al. (2019)
<i>Chlorella sp./ Pure culture medium</i>	Conventional HTL	Temperature: 340 °C Reaction time: 10 min Pressure: 22 MPa Biomass/water ratio: 20%	Bio-oil yield: 28.2% Bio-oil composition: 69.9% C, 7.7% H, 15.53% O, 6.5% N and 0.37% S	He et al. (2018)

In addition to the aforementioned operational parameters (solid load/biomass-water ratio, use of catalysts, temperature, pressure, and reaction time), other fluids with compositions and physical properties different from water (commonly used as a reaction medium in HTL) are being researched and act as co-solvents. Cao et al. (2023) used ethanol, resulting in lower aqueous phase formation and higher bio-oil yield. The bio-oil had 64.84 - 71.68% C, 8.17 - 8.87% H, 5.24 - 8.28% N, and 12.85 - 19.18% O, with an HHV between 30 and 35 MJ/kg. The maximum bio-oil yield in the HTL of *Micractinium sp.* was 51.4% at 321 °C for 49 minutes with a biomass-water ratio of 15.3% and ethanol concentration of 75%. Masoumi et al. (2021) achieved a nearly 58% bio-oil yield from *Nannochloopsis gladina* and an 85% energy recovery at 272 °C for 35 minutes with 75% methanol in water at a pressure of 11.5 MPa. The addition of methanol reduced O and N contents. Cui et al. (2020) tested different alcohols (ethanol, isopropanol, and glycerol) in the HTL of *Galdieria sulfuraria* and observed a 13 to 73% increase in bio-oil yield. However, this was attributed to the rise in nitrogenous compounds caused by the transfer of protein-derived compounds from the aqueous phase to the oil phase. Considering that the subsequent process aims to remove compounds like nitrogenous ones, the impact of increased bio-oil and nitrogenous compound quantities on hydrotreatment performance must be evaluated.

To reduce N content in bio-oil, two-stage HTL has been investigated (Borazjani et al., 2023). The first stage, also known as hydrothermal pretreatment, is carried out at temperatures below 200 °C, ranging from 150 to 225 °C, preceding the second stage, which involves reactions under more severe conditions, with temperatures between 250 and 350 °C (Jazrawi et al., 2015; Ma et al., 2023). Ma et al. (2023) conducted two-stage HTL in an acidic medium (with sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)) and observed a reduction in N and O in bio-oil and an increase in C and H when using biomass with hydrothermal pretreatment. Huang et al. (2018) achieved a 37% and 36% reduction in N and O content, respectively, with hydrothermal pretreatment, obtaining bio-oil containing 30% hydrocarbons and higher HHV than untreated bio-oil. Jazrawi et al. (2015) achieved a 45% reduction in N content in bio-oil with two-stage HTL, but there was an almost 50% reduction in bio-oil yield compared to the corresponding single-stage process.

Prapaiwatcharapan et al. (2015) obtained a higher bio-oil yield with lower N content when conducting two-stage HTL compared to single-stage HTL. However, more studies on hydrothermal pretreatment of microalgae and its effects on the yield and quality of microalgae are needed due to the diversity of microalgae species and the wide range of possible variations in HTL operational parameters (Hu et al., 2019). Other methods of microalgae biomass pretreatment (such as cell rupture, ash, and protein removal) that can be applied before HTL are presented in Section 5.4.

Although HTL converts the entire biomass and not just a specific cellular constituent, biomass with higher lipid content yields more bio-oil. In contrast, biomass with more carbohydrates requires higher temperatures for conversion, and biomass with higher protein content tends to produce bio-oil with higher N content (Ghadge et al., 2022; Hu et al., 2019; Matayeva et al., 2019). For algae biomass recovered from wastewater treatment, a cellular composition with protein content of 26.3 to 32.40% is expected (Assemany et al., 2020; Castro et al., 2021; Couto et al., 2018; Ferreira et al., 2020). To prevent the formation of bio-oil with high N content when conducting HTL on biomass with higher protein content, milder reaction conditions may be recommended (Ghadge et al., 2022). According to Yu et al. (2022), increasing the reaction time reduces N-containing compounds due to a decrease in heterocyclic compounds. Additionally, biomass with lower protein content produces more acids, reducing the production of nitrogen-containing heterocyclic compounds.

Couto et al. (2018) conducted HTL on algal biomass obtained from domestic wastewater treatment, rich in *Chlorella sp.* and *Scenedesmus sp.*, composed of 28.3% proteins, 23.3% lipids, and 5.4% carbohydrates (dry mass). The authors obtained around 25% bio-oil and reported over 80% N retention in bio-oil in reactions lasting 30 and 45 minutes at 350 °C with a biomass-water ratio of 1:10. Under milder conditions, a 15-minute reaction at 275 °C with a biomass-water ratio of 1:10 yielded about 20%, and approximately 50% of N was retained in the bio-oil. However, N retention in bio-oil remains one of the major challenges in the context of HTL of algal biomass from wastewater treatment (Couto et al., 2018). He et al. (2018) achieved a bio-oil yield of 28.2%, with a composition of 69.9% C, 7.7% H, 15.53% O, 6.5% N, and 0.37% S, in the HTL of *Chlorella sp.* (cells

composed of 60% proteins, 25% carbohydrates, 2.8% lipids, and 6.5% ashes) at 340 °C, 22 MPa, for 10 minutes, with 20% solids. Guo et al. (2019) obtained 36.2% bio-oil in the HTL of *Chlorella vulgaris* (52% proteins, 24% lipids, 9% carbohydrates, and 7% ashes) in a reaction at 350 °C, 24 MPa, for 15 minutes, with 5% solids. The bio-oil composition was 68.4% C, 9.3% H, 14.6% O, 6.9% N, and 0.8% S. Mishra and Mohanty (2020) conducted HTL of microalgae cultivated in wastewater and obtained a 33% crude oil yield with an HHV of 35.8 MJ/kg. This bio-oil was composed of approximately 73.8% C, 10.9% O, 9.0% H, 5.8% N, and 0.4% S. About 19% of the bio-oil had a boiling point compatible with aviation biofuel.

To maximize HTL yield and/or improve bio-oil quality, response surface methodology has been used to find optimal operating conditions. Moazezi et al. (2022) found the highest yield, 56% bio-oil, composed of 69.33% C, 11.48% H, 9.4% O, 7.33% N, and 2.46% S, in the HTL of *Chlorella vulgaris* at 287 °C for 40 minutes with a biomass-water ratio of 0.07. Nava-Bravo et al. (2021) achieved the best bio-oil quality (3.0% N, 5.6% O, and 0.1% S, and HHV of 42.3 MJ/kg) in the HTL of microalgae cultivated in wastewater and harvested by ozone flotation at 325 °C for 60 minutes with 5% wt. HZSM-5.

To further increase bio-oil yield and improve its quality, catalysts are used in HTL. The use of catalysts reduces the activation energy of the reaction and increases biomass conversion efficiency (Borazjani et al., 2023; Nagappan et al., 2021; Resurreccion and Kumar, 2021). In HTL of microalgae, homogeneous catalysts such as organic acids (e.g., acetic acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) and formic acid ( $\text{HCOOH}$ )), organic salts (e.g., sodium acetate ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) and sodium formate ( $\text{HCOONa}$ )), alkaline salts (e.g., sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and potassium hydroxide ( $\text{KOH}$ )), and cations of transition elements (e.g., cobalt as cobaltic cation ( $\text{Co}^{3+}$ ) and zinc carbonate ( $\text{Zn}^{2+}$ )) are used. Heterogeneous catalysts such as metals and metal oxides (e.g., ruthenium (Ru), palladium (Pd), platinum (Pt), nickel (Ni), silica ( $\text{SiO}_2$ ), cobalt (Co), and molybdenum (Mo)) supported on alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) or carbon, activated carbon, or HZSM-5 are also used (Hu et al., 2019; Nagappan et al., 2021; Resurreccion and Kumar, 2021).

Each catalyst favors specific reactions and the formation of certain products based on its relationship with biomass constituents and operational conditions

(temperature and pressure) (Borazjani et al., 2023). Alkaline catalysts can reduce heteroatom content, while organic acids improve bio-oil flow properties by reducing viscosity and the fraction of high-boiling compounds (Nagappan et al., 2021).  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and KOH catalysts facilitate additional bio-oil production (Resurreccion and Kumar, 2021). These are the most commonly used homogeneous catalysts (Borazjani et al., 2023), with the highest bio-oil yield using  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , followed by  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , KOH, and  $\text{HCOOH}$ , in that order.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  has the potential to increase the yield of hydrocarbons with carbon chains in the range of 5 to 18, increase C and H content in bio-oil, thus increasing its HHV, and reduce heteroatom content (Resurreccion and Kumar, 2021). Heterogeneous catalysts are known to promote bio-oil stability (Nagappan et al., 2021), with Co, Mo, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  being the most efficient in deoxygenating. Among metallic catalysts, zeolite has lower efficiency regarding bio-oil yield and quality, although it is cheap to produce. Metallic catalysts such as  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{C}$ , and  $\text{Pd}/\text{C}$  have the potential to favor deoxygenation, hydrogenation, desulfurization, denitrogenation reactions, as well as increase C and H content and decrease O, increasing bio-oil HHV (Resurreccion and Kumar, 2021). In general, homogeneous catalysts are inexpensive but can cause corrosion in equipment, and due to their solubility in water, they are not recovered and recycled while still active, as is possible with heterogeneous (insoluble solids) catalysts. The reuse of catalysts is essential for the economic production of bio-oil via HTL, especially for metallic catalysts, which are expensive (Nagappan et al., 2021). Heterogeneous catalysts can be recovered by filtration, distillation, or gravity and can subsequently be calcined to remove deposits on their surface (Miceli et al., 2021; Mukundan et al., 2023).

### **5.3. Technical aspects related to upgrading microalgae bio-oil through hydrotreatment**

Hydrotreatment is an upgrading pathway for bio-oil involving the removal of heteroatom content and saturation in carbon bonds. For the reactions associated with this process to occur, appropriate conditions of temperature,  $\text{H}_2$  pressure, and the use of catalysts are required. The hydrotreatment temperature can range from 200 (Marinič et al., 2023) to 480 °C (Chen et al., 2021), with reaction times spanning from 1 (Patel et al., 2022) to 10 hours (Rathsack et al., 2019), reaching

H<sub>2</sub> pressures of up to approximately 13 MPa (Guo et al., 2019). Table 5.2 presents some operational conditions and results obtained in research on the hydrotreatment of microalgae bio-oil obtained via HTL.

**Table 5.2.** Operational conditions and results obtained in the hydrotreatment of microalgae bio-oil obtained via HTL.

Species/cultivation medium	Process	Operating conditions	Results	Reference
<i>Chlorella sorokiniana/ Pure culture medium</i>	One-step and hydrotreating	HTL Temperature: 350 °C Reaction time: 4 h Pressure: 50 bar H <sub>2</sub> Catalyst: NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Biofuel composition (carbon chains): 5.1% C15, 10.7% C16, 10.4% C17 and 26.1% C18	Marinič et al. (2023)
<i>Chlorella vulgaris/ Pure culture medium</i>	One-step and hydrotreating	HTL Temperature: 287 °C Reaction time: 40 min Biomass/water ratio: 7%	Bio-oil yield: 52% Reduction of heteroatoms: 13% O, 7% N and 100% S Increase in HHV: 7%	Moazezi et al. (2022)
<i>Nannochloropsis sp./ Pure culture medium</i>	Hydrotreating	Temperature: 350 °C Reaction time: 4 h Pressure: 75 bar H <sub>2</sub> Catalyst: NiCuRe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aviation biofuel yield: 30% Increase in HHV: 20% Biofuel composition (carbon chains): 9.18% <C11, 13.31% C12-C14, 30.94% C15, 8.95% C16, 13.48% C17, 8.69% C18, 3.87% C19, 3.62% C20 and 7.95% $\geq$ C21	Pongsiriyakul et al. (2021)
<i>Auxenochlorella pyrenoidosa/ Pure culture medium</i>	Hydrotreating	Temperature: 300 °C Reaction time: 4 h Pressure: 8 MPa H <sub>2</sub> Catalyst: Pt/C Solvent: Tetralin	Removal of 55% O, 81% S and 14% N Increase in HHV: 19%	Chen et al. (2021)
<i>Chlorella vulgaris</i> and <i>Nannochloropsis gaditana/ Pure culture medium</i>	Hydrotreating	Temperature: 400 °C Reaction time: 4 h Catalyst: NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aviation biofuel yield: 30% Removal of 93% O, 50% N and 75% S	Guo et al. (2019)
<i>Spirulina/ Wastewater culture medium</i>	Hydrotreating	Temperature: 350 °C Reaction time: 4 h Pressure: 8 MPa H <sub>2</sub> Catalyst: NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aviation biofuel yield: 23% Removal of 100% O Increase in HHV: 15% Biofuel composition (carbon chains): 10% C15, 10% C16, 32% C17 and 27% C18	Castello et al. (2019)

---

<i>Spirulina/ Pure culture medium</i>	Hydrotreating	Temperature: 375 °C Reaction time: 3 h Pressure: 70 bar H <sub>2</sub> Catalyst: NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aviation biofuel yield: 33% Removal of 60% N and 100% O Increase in HHV: 44.38 MJ/kg	Haider et al. (2018)
---------------------------------------	---------------	---	--	-------------------------

---

Catalysts based on Ni, Mo, Co, Pt, Pd, Ru, and others are used, either unsupported or supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C, or HZSM-5 (Castello et al., 2019; Guo et al., 2019; Haider et al., 2018; Rathsack et al., 2019; Why et al., 2019). The NiMo catalyst has been the most commonly employed in the hydrotreatment of microalgae bio-oil (Castello et al., 2019; Guo et al., 2019; Haider et al., 2018; Moazezi et al., 2022; Rathsack et al., 2019), with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> being the most used support (He et al., 2018; Marinič et al., 2023; Pongsiriyakul et al., 2021). Hydrochar, a solid byproduct of HTL, can also be activated and used as a support for hydrotreatment catalysts (Masoumi and Dalai, 2021). Additionally, nanocatalysts are being researched to enhance hydrotreatment efficiency due to their larger active surface area and to extend their durability and reusability (Shahbeik et al., 2023).

NiMo-based catalysts favor hydrodeoxygenation reactions (Magalhães et al., 2023). Noble metal-based catalysts like Pt, Pd, and Ru are less utilized due to their higher cost compared to non-noble metal-based catalysts such as Ni, Mo, and Co, which operate at higher temperatures (Shahbeik et al., 2023). It is noteworthy that the aforementioned catalysts, whether noble or non-noble, are heterogeneous and can be recovered and reused, provided their active sites are available (Asiedu et al., 2020).

Haider et al. (2018) achieved the removal of 60% of N and 100% of O with a 3-hour reaction at 375 °C and a H<sub>2</sub> pressure of 70 bar using NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. They obtained refined bio-oil with an HHV of 44.38 MJ/kg, with over 33% of aviation fuel fraction (b.p. 190 - 290 °C). Guo et al. (2019) removed 93% of O, 50% of N, and 75% of S, obtaining over 30% of bio-oil in gasoline, kerosene, and diesel fractions in hydrotreatment with NiMo catalyst at 400 °C. Castello et al. (2019) obtained 23% aviation biofuel (b.p. 193 - 271 °C), 37% diesel (light b.p. 272 - 321 °C, and heavy 321 - 425 °C), and 17% gasoline and naphtha (b.p. < 193 °C). The authors reported that 100% of O was removed, and HHV increased by 15% with hydrotreatment for 4 hours at 350 °C with 8 MPa H<sub>2</sub> using NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The addition of other metals to the NiMo-based catalyst is also performed to improve hydrotreatment performance. Pongsiriyakul et al. (2021) increased the yield and HHV of refined bio-oil by almost 20% using NiCuRe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> compared to non-catalytic reactions or using other Ni-based catalysts at 350 °C for 4 hours with 75

bar H<sub>2</sub>. They obtained 30% aviation biofuel fraction, 30% light diesel, and 20% gasoline and naphtha. He et al. (2018) used CoNiMoW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in a 4-hour reaction at 400 °C and achieved over 70% refined bio-oil with a b.p. in the range of 150 - 350 °C, fitting the aviation biofuel category.

Regarding noble metal-based catalysts, He et al. (2018) achieved the highest yield of refined bio-oil (55%) using a Pt/C catalyst, but the greatest removal of heteroatoms (37% S, 24% N, 49% O), and the highest HHV increase (27%) were attained with a Pd/C catalyst. Using Pt/C in hydrotreatment for 4 hours at 400 °C, more than 70% of the refined oil had a boiling point in the aviation biofuel range. Chen et al. (2021) also used Pt/C, operating for 4 hours at 300 °C with 8 MPa H<sub>2</sub>, and achieved the removal of 55% O, 81% S, and 14% N, along with a 19% increase in HHV. 90% of the raw bio-oil was refined, but at higher temperatures (450 °C), this amount was reduced to 75%, although the characteristics of the refined oil improved. Additionally, tetralin was used as a reaction medium to activate and supply H<sub>2</sub>, facilitate the separation of refined oil by centrifugation, minimize residue formation, and favor heteroatom removal reactions.

Regarding operational conditions, Rath sack et al. (2019) improved hydrotreatment results by increasing the temperature from 340 to 400 °C and/or the time from 2.5 to 10.2 hours with NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, at a pressure maintained between 23.8 and 25.3 MPa. Castello et al. (2019) also used NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and had similar results at operations at 350 and 400 °C with a pressure of 8 MPa H<sub>2</sub>, while results at 350 °C with 4 MPa H<sub>2</sub> were inferior, indicating benefits in operating at higher pressures.

Different operational methods are also being researched. Zhao et al. (2016) performed hydrotreatment in two stages, processing the bio-oil obtained in the first treatment a second time under the same conditions (75 min at 360 °C with 4 MPa H<sub>2</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), managing to increase the aviation fuel fraction (C8 to C16) in the refined oil from 65 to 79% by the end of the second stage. However, hydrotreatment in two steps or removing and separating bio-oil from the HTL reactor before hydrotreatment, as done in the aforementioned research, may result in process losses and energy consumption for heating and cooling the reactor between each operation stage.

In this sense, a single-stage operation (one-step liquefaction and hydrotreatment) allows conditions for both liquefaction and removal of oxygenated functional groups to occur. The main advantage of the one-step process is loading the reactor only once and not needing to remove and separate bio-oil, aqueous phase, and hydrochar after HTL to load the reactor again, using only the bio-oil fraction for hydrotreatment (Marinič et al., 2023). Moazezi et al. (2022) performed HTL of *Chlorella vulgaris* and upgrading in one stage, achieving a bio-oil yield of 52% by operating with NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for 40 minutes at 287 °C and a biomass/water ratio of 0.07. There was a 13% reduction in O content, 7% of N, and 100% of S, along with a 7% increase in HHV. Marinič et al. (2023) achieved the highest yield of the desired fuel (diesel with 5.1% C15, 10.7% C16, 10.4% C17, and 26.1% C18) by operating in one stage for 4 hours at 350 °C and 50 bar H<sub>2</sub> with NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As reported by the authors, biomass liquefaction (*Chlorella sorokiniana*) started in the first hour of operation (with the reactor already at 350 °C and 50 bar H<sub>2</sub>), the conversion reached 80% in 3 hours and stabilized.

#### **5.4. Pre-treatment methods for biomass HTL**

In addition to the operational conditions of both HTL and hydrotreatment, as well as catalysts, biomass pre-treatment methods have also gained prominence in research. This is attributed to the potential of these methods to improve the quality and quantity of bio-oil and, consequently, aviation biofuel (Almomani et al., 2023). In this context, cell disruption is the most suggested method (Borazjani et al., 2023). However, when dealing with microalgae obtained from wastewater treatment, due to their composition (15 to 40% ash and 26.3 to 32.40% proteins) (Assemany et al., 2018; Castro et al., 2021; Couto et al., 2018; Ferreira et al., 2020), ash and protein removal may be interesting.

##### **5.4.1. Cell disruption**

Pre-treatment methods, such as mechanical/physical cell disruption techniques using ball mills, microwaves, ultrasonication, freeze-drying, extrusion, and non-mechanical methods like acid or alkaline treatment, thermal treatment, enzymatic treatment, among others, are employed to enhance biomass conversion into bio-oil, increasing reaction yield and bio-oil quality (Borazjani et al., 2023; Ghadge et al., 2022). Cell disruption enables the release of cellular content from biomass.

Among these techniques, ball milling, microwaving, and ultrasonication stand out for their efficiency, as they eliminate the need for the addition of chemicals or enzymes (Borazjani et al., 2023). Zhang et al. (2018) achieved a 32% increase in bio-oil yield in HTL at 260 °C using *Spirulina platensis* pre-treated with 2 minutes of ultrasonication. Hu et al. (2019) assessed bio-oil production from *Chlorella vulgaris* via HTL by comparing cell disruption methods using solvents (hexane and hexane/methanol), acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), and ultrasonication. HTL of microalgae pre-treated with solvent achieved higher bio-oil yield and better flow properties due to the absence of long-chain fatty acids, which increase bio-oil viscosity.

#### **5.4.2. Ash removal**

Another form of pre-treatment is the removal of inorganic elements, referred to as ashes. Microalgae biomass, especially from wastewater, can contain 15 to 40% ash by weight (Assemany et al., 2020; Couto et al., 2018; Ferreira et al., 2020). Ashes hinder the thermal transformation of biomass, resulting in increased hydrochar production and negatively impacting the yield and quality of bio-oil in terms of light fraction and HHV (Chen et al., 2017; Couto et al., 2018; Liu et al., 2021). Inorganic materials can generate pollutants and reduce the energy density of bio-oil (Aliyu et al., 2021). Moreover, ashes can cause catalyst fouling and deactivation (Audu et al., 2021), and increase bio-oil processing capital, and operational costs (Hess et al., 2019).

Ash removal (deashing, demineralization, inorganic elements removal) can be achieved through acid treatments (acid-washing), bases (alkali washing), and deionized water washing. Liu et al. (2020a, 2020b) increased bio-oil yield via HTL by up to about 41%, with a higher quantity of hydrocarbons and improved combustion properties, by performing acid washing with 4 mol/L HCl, removing about 33% of ashes. Audu et al. (2021) removed about 50% of algal biomass ashes with 0.05 mg/L nitric acid (HNO<sub>3</sub>) and achieved a bio-oil yield of up to 43.4% in HTL, with higher solid yield and energy recovery. However, besides efficiency in ash removal, biomass yield, and quality, it is pertinent to quantify the organic material that may have been lost in the process. Niu et al. (2022) experienced a loss of 21% of organic material in HCl washing, removing 76% of ashes. When acid treatment was compared with water washing and ultrasonic

treatment, acid had higher ash removal and greater loss of organic material. Aston et al. (2018) removed 34.5% of ashes without biomass loss by rinsing with water, and 62.8% of ashes were removed with alkaline treatment using 1% sodium hydroxide (NaOH) with approximately 8.5% organic material loss.

#### ***5.4.3. Protein removal***

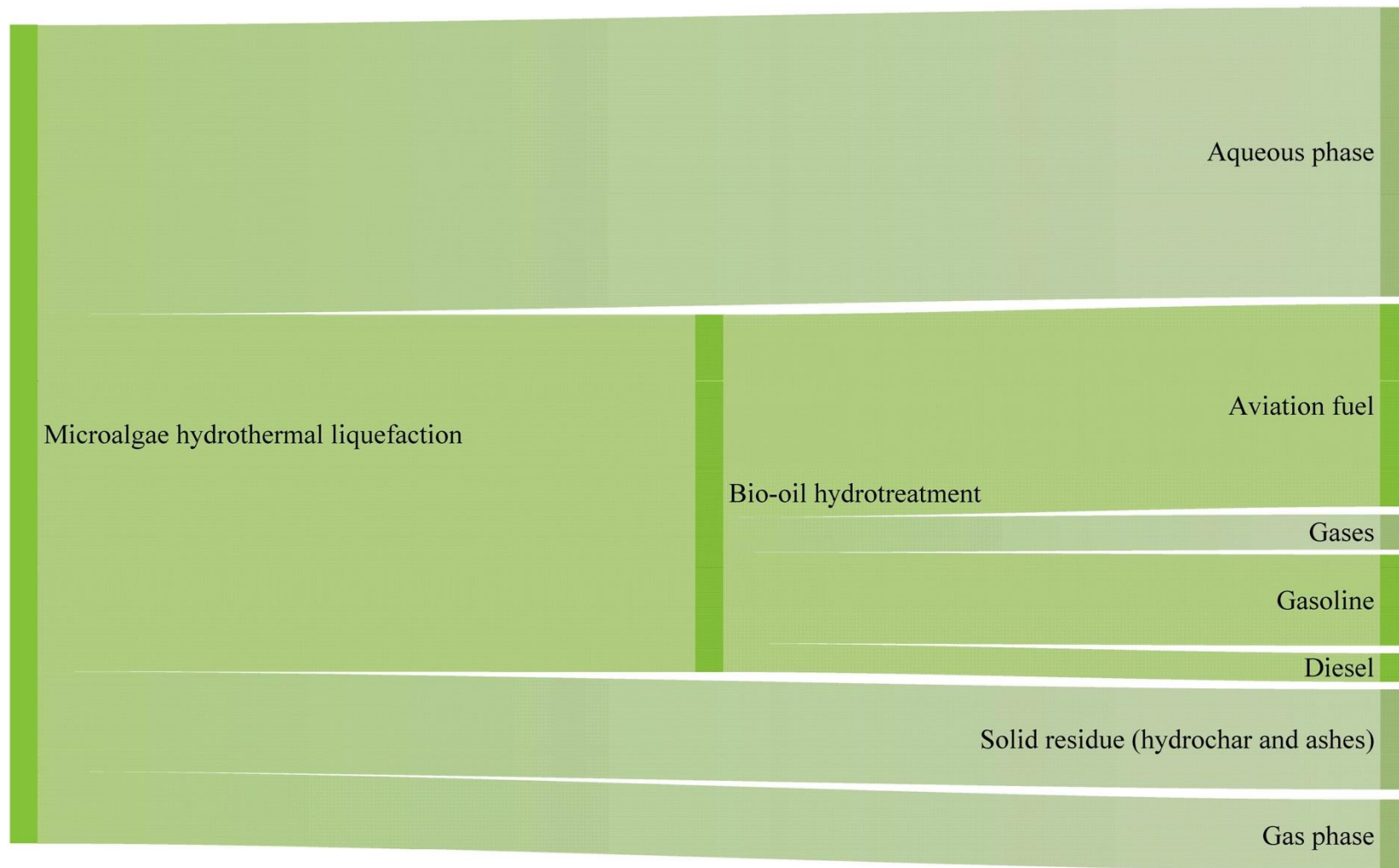
The microalgae bio-oil obtained via HTL is primarily composed of hydrocarbons and compounds containing O (ketones and phenols) and N. O-containing compounds are derived from carbohydrate breakdown, while nitrogen-containing compounds result from protein degradation (Yuan et al., 2023). During HTL, proteins are converted into amino acids, and reactions occur between the amine groups of amino acids and the carbonyl groups of carbohydrates, leading to N-containing compounds (Yuan et al., 2023). Additionally, a portion of the N is transferred to the aqueous and gaseous phases generated in HTL in the forms of ammonium ions ( $\text{NH}_4^+$ ) and gases such as ammonia ( $\text{NH}_3$ ) and hydrogen cyanide (HCN) (Xu et al., 2018). It is noteworthy that nitrogen-containing compounds, when present in biofuels, compromise their combustion properties and lead to the emission of gases harmful to human health. Moreover, if found in the aqueous phase, these compounds can cause environmental impacts if not properly treated (Marangon et al., 2022).

Therefore, considering that microalgae cultivated in wastewater have approximately 26 to 32% protein content in their composition (Assemany et al., 2020; Castro et al., 2021; Ferreira et al., 2020) and recognizing that the removal of nitrogen compounds is a key challenge in hydrotreatment (Ghadge et al., 2022), the application of protein removal techniques can be relevant for biofuel production. Protein removal can be achieved through alkaline hydrolysis with NaOH (Lorenzo-Hernando et al., 2019).

### **5.5. Integrated conceptual biorefinery for aviation biofuel production with wastewater treatment resource recovery using microalgae**

In Figure 5.1, a conceptual product balance of HTL and hydrotreatment is presented, based on the research of Ranganathan and Savithri (2019), Saral et al. (2022), and Zhang et al. (2022). The Sankey diagram has been crafted to illustrate the mass balance in the conversion process of microalgae into diverse

co-products through HTL and hydrotreatment. This diagram specifically considers the co-products resulting from these processes. In the HTL of microalgae biomass, several outputs are generated, including an aqueous phase, bio-oil, solid residue, and gases. Subsequently, the bio-oil undergoes hydrotreatment, resulting in the production of aviation fuel, gases, gasoline, and diesel. This visualization serves the purpose of providing a comprehensive representation of the transformation of microalgae into valuable co-products, offering insights into the distribution of mass throughout the entire process.

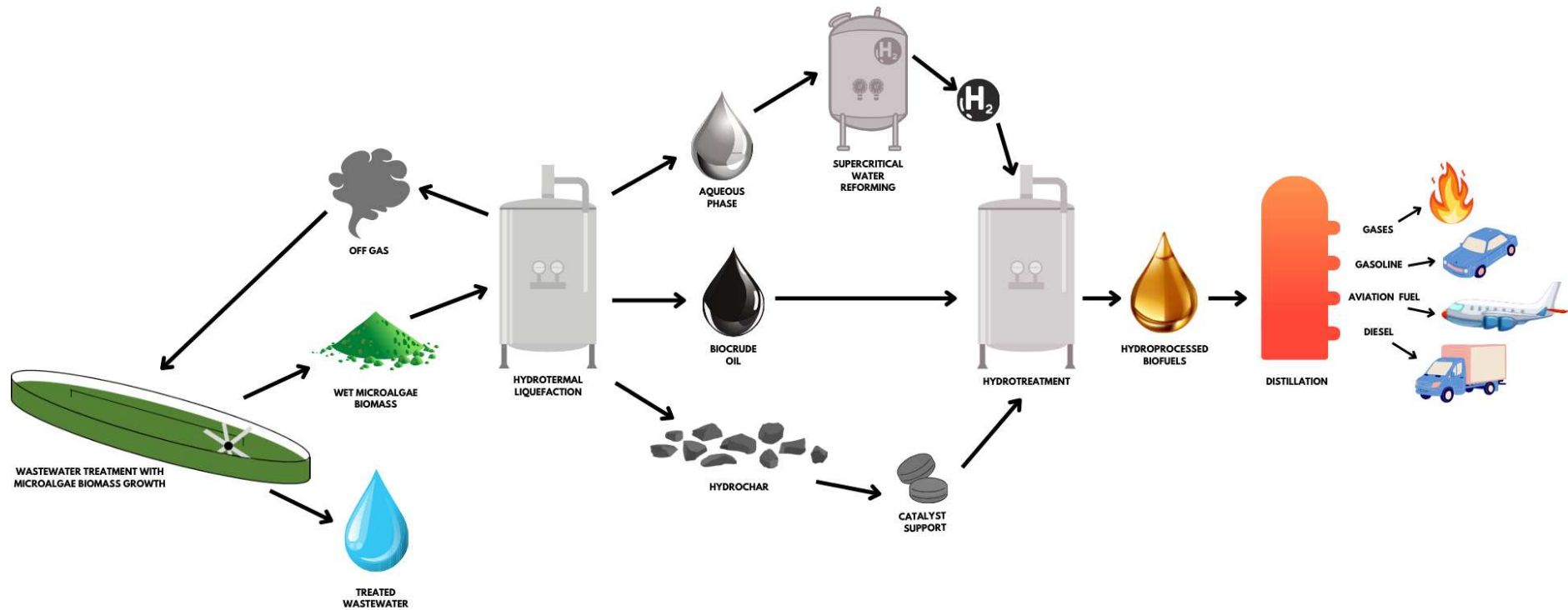


**Figure 5.1.** Conceptual product balance of HTL of microalgae biomass and hydrotreatment of bio-oil for aviation biofuel production.

Considering the number of by-products generated in HTL, including the aqueous phase, solid residues (comprising hydrochar and ashes), and gas, utilizing them in other valorization pathways is crucial for the economic and environmental viability of the process (Almomani et al., 2023; Borazjani et al., 2023; Zhou et al., 2023).

In this context, Figure 5.2 presents a simplified conceptual biorefinery integrating microalgae production from wastewater treatment, HTL for bio-oil production, and hydrotreatment for bio-oil upgrading and aviation biofuel production. This biorefinery configuration was developed considering:

- Supercritical water reforming of the HTL aqueous phase, an emerging technology used for H<sub>2</sub> production, as demonstrated by Gutiérrez Ortiz et al. (2020).
- The use of hydrochar, a solid by-product of HTL, as a support for hydrotreatment catalyst, as investigated by Masoumi and Dalai (2021).
- The gas generated in HTL, primarily composed of CO<sub>2</sub>, was recirculated for microalgae cultivation, as proposed by Ranganathan and Savithri (2019) and Zhang et al. (2022).



**Figure 5.2.** Simplified schematic of the integrated conceptual biorefinery for aviation biofuel production with resource recovery from wastewater treatment using microalgae.

Note: It should be noted that the phase separation, a necessary step for obtaining bio-oil separated from the aqueous phase and solid residues, was not included in the figure as it is outside the scope of the conducted review.

In addition to the proposed biorefinery concept, there is research exploring the recirculation of the aqueous phase for microalgae cultivation, as seen in the works of Ranganathan and Savithri (2019), Zhang et al. (2022) and Yuan et al. (2023). However, the presence of potentially inhibitory compounds for the biological activities of microalgae may pose a hindrance to this utilization (Basar et al., 2023). Saral et al. (2022) compared three options for the aqueous phase from HTL: recirculation for microalgae cultivation, catalytic hydrothermal gasification (CHG), and anaerobic digestion (AD). The gas generated, both in CHG and AD, was intended to be used alongside the gas produced in HTL for the H<sub>2</sub> generation required in hydrotreatment. The authors conducted a comparison in economic terms, using the minimum selling price (MSP), and environmental terms, through equivalent CO<sub>2</sub> emissions (eq). Among the three evaluated options, CHG performed better in terms of MSP, while recirculation for cultivation demonstrated superior performance in terms of CO<sub>2</sub> eq emissions. Hydrochar can also be considered for soil application due to phosphorus recovery in this material and for heat and energy generation through direct combustion (Liu et al., 2023).

### **5.6. Challenges and opportunities**

HTL of microalgae for bio-oil production has been a well-explored conversion route over the years. However, when it comes to wastewater-grown microalgae, the variety of species and their biochemical composition necessitate specific research to find suitable operational conditions for the HTL of each biomass consortium. This may slightly delay progress, as the optimal treatment for one species may not be suitable for another.

Efforts are being directed towards reducing the content of oxygenated and nitrogenous compounds during HTL while maximizing bio-oil production. This could facilitate the hydrotreatment, potentially reducing H<sub>2</sub> and catalyst consumption. H<sub>2</sub> and catalysts are the two inputs that contribute to the cost and environmental impacts of hydrotreatment. Therefore, efforts to reduce H<sub>2</sub> consumption and explore alternative sources should be intensified.

Nanocatalysts are already being discussed to enhance reaction efficiency due to their larger active surface area. Additionally, studies on catalyst reuse are crucial for advancing the hydrotreatment of microalgae bio-oil. In addition to research aiming to maximize and improve the quality of bio-oil and aviation biofuel, biomass pretreatment methods are also under study for these purposes. There is still much to be explored in this context.

As the HTL and hydrotreatment involve high temperatures and pressures, scaling up these reactors can be challenging. Although hydrotreatment technology is applied in petroleum refineries, modifications must be made for processing microalgae bio-oil in these plants. Refining microalgae bio-oil in existing plants could serve as an incentive for this biofuel source.

It is also important to highlight the need for biofuel policies, crucial for driving technological development in the production and use of biofuels in aviation. Carbon tax policies are in place to intensify biofuel usage and reduce carbon emissions. This policy involves regular charges for carbon emissions and penalties for emissions above established levels. According to Hou et al. (2022), the pursuit of emissions within permissible limits encourages airlines to increase biofuel utilization to reduce carbon emissions. However, more incentives are needed.

For the viability and sustainability of aviation biofuel production from microalgae, even though the utilization of wastewater treatment resources is being explored, it is essential to valorize the products of HTL (aqueous phase, gases, and solid residues). Utilizing these by-products not only avoids harmful environmental impacts but can also provide significant resources for use in the biorefinery itself.

In terms of competitiveness with conventional aviation fuel (derived from petroleum), aviation biofuel from microalgae would need to achieve an MSP below \$3.00/gal (2015 value) and greenhouse gas emissions lower than 47 g CO<sub>2</sub> eq/MJ (Roles et al., 2020). Gómez-De la Cruz et al. (2017) estimated the MSP of aviation biofuel to be 20% higher than conventional fuel. Roles et al. (2020) found an MSP of \$11.11/gal (\$2.93/L) and emissions in aviation biofuel production of 21 g CO<sub>2</sub> eq/MJ. Karan et al. (2022) achieved an MSP of \$2.54/gal in a biorefinery, considering the sale of proteins at \$7.20/kg. This MSP can also

be achieved by commercializing other by-products such as lutein at \$7.00/kg, chlorophyllin at \$16.00/kg, and proteins at \$3.28/kg (Karan et al., 2023). Karan et al. (2023, 2022) achieved this MSP with by-products not associated with wastewater, but Masoumi and Dalai (2021) achieved the MSP of aviation biofuel at \$2.2/L using HTL hydrochar as a catalyst support for hydrotreatment. This resulted in a credit of 1.13 g CO<sub>2</sub> eq/MJ, highlighting the environmental benefits of microalgae aviation biofuel. Microalgae aviation biofuel still has a long way to go to achieve competitiveness, but it could represent an interesting alternative source for the aviation sector's goal of reducing CO<sub>2</sub> emissions to be achieved.

### **5.7. Conclusion**

HTL presents an interesting pathway for converting microalgae into SAF. However, due to the higher moisture content, ash, and heteroatoms in the bio-oil, hydrotreatment becomes imperative. The cellular composition of microalgae and operational parameters in HTL (such as time, temperature, pressure, and biomass-to-water ratio) impact the yield and composition of the bio-oil. Depending on the bio-oil composition and the compounds that need removal, hydrotreatment operational conditions (time, temperature, pressure, H<sub>2</sub>, and catalyst) should be carefully selected.

Concerning HTL, optimizing operational parameters should always aim for a balanced relationship between bio-oil quantity and its composition, particularly in terms of heteroatoms. Due to the biomass's protein content, nitrogenous compounds are generated in HTL and are primarily distributed between the bio-oil and aqueous phases. Removing nitrogenous compounds poses a significant challenge in hydrotreatment. Therefore, maximizing bio-oil yield, without considering its composition, may compromise the performance of hydrotreatment and the overall aviation biofuel production process.

To enhance aviation biofuel production performance through HTL, biomass pretreatment methods, such as cell rupture, can be applied to release and make the biomass content available, thereby increasing reaction yield. Ash and protein removal are also considered to reduce the undesirable compounds in bio-oil and aviation biofuel, such as ashes and nitrogenous compounds.

Various catalysts can be employed for bio-oil hydrotreatment. In general, the catalysts used in this process are heterogeneous, allowing for recovery and reuse, provided their active sites are available. The efficient use of the catalyst is crucial for the process's viability, considering the costs and environmental impacts associated with its production.

The importance of valorizing HTL by-products (aqueous phase, gas, and hydrochar) is reiterated, essential for the sustainability of aviation biofuel production through this pathway. The aqueous phase, in particular, poses an environmental risk and requires careful treatment.

## 5.8. Referências

- Abdelfattah, A., Ali, S.S., Ramadan, H., El-Aswar, E.I., Eltawab, R., Ho, S.H., Elsamahy, T., Li, S., El-Sheekh, M.M., Schagerl, M., Kornaros, M., Sun, J., 2023. Microalgae-based wastewater treatment: Mechanisms, challenges, recent advances, and future prospects. *Environ. Sci. Ecotechnology* 13, 100205. <https://doi.org/10.1016/j.ese.2022.100205>
- Aliyu, A., Lee, J.G.M., Harvey, A.P., 2021. Microalgae for biofuels: A review of thermochemical conversion processes and associated opportunities and challenges. *Bioresour. Technol. Reports* 15, 100694. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100694>
- Almomani, F., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Aghbashlo, M., Omar, A., Joo, S.W., Vasseghian, Y., Karimi-Maleh, H., Shiung Lam, S., Tabatabaei, M., Rezaia, S., 2023. Comprehensive insights into conversion of microalgae to feed, food, and biofuels: Current status and key challenges towards implementation of sustainable biorefineries. *Chem. Eng. J.* 455, 140588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140588>
- Asiedu, A., Davis, R., Kumar, S., 2020. Catalytic transfer hydrogenation and characterization of flash hydrolyzed microalgae into hydrocarbon fuels production (jet fuel). *Fuel* 261, 116440. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116440>
- Assemany, P., de Paula Marques, I., Calijuri, M.L., Reis, A., 2020. Complementarity of Substrates in Anaerobic Digestion of Wastewater Grown Algal Biomass. *Waste and Biomass Valorization* 11, 5759–5770. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00875-8>
- Assemany, P., Marques, I. de P., Calijuri, M.L., Lopes da Silva, T., Reis, A., 2018. Energetic valorization of algal biomass in a hybrid anaerobic reactor. *J. Environ. Manage.* 209, 308–315. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.054>
- ASTM, 2023. Designation: D7566 - 23a: Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. ASTM International. Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants. Synthetic Aviation

- Turbine Fuels, Petroleum Products, Liquid Fuels, and Lubricants. Synthetic Aviation Turbine Fuels. <https://doi.org/10.1520/D7566-23>
- Aston, J.E., Wahlen, B.D., Davis, R.W., Siccardi, A.J., Wendt, L.M., 2018. Application of aqueous alkaline extraction to remove ash from algae harvested from an algal turf scrubber. *Algal Res.* 35, 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.09.006>
- ATAG, 2021. Waypoint 2050 Second Edition. Air Transport Action Group (ATAG) 108.
- Audu, M., Wang, H., Arellano, D., Cheng, F., Dehghanizadeh, M., Jarvis, J.M., Yan, J., Brewer, C.E., Jena, U., 2021. Ash-pretreatment and hydrothermal liquefaction of filamentous algae grown on dairy wastewater. *Algal Res.* 57, 102282. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102282>
- Basar, I.A., Liu, H., Eskicioglu, C., 2023. Incorporating hydrothermal liquefaction into wastewater treatment – Part III: Aqueous phase characterization and evaluation of on-site treatment. *Chem. Eng. J.* 467, 143422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143422>
- Borazjani, Z., Bayat Mastalinezhad, F., Azin, R., Osfour, S., 2023. Global Perspective of Hydrothermal Liquefaction of Algae: a Review of the Process, Kinetics, and Economics Analysis. *Bioenergy Res.* 16, 1493–1511. <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10615-5>
- Bwapwa, J.K., Akash, A., Trois, C., 2020. Jet Fuel from Domestic Wastewater Treatment Using Microalgae: A Review, in: Naushad, M., Lichtfouse, E. (Eds.), *Green Materials for Wastewater Treatment*. Springer Nature Switzerland AG, pp. 321–360. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-17724-9\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-030-17724-9_14)
- Bwapwa, J.K., Anandraj, A., Trois, C., 2017. Possibilities for conversion of microalgae oil into aviation fuel: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80, 1345–1354. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.224>
- Cao, B., Hu, S., Zhu, K., Pan, C., Marrakchi, F., Ni, J., Yuan, C., Qian, L., Chen, H., Yuan, J., Abomohra, A., Bartocci, P., Fantozzi, F., Wang, S., 2023. Response surface optimization of product yields and biofuel quality during fast hydrothermal liquefaction of a highly CO<sub>2</sub>-tolerant microalgae. *Sci. Total Environ.* 860, 160541. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160541>
- Castello, D., Haider, M.S., Rosendahl, L.A., 2019. Catalytic upgrading of hydrothermal liquefaction biocrudes: Different challenges for different feedstocks. *Renew. Energy* 141, 420–430. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.003>
- Castro, J. de S., Assemany, P.P., Carneiro, A.C. de O., Ferreira, J., de Jesus Júnior, M.M., Rodrigues, F. de Á., Calijuri, M.L., 2021. Hydrothermal carbonization of microalgae biomass produced in agro-industrial effluent: Products, characterization and applications. *Sci. Total Environ.* 768, 144480. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144480>
- Chen, L., Wang, Z.C., Chen, D., Yin, L.X., Duan, P.G., 2021. Hydro-upgrading of algal bio-oil in tetralin for the production of high-quality liquid fuel: Process

- intensification. *Fuel Process. Technol.* 224, 107034. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107034>
- Chen, P.H., Quinn, J.C., 2021. Microalgae to biofuels through hydrothermal liquefaction: Open-source techno-economic analysis and life cycle assessment. *Appl. Energy* 289, 116613. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116613>
- Chen, W.-T., Qian, W., Zhang, Y., Mazur, Z., Kuo, C.-T., Scheppe, K., Schideman, L.C., Sharma, B.K., 2017. Effect of ash on hydrothermal liquefaction of high-ash content algal biomass. *Algal Res.* 25, 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.05.010>
- 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. *Sci. Total Environ.* 726, 137961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137961>
- Costa, M.M., Spínola, M.P., Prates, J.A.M., 2023. Combination of Mechanical/Physical Pretreatments with Trypsin or Pancreatin on *Arthrospira platensis* Protein Degradation. *Agric.* 13. <https://doi.org/10.3390/agriculture13010198>
- 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>
- Cui, Z., Cheng, F., Jarvis, J.M., Brewer, C.E., Jena, U., 2020. Roles of Co-solvents in hydrothermal liquefaction of low-lipid, high-protein algae. *Bioresour. Technol.* 310, 123454. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123454>
- Ferreira, J., de Assis, L.R., Oliveira, A.P. de S., Castro, J. de S., Calijuri, M.L., 2020. Innovative microalgae biomass harvesting methods: Technical feasibility and life cycle analysis. *Sci. Total Environ.* 746, 140939. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140939>
- Ghadge, R., Nagwani, N., Saxena, N., Dasgupta, S., Sapre, A., 2022. Design and scale-up challenges in hydrothermal liquefaction process for biocrude production and its upgradation. *Energy Convers. Manag.* X 14, 100223. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100223>
- Gómez-De la Cruz, A., Romero-Izquierdo, A.G., Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro, F.I., Hernández, S., 2017. Modelling of the hydrotreating process to produce renewable aviation fuel from micro-algae oil, in: *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier B.V., pp. 655–660. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63965-3.50111-2>
- 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 Process. Technol.* 191, 168–180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.003>

- Gutiérrez Ortiz, F.J., Alonso-Fariñas, B., Campanario, F.J., Kruse, A., 2020. Life cycle assessment of the Fischer-Tropsch biofuels production by supercritical water reforming of the bio-oil aqueous phase. *Energy* 210, 118648. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118648>
- Haider, M., Castello, D., Michalski, K., Pedersen, T., Rosendahl, L., 2018. Catalytic Hydrotreatment of Microalgae Biocrude from Continuous Hydrothermal Liquefaction: Heteroatom Removal and Their Distribution in Distillation Cuts. *Energies* 11, 3360. <https://doi.org/10.3390/en11123360>
- Hansen, S., Mirkouei, A., Diaz, L.A., 2020. A comprehensive state-of-technology review for upgrading bio-oil to renewable or blended hydrocarbon fuels. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 118, 109548. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109548>
- He, Z., Xu, D., Wang, S., Zhang, H., Jing, Z., 2018. Catalytic Upgrading of Water-Soluble Biocrude from Hydrothermal Liquefaction of *Chlorella*. *Energy and Fuels* 32, 1893–1899. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03823>
- Hess, D., Wendt, L.M., Wahlen, B.D., Aston, J.E., Hu, H., Quinn, J.C., 2019. Techno-economic analysis of ash removal in biomass harvested from algal turf scrubbers. *Biomass and Bioenergy* 123, 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.02.010>
- Hou, S., Chen, X., Qiu, R., 2022. Sustainable biofuel consumption in air passenger transport driven by carbon-tax policy. *Sustain. Prod. Consum.* 31, 478–491. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2022.03.016>
- Hu, Y., Gong, M., Feng, S., Xu, C. (Charles), Bassi, A., 2019. A review of recent developments of pre-treatment technologies and hydrothermal liquefaction of microalgae for bio-crude oil production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101, 476–492. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.037>
- Huang, Z., Wufuer, A., Wang, Y., Dai, L., 2018. Hydrothermal liquefaction of pretreated low-lipid microalgae for the production of bio-oil with low heteroatom content, *Process Biochemistry*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.03.018>
- Hussain, F., Shah, S.Z., Ahmad, H., Abubshait, S.A., Abubshait, H.A., Laref, A., Manikandan, A., Kusuma, H.S., Iqbal, M., 2021. Microalgae an ecofriendly and sustainable wastewater treatment option: Biomass application in biofuel and bio-fertilizer production. A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 137, 110603. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110603>
- Jazrawi, C., Biller, P., He, Y., Montoya, A., Ross, A.B., Maschmeyer, T., Haynes, B.S., 2015. Two-stage hydrothermal liquefaction of a high-protein microalga. *Algal Res.* 8, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.12.010>
- Karan, H., Roles, J., Hankamer, B., Ross, I.L., 2023. Targeting greens and yellows: A solar biorefinery analysis for the microalgae-based co-production of pigments, proteins, and fuel. *Algal Res.* 74, 103187. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2023.103187>
- Karan, H., Roles, J., Ross, I.L., Ebrahimi, M., Rackemann, D., Rainey, T., Hankamer, B., 2022. Solar biorefinery concept for sustainable co-production

- of microalgae-based protein and renewable fuel. *J. Clean. Prod.* 368, 132981. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132981>
- Lahijani, P., Mohammadi, M., Rahman, A., Ismail, F., 2022. Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation : A review of recent progress. *Energy Convers. Manag.* 268, 115956. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115956>
- Lim, J.H.K., Gan, Y.Y., Ong, H.C., Lau, B.F., Chen, W.-H., Chong, C.T., Ling, T.C., Klemeš, J.J., 2021. Utilization of microalgae for bio-jet fuel production in the aviation sector: Challenges and perspective. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 149, 111396. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111396>
- Liu, H., Chen, Y., Yang, H., Gentili, F.G., Söderlind, U., Wang, X., Zhang, W., Chen, H., 2020a. Conversion of high-ash microalgae through hydrothermal liquefaction. *Sustain. Energy Fuels* 4, 2782–2791. <https://doi.org/10.1039/C9SE01114E>
- Liu, H., Chen, Y., Yang, H., Gentili, F.G., Söderlind, U., Wang, X., Zhang, W., Chen, H., 2020b. Hydrothermal Treatment of High Ash Microalgae: Focusing on the Physicochemical and Combustion Properties of Hydrochars. *Energy & Fuels* 34, 1929–1939. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04093>
- Liu, H., Lyczko, N., Nzihou, A., Eskicioglu, C., 2023. Incorporating hydrothermal liquefaction into wastewater treatment – Part II: Characterization, environmental impacts, and potential applications of hydrochar. *J. Clean. Prod.* 383, 135398. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135398>
- Liu, L., Liu, Y., Wang, W., Wang, Y., Li, G., Hu, C., 2021. Pyrolysis of High-Ash Natural Microalgae from Water Blooms: Effects of Acid Pretreatment. *Toxins (Basel)*. 13, 542. <https://doi.org/10.3390/toxins13080542>
- Lorenzo-Hernando, A., Ruiz-Vegas, J., Vega-Alegre, M., Bolado-Rodríguez, S., 2019. Recovery of proteins from biomass grown in pig manure microalgae-based treatment plants by alkaline hydrolysis and acidic precipitation. *Bioresour. Technol.* 273, 599–607. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.068>
- Ma, X., Li, Z., Yang, Q., Wu, R., Ben, H., Wu, J., 2023. Microwave-assisted two-stage hydrothermal liquefaction of *Spirulina* to produce high-quality bio-oil with low-carbon ketones. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 171, 105955. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105955>
- Magalhães, B.C., Checa, R., Lorentz, C., Prévot, M., Afanasiev, P., Laurenti, D., Geantet, C., 2023. Catalytic Hydrotreatment of Algal HTL Bio-Oil over Phosphide, Nitride, and Sulfide Catalysts. *ChemCatChem* 15. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300025>
- Marangon, B.B., Calijuri, M.L., Castro, J. de S., Assemany, P.P., 2021. A life cycle assessment of energy recovery using briquette from wastewater grown microalgae biomass. *J. Environ. Manage.* 285, 112171. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112171>
- Marangon, B.B., Castro, J.S., Assemany, P.P., Couto, E.A., Calijuri, M.L., 2022. Environmental performance of microalgae hydrothermal liquefaction: Life

- cycle assessment and improvement insights for a sustainable renewable diesel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 155. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111910>
- Marangon, B.B., Magalhães, I.B., Pereira, A.S.A.P., Silva, T.A., Gama, R.C.N., Ferreira, J., Castro, J.S., Assis, L.R., Lorentz, J.F., Calijuri, M.L., 2023. Emerging microalgae-based biofuels: Technology, life-cycle and scale-up. *Chemosphere* 326. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138447>
- Marinič, D., Grilc, M., Hočevár, B., Delrue, F., Likozar, B., 2023. Liquefaction, cracking and hydrogenation of microalgae biomass resources to CO<sub>2</sub> negative advanced biofuels: Mechanisms, reaction microkinetics and modelling. *Renew. Energy* 203, 382–393. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.055>
- Masoumi, S., Boahene, P.E., Dalai, A.K., 2021. Biocrude oil and hydrochar production and characterization obtained from hydrothermal liquefaction of microalgae in methanol-water system. *Energy* 217, 119344. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119344>
- Masoumi, S., Dalai, A.K., 2021. 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* 151, 106168. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106168>
- Matayeva, A., Bianchi, D., Chiaberge, S., Cavani, F., Basile, F., 2019. Elucidation of reaction pathways of nitrogenous species by hydrothermal liquefaction process of model compounds. *Fuel* 240, 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.136>
- Mendonça, H.V. de, Assemany, P., Abreu, M., Couto, E., Maciel, A.M., Duarte, R.L., Barbosa dos Santos, M.G., Reis, A., 2021. Microalgae in a global world: New solutions for old problems? *Renew. Energy* 165, 842–862. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.014>
- Miceli, M., Frontera, P., Macario, A., Malara, A., 2021. Recovery/reuse of heterogeneous supported spent catalysts. *Catalysts* 11. <https://doi.org/10.3390/catal11050591>
- 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, 112312. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112312>
- Moazezi, M.R., Bayat, H., Tavakoli, O., Hallajisani, A., 2022. Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris* and catalytic upgrading of product: Effect of process parameter on bio-oil yield and thermodynamics modeling. *Fuel* 318, 123595. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123595>
- Morales, M., Aflalo, C., Bernard, O., 2021. Microalgal lipids: A review of lipids potential and quantification for 95 phytoplankton species. *Biomass and Bioenergy* 150, 106108. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106108>
- Mukundan, S., Xuan, J., Dann, S.E., Wagner, J.L., 2023. Highly active and

- magnetically recoverable heterogeneous catalyst for hydrothermal liquefaction of biomass into high quality bio-oil. *Bioresour. Technol.* 369, 128479. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128479>
- Nagappan, S., Bhosale, R.R., Nguyen, D.D., Chi, N.T.L., Ponnusamy, V.K., Woong, C.S., Kumar, G., 2021. Catalytic hydrothermal liquefaction of biomass into bio-oils and other value-added products – A review. *Fuel* 285, 119053. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119053>
- Nava-Bravo, I., Velasquez-Orta, S.B., Monje-Ramírez, I., Güereca, L.P., Harvey, A.P., Cuevas-García, R., Yáñez-Noguez, I., Orta-Ledesma, M.T., 2021. Catalytic hydrothermal liquefaction of microalgae cultivated in wastewater: Influence of ozone-air flotation on products, energy balance and carbon footprint. *Energy Convers. Manag.* 249, 114806. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114806>
- Niu, Q., Ghysels, S., Wu, N., Rousseau, D.P.L., Pieters, J., Prins, W., Ronsse, F., 2022. Effects of demineralization on the composition of microalgae pyrolysis volatiles in py-GC–MS. *Energy Convers. Manag.* 251, 114979. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114979>
- Panahi, H.K.S., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Rehan, M., Nizami, A.S., 2019. Recent updates on the production and upgrading of bio-crude oil from microalgae. *Bioresour. Technol. Reports* 7, 100216. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2019.100216>
- Patel, A., Krikigianni, E., Rova, U., Christakopoulos, P., Matsakas, L., 2022. Bioprocessing of volatile fatty acids by oleaginous freshwater microalgae and their potential for biofuel and protein production. *Chem. Eng. J.* 438, 135529. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135529>
- 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for upgrading algae bio-crude oil produced by hydrothermal liquefaction. *Fuel Process. Technol.* 216, 106670. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106670>
- Prapaiwatcharapan, K., Sunphorka, S., Kuchonthara, P., Kangvansaichol, K., Hinchiranan, N., 2015. Single- and two-step hydrothermal liquefaction of microalgae in a semi-continuous reactor: Effect of the operating parameters. *Bioresour. Technol.* 191, 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.027>
- Prussi, M., Weindorf, W., Buffi, M., Sánchez López, J., Scarlat, N., 2021. Are algae ready to take off? GHG emission savings of algae-to-kerosene production. *Appl. Energy* 304, 117817. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117817>
- Ranganathan, P., Savithri, S., 2019. Techno-economic analysis of microalgae-based liquid fuels production from wastewater via hydrothermal liquefaction and hydroprocessing. *Bioresour. Technol.* 284, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.087>
- Rathsack, P., Wollmerstaedt, H., Kuchling, T., Kureti, S., 2019. Analysis of

- hydrogenation products of biocrude obtained from hydrothermally liquefied algal biomass by comprehensive gas chromatography mass spectrometry (GC×GC-MS). *Fuel* 248, 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.076>
- Resurreccion, E.P., Kumar, S., 2021. Catalytic and Non-Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Microalgae, in: *Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability*. Springer International Publishing, Cham, pp. 149–183. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-65017-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-65017-9_6)
- Roles, J., Yarnold, J., Wolf, J., Stephens, E., Hussey, K., Hankamer, B., 2020. Charting a development path to deliver cost competitive microalgae-based fuels. *Algal Res.* 45, 101721. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101721>
- Sacchi, R., Becattini, V., Gabrielli, P., Cox, B., Dirnaichner, A., Bauer, C., Mazzotti, M., 2023. How to make climate-neutral aviation fly. *Nat. Commun.* 14, 3989. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39749-y>
- Saral, J.S., Satheesh, A.R., Ranganathan, P., 2022. Economic and environmental analysis of algal biorefinery for the production of renewable fuels and co-product. *Energy Convers. Manag.* X 14, 100189. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100189>
- Shahbeik, H., Shafizadeh, A., Gupta, V.K., Lam, S.S., Rastegari, H., Peng, W., Pan, J., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., 2023. Using nanocatalysts to upgrade pyrolysis bio-oil: A critical review. *J. Clean. Prod.* 413, 137473. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137473>
- Sun, C., Fu, Q., Liao, Q., Xia, A., Huang, Y., Zhu, X., 2019. Life-cycle assessment of biofuel production from microalgae via various bioenergy conversion systems. *Energy* 171, 1033–1045. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.074>
- Tiwari, R., Mishra, R., Choubey, A., Kumar, S., Atabani, A.E., Badruddin, I.A., Khan, T.M.Y., 2023. Environmental and economic issues for renewable production of bio-jet fuel: A global prospective. *Fuel* 332, 125978. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125978>
- Why, E.S.K., Ong, H.C., Lee, H.V., Gan, Y.Y., Chen, W.-H., Chong, C.T., 2019. Renewable aviation fuel by advanced hydroprocessing of biomass: Challenges and perspective. *Energy Convers. Manag.* 199, 112015. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112015>
- Xu, D., Lin, G., Guo, S., Wang, S., Guo, Y., Jing, Z., 2018. Catalytic hydrothermal liquefaction of algae and upgrading of biocrude: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 97, 103–118. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.042>
- Yu, D., Xie, G., Chen, Q., Yang, Y., Dong, N., 2022. Biofuel potential of liquid products from protein- and lipid-rich biomass hydrothermal liquefaction. *Biomass and Bioenergy* 165, 106571. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106571>
- Yuan, C., Zhao, S., Ni, J., He, Y., Cao, B., Hu, Y., Wang, S., Qian, L., Abomohra, A., 2023. Integrated route of fast hydrothermal liquefaction of microalgae and

- sludge by recycling the waste aqueous phase for microalgal growth. *Fuel* 334, 126488. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126488>
- Zhang, B., Feng, H., He, Z., Wang, S., Chen, H., 2018. Bio-oil production from hydrothermal liquefaction of ultrasonic pre-treated *Spirulina platensis*. *Energy Convers. Manag.* 159, 204–212. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.100>
- Zhang, X., Shi, Y., Chen, Y., Hu, H., Cheng, F., Li, R., Wu, Y., 2022. Ecosystem simulation and environmental impact analysis of transforming microalgae to produce jet fuel. *J. Clean. Prod.* 333, 130100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130100>
- Zhao, B., Wang, Z., Liu, Z., Yang, X., 2016. Two-stage upgrading of hydrothermal algae biocrude to kerosene-range biofuel, *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/c6gc01413e>
- Zhou, Y., Remón, J., Pang, X., Jiang, Z., Liu, H., Ding, W., 2023. Hydrothermal conversion of biomass to fuels, chemicals and materials: A review holistically connecting product properties and marketable applications. *Sci. Total Environ.* 886, 163920. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163920>

## 6. CAPÍTULO III – LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA E UPGRADING CATALÍTICO EM UMA ETAPA PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO SUSTENTÁVEL UTILIZANDO BIOMASSA DE MICROALGAS CULTIVADA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS

### 6.1. Introdução

O uso intensivo de combustíveis fósseis gera impactos ambientais negativos, levando à necessidade de fontes alternativas e sustentáveis de combustíveis. O setor de aviação, que contribui com 2,5 % das emissões globais de gases de efeito estufa, busca reduzir o seu impacto por meio do uso de combustíveis sustentáveis de aviação (*sustainable aviation fuel*, SAF) (Lau et al., 2024; Sacchi et al., 2023). Essa estratégia está alinhada às metas globais de descarbonização estabelecidas pelo Acordo de Paris e iniciativas setoriais como o *Carbon Offsetting and Reduction Scheme for International Aviation*, promovido pela Organização da Aviação Civil Internacional (ATAG, 2021).

As microalgas, produzidas durante o tratamento de águas residuárias, podem ser convertidas em biocombustível de aviação (bioquerosene) via bio-óleo obtido por liquefação hidrotérmica (LHT) ou pirólise. Dessas duas rotas, a LHT é a mais promissora, para esse tipo de matéria prima, por não exigir secagem completa da biomassa. A LHT ocorre entre 200 e 374 °C, com pressão de 5 a 20 MPa e tempo de reação de 5 a 120 min (Zhou et al., 2023). Na LHT, é gerado como produto principal, um bio-óleo contendo hidrocarbonetos, cetonas e aldeídos, álcoois, fenóis, ésteres, compostos heterocíclicos, aminas e amidas e ácidos carboxílicos (Yu et al., 2022). Essa composição diversificada confere ao bio-óleo potencial para ser utilizado como fonte alternativa para combustíveis líquidos à base de petróleo (Kumar et al., 2025; Zhou et al., 2023). Contudo, o teor de compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados presentes no bio-óleo precisa ser reduzido. Isso pode ser realizado pelo *upgrading* catalítico, um hidroprocessamento/hidrotratamento, que aumenta a relação H/C e diminui a relação O/C, aumentando o poder calorífico superior (*higher heating value*, HHV) do bio-óleo (Resurreccion and Kumar, 2021). Para o *upgrading* do bio-óleo de microalgas, utilizam-se principalmente catalisadores como NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em faixas de temperaturas que podem variar de 200 a 480 °C, pressões de até 13

MPa e tempo de reação de 1 a 10 h (Guo et al., 2019; Haider et al., 2020; Marinič et al., 2023; Moazezi et al., 2022; Rathsack et al., 2019). O rendimento e as características do bio-óleo dependem da composição da biomassa e dos parâmetros operacionais do processo, como temperatura e tempo de reação, pressão e catalisador. Portanto, mais pesquisas são necessárias para aprimorar o processo em tipos específicos de biomassas e integrar a produção do bio-óleo com o seu *upgrading*, como na LHT catalítica (Kumar et al., 2025).

A LHT catalítica consiste na produção do bio-óleo e o *upgrading* em uma única etapa, no mesmo reator. O processo em uma etapa tem a vantagem de evitar a retirada e separação do bio-óleo entre etapas, evitando perdas. Moazezi et al. (2022) realizaram a LHT e *upgrading* em uma etapa de bio-óleo de *Chlorella vulgaris*, variando temperatura (225–350 °C), tempo de reação (15–60 min) e proporção biomassa/água (7–20 %). Com 5 % de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os autores alcançaram 56,2 % de rendimento de bio-óleo (base seca livre de cinzas) a 287 °C, 40 min e 7 % de biomassa/água. Obteve-se redução de 13 % no teor de O (de 9,4 para 8,2 %), 7 % de N (de 7,33 para 6,79 %) e 100 % de S (de 2,46 para 0 %), com aumento de 7 % no HHV (de 38,38 para 41,11 MJ.kg<sup>-1</sup>) do bio-óleo, comparado ao processo sem catalisador. Marinič et al. (2023) também realizaram a LHT e *upgrading* em uma etapa, utilizando *Chlorella sorokiniana* com variação da temperatura de 200 a 350 °C e tempo de reação de 20 a 300 min (5 h). Em todas as reações, foi utilizado 25 % de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o solvente dodecano, como meio de reação. Os autores obtiveram um maior rendimento dos compostos desejados (26,08 % de alcanos contendo de 15 a 18 carbonos) ao operar a LHT e *upgrading* em uma etapa utilizando o catalisador por 4 h com 350 °C.

Considerando os resultados promissores encontrados por Moazezi et al. (2022) e Marinič et al. (2023) e o potencial da LHT e *upgrading* em uma etapa a ser explorado, a presente pesquisa visou avançar os conhecimentos científicos em termos de definição de parâmetros operacionais de reação, principalmente no contexto da recuperação de recursos do saneamento. Dessa forma foram avaliados (i) o potencial da conversão de biomassa algal obtida no tratamento de águas residuárias em bio-óleo por meio da LHT e *upgrading* em uma etapa,

visto que a sua composição difere das microalgas de cultivo puro; e (ii) o efeito da concentração de catalisador, além da temperatura e tempo de reação, na composição do bio-óleo.

## 6.2. Material e métodos

### 6.2.1. Produção e caracterização da biomassa

A biomassa de microalgas foi obtida durante o tratamento de águas residuárias da indústria do processamento de carnes, em Lagoas de Alta Taxa (LATs). A principal atividade dessa indústria é a produção de embutidos derivados de aves, suínos, bovinos e pescados (mortadelas, linguiças, lanches, peito de frango defumado e bacalhau desfiado). Foram utilizadas águas residuárias, geradas nas diversas etapas do processo produtivo dos embutidos e na limpeza de pisos e equipamentos, após o sistema de flotação (efluente primário).

As águas residuárias apresentaram  $545,1 \text{ mg.L}^{-1}$  de sólidos suspensos totais (SST),  $471,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de sólidos suspensos voláteis (SSV),  $15,68 \text{ mg.L}^{-1}$  de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ),  $0,31 \text{ mg.L}^{-1}$  de fósforo solúvel (Ps),  $58,60 \text{ mg.L}^{-1}$  de demanda química de oxigênio solúvel (DQOs). A caracterização foi realizada de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2023). Além disso, a concentração de carbono orgânico total (TOC) foi de  $258,5 \text{ mg.L}^{-1}$  que foi determinada em analisador de carbono, TOC 5000A (Shimadzu).

As LATs utilizadas foram construídas em fibra de vidro, com pedais em aço inoxidável, com seis lâminas. Suas dimensões incluem uma largura de 1,28 m, comprimento de 2,86 m, profundidade total de 0,5 m, profundidade útil de 0,3 m, área superficial de  $3,3 \text{ m}^2$  e volume útil de  $1 \text{ m}^3$ . Os pedais, em número de seis, são movimentados por motor elétrico de 1cv, com rotação reduzida por redutor controlado por inversor de frequência (WEG série CFW-10), garantindo uma velocidade de aproximadamente  $0,25 \text{ m.s}^{-1}$ .

As LATs foram operadas, até que a fase de decaimento do crescimento algal, monitorada pela variável clorofila-*a* (NEN 6520, 1981; APHA, 2005), fosse

atingida. Após esse período, a rotação das pás foi interrompida e a biomassa coletada após sedimentação gravitacional.

As principais espécies de cada gênero da comunidade fitoplanctônica foram identificadas em microscópio invertido com base em Komarek e Fott (1983) e Parra et al. (1982), segundo metodologia APHA (2012), Utermöhl (1958) e Wetzel e Likens (1991).

Para a obtenção da composição bioquímica e química da biomassa, essa foi liofilizada. O conteúdo lipídico foi determinado gravimetricamente após o rompimento celular em um moinho para abertura de células (Tecnal, modelo te-099). A extração foi realizada pelo método soxhlet (AOAC, 2000) utilizando o determinador de gordura Tecnal TE-044-8/50. A extração de lipídios neutros foi realizada durante 5 horas e 30 minutos com o solvente hexano 99 %. Os lipídios de membrana foram extraídos com etanol 96 % durante 2 horas e 30 minutos. A determinação do teor de proteínas foi realizada, indiretamente, pelo método de NKT, de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA et al., 2023) e o fator de conversão de 6,25. Os carboidratos presentes na biomassa foram determinados por diferença, retirando se as cinzas e a umidade da biomassa, como feito por Wang et al. (2018).

Análise química imediata (umidade, teor de cinzas, materiais voláteis e carbono fixo) foi realizada de acordo com a norma ASTM D3172 (ASTM, 2021). Para isso, a biomassa foi classificada utilizando peneiras com abertura de 0,425 mm (MESH TYLER 35) e 0,250 mm (MESH TYLER 60), recolhendo o material retido na peneira de 0,250 mm.

O conteúdo de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) da biomassa foi determinado no analisador universal Elementar, modelo Vario Micro Cube. Hélio e oxigênio foram usados como gases de transporte e ignição, respectivamente. As amostras de 2 mg foram armazenadas em cápsulas e totalmente incineradas a 1200 °C. O conteúdo de O foi determinado por diferença, retirando se o conteúdo de cinzas da biomassa.

O poder calorífico superior (*higher heating value*, HHV) da biomassa foi estimado de acordo com Perry and Chilton (1973), sendo o HHV ( $\text{MJ.kg}^{-1}$ ) =  $33,86 C + 144,4 (H - O/8) + 9,428 S$ .

As razões atômicas H/C e O/C da biomassa foram calculadas dividindo a porcentagem de cada elemento (H, O, N, S) pela porcentagem de C e ajustando para suas respectivas razões de massa atômica (H: 1/12, O: 16/12, N: 14/12, S: 32/12).

Na Tabela 6.1 está apresentada a caracterização supracitada da biomassa utilizada.

**Tabela 6.1.** Caracterização da biomassa.

Organismos	Abundância relativa (%)
Chlorofíceas	
<i>Chlorella vulgaris</i>	23
<i>Scenedesmus acunae</i>	1
<i>Tetradesmus obliquus</i> ( <i>Scenedesmus obliquus</i> )	72
Bacillariofíceas	
<i>Nitzschia sp.</i>	4
Composição bioquímica	(%)
Lipídios totais	16,10
Proteínas	34,77
Carboidratos*	24,12
Análise imediata	(%)
Cinzas	18,55
Material volátil	70,65
Carbono fixo	4,34
Umidade	6,46
Análise elementar	(%)
C	41,40
H	6,48
N	6,66
S	0,74
O**	26,17

\* Determinado por diferença: Carboidratos =  $100 \% - (\text{lipídios totais} + \text{proteínas} + \text{cinzas} + \text{umidade})$ ;

\*\* Determinado por diferença:  $O = 100 \% - (C + H + N + S + \text{cinzas})$ .

### 6.2.2.Preparo e caracterização do catalisador

O catalisador de níquel-molibdênio suportado em alumina ( $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi preparado pelo método de impregnação úmida em duas etapas utilizando soluções aquosas de hexahidrato de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , teor de 98 %) e heptamolibdato de amônio tetrahidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , teor de 81-83 %), conforme Jafarian et al. (2019) e Moazezi et al. (2022). Posteriormente, o catalisador foi seco em estufa a 120 °C por 5 h e calcinado em mufla a 550 °C por 3 h. Os teores de Ni e Mo foram preparados para serem iguais a 2 e 12 % em peso, respectivamente.

Imagens da superfície do catalisador foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JSM-6010LA) a uma tensão de aceleração de 15,0 kV, com a amostra revestida com ouro. Junto ao MEV realizou-se a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para identificar os principais elementos presentes. O catalisador possuía partículas de 2 a 5  $\mu\text{m}$ , sendo formado por pequenos aglomerados suportados na  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , caracterizada por planos hexagonais (Figura S6.1). Os elementos que o compunham (Ni e Mo) estavam dispersos na superfície do material suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Figura S6.2). O teor de Ni foi de 2,1 %, valor em acordo com o planejado (2 % de Ni, em peso) e o teor de Mo foi de 15,3 %, valor também próximo ao esperado (12 %).

Obteve-se a curva de degradação do material por análise termogravimétrica (TGA) (DTG-60H, Shimadzu), em atmosfera de gás nitrogênio, a uma vazão constante de 50  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  nas temperaturas de 100 até 800 °C. O catalisador se mostrou estável termicamente até a temperatura avaliada (800 °C), atingindo uma perda de massa de cerca de 4 % (Figura S6.3). Ocorreram três estágios de perda de massa, sendo os dois primeiros (abaixo de 200°C e de 200 a 400°C), representando a perda de água fraca e fortemente ligada; e o terceiro, de 500 a 800°C, pode estar associado à perda das ligações de hidroxilas (Asiedu et al., 2020), podendo continuar após essa temperatura (Al-Ilessa et al., 2023).

### 6.2.3.Delineamento experimental e análise estatística

Selecionou-se, como limites inferiores e superiores para as condições operacionais da LHT e *upgrading* em uma etapa, valores de temperatura, tempo

e proporção de catalisador que pudessem atender a ambas as reações, de acordo com as seguintes premissas:

- **Temperatura:** 270°C foi selecionada como temperatura mínima considerando-se que o melhor rendimento de bio-óleo em LHT e *upgrading* em um estágio com NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontrado por Moazezi et al. (2022) foi a 287 °C, ao avaliar de 225 a 350 °C. Como a água foi o meio reacional para a reação em uma única etapa, considerou-se a temperatura máxima de 370 °C, visto que a LHT ocorre com a água em condições subcríticas (ponto crítico da água 374 °C, 221 bar), acima disso, poderia ocorrer a formação de gás de síntese pela gaseificação de água supercrítica (Zhou et al., 2023).
- **Tempo:** Moazezi et al. (2022) tiveram o melhor rendimento de bio-óleo com 40 min, ao avaliar de 15 a 60 min. Portanto, utilizou-se 30 min como limite inferior. Como limite superior, utilizou-se 120 min (2 h), valor dentro da faixa para o *upgrading* de bio-óleo de microalgas (Rathsack et al., 2019; Haider et al., 2018. Patel et al.; 2017).
- **Catalisador:** Como o uso de catalisador, embora seja necessário, está associado a impactos ambientais negativos e custos, o objetivo foi reduzir a quantidade desse insumo, que pode variar de 5 a 50 % (Moazezi et al., 2022; Castello et al., 2019). Por isso, testou-se a proporção de 0 a 20 %.

Para alcançar os resultados esperados, realizou-se o planejamento experimental no *software* Minitab® 17 (*trial version*), utilizando o método de superfície resposta, seguindo *Central Composite Design, Face Centered* ( $\alpha = 1$ ), tendo triplicata no ponto central e 6 pontos axiais (Tabela S6.1), totalizando 17 reações (Tabela S6.2). Foi adotado  $\alpha = 1$  considerando a adequação aos limites operacionais definidos de temperatura, tempo e porcentagem de catalisador, viabilidade prática e segurança experimental, além de favorecer um planejamento estatístico robusto com menor demanda experimental.

Com os resultados de rendimentos da LHT e da composição elementar do bio-óleo (CHNSO) ajustou-se o modelo estatístico em função dos parâmetros testados.

#### **6.2.4.LHT e *upgrading* do bio-óleo em uma etapa**

Os experimentos foram conduzidos em um reator de batelada Parr de aço inoxidável de 0,250 L Modelo 4576 com uma unidade controladora Modelo 4848 (Parr Instruments, IL, EUA), equipado com um forno de aquecimento elétrico controlado por PID, agitador controlável (ajustado para ~ 150 rpm durante o experimento), manômetro e termopar tipo J para monitorar a temperatura dentro do reator.

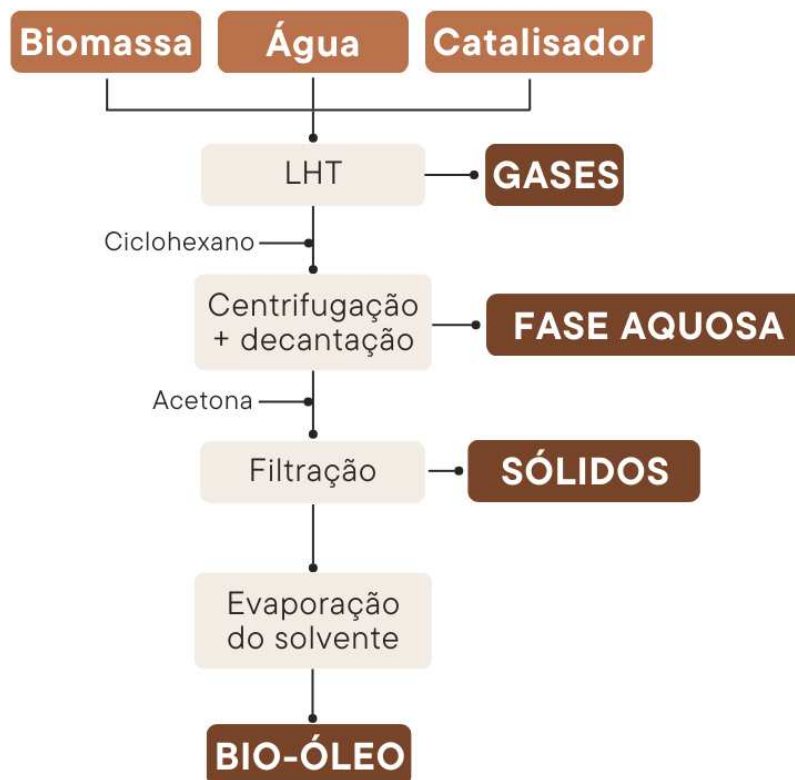
Para cada experimento, 12 g de biomassa liofilizada e 120 mL de água destilada foram carregados no reator, razão biomassa/águas de 1:10. H<sub>2</sub> foi purgado por 5 min para remover o ar do reator e fornecer um ambiente de H<sub>2</sub> para as reações catalíticas.

Três parâmetros de operação foram avaliados: tempo de reação, temperatura e carga de catalisador, de acordo com o delineamento experimental. O tempo de reação foi de 30, 75 e 120 min, definidos a partir do momento em que a temperatura do reator atinge a temperatura alvo. As temperaturas foram 270, 320 e 370 °C. As cargas de catalisador foram de 0, 10 e 20 % em relação ao peso da biomassa, o que foi equivalente a 0, 1,2 e 2,4 g. A pressão inicial das reações foi atmosférica e pressões de 900, 1750 e 3200 psi foram atingidas quando o reator atingiu temperaturas de 270, 320 e 370 °C, respectivamente.

Após o tempo de reação desejado, o aquecimento do reator foi desligado e a cuba de aquecimento foi retirada para que o equipamento, com o auxílio de seu sistema de resfriamento, atingisse condições ambiente de temperatura e pressão, permitindo a coleta dos produtos.

#### **6.2.5.Separação dos produtos da reação**

Na Figura 6.1 foi ilustrado o procedimento de separação utilizado para obter os quatro produtos da LHT: fase gasosa, fase aquosa (compostos solúveis em água), resíduos sólidos e bio-óleo. Este procedimento foi adaptado de Silva et al. (2024).



**Figura 6.1.** Procedimento de separação dos produtos da LHT.

Após o resfriamento do reator, a fase gasosa foi liberada e seu volume foi medido em um medidor de gás DAEFLEX G4. Em seguida, 1.000  $\mu\text{L}$  de gás foram coletados para análise com seringas de insulina equipadas com válvulas de botão de pressão de Teflon (Supelco™ Analytical - Sigma-Aldrich, Bellefonte, PA, EUA).

Após a abertura do reator, ciclohexano foi adicionado ( $2 \text{ mL.g}^{-1}$  de biomassa). O conteúdo do reator foi centrifugado a 3500 rpm por 10 min, obtendo-se um sobrenadante (bio-óleo, fase aquosa e ciclohexano) e um sedimento (bio-óleo misturado com resíduos sólidos).

O sobrenadante foi transferido para um funil de separação e, após decantação por 30 min, a fase aquosa foi transferida para um frasco evaporador rotativo pré-pesado. Após a completa evaporação da água, o frasco foi pesado novamente para determinar o rendimento seco dos produtos solúveis em água.

O sedimento dos tubos de centrífuga e o sobrenadante do funil de separação foram lavados utilizando acetona como solvente e filtrados através de um filtro

de membrana de nylon pré-pesado com diâmetro de 47 mm e tamanho de poro de 0,22  $\mu\text{m}$ . O filtro de membrana e os sólidos foram secos a 40 °C por 24 h e, após atingir a temperatura ambiente, foram pesados para determinar o rendimento de resíduos sólidos.

O bio-óleo foi separado dos solventes usando extração de  $\text{N}_2$  a uma taxa de 1  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  por 6 h em um impinger pré-pesado. Após aproximadamente 18 h em um dessecador (para estabilizar o peso do impinger), ele foi pesado para determinar o rendimento do bio-óleo.

## 6.2.6. Caracterização dos produtos da reação

### 6.2.6.1. Bio-óleo

O conteúdo de CHNS, o HHV do bio-óleo, bem como as razões atômicas H/C e O/C foram determinados seguindo a mesma metodologia utilizada para a biomassa (descrita na Seção 6.2.1).

A composição química do bio-óleo foi analisada com cromatografia gasosa-espectrometria de massas (*gas chromatography-mass spectrometry*, GC-MS) (450-GC, 240-MS, Varian, EUA). O GC-MS foi equipado com uma coluna Agilent VF-5 ms (30 m  $\times$  0,25 mm  $\times$  0,25  $\mu\text{m}$ ), e o hélio foi o gás transportador a uma vazão de 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . O bio-óleo foi dissolvido em 10 mL de hexano e um volume de injeção de 1  $\mu\text{L}$  foi usado. A temperatura do injetor foi mantida a 300 °C em uma razão de divisão de 1:10. A temperatura da coluna foi inicialmente ajustada em 80 °C por 2 min, em seguida, elevada a uma taxa de 8  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até atingir 140 °C. Posteriormente, o aquecimento continuou e uma taxa de 4  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até alcançar 280 °C, em que permaneceu isotérmica por 2 min. O espectrômetro de massa foi ajustado para uma voltagem ionizante de 70 eV com uma faixa de varredura de 50 a 1000  $\text{m}\cdot\text{z}^{-1}$ . Os compostos obtidos do bio-óleo foram identificados usando o *National Institute of Standards and Technology* (NIST) (2005, 2008, 2011 e 2014) e bibliotecas espectrais de massa *Wiley 7v100*.

Os grupos funcionais orgânicos contidos na biomassa e nas amostras de bio-óleo foram registrados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) utilizando

espectrofotômetro (ALPHA II, BRUKER, EUA) equipado com acessório de refletância atenuada (ATR) na região de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  com 64 varreduras e 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução espectral.

#### **6.2.6.2.Fase aquosa**

A identificação e quantificação dos compostos solúveis em água (fase aquosa) foram realizadas por cromatografia líquida de alta eficiência (*high-performance liquid chromatography*, HPLC) em um cromatógrafo SHIMADZU (SHIMADZU, SP, Brasil), acoplado ao detector de índice de refração (RID), modelo RID-20A. Para extração, as amostras foram homogeneizadas com água ultrapura, seguidas da adição de 600  $\mu\text{L}$  de hidróxido de cálcio (CHS) e 300  $\mu\text{L}$  de sulfato cúprico (CSR). Em seguida, a mistura foi agitada em vórtice e congelada. As amostras foram então descongeladas, centrifugadas e o sobrenadante foi reservado. Na sequência, ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) foi adicionado e as amostras foram novamente congeladas. Após o descongelamento e uma nova centrifugação, o sobrenadante final foi armazenado em um frasco. Para as análises de HPLC, foram utilizadas uma coluna HPX 87H (Aminex®) (300 mm x 7,8 mm) e pré-coluna da mesma fase (Bio-Rad Lab, RJ, Brasil), com vazão de corrida de 0,7  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , duração de corrida de 25 min e temperatura do forno de 45 °C. O volume injetado foi de 10  $\mu\text{L}$  e a fase móvel utilizada foi água acidificada (0,005 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Os dados foram obtidos usando o *software Lab Solutions, Shimadzu Corporation* (2013), de acordo com a curva padrão dos ácidos acético, propiônico e butírico (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA). Foram analisados os ácidos fórmico, acético, propiônico, cítrico, láctico, butírico, isobutírico, valérico, isovalérico e crotônico.

#### **6.2.6.3.Sólidos**

Os resíduos sólidos foram caracterizados em termos de CHN usando um *PerkinElmer Series II 2400 Elemental Analyzer*.

#### **6.2.6.4.Gases**

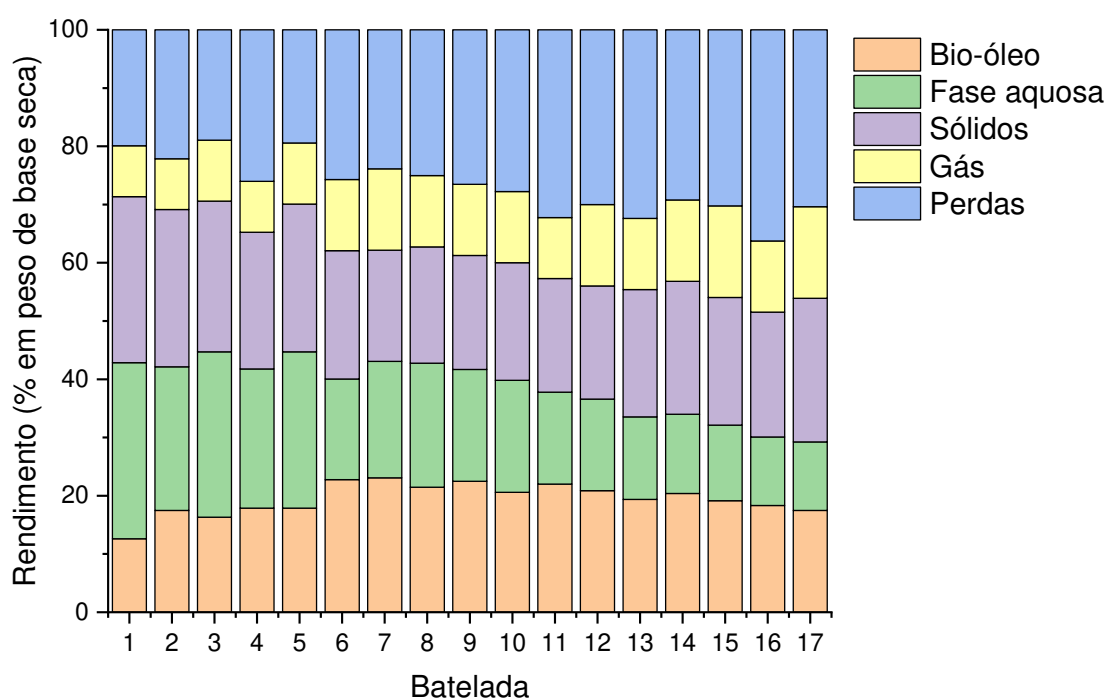
A fase gasosa foi analisada usando um cromatógrafo a gás Shimadzu Nexis GC-2030 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). A detecção

dos níveis de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi realizada usando uma coluna Carboxen® 1010 PLOT (30 m × 0,53 mm), com argônio como gás de arraste.

### 6.3. Resultados e discussão

#### 6.3.1. Influência dos parâmetros operacionais da reação no rendimento de bio-óleo

Na Figura 6.2 estão apresentados os rendimentos obtidos em cada uma das reações realizadas.



**Figura 6.2.** Rendimentos da LHT.

Nota: As condições operacionais de cada batelada estão descritas a seguir. 1 – 270 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – 270 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – 270 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – 270 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – 270 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 – 320 °C, 75 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7 – 320 °C, 30 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11 – 320 °C, 120 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12 – 320 °C, 75 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 13 – 370 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14 – 370 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15 – 370 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 16 – 370 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17 – 370 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O rendimento de bio-óleo variou de 12,62 % em peso de base seca (15,75 % em peso de base seca livre de cinzas) a 23,07 % em peso de base seca (ou 28,78 % em peso de base seca livre de cinzas). Os compostos solúveis em água (fase

aquosa) representaram de 11,75 a 30,22 % dos produtos obtidos. Os resíduos sólidos variaram de 19,09 a 28,52 % do rendimento da reação. O rendimento de gás variou de 8,72 a 15,72 %. Essa distribuição de rendimento dos produtos foi semelhante à alcançada por Silva et al. (2024), com um biomassa com composição semelhante (30 % de *Chlorella vulgaris* e 69 % de *Tetrademus obliquus*, com teor de cinzas de 15,3 %).

A influência dos parâmetros operacionais (temperatura, tempo de reação e concentração de catalisador) nos rendimentos da LHT foi avaliada por meio da análise de variância (ANOVA) (Tabela 6.2).

**Tabela 6.2.** ANOVA – Rendimento versus temperatura, tempo e catalisador.

Coeficiente	Variável resposta (Rendimento, % de base seca)			
	Bio-óleo	Fase aquosa	Sólidos	Gases
c	21,897*	18,865*	19,755*	12,015*
A	1,258*	-6,975*	-1,755*	2,270*
B	0,392	-0,736	0,500**	
C	-0,022	-0,993	-0,781*	
A <sup>2</sup>	-4,213*	2,408	3,919*	
B <sup>2</sup>		-1,800		
C <sup>2</sup>		1,138	0,776**	
A*B			0,481**	
A*C	-1,200*		1,015*	
B*C	-0,839**		0,704*	
R <sup>2</sup> (%)	90,49	95,65	98,50	65,59

Em que: c = constante, A = Temperatura, B = Tempo e C = Catalisador;

\* = Significativo pelo teste T de Student (p-valor < 0,01);

\*\* = Significativo pelo teste T de Student (p-valor < 0,05).

A temperatura (termo linear) teve efeito significativo no rendimento dos quatro produtos da LHT (p-valor < 0,01), confirmando a sua importância para a LHT como relatado por outros autores como Audu et al. (2021), Basar et al. (2021) e Moazezi et al. (2022). Além disso, o termo quadrático da temperatura foi significativo para o rendimento de bio-óleo e de sólidos, indicando um ponto ótimo para maximizar o primeiro e minimizar o segundo (Tabela 6.3).

**Tabela 6.3.** Rendimento médio dos produtos da LHT em função da temperatura de reação.

Temperatura (°C)	Rendimento médio (% base seca)			
	Bio-óleo	Fase aquosa	Sólidos	Gases
270	16,43	26,81	26,05	9,43
320	21,90	18,35	19,98	12,47
370	18,94	12,86	22,54	13,97

Conforme mostrado pelo rendimento médio de bio-óleo, apresentado na Tabela 6.3, inicialmente, elevar a temperatura de 270 até próximo a 320 °C aumentou a conversão da biomassa em bio-óleo, mas com o aumento da temperatura, o rendimento de bio-óleo foi reduzido. A redução do rendimento de bio-óleo com o aumento da temperatura também foi observada por Audu et al. (2021), Couto et al. (2018), Moazezi et al. (2022) e Silva et al. (2024). Quanto aos sólidos, o rendimento dessa fração foi reduzido ao elevar a temperatura de 270 até cerca de 320 °C e depois voltou a subir. Ainda, com o aumento da temperatura houve redução da fase aquosa e incremento na formação de gases (Tabela 6.3).

Tais comportamento ocorreram, pois em temperaturas baixas (150–250 °C) são predominantes as reações de hidrólise ou despolimerização, formando compostos solúveis em água, resultando em um aumento da fase aquosa. Aumentando a temperatura (250–300 °C), começam a ocorrer reações de decomposição, incluindo descarboxilação, desaminação, condensação e ciclização, favorecendo a formação de bio-óleo. Quando a temperatura é elevada (300–350 °C), o *cracking* térmico, repolimerização e reações de Maillard tornam-se predominantes, levando à formação das fases sólidas e gasosas. Além disso, reações como descarboxilação, desaminação, reforma da fase aquosa e desidrogenação se iniciam, promovendo a degradação do bio-óleo em compostos menores e gases (Basar et al., 2021; Zhou et al., 2023).

Dessa forma, por meio do modelo estatístico ajustado (Equação 1), encontrou-se que 327,5 °C é a temperatura para se obter um maior rendimento de bio-óleo.

$$\text{Rendimento de bio-óleo (\%)} = -158,7 + 1,104 \times \text{Temperatura} - 0,001685 \times \text{Temperatura}^2 \quad \text{Eq. 1}$$

No que diz respeito aos demais parâmetros operacionais avaliados, o tempo de reação e o percentual de catalisador tiveram efeito significativo (tanto o termo linear quanto o quadrático) para o rendimento de sólidos, ambos tendo ponto de mínimo. A 320 °C se teve o menor rendimento médio de sólidos (21,28 %) e com 5 % de catalisador também. Isso pode ser atribuído ao fato de que tempos de reação mais curtos podem resultar em biomassa não convertida, que permanece na forma de fração sólida. Longos tempos de reação podem fazer com que o bio-óleo seja repolimerizado em sólidos (hidrocarvão e coque) (Basar et al., 2021). Uma das funções que o catalisador pode desempenhar é minimizar a produção da fase sólida da LHT (Resurreccion e Kumar, 2021), embora a sua principal aplicação seja no *upgrading* do bio-óleo.

### **6.3.2. Influência dos parâmetros operacionais da reação na composição elementar do bio-óleo**

Na Tabela 6.4 está apresentado o rendimento, composição elementar e o HHV do bio-óleo obtido em cada reação.

**Tabela 6.4.** Composição elementar e HHV do bio-óleo.

Batelada	Condição experimental			Rendimento de bio-óleo (%)	Análise elementar (%)					HHV (MJ.kg <sup>-1</sup> )
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Catalisador (%)		C	H	N	S	O**	
1	270	30	0	12,62	72,90	9,66	5,50	1,41	10,53	36,87
2	270	120	0	17,47	73,50	10,90	5,26	1,50	8,84	39,17
3	270	75	10	16,31	66,50	9,40	6,52	0,67	16,91	33,10
4	270	30	20	17,87	70,00	9,93	5,89	0,72	13,46	35,68
5	270	120	20	17,86	74,60	9,91	5,89	0,58	9,02	38,00
6	320	75	0	22,77	72,20	10,40	5,46	0,89	11,05	37,55
7	320	30	10	23,07	76,10	9,84	5,28	0,79	7,99	38,61
8	320	75	10	21,46	73,60	9,74	5,61	0,76	10,29	37,20
9	320	75	10	22,50	75,10	10,50	5,55	0,66	8,19	39,18
10	320	75	10	20,60	75,50	9,38	5,84	0,65	8,63	37,61
11	320	120	10	22,01	78,10	11,20	5,06	0,62	5,02	41,77
12	320	75	20	20,87	75,60	10,80	5,38	0,62	7,60	39,88
13	370	120	0	20,38	72,60	10,60	5,00	1,61	10,19	38,20
14	370	30	0	19,38	71,30	9,87	5,74	1,31	11,78	36,39
15	370	75	10	19,14	73,10	10,70	5,01	0,79	10,40	38,40
16	370	30	20	18,33	72,90	10,60	5,18	0,69	10,63	38,14
17	370	120	20	17,47	73,30	10,90	4,85	0,71	10,24	38,78

\* Base seca;

\*\* Obtido por diferença: O = 100 % - (C + H + N + S).

O conteúdo de carbono (C) do bio-óleo variou de 71,30 a 78,10 % e de hidrogênio (H) ficou entre 9,38 e 11,20 %. O nitrogênio (N) representou de 4,85 a 6,52 % da composição elementar do bio-óleo e o enxofre (S) representou de 0,62 a 1,61 % do bio-óleo. O teor de oxigênio (O) no bio-óleo variou entre 5,02 e 13,56 %. Os teores de CHNSO dos bio-óleos obtidos foram similares aos encontrados na literatura, tanto em reações de LHT não catalíticas (Audu et al., 2021) e catalíticas (LHT e *upgrading* em uma etapa) (Moazezi et al., 2022), quanto de LHT e *upgrading* separados (Silva et al., 2024).

É desejável menores teores de O para melhorar a estabilidade térmica e química do combustível. Maiores teores de C e H indicam um bio-óleo com melhor qualidade energética (mais energia por unidade de massa). Menores teores de N e S também são desejáveis para se reduzir a emissão de poluentes como os óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e de enxofre (SO<sub>x</sub>) (Zhou et al., 2023).

Por meio da ANOVA, constatou-se que, o conteúdo de S foi a resposta que mais pôde ser explicada pelos parâmetros operacionais da LHT (R<sup>2</sup> = 81,12 %), enquanto as demais variáveis (C, H, N e O) não apresentaram significância estatística. A adição do catalisador promoveu redução significativa no conteúdo de enxofre do bio-óleo produzido (p-valor < 0,01). O conteúdo médio de enxofre foi de 1,34 % sem catalisador, 0,71 % com 10 % de catalisador e 0,66 % com 20 % de catalisador.

Por meio do modelo estatístico ajustado (Equação 2), encontrou-se que, 15,7 % de catalisador foi a quantidade de catalisador que deve ser utilizada na reação para se obter o menor teor de S.

$$\text{Teor de S (\%)} = 1,3438 - 0,0935 \times \text{Catalisador} + 0,002975 \times \text{Catalisador}^2 \quad \text{Eq. 2}$$

Assim, pode se dizer que o catalisador se mostrou capaz de reduzir o teor de S do bio-óleo, atuando na melhoria do seu HHV, que variou entre 33,10 e 41,77 MJ.kg<sup>-1</sup>, sendo o dobro do HHV da biomassa (18,72 MJ.kg<sup>-1</sup>).

Na LHT e *upgrading* em uma etapa realizada por Moazezi et al. (2022), no entanto, a utilização do catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi eficaz na redução de compostos oxigenados e nitrogenados, além de eliminar completamente os compostos sulfurados. De acordo com Resurreccion e Kumar (2021),

catalisadores como o NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possuem potencial para favorecer reações de desoxigenação, hidrogenação, dessulfuração, desnitrificação. Nesta pesquisa, no entanto, o catalisador conseguiu reduzir o teor de enxofre, mas sem eliminá-lo.

Para garantir o bom desempenho de um catalisador heterogêneo em reações termoquímicas, é fundamental considerar diversos fatores que influenciam diretamente sua atividade catalítica, seletividade e estabilidade. Entre esses fatores destacam-se: área superficial, acessibilidade dos sítios ativos, estabilidade térmica e mecânica, resistência à desativação, acidez ou basicidade do suporte, compatibilidade com o meio reacional, além da própria atividade e seletividade do catalisador (Grilc and Likozar, 2017; Hočevár et al., 2019).

Marinič et al. (2023) desenvolveram um modelo matemático microcinético para a conversão de microalgas via LHT e *upgrading* em uma etapa, utilizando NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador. Os autores observaram que a superfície do catalisador e seus sítios ativos foram parcialmente cobertos por biomassa de microalgas não convertida, o que pode ter provocado sua desativação. Embora a presente pesquisa não tenha incluído a avaliação do catalisador após a reação, essa possibilidade deve ser considerada, uma vez que a desativação por deposição de biomassa, conforme observado por Marinič et al. (2023), pode ter influenciado a eficiência catalítica. Estudos futuros devem contemplar essa análise para melhor compreensão do desempenho do catalisador sob essas condições.

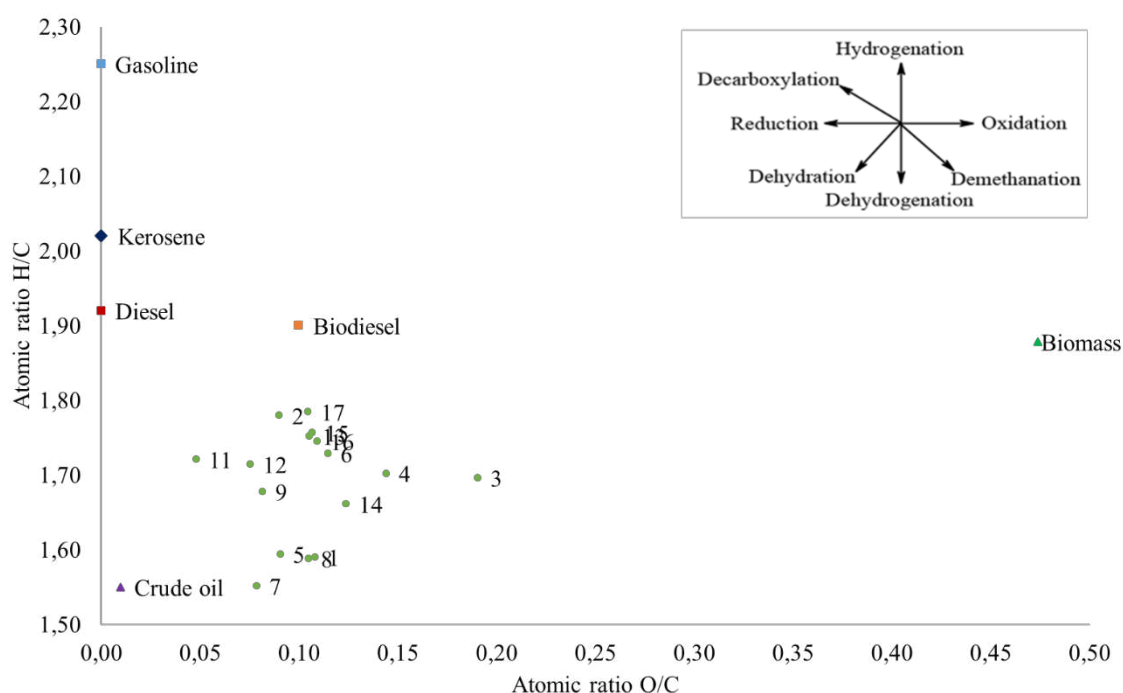
Outro ponto relevante identificado por Marinič et al. (2023) foi a velocidade de agitação no reator. O modelo proposto indicou que 1000 rpm é suficiente para suprimir limitações externas de transferência de massa. Essa velocidade foi consideravelmente superior à utilizada na presente pesquisa (cerca de 150 rpm), o que pode ter contribuído para um desempenho do catalisador inferior ao observado por outros autores, como Moazezi et al. (2022).

Além disso, a compatibilidade do catalisador com o meio reacional também exerce papel crucial na eficiência da conversão e na seletividade. Em alguns casos, a conversão em meio aquoso pode ser inferior à observada em outros solventes, como o álcool, por exemplo (Grilc and Likozar, 2017).

Outro aspecto importante refere-se à ordem das reações envolvidas. O  $H_2$  se liga dissociativamente ao catalisador, com seus átomos sendo adsorvidos para posterior reação com o S. As reações de desoxigenação ocorrem nos sítios ativos disponíveis (Hočevar et al., 2019). Dessa forma, é possível suspeitar que o enxofre tenha se ligado à maior parte dos sítios ativos do catalisador, reduzindo a capacidade de captura de outros heteroátomos e, conseqüentemente, diminuindo sua eficiência.

### 6.3.3. Análise da razão atômica H/C vs. O/C do bio-óleo

Na Figura 6.3 está apresentado o diagrama de Van Krevelen representando a razão atômica H/C vs. O/C da biomassa, das amostras de bio-óleo e alguns combustíveis fósseis.



**Figura 6.3.** Diagrama de Van Krevelen do bio-óleo produzido em cada batelada.

Nota: As condições operacionais de cada batelada estão descritas a seguir. 1 – 270 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – 270 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – 270 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – 270 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – 270 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 – 320 °C, 75 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7 – 320 °C, 30 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11 – 320 °C, 120 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12 – 320 °C, 75 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 13 – 370 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14 – 370 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15 – 370 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 16 – 370 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17 – 370 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

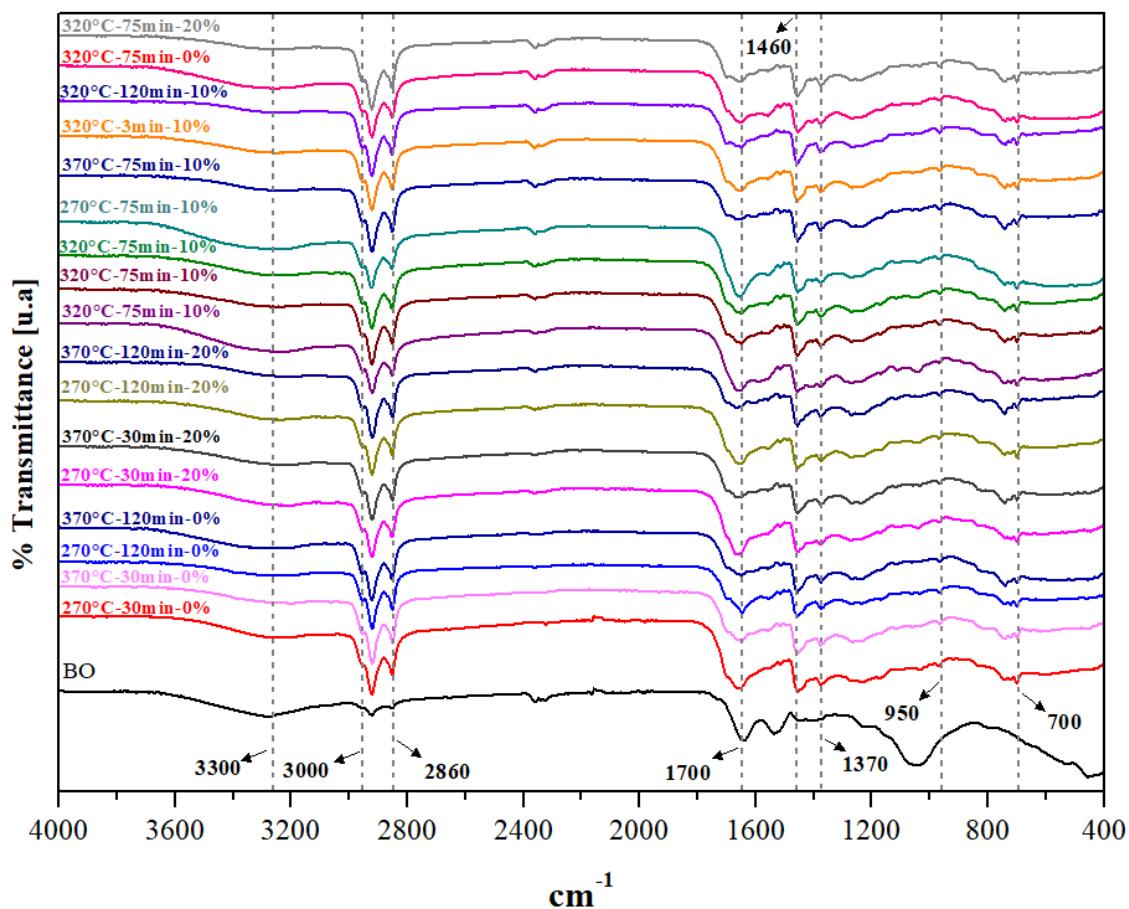
Comparando-se a razão atômica H/C das amostras de bio-óleo, que variou de 1,49 a 1,78, com a da biomassa (1,88), observou-se uma leve redução. A razão atômica O/C das amostras de bio-óleo (0,05 - 0,19) também foi menor do que a da biomassa (0,47). Esse resultado foi semelhante ao de Mishra e Mohanty (2020), Pongsiriyakul et al. (2021) e Silva et al. (2024). A redução em ambas as razões atômicas H/C e O/C, como foi observada, indicou reações de desidratação (Nam et al., 2017). Menores razões H/C e O/C em um combustível apontam para um aumento de sua densidade energética (Chen et al., 2015). A razão H/C do bio-óleo ficou próxima ao do petróleo (bruto) (1,5 - 2), no entanto, a razão O/C ainda precisa ser reduzida ( $< 0,02$ ), principalmente na amostra da batelada 11, que teve a melhor composição elementar. Assim, embora o bio-óleo produzido continue com um maior teor de oxigênio e de nitrogênio do que o petróleo bruto, suas razões atômicas H/C e O/C estão próximas às dos combustíveis fósseis, indicando potencial para uso energético. Dessa forma, é importante destacar a LHT como uma biotecnologia de transformar biomassa em uma matéria parecida ao petróleo bruto, um combustível fóssil, em um curto intervalo de tempo (Hu et al., 2019; Mishra et al., 2022).

A redução da razão atômica O/C sinalizou uma redução no teor de oxigênio, indicando reações de desoxigenação, como descarboxilação e descarbonilação, que resultaram em um aumento relativo do teor de C no bio-óleo (Chen et al., 2019; Mishra and Mohanty, 2020; Pongsiriyakul et al., 2021). A redução da razão atômica H/C pode estar associada com uma remoção de hidrogênio (desidrogenação) ou manutenção de hidrogênios com um aumento de carbonos aromáticos. Isso pode significar que foram produzidos compostos com estrutura mais aromática ou menos saturada em comparação à biomassa (Jaramillo et al., 2022).

#### **6.3.4. Análise FTIR do bio-óleo**

Os espectros FTIR apresentados na Figura 6.4 mostraram padrões semelhantes em todas as amostras analisadas, porém com variações nas intensidades relativas das bandas. Isso indicou que as amostras possuíam grupos funcionais semelhantes, embora em proporções distintas. Resultados análogos foram

observados por Han et al. (2019), Mishra e Mohanty, (2020) e Yuan et al. (2023) ao caracterizar bio-óleo via LHT de microalgas.



**Figura 6.4.** Análise FTIR das amostras de bio-óleo produzido em cada reação e da biomassa de microalgas (identificada como BO).

Os espectros obtidos revelaram a presença de moléculas como fenóis, cetonas, ésteres, ácidos graxos e compostos nitrogenados, formados durante a conversão térmica/catalítica das microalgas a bio-óleo. A banda larga próximo ao comprimento de onda de  $3300\text{ cm}^{-1}$  foi respectiva ao alongamento das ligações O-H presentes em grupos hidroxilas ou carboxilas e grupos amino (N-H) (traços de água, fenóis, amidas de ácidos graxos e compostos heterocíclicos contendo N) (Han et al., 2019; Yuan et al., 2023).

O alto teor de carbono e hidrogênio, identificado na análise elementar do bio-óleo (CHNS) (Seção 6.3.3) também pôde ser observado na análise FTIR, devido à presença de bandas entre  $2854\text{ a }2965\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas ao alongamento das

ligações C–H. Além das bandas de flexão de  $-\text{CH}_2$  em  $1465\text{ cm}^{-1}$  e de  $-\text{CH}_3$  em  $1375\text{ cm}^{-1}$ , comprovando a presença de hidrocarbonetos alifáticos (alcanos, alcenos e alcinos que não possuem anéis aromáticos em sua estrutura), obtidos nos resultados de GC-MS (apresentado na Seção 6.3.5) (Mishra and Mohanty, 2020; Vardon et al., 2011).

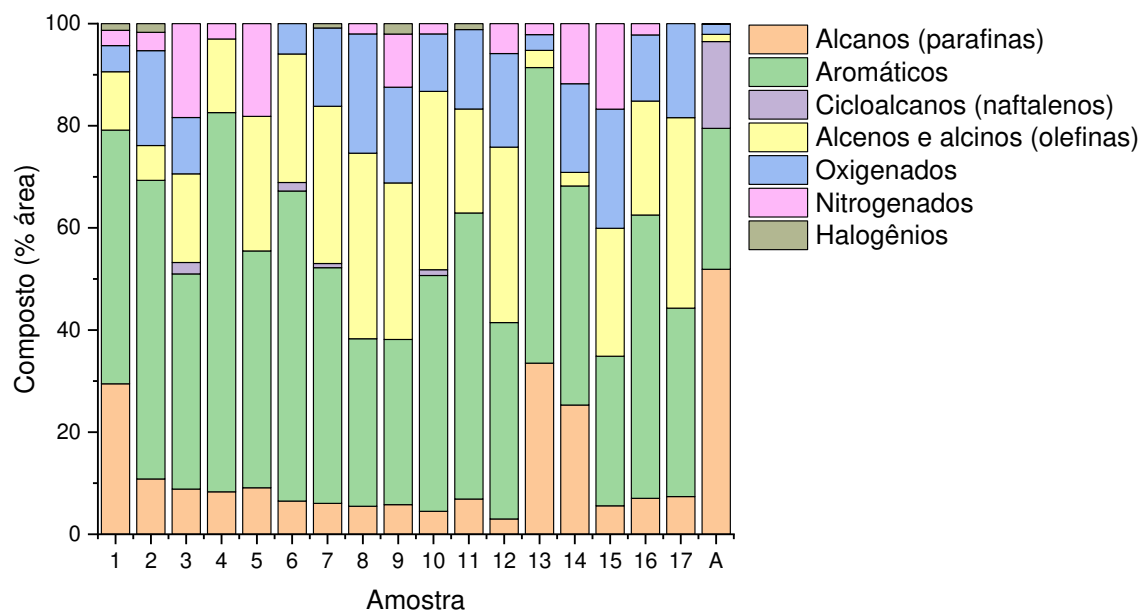
Bandas próximas a  $1700\text{ cm}^{-1}$  foram associadas a ligação dupla vibração de alongamento dos grupos carbonila  $\text{C}=\text{O}$  contido no bio-óleo, mostrando a presença de grupos carbonila, como ácido carboxílico, cetonas, aldeídos e ésteres (Biswas et al., 2021; Yuan et al., 2023). Os grupos éster presentes no bio-óleo foram confirmados pelas bandas características das ligações de C-H e C-O, nos comprimentos de onda  $1457$ ,  $1263$  e  $1273\text{ cm}^{-1}$  (Biswas et al., 2021). A ausência de bandas na faixa  $2000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$  indicou a ausência de compostos contendo ligações duplas ou triplas cumulativas (Han et al., 2019). Outras bandas na região de  $650$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a vibração de flexão na ligação C-H contido em compostos aromáticos (Singh et al., 2015).

A comparação entre os espectros FTIR do bio-óleo e da biomassa de microalgas (BO), revelou uma redução na intensidade das bandas próximas a  $3230\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{OH}$ ),  $1560\text{ cm}^{-1}$  (associada ao estiramento  $\text{C}=\text{C}$  aromático e  $\text{C}=\text{O}$  carbonílico),  $1273\text{ cm}^{-1}$  (grupos etéreos) e  $1045\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ) após o processo de LHT. Em contrapartida, as bandas em  $2922\text{-}2852\text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ) e  $1458\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$ ) apresentaram um aumento de intensidade. Essas alterações podem ser justificadas pela redução de grupos carbonílicos (exemplo:  $-\text{COOH}$ ) e compostos aromáticos oxigenados presentes na biomassa de microalgas durante a LHT, resultando em um aumento das estruturas alifáticas, como alcanos e alcenos (Xiu et al., 2010).

### **6.3.5. Análise GC-MS do bio-óleo**

Na Figura 6.5 estão apresentados os compostos com maior abundância detectados por GC-MS no bio-óleo. Aproximadamente 82 compostos foram detectados em cada amostra. Desses, foram selecionados os compostos que representaram os 20 maiores picos detectados em cada amostra, com similaridade acima de 70 % com a base de dados. Em termos de área, os 20

maiores picos de abundância representaram cerca de 72 % da área total dos picos obtidos/compostos detectados. Esses compostos foram classificados em função de estrutura molecular e grupo funcional, sendo agrupados em hidrocarbonetos (alcanos - parafinas; aromáticos; alcenos e alcinos - olefinas; e cicloalcanos - naftalenos), compostos contendo oxigênio (álcoois, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos), compostos contendo nitrogênio (aminas, amidas, nitrilas e compostos heterocíclicos) e halogênios (flúor, cloro, bromo).



**Figura 6.5.** Compostos detectados no bio-óleo por GC-MS (20 maiores picos de abundância).

Nota: A coluna “A” representa a composição do bioquerosene de aviação originado do petróleo, adaptado de Jeon et al. (2024);

As condições operacionais de cada batelada estão descritas a seguir. 1 – 270 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – 270 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – 270 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – 270 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – 270 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 – 320 °C, 75 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7 – 320 °C, 30 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11 – 320 °C, 120 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12 – 320 °C, 75 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 13 – 370 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14 – 370 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15 – 370 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 16 – 370 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17 – 370 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Considerando os compostos que representaram os 20 maiores picos de abundância, em média, 80,90 % eram hidrocarbonetos. Dentre eles, os aromáticos representaram 47,42 %, seguidos pelos alcenos e alcinos (olefinas) com 22,34 % e dos alcanos (parafinas), representando 10,80 % dos compostos,

em média. Os compostos oxigenados constituíram, em média, 12,25 % do total e os nitrogenados representaram 5,52 %.

O bio-óleo é formado por uma mistura complexa e extensa de compostos orgânicos como ácidos, aldeídos/cetonas/éteres, hidrocarbonetos, ésteres, compostos nitrogenados e álcoois/fenóis (Cao et al., 2023; Y. Wang et al., 2021). Desses, são desejáveis para o biocombustível de aviação, principalmente, os hidrocarbonetos como os alcanos (parafinas), cicloalcanos (naftalenos) e aromáticos (Hemighaus et al., 2007; Melder et al., 2023). Os hidrocarbonetos promovem estabilidade térmica e química, além de elevado HHV. Contudo, combustíveis repletos de hidrocarbonetos aromáticos, e especialmente se tiverem alto teor de naftalenos, formam partículas carbonáceas, que podem ser prejudiciais para lâminas e estatores de turbina das aeronaves. Portanto, os teores de aromáticos e naftalenos devem ser controlados. Ésteres podem estar presentes no bioquerosene de aviação para contribuir para a estabilidade da combustão e ajudar na fluidez do combustível. No entanto, quantidades excessivas podem reduzir a estabilidade térmica. As cetonas devem aparecer em pequenas quantidades para auxiliar na combustão e miscibilidade do bioquerosene. Compostos nitrogenados como aminas, amidas, nitrilas e compostos heterocíclicos e oxigenados como álcoois e fenóis são indesejáveis. Compostos como os supracitados são indesejáveis porque podem comprometer a qualidade do bio-óleo, causando instabilidade química, corrosividade e emissões poluentes durante a combustão (Hemighaus et al., 2007).

A predominância dos hidrocarbonetos (80,90 %), especialmente aromáticos (47,42 %), confirmou o que foi observado na Seção 6.3.3 - Figura 6.3, da redução da razão atômica H/C, estando associada à produção dos compostos aromáticos (Jaramillo et al., 2022). O teor de compostos oxigenados (12,25%) e nitrogenados (5,52%) indica a necessidade de melhorias no refino para reduzir a presença desses compostos indesejáveis. O bio-óleo apresentou frações desejáveis para o bioquerosene, como alcanos, cicloalcanos e aromáticos, porém o controle da proporção de aromáticos e naftalenos é essencial para evitar depósitos carbonáceos nas turbinas das aeronaves. A presença de compostos oxigenados e nitrogenados precisa ser minimizada para melhorar a estabilidade

térmica e química do combustível. Assim, o *upgrading* do bio-óleo e a melhoria de suas características físico-químicas ainda é um desafio a ser superado no contexto dos biocombustíveis (Ravichandran et al., 2022).

Com o intuito de enfrentar essa dificuldade, além da LHT e *upgrading* em uma etapa, como avaliado nesta pesquisa, outras estratégias como a co-LHT, o uso de solventes alternativos à água como meio reacional e a LHT em dois estágios também têm sido pesquisadas (Kumar et al., 2025). Xu et al. (2023) conseguiram elevar o rendimento de bio-óleo de 33,3 % da reação de *Chlorella pyrenoidosa* em água para 48,7 % (base seca livre de cinzas) com a co-LHT de *C. pyrenoidosa* em solução de *Scenedesmus obliquus*. O bio-óleo de ambas as reações foi composto principalmente de ácidos graxos, amidas, ésteres e hidrocarbonetos. Os autores também testaram a co-LHT de *S. obliquus* e biomassas como macroalgas, serragem e borra de café, conseguindo aumento no rendimento de bio-óleo. O potencial dessa estratégia foi destacado por dispensar o uso de água doce adicional para servir como reação das biomassas secas. Isso devido à umidade que as microalgas já apresentavam após a colheita por sedimentação gravitacional.

Cao et al. (2023) aumentaram o rendimento de bio-óleo de 28,6 % da LHT de *Micractinium* sp. em meio aquoso (100 % água) para 51,4 % na reação com 75 % de etanol e 25 % de água. O bio-óleo obtido em meio aquoso tinha principalmente hidrocarbonetos (32,66 %), compostos nitrogenados (27,43 %), álcoois/fenóis (14,99 %) e ácidos carboxílicos (13,61 %). A adição do etanol ocasionou redução no teor de ácidos carboxílicos, mas elevou o teor de ésteres. Além disso, o teor de hidrocarbonetos foi reduzido para 3,77 % no bio-óleo produzido em etanol. Isso pois o etanol deve ter promovido reações de esterificação (aumentando o teor de ésteres) e, assim, inibido as reações de repolimerização e o craqueamento, reduzindo o teor de hidrocarbonetos. Os autores também compararam biomassas com diferentes composições bioquímicas (16,1 – 31,7 % de lipídios, 34,2 – 37,1 % de proteínas e 10,0 – 16,4 % de carboidratos) e observaram que a LHT de microalgas com maior teor de proteínas resultou na formação de uma maior quantidade de compostos nitrogenados. A biomassa com alto teor de lipídios favoreceu a produção de

ácidos graxos (que podem ser posteriormente decompostos para gerar hidrocarbonetos), hidrocarbonetos e ésteres. A biomassa rica em carboidratos resultou, principalmente, na formação de compostos carbonílicos, ácidos carboxílicos e derivados furânicos, podendo influenciar a formação de hidrocarbonetos e compostos nitrogenados via reação de Maillard.

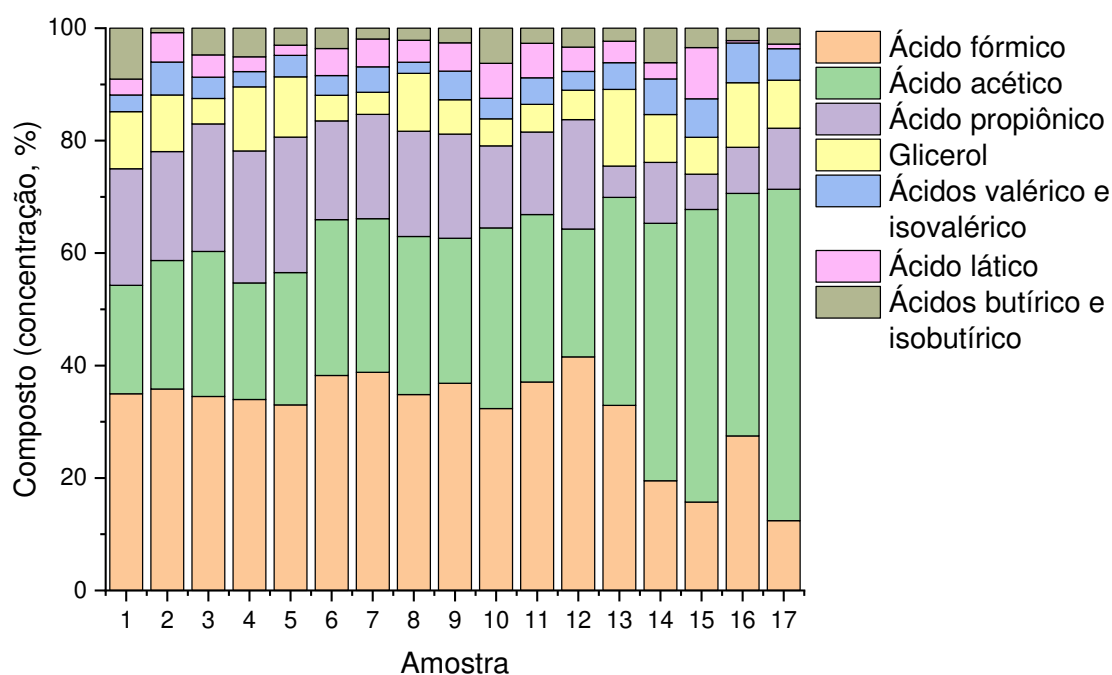
Goswami et al. (2022) propuseram um processo em duas etapas envolvendo (i) LHT catalítica de *Chlorella* sp. utilizando Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ácido fórmico e (ii) destilação de bio-óleo em óleo de hidrocarbonetos. Essa abordagem resultou em um aumento na fração de hidrocarbonetos de 8,60 da LHT convencional para 78,75 % no processo em duas etapas. A fração de alcanos foi elevada de 3,29 para 23,77 %, os aromáticos foram de 3,09 para 36,63 % e alcenos de 2,22 para 18,35 %. Além disso, com essa estratégia houve redução em compostos oxigenados e nitrogenados em 25% e 20%, respectivamente.

Comparando o bio-óleo obtido por meio da LHT e *upgrading* com NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma etapa e o querosene de aviação, advindo do petróleo, um refino adicional precisa ser realizado para elevar o conteúdo de alcanos e cicloalcanos, além de reduzir a presença dos hidrocarbonetos aromáticos, alcinos, alcenos e compostos contendo oxigênio, nitrogênio e halogênios. Esse refino adicional pode ser realizado posteriormente e envolver processos com condições suaves que removem compostos reativos como olefinas e alguns compostos de enxofre e nitrogênio, ou com condições mais severas que saturam anéis aromáticos e removem quase todos os compostos de enxofre e nitrogênio (Hemighaus et al., 2007). Uma possibilidade é o coprocessamento do bio-óleo com destilados intermediários de petróleo. Esse é o método de mistura de combustível renovável e fóssil mais aceito e pode ser realizado nas refinarias convencionais, resultando na obtenção de um combustível “*drop-in*” (pronto para uso) com baixa pegada de carbono e viável economicamente (Lau et al., 2024). Assim, destaca-se a importância do desenvolvimento das pesquisas que explorem estratégias de melhoria do bio-óleo, como com a utilização de catalisador e outras abordagens como as supracitadas. Isso pois, para que o bio-óleo de microalgas via LHT alcance uma competitividade comercial, é necessário aumentar o seu rendimento e melhorar a sua qualidade.

### 6.3.6. Caracterização dos subprodutos da LHT

#### 6.3.6.1. Fase aquosa

Na Figura 6.6 estão apresentados os compostos orgânicos presentes na fase aquosa gerada em cada uma das reações de LHT, detectados por meio de HPLC.



**Figura 6.6.** Compostos detectados na fase aquosa por HPLC.

Nota: As condições operacionais de cada batelada estão descritas a seguir. As condições operacionais de cada batelada estão descritas a seguir. 1 – 270 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – 270 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – 270 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – 270 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – 270 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 – 320 °C, 75 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7 – 320 °C, 30 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11 – 320 °C, 120 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12 – 320 °C, 75 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 13 – 370 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14 – 370 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15 – 370 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 16 – 370 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17 – 370 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os compostos predominantes na fase aquosa, em todos os tratamentos, foram os ácidos fórmico (26,414 mg/L, em média), acético (24,076 mg/L, em média) e propiônico (13,743 mg/L, em média), representando, respectivamente, 33 %, 30 % e 17 % da composição relativa dos compostos detectados. O aumento da temperatura teve efeito significativo ( $p$ -valor < 0,01) no aumento da formação de ácido acético e na redução de ácido fórmico. Basar et al. (2023) encontraram as

maiores concentrações de ácido acético em temperatura de 325 a 330 °C e em menores tempos de reação (< 10 min) na fase aquosa da LHT de lodo de estação de tratamento de águas residuárias. A decomposição térmica do ácido fórmico se dá em temperaturas acima de 320 ° C (Yu and Savage, 1998).

Ácidos orgânicos de cadeia curta, como os encontrados (ácido fórmico, acético e propiônico), foram reportados como comumente encontrados na fase aquosa da LHT de microalgas (Leng et al., 2018) e de outras biomassas (Aktas et al., 2024; Zhou et al., 2023). Esses ácidos são produtos intermediários formados a partir da degradação de carboidratos, também conhecida como descarboxilação (Chacón-Parra et al., 2022). Podem ser extraídos e utilizados em indústrias de polímeros, couro e tingimento (Watson et al., 2019; Zhou et al., 2023).

O glicerol, também identificado na fase aquosa (6,417 mg/L, em média; 8 % dos compostos detectados), destaca-se por seu potencial de aproveitamento como substrato para a produção de bio-hidrogênio (bio-H<sub>2</sub>) e biometano (bio-CH<sub>4</sub>) (Z. Wang et al., 2021). Arlt et al. (2025) realizaram a reforma da fase aquosa da LHT de biomassa rica em lignina e conseguiram rendimento de 58 % de bio-H<sub>2</sub>, com uma conversão de 54 % do carbono em gás. Além disso, a fase aquosa pode ser fonte de nutrientes para o crescimento das microalgas. No entanto, estratégias como diluições e misturas com outros meios precisam ser aplicadas para lidar com os seus efeitos negativos (Ramírez-Romero et al., 2024, 2023; Yuan et al., 2023). Assim, a fase aquosa ainda é um dos maiores gargalos da LHT devido ao volume gerado, ao seu efeito contaminante e aos desafios associados à sua valorização (Basar et al., 2023).

#### *6.3.6.2. Fase sólida*

O teor de C nos sólidos gerados variou de 11,73 a 27,07 %, o teor de H foi de 1,76 a 4,51 % e de N de 1,34 a 2,17 % (Tabela S6.3). A composição elementar dos sólidos produzidos foi semelhante à obtida por Silva et al. (2024) na LHT de microalgas cultivadas em águas residuárias e à de Liu et al. (2023), na LHT de lodo de estação de tratamento de águas residuárias. De acordo com Zhou et al. (2022), a composição dos sólidos gerados da LHT de algas varia de 3 a 54 % de C, 1 a 7 % de H, 1 a 11 % de N, 2 a 22 % de O e o HHV pode ir de 2 a 25 MJ.kg<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>. Teores de 47,8 % de C e 6,1 % de H foram encontrados por Mishra e Mohanty (2020) na co-HTL de lodo e biomassa de microalgas, ambos derivados do tratamento de águas residuária. Os sólidos produzidos tiveram um HHV estimado em 17,23 MJ.kg<sup>-1</sup>, tendo ainda um potencial como matéria-prima de bioenergia.

Liu et al. (2023) apontaram que cerca de 85–92% do P presente no lodo de estação de tratamento de águas residuárias foi recuperado no sólido gerado na LHT, independentemente das condições de reação. Com isso, os autores sugeriram a realização de extração ácida para recuperar P e, posteriormente, a combustão do resíduo sólido. Pahlavan et al. (2024) utilizaram os sólidos gerados na LHT de *Cyanidioschyzon merolae* como adsorvente para imobilizar cobre, ferro e zinco encontrados em rejeitos de mineração. Os resultados mostraram as capacidades de adsorção seletiva do sólido (com a ordem Cu<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup>), apontando esse produto da LHT como uma estratégia ecológica para recuperação e/ou remoção de metais de lixiviados de rejeitos de minas.

#### 6.3.6.3. Fase gasosa

O CO<sub>2</sub> foi o gás predominante em todas as reações de LHT, sendo considerado 100 % do produto. Esse resultado foi consistente com o encontrado por Silva et al. (2024) na LHT de microalgas cultivadas em águas residuárias. Isso também foi relatado por Zhou et al. (2022), em que mais de 90 % do gás gerado na LHT de algas foi composto por CO<sub>2</sub>, o que sugere reações de descarboxilação.

Nas reações realizadas, foram gerados de 0,5 a 0,9 dm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub>. Esse gás pode ser recirculado no cultivo das microalgas (Borazjani et al., 2023; Miranda et al., 2021; Zhou et al., 2023) ou aplicado em tecnologias que utilizam CO<sub>2</sub> supercrítico, como solvente de extração para compostos biorreativos ou em processos de separação e extrusão. Além disso, pode ser utilizado como fluido de transferência de calor em ciclos de energia, ou em dispositivos de captura e armazenamento de carbono (Zhou et al., 2023). O gás gerado na HTL também é uma fonte de CO<sub>2</sub> biogênico (originário de fontes orgânicas) e pode contribuir para a redução das emissões desse gás, em conformidade com as metas de descarbonização mundial (Lopez Basto et al., 2025; Singh et al., 2023).

#### 6.4. Conclusão

Esta pesquisa contribuiu para o avanço do conhecimento sobre a conversão de biomassa algal, proveniente do tratamento de águas residuárias, em biocombustível de aviação por meio da LHT e *upgrading* em uma etapa. O maior rendimento de bio-óleo obtido foi de 23,07 % em massa, com base seca. Já o maior HHV alcançado foi de 41,77 MJ·kg<sup>-1</sup>, associado à redução do teor de S proporcionada pela presença do catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Os resultados indicaram que a temperatura de reação teve influência significativa sobre o rendimento do bio-óleo, enquanto o catalisador apresentou efeito relevante na diminuição do teor de S. Com base na combinação desses fatores, verificou-se que as condições ideais para obter o maior rendimento e menor teor de enxofre corresponderam a uma temperatura de 327 °C e aproximadamente 16 % de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Considerando que o tempo de reação não foi significativo para essas respostas e levando em conta o alto consumo energético do processo, recomenda-se a realização da reação na menor temperatura testada (30 minutos), como forma de otimizar a eficiência energética da LHT.

A análise da composição elementar revelou que o bio-óleo produzido apresentou características promissoras para conversão em combustíveis, devido ao aumento nos teores de C e H e redução de N, S e O. As análises espectroscópicas (FTIR e GC-MS) permitiram uma melhor compreensão da complexidade da composição química do bio-óleo, que teve predominância de hidrocarbonetos aromáticos. Alguns dos compostos desejáveis para o biocombustível de aviação como alcanos e cicloalcanos também estavam presentes no bio-óleo obtido, mas em menores quantidades. Assim, processos de refino adicionais ainda são necessários para tornar o bio-óleo obtido de microalgas via LHT e *upgrading* em uma etapa susceptível para o uso como biocombustível de aviação. Além disso, é interessante realizar, em estudos futuros, análise do catalisador após o uso para melhor compreensão do seu desempenho.

Ademais, a caracterização das fases aquosa, sólida e gasosa geradas durante a reação forneceu informações sobre esses subprodutos e suas possíveis formas de valorização.

Portanto, diante dos achados, reforça-se o potencial da LHT como estratégia de valorização de biomassa algal, contribuindo para o desenvolvimento de processos mais eficientes e sustentáveis na recuperação de recursos do saneamento. No entanto, futuras investigações são necessárias para otimizar as condições operacionais de reação, reduzir impurezas e avaliar a escalabilidade do processo, visando sua aplicação em contextos industriais.

## 6.5. Referências

- Aktas, K., Liu, H., Basar, I.A., Eskicioglu, C., 2024. Adsorption enhanced biological treatment of hydrothermal liquefaction aqueous phase derived from municipal sludge. *Bioresour. Technol.* 407, 131093. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131093>
- Al-Iessa, M.S., Al-Zaidi, B.Y., Almkhtar, R.S., Shakor, Z.M., Hamawand, I., 2023. Optimization of Polypropylene Waste Recycling Products as Alternative Fuels through Non-Catalytic Thermal and Catalytic Hydrocracking Using Fresh and Spent Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *Energies* 16. <https://doi.org/10.3390/en16134871>
- AOAC, 2000. Official methods of analysis. 18 ed. Association of official analytical chemists (AOAC). Washington, D. C.
- APHA, AWWA, WEF, 2023. Standard Methods for examination of water and wastewater, 24th ed. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF).
- Arlt, S., Zoppi, G., Hochgerner, S., Weber, G., Pipitone, G., Pirone, R., Bensaid, S., 2025. Renewable hydrogen production from hydrothermal liquefaction wastewater via aqueous phase reforming: From laboratory to pilot scale. *Int. J. Hydrogen Energy* 103, 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.146>
- Asiedu, A., Davis, R., Kumar, S., 2020. Catalytic transfer hydrogenation and characterization of flash hydrolyzed microalgae into hydrocarbon fuels production (jet fuel). *Fuel* 261, 116440. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116440>
- ASTM, 2021. ASTM D3172 - Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke. <https://doi.org/10.1520/D3172-13R21E01>
- ATAG, 2021. Waypoint 2050 Second Edition. Air Transport Action Group (ATAG) 108.
- Audu, M., Wang, H., Arellano, D., Cheng, F., Dehghanizadeh, M., Jarvis, J.M., Yan, J., Brewer, C.E., Jena, U., 2021. Ash-pretreatment and hydrothermal liquefaction of filamentous algae grown on dairy wastewater. *Algal Res.* 57, 102282. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102282>
- Basar, I.A., Liu, H., Carrere, H., Trably, E., Eskicioglu, C., 2021. A review on key

- design and operational parameters to optimize and develop hydrothermal liquefaction of biomass for biorefinery applications. *Green Chem.* 23, 1404–1446. <https://doi.org/10.1039/d0gc04092d>
- Basar, I.A., Liu, H., Eskicioglu, C., 2023. Incorporating hydrothermal liquefaction into wastewater treatment – Part III: Aqueous phase characterization and evaluation of on-site treatment. *Chem. Eng. J.* 467, 143422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143422>
- Biswas, B., Arun Kumar, A., Bisht, Y., Krishna, B.B., Kumar, J., Bhaskar, T., 2021. Role of temperatures and solvents on hydrothermal liquefaction of *Azolla filiculoides*. *Energy* 217, 119330. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119330>
- Borazjani, Z., Bayat Mastalinezhad, F., Azin, R., Osfour, S., 2023. Global Perspective of Hydrothermal Liquefaction of Algae: a Review of the Process, Kinetics, and Economics Analysis. *Bioenergy Res.* 16, 1493–1511. <https://doi.org/10.1007/s12155-023-10615-5>
- Cao, B., Hu, S., Zhu, K., Pan, C., Marrakchi, F., Ni, J., Yuan, C., Qian, L., Chen, H., Yuan, J., Abomohra, A., Bartocci, P., Fantozzi, F., Wang, S., 2023. Response surface optimization of product yields and biofuel quality during fast hydrothermal liquefaction of a highly CO<sub>2</sub>-tolerant microalgae. *Sci. Total Environ.* 860, 160541. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160541>
- Castro, J. de S., Assemany, P.P., Carneiro, A.C. de O., Ferreira, J., de Jesus Júnior, M.M., Rodrigues, F. de Á., Calijuri, M.L., 2021. Hydrothermal carbonization of microalgae biomass produced in agro-industrial effluent: Products, characterization and applications. *Sci. Total Environ.* 768, 144480. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144480>
- Chacón-Parra, A., Lewis, D., Glasius, M., van Eyk, P., 2022. A multi-component reaction kinetics model for the hydrothermal liquefaction of carbohydrates and co-liquefaction to produce 5-ethoxymethyl furfural. *Fuel* 311, 122499. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122499>
- Chen, W.-H., Lin, Y.-Y., Liu, H.-C., Chen, T.-C., Hung, C.-H., Chen, C.-H., Ong, H.C., 2019. A comprehensive analysis of food waste derived liquefaction bio-oil properties for industrial application. *Appl. Energy* 237, 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.12.084>
- Chen, W.-H., Peng, J., Bi, X.T., 2015. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 44, 847–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>
- Costa, P.A., Mata, R.M., Pinto, F., Paradela, F., Duarte, R., Matos, C., 2023. Effect of Type of Biomass used in the Hydrothermal Liquefaction of Microalgae on the Bio Crude Yields and Quality. *Chem. Eng. Trans.* 99, 31–36. <https://doi.org/10.3303/CET2399006>
- 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>

- Goswami, G., Kumar, R., Sinha, A., Birazee, B., Chandra Dutta, B., Bhutani, S., Das, D., 2022. ALGLIQOL: A two stage integrated process towards synthesis of renewable transportation fuel via catalytic hydrothermal liquefaction of lipid enriched microalgae biomass and distillation. *Energy Convers. Manag.* 263, 115696. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115696>
- Grilc, M., Likozar, B., 2017. Levulinic acid hydrodeoxygenation, decarboxylation and oligomerization over NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst to bio-based value-added chemicals: Modelling of mass transfer, thermodynamics and micro-kinetics. *Chem. Eng. J.* 330, 383–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.145>
- 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 Process. Technol.* 191, 168–180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.04.003>
- Haider, M.S., Castello, D., Rosendahl, L.A., 2020. Two-stage catalytic hydrotreatment of highly nitrogenous biocrude from continuous hydrothermal liquefaction: A rational design of the stabilization stage. *Biomass and Bioenergy* 139, 105658. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105658>
- Han, Y., Hoekman, S.K., Cui, Z., Jena, U., Das, P., 2019. Hydrothermal liquefaction of marine microalgae biomass using co-solvents. *Algal Res.* 38, 101421. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101421>
- Hemighaus, G., Boval, T., Bacha, J., Barnes, F., Franklin, M., Gibbs, L., Hogue, N., Jones, J., Lesnini, D., Lind, J., Morris, J., 2007. *Aviation Fuels Technical Review*. Chevron Products Company. Chevron Products Company. San Ramon, CA.
- Hočevar, B., Grilc, M., Huš, M., Likozar, B., 2019. Mechanism, ab initio calculations and microkinetics of straight-chain alcohol, ether, ester, aldehyde and carboxylic acid hydrodeoxygenation over Ni-Mo catalyst. *Chem. Eng. J.* 359, 1339–1351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.045>
- Hu, Y., Gong, M., Feng, S., Xu, C. (Charles), Bassi, A., 2019. A review of recent developments of pre-treatment technologies and hydrothermal liquefaction of microalgae for bio-crude oil production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 101, 476–492. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.037>
- Jafarian, S., Tavasoli, A., Nikkiah, H., 2019. Catalytic hydrotreating of pyro-oil derived from green microalgae *spirulina the (Arthrospira) plantensis* over NiMo catalysts impregnated over a novel hybrid support. *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 19855–19867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.182>
- Jaramillo, L.M.Y., Link, F., de Klerk, A., 2022. Relationship between aromatic hydrogen and aromatic carbon in straight run and converted oils. *Fuel* 327, 124414. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124414>
- Jeon, H., Youn, J., Park, J.Y., Yim, E.-S., Ha, J.-M., Park, Y.-K., Lee, J.W., Kim, J.-K., 2024. Evaluation of the Properties and Compositions of Blended Bio-jet Fuels Derived from Fast Pyrolysis Bio-oil made from Wood According to Aging Test. *Korean J. Chem. Eng.* 41, 3631–3646. <https://doi.org/10.1007/s11814-024-00309-9>

- Komarek, J., Fott, B. Das, 1983. Phytoplankton im Susswasser Chlorophyceae (Grunanlagen) Ordnung: Chlorococcales: Bd 7 1. 1041.
- Kumar, J.M.S., Prakash, R., Panneerselvam, P., 2025. Hydrothermal liquefaction – A sustainable technique for present biofuel generation: Opportunities, challenges and future prospects. *Fuel* 385, 134141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134141>
- Lau, J.I.C., Wang, Y.S., Ang, T., Seo, J.C.F., Khadaroo, S.N.B.A., Chew, J.J., Ng Kay Lup, A., Sunarso, J., 2024. Emerging technologies, policies and challenges toward implementing sustainable aviation fuel (SAF). *Biomass and Bioenergy* 186, 107277. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107277>
- Leng, L., Li, J., Wen, Z., Zhou, W., 2018. Use of microalgae to recycle nutrients in aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction process. *Bioresour. Technol.* 256, 529–542. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.121>
- Liu, H., Lyczko, N., Nzihou, A., Eskicioglu, C., 2023. Incorporating hydrothermal liquefaction into wastewater treatment – Part II: Characterization, environmental impacts, and potential applications of hydrochar. *J. Clean. Prod.* 383, 135398. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135398>
- Lopez Basto, E.L.B., Ramirez, A., Tanzer, S.E., Lozano Sanchez, E.M.L., 2025. System analysis and optimization of replacing surplus refinery fuel gas by coprocessing with HTL bio-crude off-gas in oil refineries. *ESCAPE 35 - Eur. Symp. Comput. Aided Process Eng.*
- Marinič, D., Grilc, M., Hočevár, B., Delrue, F., Likozar, B., 2023. Liquefaction, cracking and hydrogenation of microalgae biomass resources to CO<sub>2</sub> negative advanced biofuels: Mechanisms, reaction microkinetics and modelling. *Renew. Energy* 203, 382–393. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.055>
- Melder, J., Zinsmeister, J., Grein, T., Jürgens, S., Köhler, M., Oßwald, P., 2023. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: A Universal Method for Composition-Based Prediction of Emission Characteristics of Complex Fuels. *Energy & Fuels* 37, 4580–4595. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c04270>
- Miranda, A.M., Sáez, A.A., Hoyos, B.S., Gómez, D.A., Vargas, G.J., 2021. Improving microalgal biomass production with industrial CO<sub>2</sub> for bio-oil obtention by hydrothermal liquefaction. *Fuel* 302, 121236. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121236>
- Mishra, R.K., Kumar, V., Kumar, P., Mohanty, K., 2022. Hydrothermal liquefaction of biomass for bio-crude production: A review on feedstocks, chemical compositions, operating parameters, reaction kinetics, techno-economic study, and life cycle assessment. *Fuel* 316, 123377. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123377>
- 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,

112312. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112312>
- Moazezi, M.R., Bayat, H., Tavakoli, O., Hallajisani, A., 2022. Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris* and catalytic upgrading of product: Effect of process parameter on bio-oil yield and thermodynamics modeling. *Fuel* 318, 123595. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123595>
- Nam, H., Kim, C., Capareda, S.C., Adhikari, S., 2017. Catalytic upgrading of fractionated microalgae bio-oil (*Nannochloropsis oculata*) using a noble metal (Pd/C) catalyst. *Algal Res.* 24, 188–198. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.03.021>
- Pahlavan, F., Kaur, H., Ackerman-Biegasiwicz, L.K.G., Lamanna, A., Fini, E.H., 2024. Application of algal biochar to prevent leachate of heavy metals from mine tailings. *Resour. Conserv. Recycl.* 210, 107810. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107810>
- Parra, O.A., Gonzalez, M., Dillarossa, V., Rivera, P., Orellana, M., 1982. Manual taxonomico del fitoplâncton de águas continentales. V – Chlorophyceae Parte I Volvocales, Tetrasporales, Chlorococcales y Ulothricales. Universidad de Concepcion.
- 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  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for upgrading algae bio-crude oil produced by hydrothermal liquefaction. *Fuel Process. Technol.* 216, 106670. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106670>
- Ramírez-Romero, A., da Costa Magalhães, B., Matricon, L., Sassi, J.-F., Steyer, J.-P., Delrue, F., 2024. Aqueous phase recycling: impact on microalgal lipid accumulation and biomass quality. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32701-7>
- Ramírez-Romero, A., Martin, M., Boyer, A., Bolzoni, R., Matricon, L., Sassi, J.-F., Steyer, J.-P., Delrue, F., 2023. Microalgae adaptation as a strategy to recycle the aqueous phase from hydrothermal liquefaction. *Bioresour. Technol.* 371, 128631. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128631>
- Rathsack, P., Wollmerstaedt, H., Kuchling, T., Kureti, S., 2019. Analysis of hydrogenation products of biocrude obtained from hydrothermally liquefied algal biomass by comprehensive gas chromatography mass spectrometry (GC×GC-MS). *Fuel* 248, 178–188. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.076>
- Ravichandran, S.R., Venkatachalam, C.D., Sengottian, M., Sekar, S., Kandasamy, S., Ramasamy Subramanian, K.P., Purushothaman, K., Lavanya Chandrasekaran, A., Narayanan, M., 2022. A review on hydrothermal liquefaction of algal biomass on process parameters, purification and applications. *Fuel* 313, 122679. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122679>

- Resurreccion, E.P., Kumar, S., 2021. Catalytic and Non-Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Microalgae, in: *Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability*. Springer International Publishing, Cham, pp. 149–183. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-65017-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-65017-9_6)
- Sacchi, R., Becattini, V., Gabrielli, P., Cox, B., Dirnaichner, A., Bauer, C., Mazzotti, M., 2023. How to make climate-neutral aviation fly. *Nat. Commun.* 14, 3989. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39749-y>
- 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., 2024. Biofuel from wastewater-grown microalgae: A biorefinery approach using hydrothermal liquefaction and catalyst upgrading. *J. Environ. Manage.* 368, 122091. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122091>
- Singh, R., Balagurumurthy, B., Bhaskar, T., 2015. Hydrothermal liquefaction of macro algae: Effect of feedstock composition. *Fuel* 146, 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.018>
- Singh, U., Banerjee, S., Hawkins, T.R., 2023. Implications of CO<sub>2</sub> Sourcing on the Life-Cycle Greenhouse Gas Emissions and Costs of Algae Biofuels. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 11, 14435–14444. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c02082>
- Utermöhl, H., 1958. Zur vervollkommnung der quantitativen phytoplankton-methodik. *Mitteilung Internationale Vereinigung fuer Theoretische unde Angewandte Limnologie*, v.9 1–38.
- Vardon, D.R., Sharma, B.K., Scott, J., Yu, G., Wang, Z., Schideman, L., Zhang, Y., Strathmann, T.J., 2011. Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of Spirulina algae, swine manure, and digested anaerobic sludge. *Bioresour. Technol.* 102, 8295–8303. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.041>
- Wang, J., Ma, X., Yu, Z., Peng, X., Lin, Y., 2018. Studies on thermal decomposition behaviors of demineralized low-lipid microalgae by TG-FTIR. *Thermochim. Acta* 660, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.01.001>
- Wang, Y., Zhang, Y., Yoshikawa, K., Li, H., Liu, Z., 2021. Effect of biomass origins and composition on stability of hydrothermal biocrude oil. *Fuel* 302, 121138. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121138>
- Wang, Z., Watson, J., Wang, T., Yi, S., Si, B., Zhang, Y., 2021. Enhancing energy recovery via two stage co-fermentation of hydrothermal liquefaction aqueous phase and crude glycerol. *Energy Convers. Manag.* 231, 113855. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113855>
- Watson, J., Lu, J., de Souza, R., Si, B., Zhang, Y., Liu, Z., 2019. Effects of the extraction solvents in hydrothermal liquefaction processes: Biocrude oil quality and energy conversion efficiency. *Energy* 167, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.003>
- Wetzel, R.G., Likens, G.E., 1991. *Limnological Analysis*. Springer: Verlag 391.
- Xiu, S., Shahbazi, A., Shirley, V., Cheng, D., 2010. Hydrothermal pyrolysis of swine manure to bio-oil: Effects of operating parameters on products yield

- and characterization of bio-oil. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 88, 73–79. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.011>
- Xu, X., Lin, X., Lin, J., Wu, Y., Zhao, Z., He, Q. (Sophia), Wu, Y., Yang, J., 2023. Using the solution of self-settling microalgae *Scenedesmus obliquus* as processing medium for hydrothermal liquefaction of biomass. *Biomass and Bioenergy* 173, 106784. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2023.106784>
- Yu, D., Xie, G., Chen, Q., Yang, Y., Dong, N., 2022. Biofuel potential of liquid products from protein- and lipid-rich biomass hydrothermal liquefaction. *Biomass and Bioenergy* 165, 106571. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106571>
- Yu, J., Savage, P.E., 1998. Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 2–10. <https://doi.org/10.1021/ie970182e>
- Yuan, C., Zhao, S., Ni, J., He, Y., Cao, B., Hu, Y., Wang, S., Qian, L., Abomohra, A., 2023. Integrated route of fast hydrothermal liquefaction of microalgae and sludge by recycling the waste aqueous phase for microalgal growth. *Fuel* 334, 126488. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126488>
- Zhou, Y., Remón, J., Gracia, J., Jiang, Z., Pinilla, J.L., Hu, C., Suelves, I., 2022. Toward developing more sustainable marine biorefineries: A novel “sea-thermal” process for biofuels production from microalgae. *Energy Convers. Manag.* 270, 116201. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116201>
- Zhou, Y., Remón, J., Pang, X., Jiang, Z., Liu, H., Ding, W., 2023. Hydrothermal conversion of biomass to fuels, chemicals and materials: A review holistically connecting product properties and marketable applications. *Sci. Total Environ.* 886, 163920. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163920>

## **7. CAPÍTULO IV – BIO-ÓLEO VIA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA E UPGRADING CATALÍTICO PARA A OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEL DE AVIAÇÃO SUSTENTÁVEL UTILIZANDO BIOMASSA DE MICROALGAS CULTIVADA EM ÁGUAS RESIDUÁRIAS: ABORDAGEM TÉCNICO-ECONÔMICA E AMBIENTAL**

### **7.1. Introdução**

Diante da elevação da temperatura global e da necessidade de redução nas emissões de gases de efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), intensificou-se a busca por alternativas sustentáveis aos combustíveis fósseis (Lau et al., 2024; Piyatilleke et al., 2025). Nesse cenário, o setor de aviação enfrenta um desafio, uma vez que o transporte aéreo é responsável por cerca de 2,5 % das emissões globais de CO<sub>2</sub> e tem uma meta de emissões líquidas de CO<sub>2</sub> zero até 2050 (Bardon and Massol, 2025; Chireshe et al., 2025). Considerando o constante aumento na demanda por voos comerciais (Okolie et al., 2024), o setor tem investido em tecnologias e otimização dos processos e infraestruturas existentes e, principalmente, no desenvolvimento dos combustíveis de aviação sustentáveis (*sustainable aviation fuel*, SAF) para alcançar a descarbonização almejada (Bardon and Massol, 2025; Yang and Yao, 2025).

Os SAF são promissores e podem ser produzidos a partir de diversas biomassas (Chireshe et al., 2025), devendo preferencialmente, ser de fonte disponível, acessível, com baixa pegada de carbono e hídrica, e com o mínimo de impacto no uso de terra, evitando a competição com a produção de alimentos (Lau et al., 2024). Nesse contexto, as microalgas são uma matéria-prima que se destacam pelo rápido crescimento, alta produtividade e capacidade de fixação de carbono (Piyatilleke et al., 2025). Seu cultivo pode ocorrer durante a biorremediação de águas residuárias (Stephy et al., 2025). Assim, as microalgas se sobressaem pela baixa pegada de carbono e hídrica e possuem características que as tornam uma alternativa sustentável para a produção de biocombustíveis e outros bioprodutos (Calijuri et al., 2022).

Os SAF de microalgas podem ser produzidos por meio da conversão térmica de lipídios, gaseificação seguida de síntese *Fischer-Tropsch*, liquefação hidrotérmica (LHT) ou pirólise rápida seguidos de hidrotreamento para *upgrading* do bio-óleo (Lahijani et al., 2022; Lau et al., 2024). Pensando nas microalgas obtidas no tratamento de águas residuárias, o baixo teor lipídico, em comparação com os cultivos puros (Choudhary et al., 2020), pode inviabilizar a produção de SAF via lipídios (Marangon et al., 2024b). No âmbito das rotas termoquímicas (gaseificação, liquefação e pirólise), a LHT é mais viável do que a pirólise por dispensar a secagem da biomassa algal (Almomani et al., 2023). A menor demanda por energia e catalisadores na LHT a deixou mais interessante ambientalmente quando comparada à gaseificação, em uma avaliação do ciclo de vida (ACV) com dados da literatura feita em pesquisa anterior (Marangon et al., 2024a). Além disso, a LHT se destaca dentre as rotas termoquímicas por gerar mais energia por unidade de tempo (V. Kumar et al., 2025).

A LHT converte cerca de 20 a 60 % do peso da biomassa seca em bio-óleo contendo compostos orgânicos como ácidos, aldeídos/cetonas/éteres, hidrocarbonetos, ésteres, aminas/amidas e álcoois/fenóis (Cao et al., 2023; Wang et al., 2021). Desses, os compostos contendo heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre, precisam ser removidos, por meio de um *upgrading* (Rojas et al., 2025). O *upgrading* é um tratamento termoquímico com a utilização de gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) e catalisadores (Resurreccion and Kumar, 2021). Pode ser realizado no bio-óleo após a sua separação dos demais produtos gerados na LHT (fases gasosa, aquosa e sólida) (Magalhães et al., 2023; Silva et al., 2024) ou durante a LHT, inserindo-se catalisador (LHT catalítica ou LHT e *upgrading* em uma etapa) (Marinič et al., 2023; Moazezi et al., 2022). Entretanto, ressalta-se que, ainda assim, o bio-óleo pode precisar passar por refino adicional, podendo esse ser realizado em usina convencional, junto a destilados intermediários de petróleo (Lau et al., 2024).

Comparando-se a LHT convencional e a catalítica, a inserção do catalisador pode aumentar o rendimento dos produtos-alvo. Além disso, intensifica as reações-chave, como despolimerização e quebra de cadeias carbônicas, e minimiza reações secundárias indesejadas, reduzindo os teores de compostos

de oxigênio, nitrogênio e enxofre no bio-óleo (Deng et al., 2024; Dong et al., 2024; V. Kumar et al., 2025; Moazezi et al., 2022). Contudo, ressalta-se que, o rendimento de bio-óleo e a sua qualidade dependem das propriedades da biomassa e da sua adequabilidade aos parâmetros reacionais utilizados (J. M. S. Kumar et al., 2025). Assim, devido à variedade das microalgas produzidas no tratamento de águas residuárias e da complexidade das reações químicas que ocorrem, é essencial aprimorar continuamente as condições de conversão (Marangon et al., 2024b; Piyatilleke et al., 2025; Rojas et al., 2025). Nesse sentido, a integração entre as pesquisas de modelagens ambientais e simulações técnico-econômicas e os ensaios experimentais é essencial para a viabilidade comercial e sustentabilidade ambiental dos SAF (J. M. S. Kumar et al., 2025; Rojas et al., 2025; Stephy et al., 2025).

Portanto, o objetivo dessa pesquisa foi avaliar a viabilidade do aumento de escala da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico para a obtenção de SAF a partir de biomassa de microalgas cultivadas em águas residuárias. Para isso, foi realizada uma análise técnico-econômica baseada em simulação no *software* Aspen Plus, bem como uma ACV modelada no *software* SimaPro. A simulação e a modelagem foram fundamentadas em dados experimentais de LHT e *upgrading* em uma etapa, permitindo uma avaliação robusta da sustentabilidade e do potencial econômico do processo.

## **7.2. Material e métodos**

### **7.2.1. Descrição da obtenção dos dados experimentais**

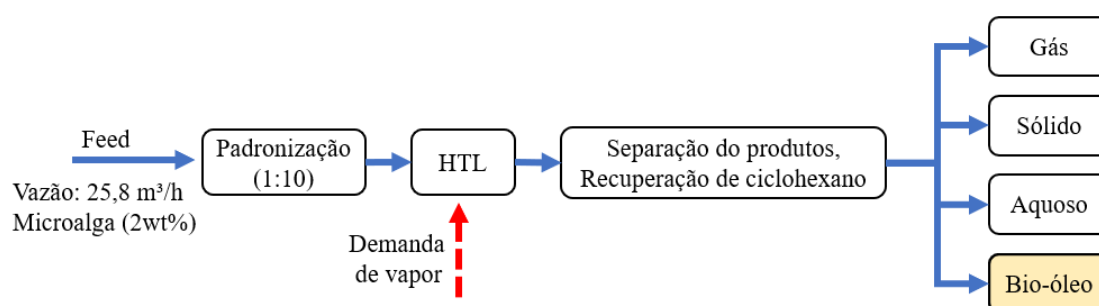
A biomassa de microalgas foi produzida em lagoa de alta taxa (LAT), tendo águas residuárias do processamento de carnes como meio de cultivo. A colheita da biomassa, com 98 % de umidade, foi feita por sedimentação gravitacional. A concentração, para teor de umidade de 90 %, foi por centrifugação. A biomassa teve predominância de *Tetrademus obliquus* (72 %) e *Chlorella vulgaris* (23 %). A sua composição elementar foi de 41,40 % de carbono (C), 6,48 % de hidrogênio (H), 6,66 % de nitrogênio (N), 0,74 % de enxofre (S) e 26,17 % de oxigênio (O), com um teor de cinzas de 18,55 % e um poder calorífico superior (HHV) de 18,72 MJ.kg<sup>-1</sup>.

A produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa foi feita em reator *Parr* de 0,250 L, modelo 4576 (*Parr Instruments*, IL, EUA). Durante as bateladas foram avaliadas as condições operacionais: temperatura (270 a 370 °C), tempo de reação (30 a 120 min) e proporção de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 a 20 %), com razão biomassa/água de 1:10. O reator foi purgado com H<sub>2</sub> por 5 min antes de iniciar o aquecimento. Após a reação, o reator foi resfriado até atingir temperatura ambiente e os gases coletados. A separação do bio-óleo da fase aquosa foi feita com solvente (ciclohexano) na proporção de 2 mL.g<sup>-1</sup> de biomassa. O bio-óleo foi separado dos sólidos por filtração.

A partir dos resultados experimentais, realizou-se a simulação da produção de bio-óleo na condição operacional de 320 °C, por 30 minutos com 10 % de catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e razão biomassa/água de 1:10. Essa condição foi selecionada pois na temperatura de 320 °C foi encontrado o maior rendimento de bio-óleo e com 10 % de catalisador se teve o menor teor de S no bio-óleo. O tempo de reação não teve influência significativa no rendimento de bio-óleo e nem na sua composição, sendo selecionado o menor tempo testado experimentalmente (30 min).

### 7.2.2. Simulação do processo

A produção de bio-óleo a partir de microalgas foi simulada no *software* Aspen Plus (versão 14.1) reproduzindo a tecnologia de LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa, conforme descrito na Seção 7.2.1. O processo foi dividido em duas etapas principais, LHT e *upgrading* catalítico e separação dos produtos (Figura 7.1).



**Figura 7.1.** Representação esquemática das etapas de conversão de microalgas em bio-óleo.

Para a simulação considerou-se um sistema de tratamento de águas residuárias e produção de microalgas, operando em modo contínuo com vazão de  $600 \text{ m}^3.\text{dia}^{-1}$  ( $25 \text{ m}^3.\text{hora}^{-1}$ ) (Feed). Inicialmente, a biomassa colhida foi padronizada (concentrada) para garantir uma proporção de 1:10 entre biomassa e água, assegurando condições adequadas para as etapas subsequentes. Em seguida, a biomassa de microalgas foi convertida em bio-óleo por meio de LHT a  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 30 min e utilizando-se 10% de catalisador. Após a reação, inicialmente realizou-se a separação da fase gasosa gerada, seguida da extração do bio-óleo da fase aquosa com ciclohexano como solvente extrator e a separação do bio-óleo dos sólidos gerados. Esse procedimento reproduziu a metodologia experimental, da qual o rendimento dos produtos foi representado.

Para garantir a representatividade do processo, foram adotadas considerações fundamentais na simulação. O sistema foi considerado em estado estacionário, assumindo condições constantes ao longo do tempo. As propriedades termodinâmicas dos componentes envolvidos na conversão de LHT foram estimadas utilizando as equações de estado *SRK (Predictive Soave- Redlich - Kwong)* e *STEAMNBS (Steam Tables do National Bureau of Standards (NBS))*, conforme recomendado por Borazjani et al. (2024) e Moser et al. (2021). A alimentação do processo foi caracterizada como uma corrente contendo tanto componentes convencionais quanto não convencionais, sendo modelada como "MIXNC" no simulador. A composição elementar do efluente pós-cultivo, utilizado como matéria-prima (biomassa de microalgas), foi definida com base nos resultados de caracterização apresentados na Seção 7.2.1. Componentes não convencionais, como microalgas, sólidos e compostos residuais, foram representados utilizando os modelos HCOALGEN e DCOALIGT disponíveis no Aspen Plus, possibilitando o cálculo de entalpias e densidades a partir das análises PROXANAL, ULTANAL e SULFANAL.

A etapa de cultivo da biomassa não foi simulada, mas o fluxo de saída da LAT (microalgas e efluente tratado) foi utilizado com entrada no sistema.

### 7.2.3. Análise econômica

A análise econômica da produção de bio-óleo a partir de microalgas foi conduzida considerando fatores operacionais e financeiros essenciais para o processo. Adotou-se um modelo industrial que prevê operação contínua de 330 dias produtivos por ano, com turnos de 8 horas, e 35 dias para manutenções do processo. O período de vida útil do processo foi estabelecido em 20 anos, precedido por três anos de construção e instalação da planta.

Os custos de investimento foram calculados com auxílio do *Aspen Process Economic Analyzer*, ferramenta integrada ao *software Aspen Plus*, permitindo uma estimativa detalhada dos equipamentos necessários. A abordagem econômica adotada seguiu os princípios estabelecidos por Peters et al. (2003), garantindo precisão na modelagem financeira do projeto.

Para estabelecer o preço mínimo de venda (*minimum selling price*, MSP) do bio-óleo, foram considerados tanto os investimentos de capital quanto os custos operacionais, assegurando um valor presente líquido (*net present value*, NPV) igual a zero, assim como feito por Jiang et al., 2019 e Ranganathan e Savithri (2019). O capital fixo (*fixed capital investment*, FCI) foi estimado utilizando um fator de Lang de 4,3, enquanto o capital de giro foi estabelecido como 12% do FCI.

A simulação do processo não incluiu a etapa de cultivo das microalgas, mas para análise econômica o custo de cultivo da biomassa de microalgas foi estimado em 650 dólares (\$) por tonelada, com base nos valores reportados por Masoumi e Dalai (2021), ajustados para 2024 considerando a correção pela inflação. Além disso, os custos operacionais, incluíram despesas com mão de obra, 24.000 \$ por funcionário, bem como gastos adicionais relacionados ao consumo de energia, aquisição de insumos e manutenção da infraestrutura.

Os principais parâmetros econômicos tiveram como base os valores obtidos de custos diretos e indiretos, investimento em capital fixo, capital de giro, investimento de capital total, gastos com matérias-primas e com utilidades, custos fixos e variáveis, custos indiretos da fábrica e custo de fabricação.

Considerando que o processo simulado visou a produção de biocombustíveis, especialmente SAF, utilizou-se o HHV do bio-óleo obtido via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa ( $38,61 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ) para calcular os custos em galão

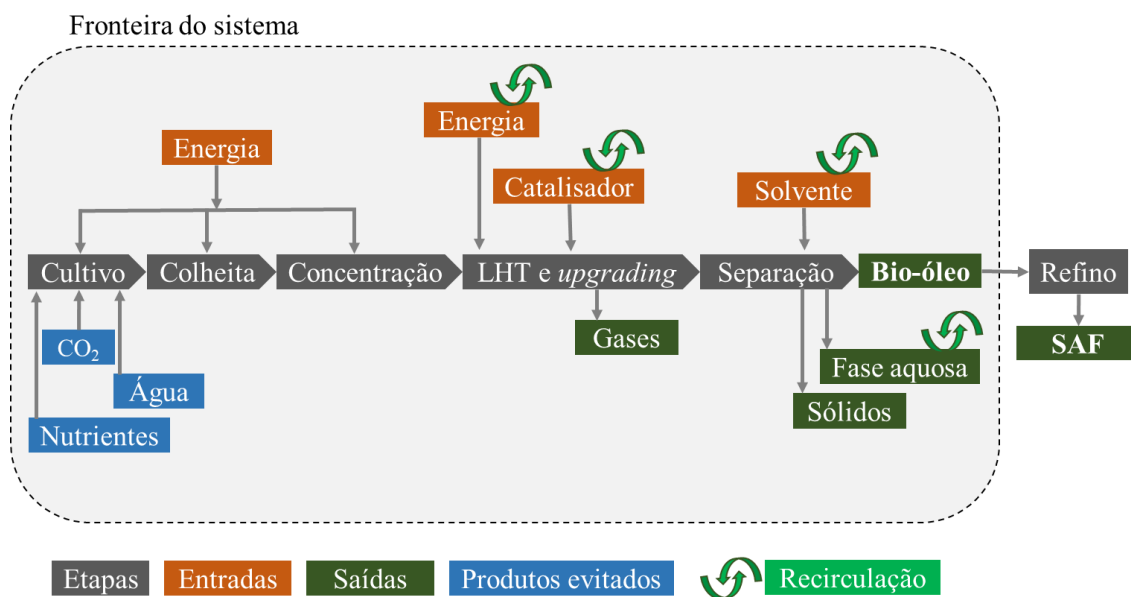
equivalente de gasolina (*gallon gasoline equivalent*, GGE) – métrica comumente utilizada na literatura.

#### **7.2.4. Avaliação do ciclo de vida**

A ACV foi realizada no *software* SimaPro, versão 9.4.0.2 PhD e seguiu as etapas e os padrões da Organização Internacional de Normalização – ISO 14040 e 14044, tendo definição de objetivo e escopo, inventário do ciclo de vida (ICV), avaliação do impacto do ciclo de vida e interpretação dos resultados.

O objetivo da ACV foi obter os potenciais impactos ambientais da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa para a obtenção de SAF a partir de biomassa de microalgas cultivadas em águas residuárias, em escala aumentada. A unidade funcional (UF) adotada foi a produção de bio-óleo a partir de um sistema de tratamento de águas residuárias da indústria do processamento de carnes e produção de microalgas, operando em modo contínuo com vazão de  $600 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$  ( $25 \text{ m}^3 \cdot \text{hora}^{-1}$ ). Essa UF foi escolhida para corresponder à escala adotada na simulação (Seção 7.2.2).

A fronteira do sistema foi *cradle-to-gate*, abrangendo os processos de cultivo de microalgas em LAT, colheita por sedimentação gravitacional, concentração em prensa, LHT e *upgrading* catalítico do bio-óleo em uma etapa e separação dos produtos (bio-óleo, fase aquosa, gases e sólidos) (Figura 7.2).



**Figura 7.2.** Fronteira do sistema de produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico para a obtenção de SAF.

Para compor inventário do ciclo de vida, foram utilizados dados de cultivo e colheita da biomassa de Herrera et al. (2021). Os nutrientes, como carbono (suplementado na forma de CO<sub>2</sub>), nitrogênio e fósforo (suplementados por fertilizantes), assim como a água necessária para o crescimento das microalgas, foram fornecidos pelas águas residuárias, sendo, portanto, tratados como produtos evitados.

As entradas de energia e insumos para a concentração da biomassa, LHT e *upgrading* em uma etapa e separação dos produtos foram obtidos pela simulação do processo no *software* Aspen Plus. Assim, foram consideradas as entradas de energia (calor/vapor e eletricidade), catalisador (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e solvente (ciclohexano). Além disso, foram incluídas a recuperação/recirculação de energia (calor/vapor), solvente e catalisador, de acordo com a simulação.

As entradas utilizadas na ACV foram providas pela base de dados Ecoinvent v.3.8, conforme detalhado na Tabela 7.1.

**Tabela 7.1.** Processos da base de dados Ecoinvent v.3.8 utilizados na modelagem.

<b>Entrada</b>	<b>Descrição</b>	<b>Referência</b>
Fertilizante de nitrogênio (N) para crescimento de microalgas	<i>Ammonium nitrate {RoW}  calcium nitrate production   APOS, S</i>	<i>Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)</i>
Fertilizante de fosfato (P) para crescimento de microalgas	<i>Inorganic phosphorus fertiliser, as P2O5 {RER}  nutrient supply from triple superphosphate   APOS, S</i>	
Suplementação de carbono (CO <sub>2</sub> ) para crescimento de microalgas	<i>Carbon dioxide, liquid {RoW}  production   APOS, S</i>	
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) para suporte do catalisador	<i>Aluminium oxide, metallurgical {CN}  aluminium oxide production   APOS, S</i>	
Molibdênio (Mo) do catalisador para o <i>upgrading</i> do bio-óleo	<i>Molybdenum {RoW}  production   APOS, S</i>	
Níquel (Ni) do catalisador para o <i>upgrading</i> do bio-óleo	<i>Sulfuric acid {GLO}  smelting and refining of nickel concentrate, 16% Ni   APOS, S</i>	
Ciclohexano para separação de bio-óleo e fase aquosa da liquefação hidrotérmica	<i>Cyclohexane {RoW}  production   APOS, S</i>	
Eletricidade para os processos modelados	<i>Electricity, high voltage {BR}  production mix   APOS, S</i>	<i>Life cycle inventories of energy systems, ecoinvent report No. 5 (Dones et al., 2007)</i>
Entrada de energia (calor/vapor) para os processos modelados	<i>Heat, from steam, in chemical industry {RoW}  steam production, as energy carrier, in chemical industry   APOS, S</i>	
Água limpa para crescimento de biomassa	<i>Tap water {RoW}  tap water production, conventional treatment   APOS, S</i>	<i>Documentation of changes implemented in ecoinvent v3.1 (Ruiz et al., 2014)</i>

Ressalta-se que, para a modelagem do catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, considerou-se a produção das matérias-primas separadamente devido à falta de dados do processo de síntese do catalisador na Ecoinvent, conforme feito em pesquisa anterior (Marangon et al., 2024a).

Os potenciais impactos ambientais foram alocados para a produção do bio-óleo. Para lidar com a fase aquosa (composta pela água do meio reacional e os produtos solúveis resultantes da reação), considerou-se o seu retorno para o fluxo de entrada no tratamento de águas residuárias com cultivo de microalgas. A fase gasosa foi modelada como a emissão de CO<sub>2</sub> biogênico para o ar, e para os sólidos considerou-se a disposição no solo.

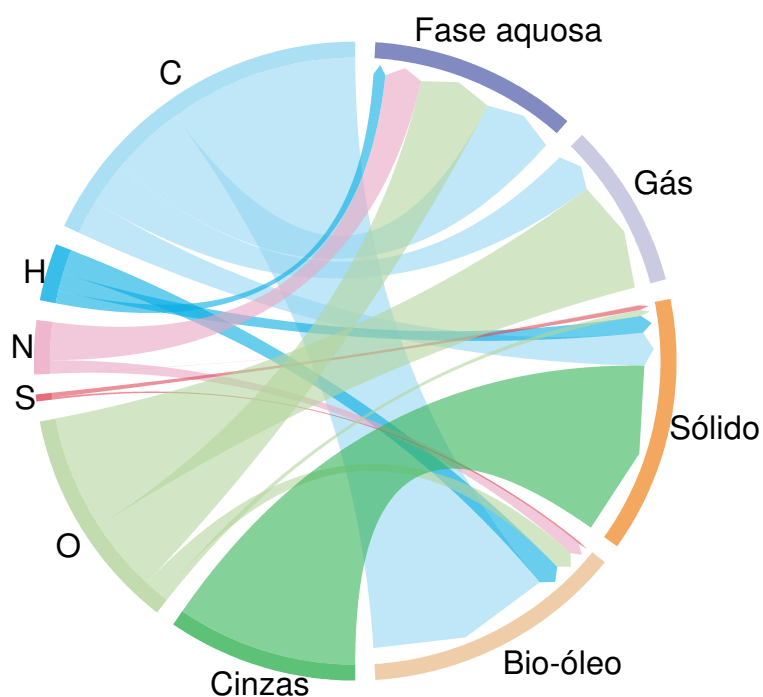
O método de avaliação de impacto do ciclo de vida utilizado foi o ReCiPe 2016 v.1.1, hierarquizado, nos níveis de *Midpoint* e *Endpoint*. Os resultados foram caracterizados e classificados em 18 categorias de impacto de *Midpoint* e normalizados considerando o fator adotado pelo método (a pressão global média aplicada ao meio ambiente por um indivíduo em 2010) (Sleeswijk et al., 2008). A nível de *Endpoint*, os resultados foram expressos em saúde humana, ecossistema e recursos.

A partir da caracterização e classificação, foi possível identificar os potenciais impactos ambientais de cada etapa e insumo do processo modelado nas categorias avaliadas. Por meio da normalização foi possível descobrir em quais categorias o ambiente mais sofreu impactos, sejam positivos ou negativos. Assim, foi possível discorrer sobre gargalos e oportunidades da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa para a obtenção de SAF a partir de biomassa de microalgas cultivadas em águas residuárias.

### **7.3. Resultados e discussão**

#### **7.3.1. Balanço de massa dos produtos**

Na Figura 7.3 está apresentado o balanço de massa, utilizado para a simulação do processo de LHT e *upgrading* em uma etapa no *software* Aspen Plus, calculado de acordo com o rendimento e a composição elementar dos produtos obtidos experimentalmente.

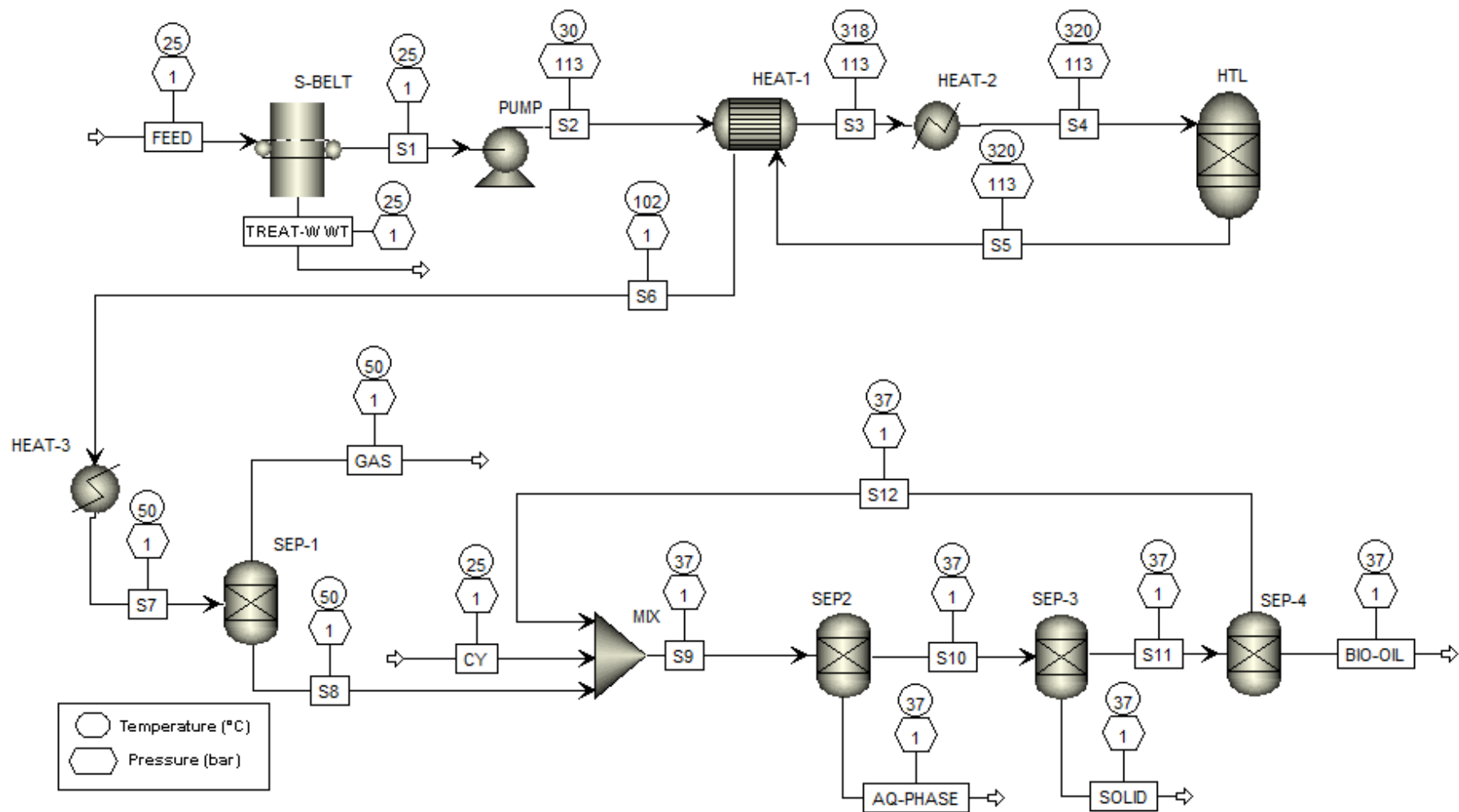


**Figura 7.3.** Balanço de CHNSO e cinzas da biomassa para cada um dos produtos da reação.

Tanto o rendimento das fases quanto a composição elementar precisou ser corrigida para que o balanço fechasse em 100 % e fosse aceito pelo *software*. Para isso, considerou que as perdas foram no rendimento fase aquosa. Assim, o rendimento de bio-óleo foi estimado em 30,3 %. A fase aquosa apresentou um rendimento de 26,3 %, enquanto os sólidos corresponderam a 25,3 % e os gases a 18,1 %. Em termos de composição elementar, 54 % do C e 44 % do H da biomassa foram incorporados ao bio-óleo. Já 67 % do N da biomassa migraram para a fase aquosa. Em relação ao S, 78 % passaram da biomassa para a fração sólida. Quando ao O presente na biomassa, 52 % foram convertidos em gás e 33 % em fase aquosa. As cinzas da biomassa foram integralmente retidas na fração sólida.

### 7.3.2. Diagrama de fluxo de processos

Na Figura 7.4, encontra-se representado o diagrama de fluxo do processo simulado para produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa, tendo como condição operacional 320 °C, 30 min e 10 % catalisador.



**Figura 7.4.** Diagrama de fluxo de processos da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa.

Na simulação realizada, as águas residuárias tratadas contendo 2 % (m/m) de microalgas (FEED) foram submetidas inicialmente a uma etapa de concentração em um filtro a vácuo do tipo correia (S-BELT), visando atingir uma razão mássica biomassa/água de 1:10. Posteriormente, a biomassa concentrada foi bombeada (PUMP) e submetida a um pré-aquecimento em um trocador de calor (HEAT-1), seguido de aquecimento complementar na forma de vapor em um aquecedor adicional (HEAT-2), até que fossem alcançadas as condições operacionais desejadas para a reação de liquefação hidrotérmica (320 °C e 113 bar). Após a reação, realizada no reator de LHT (REACTOR), a mistura foi primeiramente resfriada em um trocador de calor (HEAT-1), com o intuito de recuperar parte da energia para pré-aquecer a corrente de entrada no reator. Em seguida, uma etapa de resfriamento adicional foi realizada no trocador de calor (HEAT-3), de modo que a corrente atingisse uma temperatura de 50 °C. Essa temperatura foi selecionada para obter uma corrente nem muito quente, o que poderia prejudicar a eficiência e segurança das etapas posteriores, nem muito fria, evitando um gasto elevado de água de resfriamento e custos operacionais adicionais. Nessa temperatura, os gases foram removidos no bloco SEP-1. Para separar as fases líquida e sólida restantes, adicionou-se o solvente ciclohexano (CY), que foi devidamente misturado (MIX), permitindo assim a remoção da fase aquosa no SEP-2. Posteriormente, os sólidos foram separados no bloco SEP-3. Por fim, o solvente foi recuperado (SEP-4) e reutilizado no processo, obtendo-se então o bio-óleo (BIO-OIL).

Na Figura 7.5 está apresentado o fluxo de material e energia do processo simulado para produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa.

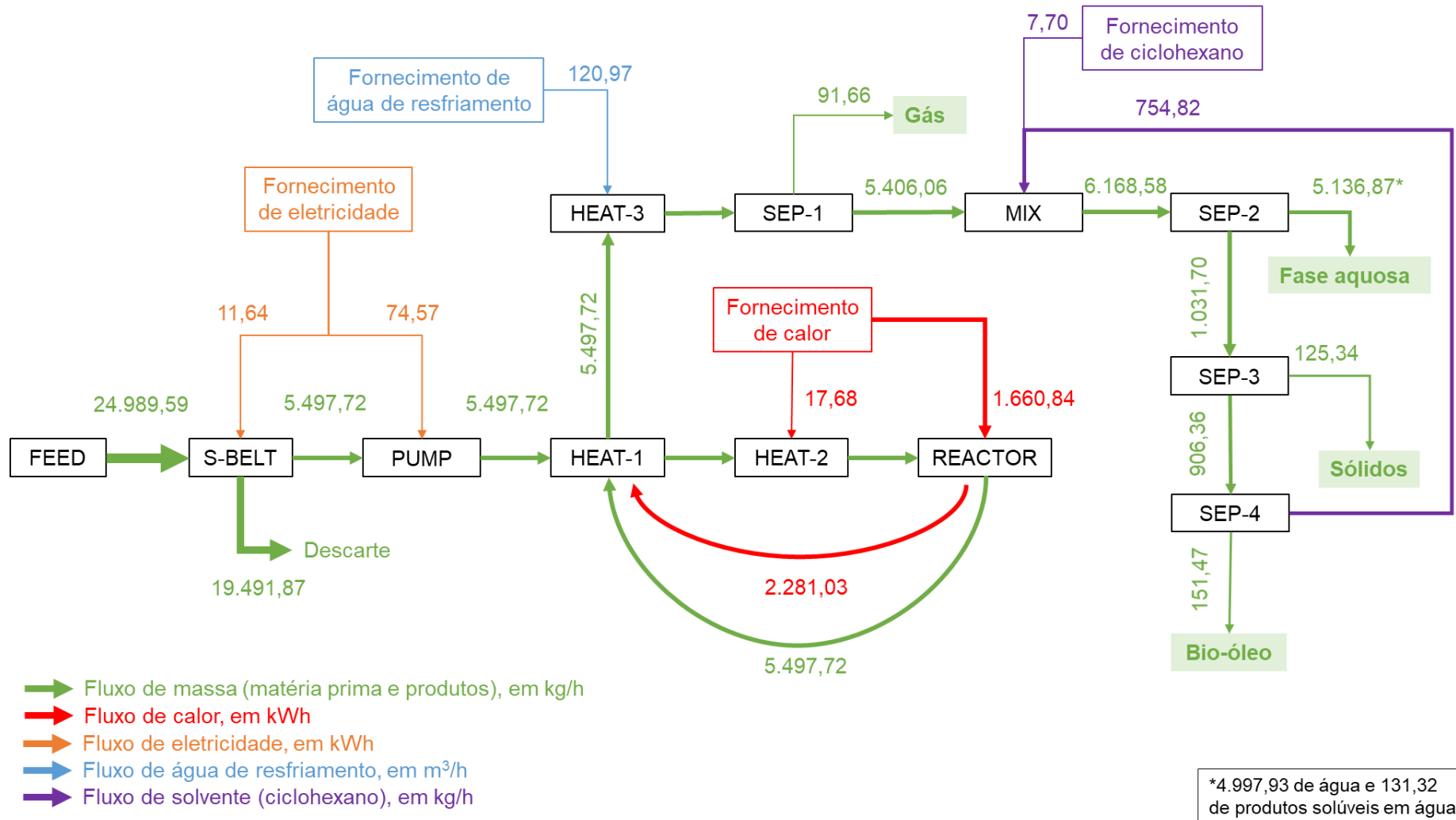


Figura 7.5. Fluxo de material e energia do processo simulado.

Assim, conforme obtido por meio da simulação no *software* Aspen Plus, no tratamento de águas residuárias em um sistema contínuo com uma vazão volumétrica de  $600 \text{ m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$  ( $25 \text{ m}^3 \cdot \text{hora}^{-1}$ ), foi gerado um fluxo de  $5.497,72 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ , concentrado (S-BELT) na proporção de 1:10 de biomassa/água. Dessa forma, com o conteúdo de  $499,79 \text{ kg}$  de biomassa (massa seca) por hora foram gerados  $151,47 \text{ kg}$  de bio-óleo por hora. Considerando uma operação de 24 h durante 330 dias no ano, a geração anual de bio-óleo foi de 1.200 milhões de kg.

### **7.3.3. Análise econômica**

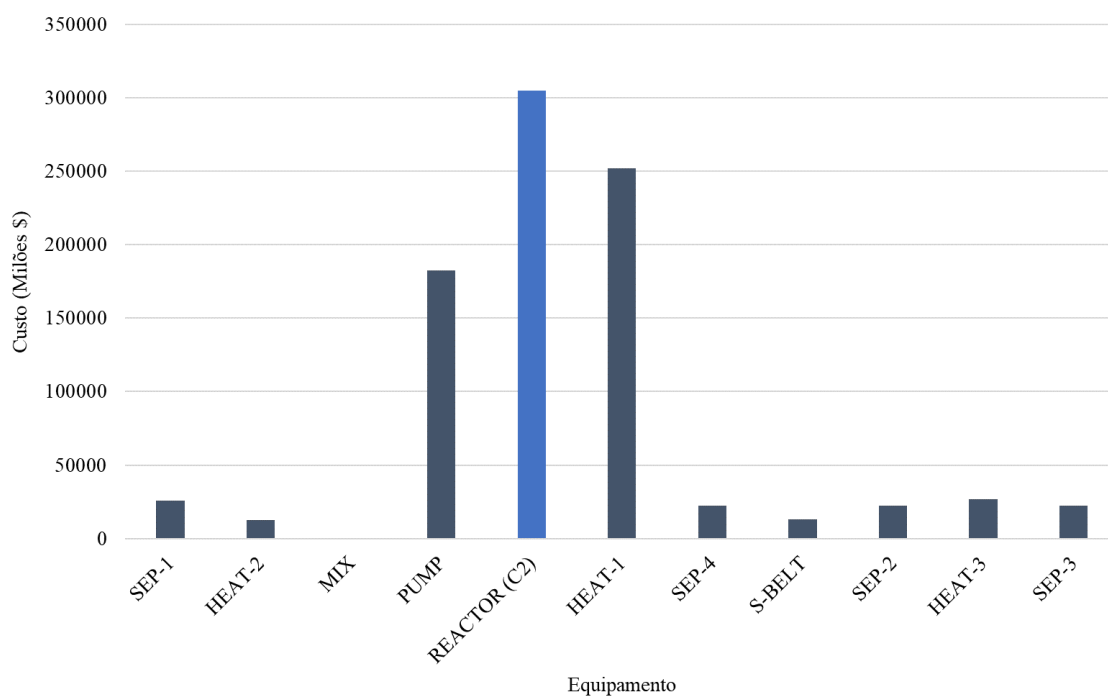
A partir da simulação, obteve-se os custos de implantação, operação e manutenção da planta de produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico, bem como resultados relacionados ao período de retorno do investimento e ao MSP do produto final (Tabela 7.2).

**Tabela 7.2.** Resultados da análise econômica da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico.

<b>Custos com material</b>							
Matéria prima	Custo	Unidade	Referência	Quantidade anual	Unidade	Custo anual	Unidade
Microalgas	0,65		(Masoumi and Dalai, 2021)	3,224		2,096	
Catalisador	7,45	\$.kg <sup>-1</sup>	(Masoumi and Dalai, 2021)	5,00E-05	Milhões kg.ano <sup>-1</sup>	3,72E-04	Milhões \$.ano <sup>-1</sup>
Ciclohexano	1,10		(Procurement Resource, 2024)	0,061		0,067	
<b>Custos com mão de obra</b>							
Mão de obra	Custo	Unidade	Referência	Quantidade anual	Unidade	Custo anual	Unidade
3 turnos, 330 dias/ano, turno de 8h	8,22	\$.h <sup>-1</sup>	(Masoumi and Dalai, 2021)	3	Operadores.ano <sup>-1</sup>	0,216	Milhões \$.ano <sup>-1</sup>
<b>Custos com utilidades</b>							
Utilidade	Custo	Unidade	Referência	Quantidade anual	Unidade	Custo anual	Unidade
Eletricidade	0,08	\$.kWh <sup>-1</sup>	(Liu et al., 2025; Qi et al., 2023)	682.769	kWh.ano <sup>-1</sup>	0,057	
Vapor	6,00	\$.1000kg <sup>-1</sup>	(Intratec Solutions LLC, 2025)	54.960	kg.ano <sup>-1</sup>	0,330	Milhões \$.ano <sup>-1</sup>
Água de resfriamento	0,13	\$.m <sup>3</sup>	(Intratec Solutions LLC, 2025)	958.295	m <sup>3</sup> .ano <sup>-1</sup>	0,126	
<b>Custos diretos</b>							
	Custo				Valor		Unidade
	Compra de equipamento (com + 10 % de entrega)				0,974		Milhões \$

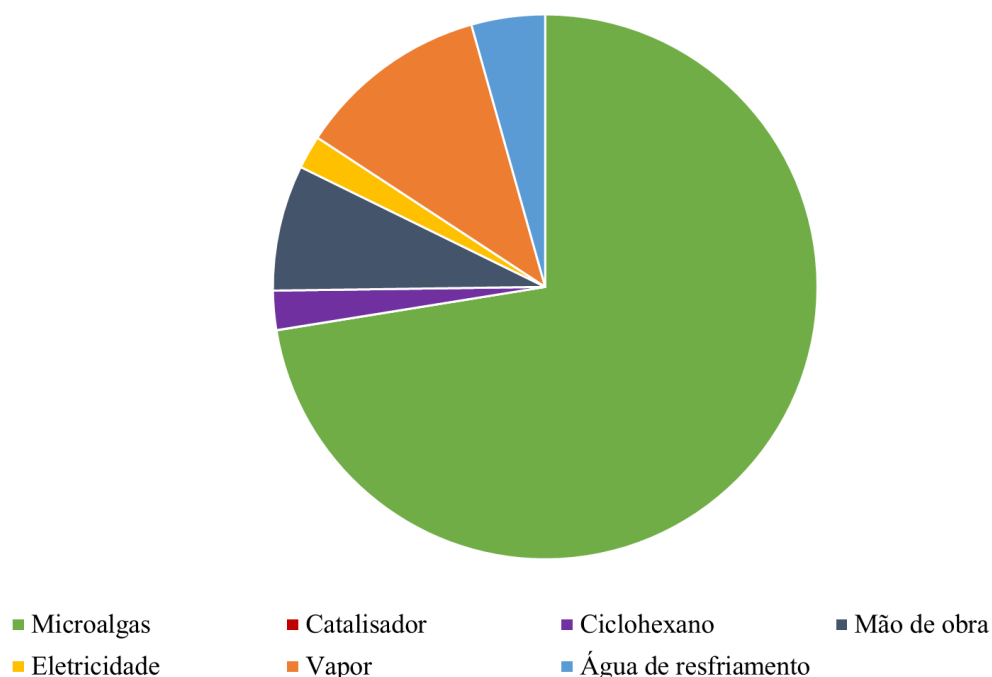
Capital de investimento fixo			4,167	
Capital de giro			0,625	
Capital de investimento total			4,792	
Custo do produto sem depreciação			4,167	
Retorno do investimento			10,00	%ano <sup>-1</sup>
Período de retorno			6,06	Anos
<b>Produtos</b>				
Produto	Preço mínimo de venda ( <i>minimum selling price</i> , MSP)	Unidade	Quantidade anual, milhões kg.ano <sup>-1</sup>	Valor anual, \$.ano <sup>-1</sup>
Bio-óleo	5,27	\$.kg <sup>-1</sup>	1,200	6,326

O custo do reator de LHT foi de 305 mil dólares, representando 21 % dos custos de equipamentos (Figura 7.6). Na simulação feita por Ranganathan and Savithri (2019), para a produção de bio-óleo via LHT e *upgrading*, incluindo o tratamento de águas residuárias e a produção de biomassa, o tratamento e produção de microalgas foram responsáveis por 75 % do capital e o reator de LHT representou apenas 18 % do capital.



**Figura 7.6.** Distribuição dos custos de equipamentos para a produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa.

Na Figura 7.7 está apresentada a distribuição dos custos operacionais da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa.



**Figura 7.7.** Distribuição dos custos de operação da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa.

A aquisição das microalgas foi o insumo mais caro, representando 72,4 % dos custos anuais. Em seguida, representado 11,4 % dos custos anuais, se teve a entrada de vapor para aquecimento da biomassa e fornecimento das condições reacionais para a sua conversão em bio-óleo. Ranganathan e Savithri (2019), simularam a produção de bio-óleo via LHT e *upgrading*, incluindo o tratamento de águas residuárias e a produção de biomassa. Nesse caso, 63 % dos custos de operação foram com utilidades (eletricidade, vapor e água de resfriamento). Na simulação de produção de biocombustíveis de microalgas via LHT, também incluindo a produção das microalgas, Saral et al. (2022) encontraram que a reação de LHT foi o processo que mais consumiu energia. Isso sugeriu que, quando as microalgas foram produzidas na planta de conversão em biocombustíveis, os custos operacionais são representados pela demanda energética da reação.

Na análise de econômica realizada, com tempo de retorno de 6,06 anos e taxa de retorno de 10% ao ano, produzindo 151,47 kg de bio-óleo.h<sup>-1</sup>, 1.200 milhões kg.ano<sup>-1</sup>, obteve-se um MSP do bio-óleo de 5,27 \$.kg<sup>-1</sup>, correspondendo a 16,42 \$.GGE<sup>-1</sup> ou 19,45 \$.GKE<sup>-1</sup>.

Um MSP próximo ao encontrado ( $3271 \text{ \$.ton}^{-1}$ , cerca de  $3,27 \text{ \$.kg}^{-1}$ ) foi obtido por Masoumi e Dalai (2021) na simulação da produção de biocombustíveis via LHT de microalgas e *upgrading* do bio-óleo. Os autores identificaram que o custo de aquisição da biomassa ( $550 \text{ \$.ton}^{-1}$ ) foi o insumo mais importante para o MSP do biocombustível. Além disso, o rendimento de bio-óleo (considerado 57,8 %) também teve papel fundamental no MSP. Na presente análise econômica, a aquisição da biomassa adotada foi de  $650 \text{ \$.ton}^{-1}$ , com base em Masoumi e Dalai (2021), ajustando para 2024 e o rendimento de bio-óleo foi cerca de 30 %, com base nos resultados experimentais. Na pesquisa feita por Jiang et al. (2019), o custo do bio-óleo via LHT ficou entre 5 e 16  $\text{\$.GEG}$ , devido à variação do preço de aquisição das microalgas, que variou de 400 a  $1800 \text{ \$.ton}^{-1}$ . De acordo com os autores, o custo com a biomassa foi o principal fator encarecedor do bio-óleo, custando  $10,42 \text{ \$.GEG}^{-1}$ , quanto que a reação custou  $0,93 \text{ \$.GEG}^{-1}$ .

Na simulação de Saral et al. (2022), o MSP dos biocombustíveis via LHT de microalgas e *upgrading* foi de  $3,94 \text{ \$.GEG}^{-1}$ , incluindo a produção da biomassa na planta de conversão. De acordo com os autores, o rendimento do bio-óleo e a produtividade de algas foram os parâmetros mais relevantes para a obtenção do MSP. Saral et al. (2022) utilizaram produtividade de microalgas de  $25 \text{ g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$  e rendimento de bio-óleo de cerca de 38 %, ambos valores superiores aos utilizados na simulação do processo com dados experimentais desta pesquisa. Ranganathan and Savithri (2019) obtiveram um MSP do biocombustível via LHT de  $4,30 \text{ \$.GEG}^{-1}$ , produzindo as microalgas na planta de processamento com um rendimento de bio-óleo de 51 %. Diante disso, evidencia-se a necessidade de melhorias tanto na produtividade de microalgas quanto no rendimento de bio-óleo.

Uma estratégia que pode ser aplicada para aumentar a produtividade das microalgas é o fornecimento de carbono na forma de  $\text{CO}_2$ , podendo este ser recuperado de combustão, para otimizar a relação carbono/nitrogênio no meio de cultivo (Gawali et al., 2025). Além disso, pode ser feito o aprimoramento do *design* dos reatores, reduzindo zonas mortas e sombreamento e melhorando a mistura da suspensão de algas (Yahaya et al., 2025). Quanto ao aumento do rendimento de bio-óleo, é essencial que as condições reacionais sejam

adequadas à biomassa. Além disso, o uso de solventes, catalisadores, reações sequenciais e co-LHT são estratégias que podem contribuir para a melhoria do rendimento do processo (Chen et al., 2022; Zaman et al., 2025; Zhu et al., 2025).

#### **7.3.4. Inventário do ciclo de vida**

A partir dos fluxos de material e energia obtidos por meio da simulação, elaborou-se o ICV da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa (320 °C, 30 min e 10 % catalisador) utilizando microalgas cultivadas em águas residuárias (Tabela 7.3).

**Tabela 7.3.** ICV da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico.

Etapa	C2	Unidade	Referência
<b>Cultivo</b>			
Entradas			
Águas residuárias	24.990,59	kg	Aspen Plus
Eletricidade para rotação das pás	284,88	kWh	(Herrera et al., 2021)
Produtos evitados			
Água	1.164,52	m <sup>3</sup>	(Herrera et al., 2021)
Fertilizante N	49,98	kg	(Herrera et al., 2021)
Fertilizante P	8,00	kg	(Herrera et al., 2021)
Suplementação de CO <sub>2</sub>	899,63	kg	(Medeiros and Moreira, 2022)
Saída			
Microalgas em suspensão	499,79	kg	Aspen Plus
<b>Colheita/concentração</b>			
Entradas			
Eletricidade - concentração da biomassa (S-BELT)	11,64	kWh	Aspen Plus
Eletricidade - bombeamento da biomassa (PUMP)	74,57	kWh	Aspen Plus
Calor/vapor - aquecimento da biomassa (HEAT-1 e HEAT-2)	2.298,71	kWh	Aspen Plus
Produto evitado			
Calor recuperado - resfriamento dos produtos do reator (HEAT-1)	2.281,03	kWh	Aspen Plus
<b>LHT e <i>upgrading</i></b>			
Entradas			
Calor/vapor para a reação (REACTOR)	1.660,84	kWh	Aspen Plus
Catalisador (NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,01	kg	Estimativa própria*
<b>Separação dos produtos</b>			
Entradas			
Solvente (ciclohexano) (CY)	7,70	kg	Aspen Plus

Água de resfriamento (HEAT-3)	120,97	m <sup>3</sup>	Aspen Plus
Saídas			
Gás (GAS)	91,66	kg	Aspen Plus
Fase aquosa (AQ-PHASE)	5.136,87	kg	Aspen Plus
Sólidos (SOLID)	125,34	kg	Aspen Plus
Bio-óleo (BIO-OIL)	151,47	kg	Aspen Plus

---

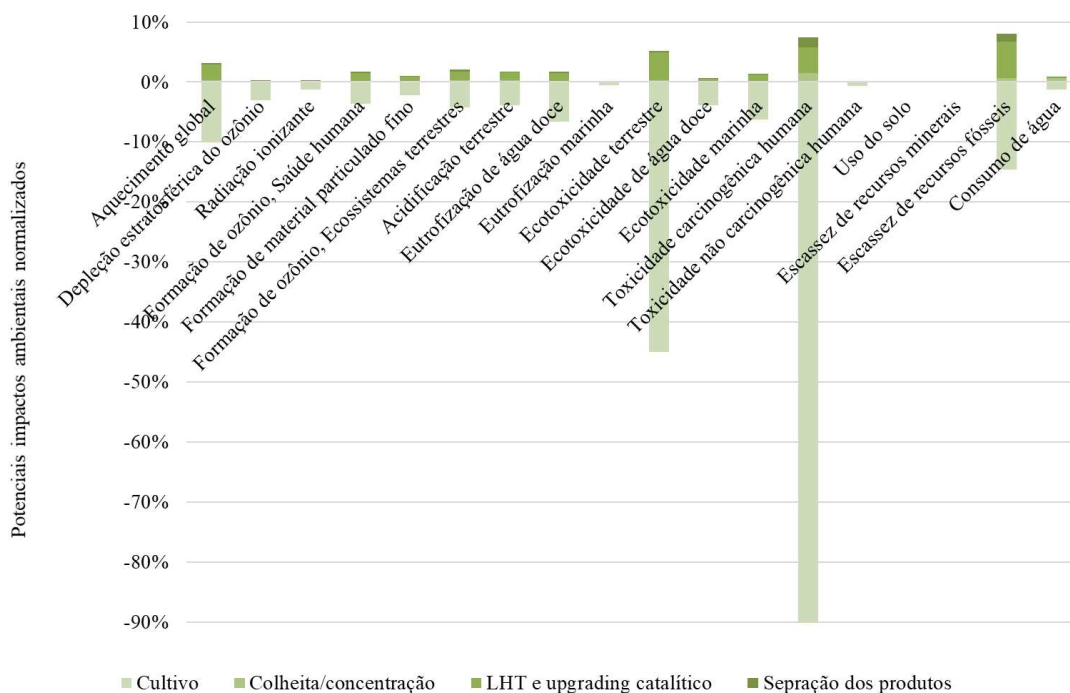
\* A demanda de catalisador foi estimada com base na proporção utilizada experimentalmente (10 %) e considerando que, no processo industrial, o catalisador seria substituído anualmente.

### 7.3.5. Contribuição de impactos ambientais a nível de *Midpoint*

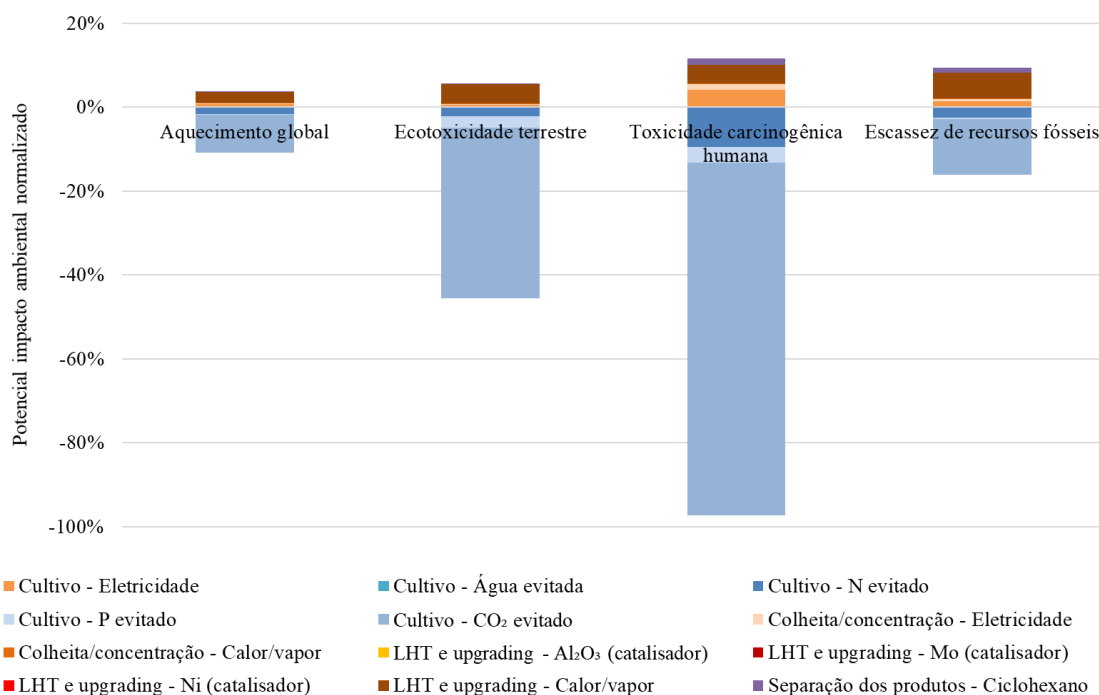
A partir do ICV, modelou-se a ACV e obteve-se os potenciais impactos ambientais da produção de bio-óleo na LHT e *upgrading* catalítico a 320 °C, 30 min e 10 % catalisador, nas categorias de *Midpoint*, em termos de emissões (caracterização) (Tabela 7.4). Além disso, encontrou-se a pressão exercida no meio ambiente (normalização) por etapa (Figura 7.8) e por insumo do processo nas categorias mais relevantes (Figura 7.9).

**Tabela 7.4.** Potenciais impactos ambientais da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico.

Categoria de impacto	Unidade	Valor
Aquecimento global	kg CO <sub>2</sub> eq	-557,2268
Depleção estratosférica do ozônio	kg CFC11 eq	-0,0017
Radiação ionizante	kBq Co-60 eq	-5,3013
Formação de ozônio, Saúde humana	kg NO <sub>x</sub> eq	-0,3915
Formação de material particulado fino	kg PM <sub>2.5</sub> eq	-0,3107
Formação de ozônio, Ecossistemas terrestres	kg NO <sub>x</sub> eq	-0,3934
Acidificação terrestre	kg SO <sub>2</sub> eq	-0,8850
Eutrofização de água doce	kg P eq	-0,0323
Eutrofização marinha	kg N eq	-0,0183
Ecotoxicidade terrestre	kg 1,4-DCB	-6055,3582
Ecotoxicidade de água doce	kg 1,4-DCB	-0,8472
Ecotoxicidade marinha	kg 1,4-DCB	-2,1118
Toxicidade carcinogênica humana	kg 1,4-DCB	-8,8295
Toxicidade não carcinogênica humana	kg 1,4-DCB	-200,9528
Uso do solo	m <sup>2</sup> a crop eq	-1,1360
Escassez de recursos minerais	kg Cu eq	-3,6742
Escassez de recursos fósseis	kg oil eq	-64,8911
Consumo de água	m <sup>3</sup>	-0,9365



**Figura 7.8.** Potenciais impactos ambientais normalizados da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico – contribuição por etapa do processo.



**Figura 7.9.** Potenciais impactos ambientais normalizados da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico – contribuição por insumo nas categorias mais relevantes.

O ambiente foi beneficiado em todas as 18 categorias de impacto, conforme observado pelas emissões resultantes com valores negativos (Tabela 7.4), com destaque para os ganhos toxicidade carcinogênica humana, ecotoxicidade terrestre, aquecimento global e escassez de recursos fósseis, pela normalização (Figura 7.8). Em termos de emissões, 8,8 kg 1,4-DCB foram evitados em toxicidade carcinogênica humana, 6055,3 kg 1,4-DCB não foram emitidos em ecotoxicidade terrestre e 64,8 kg oil eq foram evitados em escassez de recursos fósseis. Em aquecimento global, 557,2 kg CO<sub>2</sub> eq foram evitados na produção de 151,4 kg de bio-óleo. Um resultado próximo foi encontrado por Zhang et al. (2022), que incluíram cultivo de microalgas, LHT, *upgrading* catalítico e separação de produtos na ACV. Na produção de 62,80 kg de bio-óleo refinado (SAF), 158,08 kg CO<sub>2</sub> eq foram capturados, mostrando a fixação de CO<sub>2</sub> nessa rota de produção de biocombustíveis.

A captura de CO<sub>2</sub> na ACV realizada foi equivalente a -3,68 kg CO<sub>2</sub> eq.kg<sup>-1</sup> de bio-óleo ou -95 g CO<sub>2</sub> eq.MJ<sup>-1</sup>. Esse resultado foi semelhante ao encontrado por Saral et al. (2022), de -59,3 g CO<sub>2</sub> eq.MJ<sup>-1</sup>, na modelagem do cultivo, separação/colheita das microalgas, LHT e *upgrading* do bio-óleo. Ainda, esse resultado se aproximou dos obtidos anteriormente (Marangon et al., 2024a), com dados secundários, em que encontrou-se -51,6 g CO<sub>2</sub> eq.MJ<sup>-1</sup>. Nessa modelagem, o *upgrading* do bio-óleo foi considerado separadamente da LHT, e também foi feito o fracionamento das fases de biocombustíveis (gasolina, querosene e diesel), além das etapas de cultivo, colheita e concentração da biomassa. A recuperação de calor na reação de LHT, de solvente na separação dos produtos e de catalisador foram incluídas. O rendimento de bio-óleo considerado, com base na literatura, foi de 42,7 %, sendo superior ao encontrado experimentalmente. Além das diferenças entre as etapas e o rendimento de bio-óleo, Marangon et al. (2024a) utilizaram diclorometano (DCM) com solvente para a extração do bio-óleo. O DCM se destacou nas emissões prejudiciais de diversas das categorias de impacto e é 1,3x mais impactante do que o ciclohexano (utilizado nesta modelagem) em aquecimento global. O DCM emite 3,63 kg CO<sub>2</sub> eq.kg<sup>-1</sup> e o ciclohexano 2,69 kg CO<sub>2</sub> eq.kg<sup>-1</sup>. A comparação entre a modelagem feita a partir da simulação no *software* Aspen Plus, utilizando resultados experimentais, e a realizada com dados secundários, demonstrou

coerência entre os valores obtidos ( $-95 \text{ g CO}_2 \text{ eq.MJ}^{-1}$  e  $-51,6 \text{ g CO}_2 \text{ eq.MJ}^{-1}$ , respectivamente), reforçando a robustez dos resultados. No entanto, diferenças metodológicas, como a inclusão de etapas e o uso de solventes distintos, impactaram as emissões observadas. Apesar disso, os valores encontrados estão alinhados com os da literatura, o que sugere confiabilidade nos modelos adotados.

Quanto às etapas modeladas, o cultivo das microalgas se destacou pelo impacto ambiental positivo em todas as categorias, principalmente devido à captura de  $\text{CO}_2$ . Os benefícios foram 5x maiores que a soma dos ganhos obtidos com a redução do uso de água e fertilizantes. Na ACV de Saral et al. (2022), a etapa de cultivo capturou  $137 \text{ g CO}_2 \text{ eq.MJ}^{-1}$ , devido à absorção de  $\text{CO}_2$  pelas microalgas durante a fotossíntese. Assim, mesmo com emissões prejudiciais em outras etapas, o processo modelado pelos autores teve emissões resultantes de  $-59,3 \text{ g CO}_2 \text{ eq.MJ}^{-1}$ . Além da captura de  $\text{CO}_2$ , de acordo com Herrera et al. (2021), o cultivo de microalgas em águas residuárias, quando comparado com o cultivo em meio puro ou água do mar, apresentou benefícios ambientais em diversas categorias, incluindo ecotoxicidade (terrestre, água doce e marinha), toxicidade (cancerígena e não cancerígena) e uso de recursos minerais. Além disso, mostrou menor impacto no consumo de água e no aquecimento global. Os autores atribuíram esses resultados favoráveis ao tratamento das águas residuárias, além da recuperação de nutrientes, evitando impactos atribuídos a esses processos (Herrera et al., 2021).

Um resultado diferente em termos de emissões em aquecimento global foi encontrado por Zhou et al. (2024), que modelaram um processo de produção de bio-óleo a partir de microalgas via LHT e upgrading considerando dois cenários, um em que toda a fase líquida da LHT (contendo bio-óleo e compostos solúveis em água – fase aquosa) foi direcionada para o *upgrading* e outro fazendo o *upgrading* apenas do bio-óleo. No cenário em que toda a fase líquida da LHT foi direcionada para o *upgrading*, o rendimento do produto final foi superior ao do cenário em que o bio-óleo foi separado da fase aquosa (43,6 kg no primeiro e 39,1 kg no segundo). Ainda, houve uma economia de 17,4 % na demanda energética do processo, reduzindo as emissões em aquecimento global de 113,3

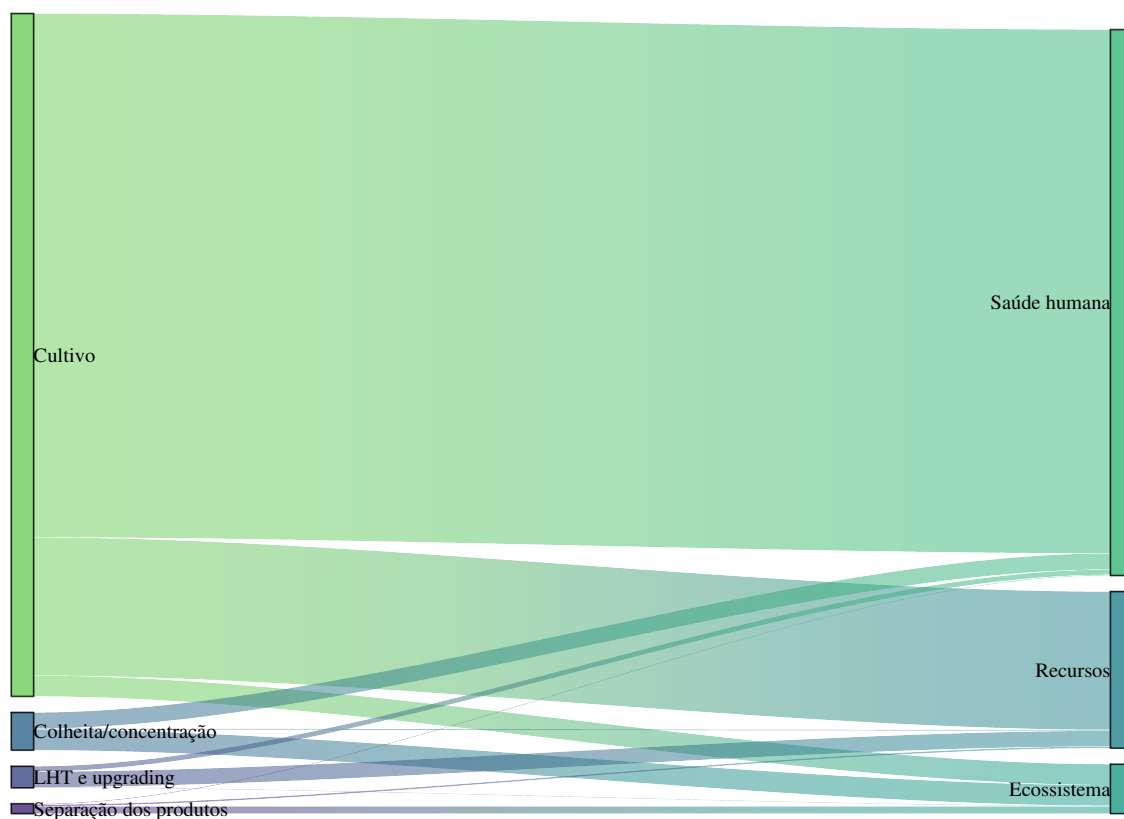
para 78,9 kg CO<sub>2</sub> eq, resultado em 30 % menos impacto prejudicial. Embora o cultivo das microalgas em águas residuárias tenha capturado CO<sub>2</sub>, as emissões das etapas de colheita e concentração da biomassa, produção do biocombustível e recuperação do catalisador tornaram o processo desfavorável nessa categoria.

Na ACV modelada, a demanda energética (vapor/calor) para a reação de LHT e *upgrading* catalítico fez com que essa etapa causasse impactos prejudiciais em todas as categorias, sendo essas emissões quase 10x maiores do que as do ciclohexano. A etapa de LHT e *upgrading* catalítico foi responsável por, em média, 63 % das emissões prejudiciais nas 18 categorias de impacto. A demanda energética dessa etapa representou 99 % dessas emissões. As etapas de LHT e *upgrading* do bio-óleo representaram, juntas, cerca de 42 % das emissões de CO<sub>2</sub> eq nocivas para o aquecimento global na ACV de (Saral et al., 2022). É importante lembrar que no processo avaliado houve recuperação de calor no HEAT-2, evitando um impacto prejudicial maior. Conforme destacado por Zhang et al. (2022), a integração energética do processo é essencial para reduzir impactos, especialmente nas categorias de acidificação, eutrofização e de recursos fósseis. Além disso, fontes alternativas de energia devem ser pensadas visando reduzir os impactos da demanda energética das rotas hidrotérmicas (Marangon et al., 2024a).

### **7.3.6. Contribuição de impactos ambientais a nível de *Endpoint***

Os potenciais impactos ambientais, da produção de bio-óleo *via LHT e upgrading catalítico* a 320 °C, 30 min e 10 % catalisador, a nível de *Endpoint*, foram positivos, evitando danos para as três categorias: saúde humana, ecossistema e recursos. Em saúde humana foram evitados -8,01E-04 anos de vida vividos com incapacidade (DALY), em ecossistema foram evitados -1,96E-06 espécies perdidas por ano em uma determinada área (espécies.ano<sup>-1</sup>) e em recursos foram evitados -1,55E+01 USD<sub>2013</sub> em custos excedentes para a produção futura de recursos devido à escassez.

Na Figura 7.10 está a contribuição por etapa para os benefícios a nível de *Endpoint* proporcionados pela produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico para a obtenção de SAF.



**Figura 7.10.** Contribuição de cada etapa para os impactos a nível de *Endpoint*.

Os maiores benefícios foram observados na saúde humana, com ganhos 25x superiores aos registrados para ecossistemas e 60x maiores que em recursos. A etapa de cultivo foi determinante para a mitigação dos impactos ambientais, tornando a pegada líquida do processo favorável ao meio ambiente. No entanto, as fases de concentração, colheita, HTL, *upgrading* e separação de produtos geraram efeitos adversos, principalmente devido à demanda energética nessas etapas e ao uso de ciclohexano na separação. Ainda assim, os benefícios ambientais da colheita superaram os danos gerados ao longo do processo. Na ACV de Marangon et al. (2024a), baseada em dados da literatura, na modelagem da rota de HTL e *upgrading* vantagens ambientais nas categorias saúde humana ( $-1,3E-04$  DALY) e ecossistemas ( $-6,3E-07$  espécies.ano<sup>-1</sup>) foram observadas. Esses benefícios foram atribuídos, sobretudo, à redução do consumo de água e

mitigação do aquecimento global, impulsionadas pela escolha de águas residuárias no cultivo das microalgas.

### 7.3.7. Análise técnica, econômica e ambiental integrada

Na Tabela 7.5 está apresentado um resumo do MSP e emissões de CO<sub>2</sub> eq encontradas nesta pesquisa, em comparação com os dados encontrados em outras pesquisas da literatura.

**Tabela 7.5.** Resumo do MSP e emissões de CO<sub>2</sub> eq da obtenção de bio-óleo via LHT e upgrading para a produção de SAF.

Referência	Processo	MSP do bio-óleo	Emissões de CO <sub>2</sub> eq
Este estudo	LHT e <i>upgrading</i>	5,27 \$.kg <sup>-1</sup>	-3,68 kg CO <sub>2</sub> eq.kg <sup>-1</sup>
	em uma etapa	16,42 \$.GGE <sup>-1</sup>	-95 g CO <sub>2</sub> eq.MJ <sup>-1</sup>
(Karka et al., 2024)	LHT seguida de <i>upgrading</i>	-	0,75 kg CO <sub>2</sub> eq.kg <sup>-1</sup> 0,02 kg CO <sub>2</sub> eq.MJ <sup>-1</sup>
(Zhou et al., 2024)	LHT e <i>upgrading</i> antes da separação das fases	-	1,8 kg CO <sub>2</sub> eq.kg <sup>-1</sup>
(Marangon et al., 2024a)	LHT seguida de <i>upgrading</i>	-	-51,6 g CO <sub>2</sub> eq.MJ <sup>-1</sup>
(Saral et al., 2022)	LHT seguida de <i>upgrading</i>	3,94 \$.GGE <sup>-1</sup>	-59,3 g CO <sub>2</sub> eq.MJ <sup>-1</sup>
(Zhang et al., 2022)	LHT seguida de <i>upgrading</i>	-	-2,5 kg CO <sub>2</sub> eq.kg <sup>-1</sup>
(Karan et al., 2022)	LHT e extração de proteínas	2,54 \$.GGE <sup>-1</sup> 7,2 \$.kg <sup>-1</sup> de proteínas	-
(Masoumi and Dalai, 2021)	LHT seguida de <i>upgrading</i>	3,27 \$.kg <sup>-1</sup>	1,9 kg CO <sub>2</sub> eq.kg <sup>-1</sup> 45,2 g CO <sub>2</sub> eq.MJ <sup>-1</sup>
(Ranganathan and Savithri, 2019)	LHT seguida de <i>upgrading</i>	4,3 \$.GGE <sup>-1</sup>	-
(Jiang et al., 2019)	LHT	11 \$.GGE <sup>-1</sup>	-
(Roles et al., 2020)	LHT seguida de <i>upgrading</i>	11,11 \$.GGE <sup>-1</sup>	21 g CO <sub>2</sub> eq.MJ <sup>-1</sup>

A LHT de microalgas é uma tecnologia promissora para a produção de biocombustíveis, especialmente considerando a necessidade de

descarbonização do setor de aviação. No entanto, a viabilidade econômica desse biocombustível ainda enfrenta desafios. Conforme apresentado na Tabela 7.5, o MSP do bio-óleo produzido via LHT de microalgas variou de 2,54 a 11 \$.kg<sup>-1</sup> e 3,27 a 16,42 \$.GGE<sup>-1</sup>, dependendo do *upgrading* empregado. Em comparação, o preço do querosene de aviação gira em torno de 2,50 a 4,00 \$.GGE<sup>-1</sup> (com variações conforme o mercado) (Airlines for America (A4A), 2025), tornando algumas rotas de produção do bio-óleo economicamente inviáveis sem incentivos de políticas públicas ou avanços tecnológicos para a redução dos custos de produção.

Além do fator econômico, o impacto ambiental do bio-óleo produzido via LHT apresentou variabilidade. As emissões de CO<sub>2</sub> eq podem representar impactos positivos, com a captura de até -95 g CO<sub>2</sub> eq.MJ<sup>-1</sup> e -3,68 kg CO<sub>2</sub> eq.kg<sup>-1</sup>, e impactos negativos, com a emissão de até 1,9 kg CO<sub>2</sub> eq.kg<sup>-1</sup> e 45,2 g CO<sub>2</sub> eq.MJ<sup>-1</sup>, dependendo da rota tecnológica adotada. Esses valores contrastam com os combustíveis fósseis convencionais, como o querosene de aviação, que possui emissões médias 0,5 kg CO<sub>2</sub> eq.kg<sup>-1</sup> (ecoinvent, n.d.; Jungbluth, 2007) e cerca de 12 g CO<sub>2</sub> eq. MJ<sup>-1</sup> (considerando um HHV de 42 MJ.kg<sup>-1</sup>).

Diante desse cenário, avanços tecnológicos são fundamentais para tornar o bio-óleo via LHT competitivo, tanto economicamente quanto ambientalmente. Melhorias na eficiência dos processos, redução dos custos de *upgrading* e implementação de políticas de incentivo são medidas essenciais. A adoção de tecnologias que resultem em emissões líquidas negativas pode representar um diferencial estratégico para a substituição do querosene de aviação por esse biocombustível. Além disso, a viabilidade comercial do bio-óleo está diretamente alinhada aos esforços globais de descarbonização, como o compromisso do setor aéreo de reduzir suas emissões em 50% até 2050.

Para viabilizar essa transição, os governos podem desempenhar um papel crucial. Parte dos subsídios atualmente destinados a tecnologias energéticas obsoletas – que divergem dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU – poderiam ser redirecionadas para sistemas avançados de combustíveis renováveis, fortalecendo sua competitividade e acelerando sua utilização (Roles et al., 2020).

Um dos desafios críticos para a competitividade dos biocombustíveis via LHT é a redução do custo da biomassa (Jiang et al., 2019). Uma estratégia potencial para mitigar essa limitação é o aproveitamento de coprodutos das microalgas, o que pode reduzir o MSP do bio-óleo. Entretanto, essa abordagem pode comprometer o desempenho ambiental do processo, exigindo um equilíbrio entre viabilidade econômica e impacto ambiental (Karan et al., 2023, 2022; Saral et al., 2022).

Outro aspecto relevante é a necessidade de um refino adicional ao bio-óleo para que ele possa ser convertido em SAF. Esse processamento pode ser realizado utilizando a infraestrutura convencional de refino de petróleo, contudo é importante que as emissões e os custos da produção inicial sejam minimizados (Karka et al., 2024).

Roles et al. (2020) indicam que, para que os biocombustíveis de microalgas via LHT alcancem competitividade comercial e sustentabilidade ambiental, o MSP do bio-óleo deve ser inferior a  $3,00 \text{ \$} \cdot \text{GGE}^{-1}$ , com emissões inferiores a  $47 \text{ g CO}_2 \text{ eq} \cdot \text{MJ}^{-1}$ . Para atingir esses parâmetros, são necessários avanços em diversas frentes, incluindo aumento da produtividade das microalgas, uso de energia solar fotovoltaica, valorização do preço do carbono, implementação de incentivos financeiros, escolha estratégica da localização das unidades de produção, definição de modelos de negócios otimizados e adaptação dos sistemas às políticas ambientais específicas (Roles et al., 2020).

Portanto, a viabilização do bio-óleo de microalgas como alternativa sustentável ao querosene de aviação dependerá da convergência de inovações tecnológicas, políticas regulatórias e incentivos econômicos, reforçando seu papel na transição energética do setor aeronáutico.

#### **7.4. Conclusão**

A produção de bio-óleo a partir de microalgas por meio da tecnologia de LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa, realizada a  $320 \text{ °C}$ , 30 min e 10 % catalisador com razão biomassa/água de 1:10 foi avaliada em termos técnicos, econômicos e ambientais.

Foi obtido um MSP do bio-óleo de 5,27 \$.kg<sup>-1</sup> e um tempo de retorno do investimento de 6,06 anos. No âmbito ambiental, a ACV demonstrou que a produção de bio-óleo resultou em impactos líquidos benéficos, destacando-se a captura de 3,68 kg CO<sub>2</sub> eq.kg<sup>-1</sup> de bio-óleo. Além da redução de emissões em diversas categorias, especialmente na toxicidade carcinogênica humana, ecotoxicidade terrestre e escassez de recursos fósseis. No entanto, a elevada demanda energética da etapa de LHT e *upgrading* catalítico representou um aspecto a ser melhorado, contribuindo para 63% das emissões prejudiciais do ciclo produtivo.

Para a viabilização comercial do bio-óleo derivado de microalgas, torna-se essencial o aprimoramento dos rendimentos da conversão termoquímica e a maximização da produtividade da biomassa, a fim de reduzir os custos associados ao reator e ao consumo energético. Dessa forma, a LHT de microalgas configura-se como uma alternativa promissora para a obtenção de SAF, embora desafios técnicos e econômicos ainda precisem ser superados para se alcançar a produção em larga escala.

## 7.5. Referências

- Airlines for America (A4A), 2025. Daily Jet Fuel Spot Prices (Five-Day Rolling Avg.) [WWW Document]. URL <https://www.airlines.org/dataset/argus-us-jet-fuel-index/>
- Almomani, F., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Aghbashlo, M., Omar, A., Joo, S.W., Vasseghian, Y., Karimi-Maleh, H., Shiung Lam, S., Tabatabaei, M., Rezania, S., 2023. Comprehensive insights into conversion of microalgae to feed, food, and biofuels: Current status and key challenges towards implementation of sustainable biorefineries. *Chem. Eng. J.* 455, 140588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140588>
- Althaus, H.J., Chudacoff, M., Hischier, R., Jungbluth, N., Osses, M., Primas, A., 2007. Life Cycle Inventories of Chemicals. Final report ecoinvent data v2.0 No. 8. EMPA, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH, Online-Version under: [www.ecoinvent.org](http://www.ecoinvent.org).
- Bardon, P., Massol, O., 2025. Decarbonizing aviation with sustainable aviation fuels: Myths and realities of the roadmaps to net zero by 2050. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 211, 115279. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115279>
- Borazjani, Z., Azin, R., Osfouri, S., 2024. Kinetics studies and performance analysis of algae hydrothermal liquefaction process. *Biomass Convers. Biorefinery* 14, 19257–19284. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04067-2>

- 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* 305, 135508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135508>
- Cao, B., Hu, S., Zhu, K., Pan, C., Marrakchi, F., Ni, J., Yuan, C., Qian, L., Chen, H., Yuan, J., Abomohra, A., Bartocci, P., Fantozzi, F., Wang, S., 2023. Response surface optimization of product yields and biofuel quality during fast hydrothermal liquefaction of a highly CO<sub>2</sub>-tolerant microalgae. *Sci. Total Environ.* 860, 160541. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160541>
- Chen, J., Zhang, J., Pan, W., An, G., Deng, Y., Li, Y., Hu, Y., Xiao, Y., Liu, T., Leng, S., Chen, J., Li, J., Peng, H., Leng, L., Zhou, W., 2022. A novel strategy to simultaneously enhance bio-oil yield and nutrient recovery in sequential hydrothermal liquefaction of high protein microalgae. *Energy Convers. Manag.* 255, 115330. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115330>
- Chireshe, F., Petersen, A.M., Ravinath, A., Mnyakeni, L., Ellis, G., Viljoen, H., Vienings, E., Wessels, C., Stafford, W.H.L., Bole-Rentel, T., Reeler, J., Görgens, J.F., 2025. Cost-effective sustainable aviation fuel: Insights from a techno-economic and logistics analysis. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 210, 115157. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115157>
- 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. *Sci. Total Environ.* 726, 137961. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137961>
- Deng, G., Tang, X., Ma, X., Ling, S., Fei, F., Mao, Q., Li, J., 2024. Effects of different catalytic liquefaction of bio-oil on hydrothermal upgrading of heavy oil: A comprehensive analysis of composition, desulfurization and hydrogenation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 179, 106455. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106455>
- Dones, R., Bauer, C., Bolliger, R., Burger, B., Heck, T., Röder, A., Institut, P.S., Emmenegger, M.F., Frischknecht, R., Jungbluth, N., Tuchschnid, M., 2007. Life Cycle Inventories of Energy Systems: Results for Current Systems in Switzerland and other UCTE Countries,ecoinvent report No. 5, v2.0. Paul Scherrer Institut Villigen, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH, from [www.ecoinvent.org](http://www.ecoinvent.org).
- Dong, S., Liu, Z., Yang, X., 2024. Hydrothermal liquefaction of biomass for jet fuel precursors: A review. *Chinese Chem. Lett.* 35, 109142. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2023.109142>
- ecoinvent, n.d. Ecoinvent database - Life Cycle Assessment [WWW Document]. URL <https://ecoinvent.org/>
- Gawali, S., Alam, S.N., Tilva, J., Jagadale, K., Singh, B., Guldhe, A., 2025. Development of scalable cultivation strategy for microalgal biomass generation using wastewater and integrated biorefinery approach for biofuel production. *J. Environ. Chem. Eng.* 13, 115441. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.115441>

- Herrera, A., D'Imporzano, G., Acien Fernandez, F.G., Adani, F., 2021. Sustainable production of microalgae in raceways: Nutrients and water management as key factors influencing environmental impacts. *J. Clean. Prod.* 287, 125005. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125005>
- Intratec Solutions LLC, 2025. Industry Economics Worldwide | Full Sample of Industrial Utilities [WWW Document]. URL <https://www.intratec.us/products/industry-economics-worldwide/utility/full-sample?selectedOption=cooling-water> (accessed 2.21.25).
- Jiang, Y., Jones, S.B., Zhu, Y., Snowden-Swan, L., Schmidt, A.J., Billing, J.M., Anderson, D., 2019. Techno-economic uncertainty quantification of algal-derived biocrude via hydrothermal liquefaction. *Algal Res.* 39, 101450. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101450>
- Jungbluth, N., 2007. Erdöl. In: Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz (Ed. Dones R.). ecoinvent report No. 6-IV, Swiss Centre for Life Cycle Inventori.
- Karan, H., Roles, J., Hankamer, B., Ross, I.L., 2023. Targeting greens and yellows: A solar biorefinery analysis for the microalgae-based co-production of pigments, proteins, and fuel. *Algal Res.* 74, 103187. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2023.103187>
- Karan, H., Roles, J., Ross, I.L., Ebrahimi, M., Rackemann, D., Rainey, T., Hankamer, B., 2022. Solar biorefinery concept for sustainable co-production of microalgae-based protein and renewable fuel. *J. Clean. Prod.* 368, 132981. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132981>
- Karka, P., Johannsen, I., Papadokostantakis, S., 2024. Hydrothermal liquefaction integrated with wastewater treatment plants – life cycle assessment and techno-economic analysis of process system options. *Sustain. Energy Fuels* 8, 3438–3451. <https://doi.org/10.1039/D3SE01211E>
- Kumar, J.M.S., Prakash, R., Panneerselvam, P., 2025. Hydrothermal liquefaction – A sustainable technique for present biofuel generation: Opportunities, challenges and future prospects. *Fuel* 385, 134141. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134141>
- Kumar, V., Sharma, N., Abdelaal, A.S., Chakraborty, P., Thomas, J., Duhan, L., Pasrija, R., Dogra, S., Jayaraj, I., 2025. Bio-oil production and catalytic upgrade to value added product: A review on recent technologies. *J. Energy Inst.* 118, 101880. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101880>
- Lahijani, P., Mohammadi, M., Rahman, A., Ismail, F., 2022. Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation : A review of recent progress. *Energy Convers. Manag.* 268, 115956. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115956>
- Lau, J.I.C., Wang, Y.S., Ang, T., Seo, J.C.F., Khadaroo, S.N.B.A., Chew, J.J., Ng Kay Lup, A., Sunarso, J., 2024. Emerging technologies, policies and challenges toward implementing sustainable aviation fuel (SAF). *Biomass and Bioenergy* 186, 107277. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107277>

- 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, 129377. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.129377>
- Magalhães, B.C., Checa, R., Lorentz, C., Prévot, M., Afanasiev, P., Laurenti, D., Geantet, C., 2023. Catalytic Hydrotreatment of Algal HTL Bio-Oil over Phosphide, Nitride, and Sulfide Catalysts. *ChemCatChem* 15. <https://doi.org/10.1002/cctc.202300025>
- Marangon, B.B., Castro, J. de S., Assemany, P.P., Machado, N.A., Calijuri, M.L., 2024a. Wastewater-grown microalgae biomass as a source of sustainable aviation fuel: Life cycle assessment comparing hydrothermal routes. *J. Environ. Manage.* 360, 121164. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121164>
- Marangon, B.B., Castro, J.D.S., Calijuri, M.L., 2024b. Aviation fuel based on wastewater-grown microalgae: Challenges and opportunities of hydrothermal liquefaction and hydrotreatment. *J. Environ. Manage.* 354, 120418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120418>
- Marinič, D., Grilc, M., Hočevar, B., Delrue, F., Likozar, B., 2023. Liquefaction, cracking and hydrogenation of microalgae biomass resources to CO<sub>2</sub> negative advanced biofuels: Mechanisms, reaction microkinetics and modelling. *Renew. Energy* 203, 382–393. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.12.055>
- Masoumi, S., Dalai, A.K., 2021. 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* 151, 106168. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106168>
- Medeiros, D.L., Moreira, Í.T.A., 2022. Microalgae biomass production from cultivation in availability and limitation of nutrients: The technical, environmental and economic performance. *J. Clean. Prod.* 370, 133538. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133538>
- Moazezi, M.R., Bayat, H., Tavakoli, O., Hallajisani, A., 2022. Hydrothermal liquefaction of *Chlorella vulgaris* and catalytic upgrading of product: Effect of process parameter on bio-oil yield and thermodynamics modeling. *Fuel* 318, 123595. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123595>
- Moser, L., Penke, C., Batteiger, V., 2021. An In-Depth Process Model for Fuel Production via Hydrothermal Liquefaction and Catalytic Hydrotreating. *Processes* 9, 1172. <https://doi.org/10.3390/pr9071172>
- Okolie, J.A., Moradi, K., Rogachuk, B.E., Narra, B.N., Ogbaga, C.C., Okoye, P.U., Adeleke, A.A., 2024. Data-Driven Framework for the Techno-Economic Assessment of Sustainable Aviation Fuel from Pyrolysis. *BioEnergy Res.* 18, 6. <https://doi.org/10.1007/s12155-024-10803-x>
- Peters, M.S., Timmerhau, K.D., West, R.E., 2003. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw-Hill Education.

- Piyatilleke, S., Thevarajah, B., Nimarshana, P.H.V., Ariyadasa, T.U., 2025. Microalgal biofuels: Challenges and prospective in the framework of circular bioeconomy. *Energy Nexus* 17, 100338. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2024.100338>
- Procurement Resource, 2024. Cyclohexane Price Trend and Forecast [WWW Document]. URL <https://www.procurementresource.com/resource-center/cyclohexane-price-trends> (accessed 2.21.25).
- Qi, J., Liu, J., Chen, G., Yao, J., Yan, B., Yi, W., Zao, H., Xu, S., 2023. Hydrogen production from municipal solid waste via chemical looping gasification using CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel as oxygen carrier: An Aspen Plus modeling. *Energy Convers. Manag.* 294, 117562. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117562>
- Ranganathan, P., Savithri, S., 2019. Techno-economic analysis of microalgae-based liquid fuels production from wastewater via hydrothermal liquefaction and hydroprocessing. *Bioresour. Technol.* 284, 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.087>
- Resurreccion, E.P., Kumar, S., 2021. Catalytic and Non-Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Microalgae, in: *Catalysis for Clean Energy and Environmental Sustainability*. Springer International Publishing, Cham, pp. 149–183. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-65017-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-65017-9_6)
- Rojas, M., Manrique, R., Hornung, U., Funke, A., Mullen, C.A., Chejne, F., Maya, J.C., 2025. Advances and challenges on hydrothermal processes for biomass conversion: Feedstock flexibility, products, and modeling approaches. *Biomass and Bioenergy* 194, 107621. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2025.107621>
- Roles, J., Yarnold, J., Wolf, J., Stephens, E., Hussey, K., Hankamer, B., 2020. Charting a development path to deliver cost competitive microalgae-based fuels. *Algal Res.* 45, 101721. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101721>
- Ruiz, M., Lérová, T., Bourgault, G., Wernet, G., 2014. Documentation of changes implemented in ecoinvent v3.1. Zurich, CH, from [www.ecoinvent.org](http://www.ecoinvent.org).
- Saral, J.S., Satheesh, A.R., Ranganathan, P., 2022. Economic and environmental analysis of algal biorefinery for the production of renewable fuels and co-product. *Energy Convers. Manag.* X 14, 100189. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100189>
- 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., 2024. Biofuel from wastewater-grown microalgae: A biorefinery approach using hydrothermal liquefaction and catalyst upgrading. *J. Environ. Manage.* 368, 122091. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.122091>
- Sleeswijk, A.W., van Oers, L.F.C.M., Guinée, J.B., Struijs, J., Huijbregts, M.A.J., 2008. Normalisation in product life cycle assessment: An LCA of the global and European economic systems in the year 2000. *Sci. Total Environ.* 390, 227–240. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.040>
- Stephy, G.M., Surendarnath, S., Flora, G., Amesho, K.T.T., 2025. Microalgae for

- Sustainable Biofuel Generation: Innovations, Bottlenecks, and Future Directions. *Environ. Qual. Manag.* 34. <https://doi.org/10.1002/tqem.70019>
- Wang, Y., Zhang, Y., Yoshikawa, K., Li, H., Liu, Z., 2021. Effect of biomass origins and composition on stability of hydrothermal biocrude oil. *Fuel* 302, 121138. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121138>
- Yahaya, E., Yeo, W.S., Nandong, J., 2025. Optimization of microalgae cultivation and CO<sub>2</sub> capture in a three-stage bubble column photobioreactor: Evaluation of control strategies. *Process Saf. Environ. Prot.* 196, 106906. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.106906>
- Yang, F., Yao, Y., 2025. Sustainable aviation fuel pathways: Emissions, costs and uncertainty. *Resour. Conserv. Recycl.* 215, 108124. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2025.108124>
- Zaman, M.G., Xu, H., Bi, Z., Patel, B., Samec, N., Vujanovic, M., Guo, Y., 2025. Biofuel Production Boosted by Plastic Waste: Co-Hydrothermal Liquefaction of Plastic and Biomass toward Sustainable Energy. *Ind. Eng. Chem. Res.* 64, 1876–1893. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c03663>
- Zhang, X., Shi, Y., Chen, Y., Hu, H., Cheng, F., Li, R., Wu, Y., 2022. Ecosystem simulation and environmental impact analysis of transforming microalgae to produce jet fuel. *J. Clean. Prod.* 333, 130100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130100>
- Zhou, S., Lin, M., Zhang, X., Zhan, L., Li, R., Wu, Y., 2024. Study of life cycle assessment: Transforming microalgae to biofuel through hydrothermal liquefaction and upgrading in organic or aqueous medium. *J. Clean. Prod.* 444, 140942. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140942>
- Zhu, Y., Qin, Y., Song, W., Jin, X., Zhao, Y., 2025. Catalytic hydrothermal liquefaction of algae biomass for the production of high quality bio-oil: Effects of active metals and reaction process parameters. *J. Energy Inst.* 120, 102018. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2025.102018>

## 8. CONCLUSÃO GERAL

A combinação entre a produção de combustível sustentável de aviação (SAF) e tratamento de águas residuárias está alinhada com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas, representando uma oportunidade vantajosa tanto para a aviação quanto para o saneamento.

Por meio da avaliação do ciclo de vida (ACV), comparou-se as rotas *oil-to-jet* e *gas-to-jet* para produção de bioquerosene a partir de microalgas, considerando os processos de gaseificação hidrotérmica seguida de síntese de Fischer-Tropsch (G+FT) e liquefação hidrotérmica (LHT) com *upgrading*. A partir dessa análise, obteve-se que a rota G+FT apresentou impactos ambientais mais elevados em todas as 18 categorias de impacto analisadas. Enquanto, a LHT mostrou um melhor desempenho ambiental, gerando créditos de CO<sub>2</sub> e demonstrando potencial para produção sustentável de SAF.

Nos experimentos de LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa realizados obteve-se o maior rendimento de bio-óleo (23,07 % em base seca) foi obtido na reação a 320 °C por 30 minutos, utilizando 10 % de catalisador. A temperatura de reação teve um impacto significativo no rendimento do bio-óleo, sendo 327 °C a condição ótima estimada para maximizar a produção. O catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado teve papel significativo na redução do teor de enxofre, sendo 16 % a concentração ideal estimada para minimizar esse elemento. Por meio da análise química do bio-óleo, foi possível identificar a predominância de hidrocarbonetos aromáticos, além da presença de alcanos e cicloalcanos em menor quantidade. No entanto, isso indicou a necessidade de refino adicional para torná-lo adequado como SAF.

A viabilidade técnica, econômica e ambiental da produção de bio-óleo via LHT e *upgrading* catalítico em uma etapa foi avaliada por meio de simulação no *software* Aspen Plus. A produção de bio-óleo a 320 °C por 30 min com 10 % catalisador apresentou um preço mínimo de venda de 5,27 \$.kg<sup>-1</sup>. No aspecto ambiental, com a ACV, encontrou-se impactos líquidos benéficos, destacando-se a captura de -95 g CO<sub>2</sub> eq.MJ<sup>-1</sup>.

Adicionalmente, comparando a modelagem experimental e a baseada em dados secundários demonstrou coerência nos resultados, com emissões de  $-95 \text{ g CO}_2 \text{ eq.MJ}^{-1}$  e  $-51,6 \text{ g CO}_2 \text{ eq.MJ}^{-1}$ , respectivamente, reforça-se a confiabilidade dos modelos adotados.

Diante dos resultados apresentados, confirmou-se que a LHT tem potencial para se tornar uma tecnologia viável para a produção de SAF a partir de microalgas, desde que sejam superados desafios, principalmente técnicos e econômicos. A otimização do uso de catalisadores, a redução da demanda energética e a valorização dos subprodutos são fatores-chave para tornar o processo mais sustentável e economicamente competitivo.

## 9. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos, acredita-se que os esforços devem ser direcionados não apenas para a melhoria da qualidade do bio-óleo e maximização de seu rendimento, mas também para a valorização dos subprodutos gerados ao longo do processo. As fases aquosa e sólida apresentam potencial de aproveitamento em diferentes aplicações, o que pode contribuir para o desenvolvimento de uma abordagem mais integrada e sustentável na produção de SAF a partir de microalgas, tornando a biorrefinaria mais atrativa econômica e ambientalmente.

Além disso, a otimização dos catalisadores merece maior atenção, considerando tanto o seu desenvolvimento quanto sua recuperação e reutilização. Estudos mais aprofundados são necessários para entender melhor a degradação dos catalisadores ao longo do tempo, sua regeneração e formas de reduzir seu impacto ambiental e econômico. A interação entre o catalisador, a biomassa e o meio reacional também precisa ser mais bem compreendida, buscando aprimorar sua eficiência e prolongar sua vida útil, além de reduzir a necessidade de insumos e resíduos no processo.

Outro aspecto relevante é a aplicação de pré-tratamentos na biomassa, que pode influenciar significativamente o rendimento e a composição do bio-óleo. Investigação sobre diferentes métodos de pré-tratamento e suas implicações na distribuição e composição dos subprodutos se faz necessária, especialmente para avaliar seu impacto na qualidade final do biocombustível. Estudos futuros também podem explorar a integração desses processos com outras tecnologias de conversão de biomassa, visando um melhor aproveitamento da matéria-prima e maior eficiência energética.

Por fim, considerando a elevada demanda energética da LHT e do *upgrading* catalítico, torna-se essencial buscar estratégias para reduzir o consumo energético e melhorar a integração dos processos. Alternativas como o aproveitamento de energia residual, o uso de fontes renováveis e a implementação de melhorias nos sistemas de reação podem contribuir para uma produção mais sustentável e economicamente viável. Dessa forma, novas pesquisas são fundamentais para consolidar a viabilidade técnica e econômica

da produção de SAF a partir de microalgas, promovendo o avanço dessa tecnologia em direção à aplicação industrial.

## REFERÊNCIAS

ASTM. **Designation: D7566 – 21 Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons.** ASTM International. [s.l.: s.n.].

ATAG. Waypoint 2050 Second Edition. Air Transport Action Group (ATAG). n. September, p. 108, 2021.

GRANGEIA, C.; SANTOS, L.; LAZARO, L. L. B. The Brazilian biofuel policy (RenovaBio) and its uncertainties: An assessment of technical, socioeconomic and institutional aspects. **Energy Conversion and Management: X**, v. 13, p. 100156, jan. 2022.

HOU, S.; CHEN, X.; QIU, R. Sustainable biofuel consumption in air passenger transport driven by carbon-tax policy. **Sustainable Production and Consumption**, v. 31, p. 478–491, maio 2022.

IPCC. **Climate Change 2021 – The Physical Science Basis. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).** [s.l.] Cambridge University Press, 6 jul. 2023. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9781009157896/type/book>>.

LIM, J. H. K. et al. Utilization of microalgae for bio-jet fuel production in the aviation sector: Challenges and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, n. September 2020, p. 111396, out. 2021.

MENDONÇA, H. V. DE et al. Microalgae in a global world: New solutions for old problems? **Renewable Energy**, v. 165, p. 842–862, 1 mar. 2021.

PRUSSI, M. et al. Are algae ready to take off? GHG emission savings of algae-to-kerosene production. **Applied Energy**, v. 304, p. 117817, 15 dez. 2021.

## APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR DO CAPÍTULO II

Table S1 presents the data used from the Ecoinvent v.3.8 database to model the inputs (energy inputs and inputs) as “known technosphere inputs”.

**Table S1.** Background data used in modeling as “known inputs from the technosphere”.

Input	Description	Documentation
Alumina support for catalysts	Aluminium oxide, metallurgical {CN}  aluminium oxide production   APOS, S	Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)
Nitrogen fertilizer for microalgae growth	Ammonium nitrate {RoW}  calcium nitrate production   APOS, S	Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)
Carbon supplementation for microalgae growth	Carbon dioxide, liquid {RoW}  production   APOS, S	Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)
Cobalt for Fischer-Tropsch synthesis catalyst	Cobalt {GLO}  production   APOS, S	Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)
Dichloromethane for separation of bio-oil and aqueous phase from hydrothermal liquefaction	Dichloromethane {RoW}  production   APOS, S	Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)
Electricity input for fuel fractionation	Electricity, high voltage {BR}  production mix   APOS, S	Life cycle inventories of energy systems, ecoinvent report No. 5 (Dones et al., 2007)

Energy input (heat/steam) for the modeled processes	Heat, from steam, in chemical industry {RoW}  steam production, as energy carrier, in chemical industry   APOS, S	Life cycle inventories of energy systems, ecoinvent report No. 5 (Dones et al., 2007)
Phosphate fertilizer for microalgae growth	Inorganic phosphorus fertiliser, as P2O5 {RER}  nutrient supply from triple superphosphate   APOS, S	Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)
Molybdenum for the catalyst for the hydrotreatment of bio-oil obtained by hydrothermal liquefaction	Molybdenum {RoW}  production   APOS, S	Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)
Platinum for oil hydrotreatment catalyst obtained after Fischer-Tropsch synthesis	Platinum {RER}  treatment of automobile catalyst   APOS, S	Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)
Nickel for the catalyst for the hydrotreatment of bio-oil obtained by hydrothermal liquefaction	Sulfuric acid {GLO}  smelting and refining of nickel concentrate, 16% Ni   APOS, S	Life cycle inventories of chemicals, ecoinvent report No. 8 (Althaus et al., 2007)
Clean water for biomass growth	Tap water {RoW}  tap water production, conventional treatment   APOS, S	Documentation of changes implemented in ecoinvent v3.1 (Ruiz et al., 2014)

Note: APOS, S stands for Allocation at the point of substitution, System; {CN} refers to data from China; {RoW} refers to “Rest-of-the-Word” average data, excluding Europe; {GLO} considers global average data; {BR} refers to average data for Brazil; {RER} refers to data from Europe.

Table S2 presents the composition of the aqueous phase generated in hydrothermal liquefaction (HTL) and gasification followed by Fischer-Tropsch synthesis (G+FT) and in Table S3 the composition of the gas generated in HTL.

**Table S2.** Composition of the aqueous phase generated at HTL and G+FT.

Process	Compound		
	Total organic carbon (TOC) (mg/L)	Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) (mg/L)	Phosphate (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) (mg/L)
HTL	94.6	62.0	6.4
G+FT	83.4	55.7	3.1

Reference: Leng et al. (2021).

**Table S3.** Composition of the gas generated at HTL.

Compound	Quantity (%)
CO <sub>2</sub>	94.2
CO	4.7
CH <sub>4</sub>	1.0
H <sub>2</sub>	0.1

Reference: Tzanetis et al. (2017).

The composition of syngas in the stages of the process of converting microalgae into aviation fuel by G+FT is presented in Table S4.

**Table S4.** Composition of syngas in each stage of the process of converting microalgae into aviation fuel by G+FT.

H <sub>2</sub> O (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	CO (%)	H <sub>2</sub> /CO (mol/mol)	Reference
Gasification						
79.7	14	0.5	5,5	0.30	23.3	(Rahbari et al., 2018)
78.0	17	0.07	4.0	0.02	49.0	(Onigbajumo et al., 2021)
Purification						
0.2	0.2	9.6	0,3	89.7	1.5	(Rahbari et al., 2018)
		10		90.0	1.6	(Onigbajumo et al., 2021)
Hydrogenation						
0.0	0.2	13.1	0,3	86.4	2.1	(Rahbari et al., 2018)
		19.0		81.0	3.3	(Onigbajumo et al., 2021)

Table S5 presents the life cycle inventory containing the mass and energy balances used in modeling in SimaPro to obtain potential environmental impacts.

**Table S5.** HTL and G+FT life cycle inventory.

HTL route					G+FT route				
Stage	Type	Description	Value	Unit	Stage	Type	Description	Value	Unit
Liquefaction	Product				Gasification	Product			

	Bio-oil	18.23	kg			Syngas	15.00	kg
	Avoided products					Avoided products		
	Heat/steam	104.16	MJ			Heat/steam	160.00	MJ
	Input					Input		
	Heat/steam	130.20	MJ			Heat/steam	200.00	MJ
	Output					Output		
	Water	7.08	kg			C	3.00	kg
	CO	0.08	kg			Ash	2.00	kg
	CO <sub>2</sub>	1.67	kg					
	CH <sub>4</sub>	0.02	kg					
	H <sub>2</sub>	0.00	kg					
	Phase separation					Purification		
	Product					Product		
	Bio-oil	8.74	kg			Syngas	5.66	kg
	Avoided products					Input		
	DCM	23.22	kg			Electricity	1.40	kWh
	Input					Output		
	Heat/steam	1.80	MJ			Water	10.39	kg
	DCM	23.69	kg			TOC	8,67	mg
	Output					NH <sub>4</sub>	5.79	mg
	Slags and ashes	2.41	kg			PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.32	mg
	TOC	6.70	mg			CO <sub>2</sub>	0.04	mg
	NH <sub>4</sub>	4.39	mg					
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.45	mg			Fischer-Tropsch		
	Hydrotreatment					Product		
	Product					Light fraction	7.06	kg
	Biofuels	7.87	kg			Heavy fraction	10.60	kg
						Avoided products		
						Heat/steam	30.63	MJ
						Input		
						H <sub>2</sub>	0.76	kg

Input				Heat/steam	6.37	MJ
Heat/steam				33.27	MJ	
H <sub>2</sub>				0.28	kg	
Mo				0.05	kg	
Ni				0.009	kg	
Aluminium				0.38	kg	
Fractionation				Hydrotreatment		
Product				Product		
Naphtha/Gasoline				2.03	kg	
Kerosene				5.31	kg	
Diesel				0.62	kg	
Wax				0.87	kg	
Input				Input		
Electricity				1.60	kWh	
				Oil		
				H <sub>2</sub>		
				Heat/steam		
				Platinum		
				Silica		
				Aluminium		
				Fractionation		
				Product		
				Naphtha /Gasoline		
				Kerosene		
				Diesel		
				Wax		
				Input		
				Electricity		

Table S6 presents the potential environmental impacts of each scenario in the 18 categories evaluated and Table S7 shows the normalized results.

**Table S6.** Characterization of the potential environmental impacts of obtaining aviation biofuel via HTL and via G+FT.

Impact category	Unit	HLT	G+FT
Global warming	kg CO <sub>2</sub> eq	-3.5E+01	1.5E+02
Stratospheric ozone depletion	kg CFC11 eq	-3.5E-05	1.1E-04
Ionizing radiation	kBq Co-60 eq	-1.7E-01	5.7E+00
Ozone formation, Human health	kg NO <sub>x</sub> eq	9.8E-03	4.8E-01
Fine particulate matter formation	kg PM <sub>2.5</sub> eq	-1.5E-02	5.5E-01
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NO <sub>x</sub> eq	1.0E-02	4.9E-01
Terrestrial acidification	kg SO <sub>2</sub> eq	-1.1E-02	1.6E+00
Freshwater eutrophication	kg P eq	-9.4E-04	2.2E-02
Marine eutrophication	kg N eq	1.5E-03	2.4E-02
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	-5.3E+00	9.2E+03
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	8.2E-03	6.6E-01
Marine ecotoxicity	kg 1,4-DCB	1.1E-02	4.5E+00
Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	-4.1E-02	1.1E+01
Human non-carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	1.1E+00	3.3E+02
Land use	m <sup>2</sup> a crop eq	1.1E+00	1.0E+01
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	4.6E-01	4.8E+01
Fossil resource scarcity	kg oil eq	-1.3E-01	5.6E+01
Water consumption	m <sup>3</sup>	-4.0E+01	-1.0E+01

**Table S7.** Standardization of the potential environmental impacts of obtaining aviation biofuel via LHT and via G+FT.

Impact category	HTL	G+FT
Global warming	-4.4E-03	1.8E-02
Stratospheric ozone depletion	-5.8E-04	1.9E-03
Ionizing radiation	-3.5E-04	1.2E-02
Ozone formation, Human health	4.8E-04	2.3E-02
Fine particulate matter formation	-5.7E-04	2.2E-02
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	5.8E-04	2.8E-02
Terrestrial acidification	-2.7E-04	3.9E-02
Freshwater eutrophication	-1.4E-03	3.4E-02
Marine eutrophication	3.3E-04	5.3E-03
Terrestrial ecotoxicity	-3.5E-04	6.1E-01
Freshwater ecotoxicity	3.2E-04	2.6E-02
Marine ecotoxicity	2.5E-04	1.0E-01
Human carcinogenic toxicity	-4.0E-03	1.1E+00
Human non-carcinogenic toxicity	3.5E-05	1.0E-02
Land use	1.8E-04	1.7E-03
Mineral resource scarcity	3.9E-06	4.0E-04
Fossil resource scarcity	-1.3E-04	5.7E-02
Water consumption	-1.5E-01	-3.9E-02

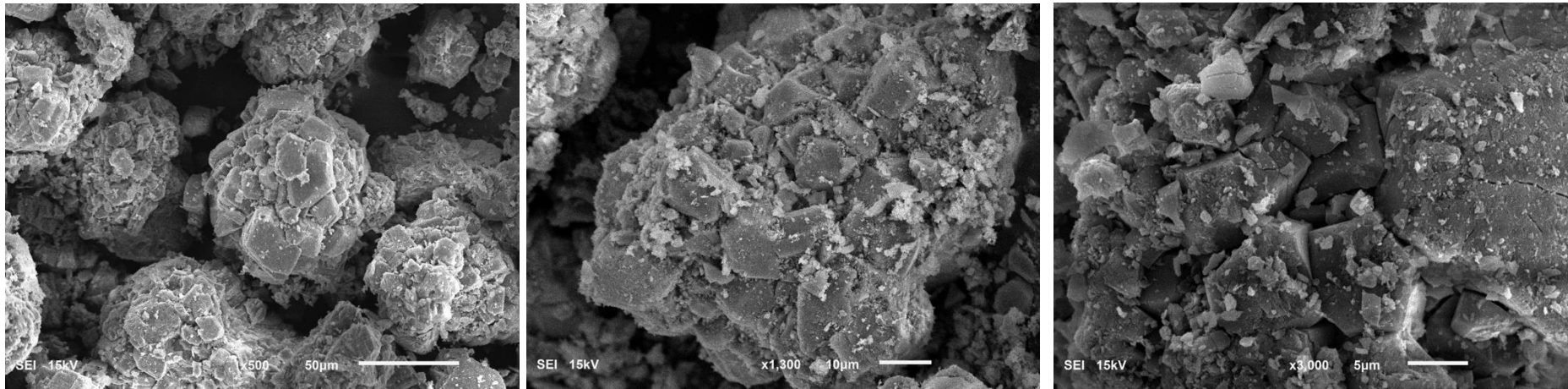
## References

- Althaus, H.J., Chudacoff, M., Hischer, R., Jungbluth, N., Osses, M., Primas, A., 2007. Life Cycle Inventories of Chemicals. Final report ecoinvent data v2.0 No. 8. EMPA, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH, Online-Version under: [www.ecoinvent.org](http://www.ecoinvent.org).
- Dones, R., Bauer, C., Bolliger, R., Burger, B., Heck, T., Röder, A., Institut, P.S., Emmenegger, M.F., Frischknecht, R., Jungbluth, N., Tuchschnid, M., 2007. Life Cycle Inventories of Energy Systems : Results for Current Systems in Switzerland and other UCTE Countries, ecoinvent report No. 5, v2.0. Paul Scherrer Institut Villigen, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf, CH, from [www.ecoinvent.org](http://www.ecoinvent.org).
- Leng, L., Yang, L., Chen, J., Hu, Y., Li, H., Li, H., Jiang, S., Peng, H., Yuan, X., Huang, H., 2021. Valorization of the aqueous phase produced from wet and dry thermochemical processing biomass: A review. *J. Clean. Prod.* 294, 126238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126238>
- Onigbajumo, A., Taghipour, A., Ramirez, J., Will, G., Ong, T.-C., Couperthwaite, S., Steinberg, T., Rainey, T., 2021. Techno-economic assessment of solar thermal and alternative energy integration in supercritical water gasification of microalgae. *Energy Convers. Manag.* 230, 113807. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113807>
- Rahbari, A., Venkataraman, M.B., Pye, J., 2018. Energy and exergy analysis of concentrated solar supercritical water gasification of algal biomass. *Appl. Energy* 228, 1669–1682. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.07.002>
- Ruiz, M., Lérová, T., Bourgault, G., Wernet, G., 2014. Documentation of changes implemented in ecoinvent v3.1. Zurich, CH, from [www.ecoinvent.org](http://www.ecoinvent.org).
- Tzanetis, K.F., Posada, J.A., Ramirez, A., 2017. Analysis of biomass hydrothermal liquefaction and biocrude-oil upgrading for renewable jet fuel production: The impact of reaction conditions on production costs and GHG emissions performance. *Renew. Energy* 113, 1388–1398. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.06.104>

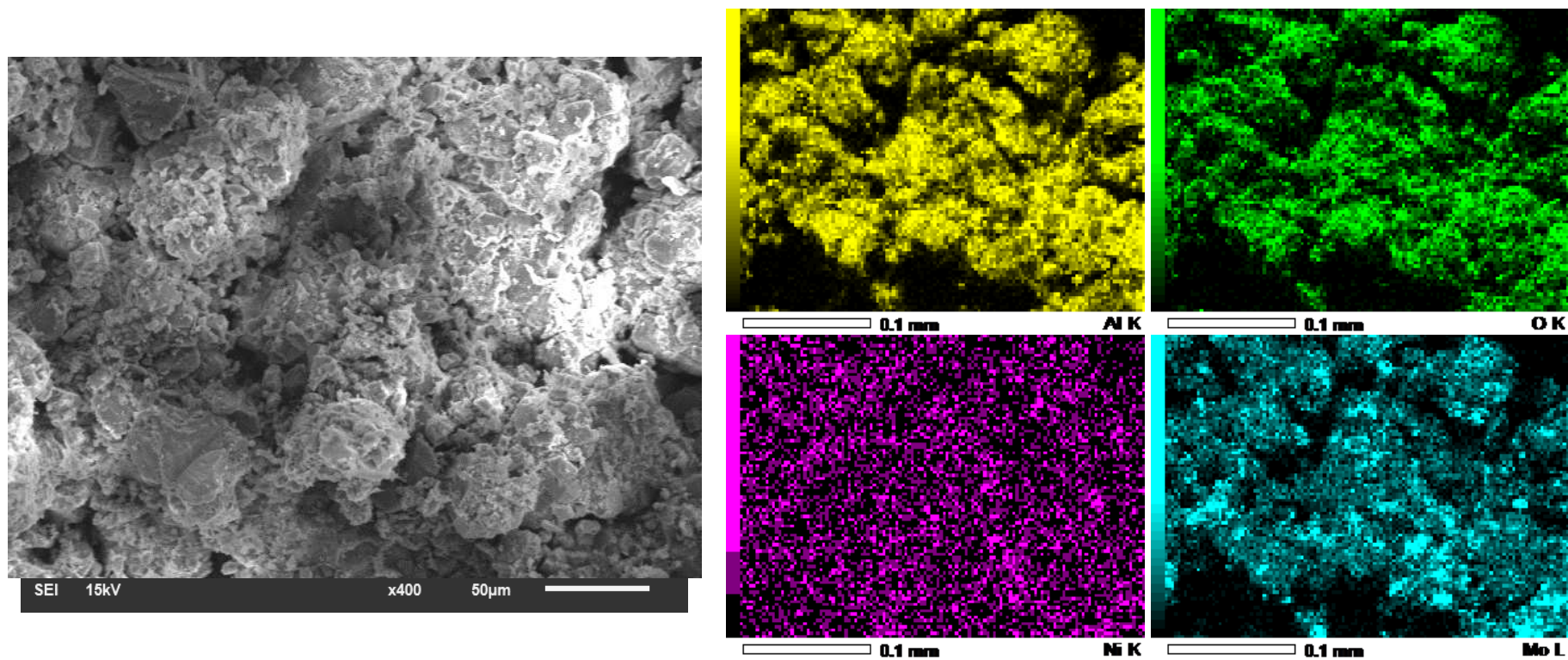
## **APÊNDICE B – MATERIAL SUPLEMENTAR DO CAPÍTULO III**

Imagens da superfície do catalisador, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Figura S6.1). Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para identificar os principais elementos presentes no catalisador (Figura S6.2).

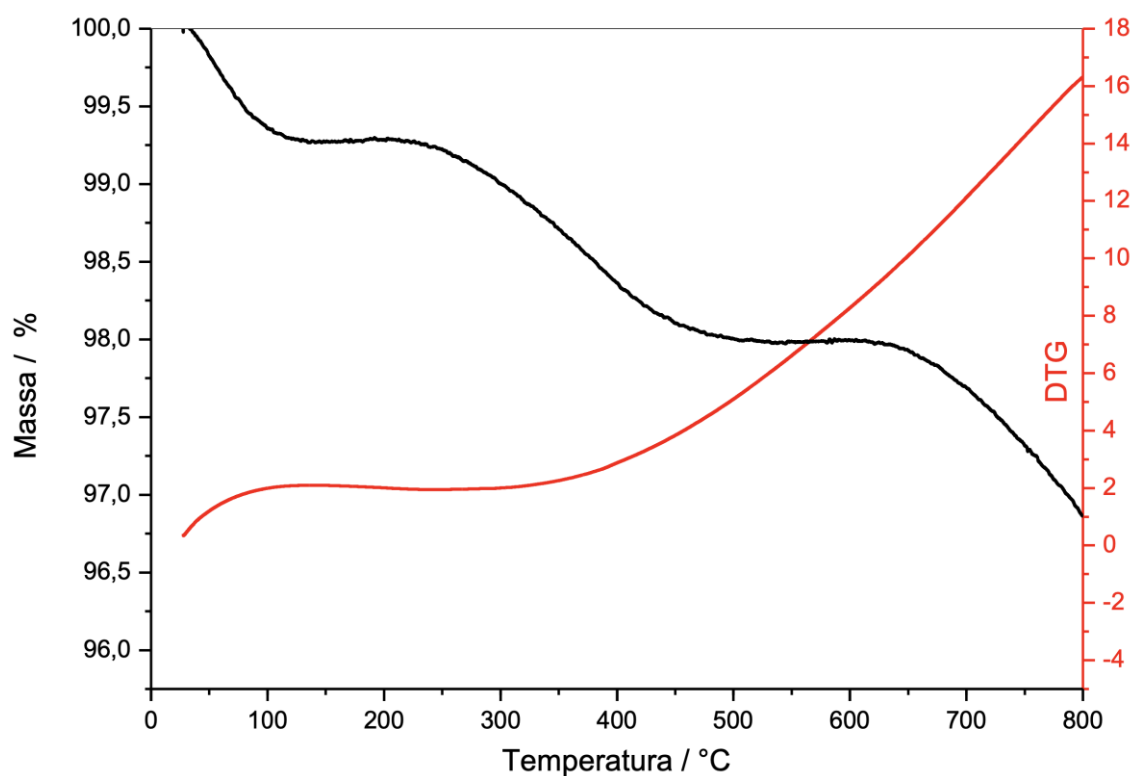
Curva de degradação do catalisador e taxa de variação de massas (derivada termogravimétrica, DTG), obtida por análise termogravimétrica (TGA) (Figura S6.3).



**Figura S6.1.** Imagens da superfície do catalisador, obtidas por MEV, em três aumentos x500, x1.300 e x3.000.



**Figura S6.2.** Imagens da superfície do catalisador, com identificação dos principais elementos componentes (MEV/EDS).



**Figura S6.3.** Resultado da TGA/DTG do catalisador.

Reações realizadas, com base no planejamento experimental *Central Composite Design, Face Centered* ( $\alpha = 1$ ), tendo triplicata no ponto central e 6 pontos axiais (Tabela S6.1 e S6.2).

**Tabela 0.1.** Delineamento experimental.

Fator	Nível		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	270	320	370
Tempo (min)	30	75	120
Catalisador (% w.w <sup>-1</sup> )	0	10	20

**Tabela S0.2.** Condições operacionais das reações realizadas.

Batelada	Condição experimental		
	Temperatura	Tempo	Catalisador
1	270	30	0
2	270	120	0
3	270	75	10

Batelada	Condição experimental		
	Temperatura	Tempo	Catalisador
4	270	30	20
5	270	120	20
6	320	75	0
7	320	30	10
8	320	75	10
9	320	75	10
10	320	75	10
12	320	120	10
12	320	75	20
13	370	120	0
14	370	30	0
15	370	75	10
16	370	30	20
17	370	120	20

Composição do resíduo sólido da LHT, em termos de CHN (Tabela S6.3).

**Tabela S0.3.** Composição elementar (CHN) do resíduo sólido gerado.

Batelada	C (%)	H (%)	N (%)
1	27,07	4,51	2,04
2	24,89	3,88	2,12
3	23,71	3,71	1,99
4	19,95	3,05	1,64
5	21,34	3,18	1,93
6	15,84	2,67	1,85
7	15,22	2,56	1,69
8	17,71	2,74	1,82
9	14,23	2,78	1,67
10	11,73	2,10	1,41
11	16,72	2,68	1,90
12	20,63	3,21	1,94
13	22,99	3,08	1,71
14	19,05	3,12	2,17
15	14,28	2,07	1,44
16	13,21	1,80	1,34
17	16,35	1,76	1,49

Nota: As condições operacionais de cada batelada estão descritas a seguir. 1 – 270 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – 270 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – 270 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4

– 270 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – 270 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 – 320 °C, 75 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 7 – 320 °C, 30 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 9 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10 – 320 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11 – 320 °C, 120 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 12 – 320 °C, 75 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 13 – 370 °C, 30 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 14 – 370 °C, 120 min, 0 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 15 – 370 °C, 75 min, 10 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 16 – 370 °C, 30 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17 – 370 °C, 120 min, 20 % NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## ANEXO – ARTIGOS PUBLICADOS

Journal of Environmental Management 360 (2024) 121164



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jenvman](http://www.elsevier.com/locate/jenvman)

Research article

## Wastewater-grown microalgae biomass as a source of sustainable aviation fuel: Life cycle assessment comparing hydrothermal routes

Bianca Barros Marangon<sup>a,\*</sup>, Jackeline de Siqueira Castro<sup>a</sup>, Paula Peixoto Assemany<sup>b</sup>,  
Nádia Almeida Machado<sup>a</sup>, Maria Lúcia Calijuri<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Civil Engineering, Federal University of Viçosa (Universidade Federal de Viçosa/UFV), Av. Peter Henry Rolfs, S/n, Campus Universitário, Viçosa, Minas Gerais, 36570-900, Brazil

<sup>b</sup> Federal University of Lavras (Universidade Federal de Lavras/UFLA), Post-Graduate Program in Environmental Engineering, Department of Environmental Engineering, Campus Universitário, 37200-900, Lavras, MG, Brazil



## ARTICLE INFO

## Keywords:

SAF  
Bio-jet fuel  
Biokerosene  
Syngas  
Bio-oil

## ABSTRACT

The present paper compared, through life cycle assessment (LCA), the production of aviation biofuel from two hydrothermal routes of microalgae cultivated in wastewater. Hydrothermal liquefaction (HTL) and gasification followed by Fischer-Tropsch synthesis (G + FT) were compared. Both routes included biomass production, hydrotreatment for biofuel upgrading, and product fractionation. Secondary data obtained from the literature were used for the cradle-to-gate LCA. G + FT had a higher impact than HTL in the 18 impact categories assessed, with human carcinogenic toxicity exerting the most harmful pressure on the environment. The catalysts were the inputs that caused the most adverse emissions. The solvent used for bio-oil separation also stood out in terms of impacts. In HTL, emissions for global warming were  $-51.6$  g CO<sub>2</sub> eq/MJ, while in G + FT, they were 250 g CO<sub>2</sub> eq/MJ. At the Endpoint level, HTL resulted in benefits to human health and ecosystems, while G + FT caused environmental damage in these two categories, as well as in the resources category. In the improvement scenarios, besides considering solid, aqueous, and gaseous products as co-products rather than just as waste/emissions, a 20% reduction in catalyst consumption and 90% recovery were applied. Thus, in HTL, 39.47 kg CO<sub>2</sub> eq was avoided, compared to 35.44 kg CO<sub>2</sub> eq in the base scenario. In G + FT, emissions decreased from 147.55 kg CO<sub>2</sub> eq to the capture of 8.60 kg CO<sub>2</sub> eq.

## 1. Introduction

The aviation sector emitted 914 million tons of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in 2019, representing 2.1% of global human emissions (43 billion tons of CO<sub>2</sub>) (ATAG, 2021). However, this sector aims to achieve net-zero carbon emissions by 2050 through decarbonization strategies, including increased use of sustainable aviation fuels (SAFs) and a transition away from fossil fuels. However, while aviation aims to reduce its CO<sub>2</sub> emissions, a 13% increase in fuel consumption is expected to meet air transportation demands. Thus, the aviation industry faces the challenge of estimating that approximately 445 Mt of SAFs may be needed annually by 2050 to meet the net-zero goal (ATAG, 2021).

The American Society for Testing Materials (ASTM International), responsible for standardizing and certifying SAF, has approved the following biomass conversion technologies: Fischer-Tropsch,

hydroprocessing of esters and fatty acids, sugars-to-hydrocarbons; alcohol-to-jet; catalytic hydrothermolysis, and hydroprocessed hydrocarbons. In addition to certified routes, ASTM also recognizes biomass sources such as wood, energy crops, algae, oils (vegetable, used, and algae), waste gases, forest and agricultural residues (straw, grasses, crop residues), urban solid waste, and animal fat residues (ASTM, 2023). Among biomass options, macro and microalgae stand out, although this feedstock has not yet been used commercially (ATAG, 2021).

Microalgae are considered a source for third-generation biofuel production (Biswal et al., 2023a), such as aviation biofuel, also called aviation bio-kerosene or simply bio-kerosene. They stand out due to the possibility of cultivating large quantities with a limited carbon footprint (ATAG, 2021). Furthermore, unlike biofuel derived from cultivated grains, they do not compete for arable land and do not affect the global food supply (Biswal et al., 2023b). Additionally, microalgae can be

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [bianca.marangon@ufv.br](mailto:bianca.marangon@ufv.br) (B.B. Marangon), [jackeline.castro@ufv.br](mailto:jackeline.castro@ufv.br) (J.S. Castro), [paula.assemany@ufv.br](mailto:paula.assemany@ufv.br) (P.P. Assemany), [nadia.machado@ufv.br](mailto:nadia.machado@ufv.br) (N.A. Machado), [calijuri@ufv.br](mailto:calijuri@ufv.br) (M.L. Calijuri).

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.121164>

Received 28 February 2024; Received in revised form 26 April 2024; Accepted 10 May 2024

Available online 19 May 2024

0301-4797/© 2024 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Management

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jenvman](http://www.elsevier.com/locate/jenvman)

Research article

## Aviation fuel based on wastewater-grown microalgae: Challenges and opportunities of hydrothermal liquefaction and hydrotreatment

Bianca Barros Marangon<sup>\*</sup>, Jackeline de Siqueira Castro, Maria Lúcia Calijuri

Department of Civil Engineering, Federal University of Viçosa (Universidade Federal de Viçosa/UFV), Av. Peter Henry Rolfs, S/n, Campus Universitário, Viçosa, Minas Gerais, 36570-900, Brazil

## ARTICLE INFO

Handling Editor: Jason Michael Evans

## Keywords:

Resource recovery  
Sustainable aviation fuel  
Biokerosene  
Bio-jet fuel  
Sustainable development goals

## ABSTRACT

The current technical issues related to the conversion of algal biomass into aviation biofuel through hydrothermal liquefaction (HTL) and the upgrading of bio-oil through hydrotreatment have been reviewed and consolidated. HTL is a promising route for converting microalgae into sustainable aviation fuel (SAF). However, HTL must be followed by the hydrotreatment of bio-oil to ensure that its composition and properties are compatible with SAF standards. The fact that microalgae offer the possibility of recovering wastewater treatment resources not only makes them more attractive but also serves as an incentive for wastewater treatment, especially in countries where this service has not been universalized. The combination of SAF and wastewater treatment aligns with the Sustainable Development Goals of the United Nations, representing an advantageous opportunity for both aviation and sanitation. In this context, the utilization of HTL by-products in the concept of a biorefinery is essential for the sustainability of aviation biofuel production through this route. Another important aspect is the recovery and reuse of catalysts, which are generally heterogeneous, allowing for recycling. Additionally, discussions have focused on biomass pretreatment methods, the use of solvents and catalysts in HTL and hydrotreatment reactions, and the operational parameters of both processes. All these issues present opportunities to enhance the quantity and quality of bio-oil and aviation biofuel.

## 1. Introduction

The aviation sector aims to achieve net-zero carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions by mid-century. This sector is responsible for approximately 2% of global CO<sub>2</sub> emissions. Every day, around 12.5 million passengers are transported on 128,000 flights, contributing to a movement of \$18 billion in global trade (ATAG, 2021). To meet the goals for reducing CO<sub>2</sub> emissions, strategies for carbon offsetting and adopting sustainable aviation fuel (SAF) need to be implemented (ATAG, 2021; Sacchi et al., 2023; Tiwari et al., 2023).

An opportunity to contribute to the aviation sector's goal, while also promoting the recovery of resources from wastewater treatment, involves the use of technologies related to microalgae (Hussain et al., 2021; Mendonça et al., 2021; Prussi et al., 2021). Microalgae remove contaminants from wastewater, capture atmospheric CO<sub>2</sub>, thrive in diverse environmental conditions, and have low energy demands (Abdelfattah et al., 2023). Through thermochemical and biochemical pathways, they can be converted into 3rd-generation biofuels such as biodiesel, bioethanol, biomethane, biohydrogen, and bio-jet fuel

(Abdelfattah et al., 2023; Almomani et al., 2023; Marangon et al., 2023).

Aviation biofuels, known as bio-jet fuel or synthetic paraffinic kerosene (SPK), follow certification standards set by the American Society for Testing and Materials - ASTM International (ASTM, 2023). Within the microalgae context, the most utilized technology for producing low-carbon fuels, such as aviation biofuel, is oil-to-jet, while sugar-to-jet and gas-to-jet conversions are still in their early stages (Lim et al., 2021).

In the oil-to-jet technology, microalgae oil is converted into hydrocarbons with carbon chain lengths ranging from 8 to 16. Microalgae oil can be obtained through lipid extraction, hydrothermal liquefaction (HTL), and fast pyrolysis (Lahijani et al., 2022). When microalgae grow in a pure medium with nutrient control and species selection, biomass with a lipid content exceeding 60% can be achieved (Morales et al., 2021). However, the lipid content of wastewater-grown microalgae can range from 2.5 to 34% (Assemany et al., 2018; Castro et al., 2021; Couto et al., 2018; Ferreira et al., 2020), hindering the lipid extraction route. In both thermochemical routes, HTL and pyrolysis, the entire biomass (including proteins, lipids, and carbohydrates) is converted into oil, not just lipids (Chen and Quinn, 2021; Choudhary et al., 2020). The

<sup>\*</sup> Corresponding author.

E-mail addresses: [bianca.marangon@ufv.br](mailto:bianca.marangon@ufv.br) (B.B. Marangon), [jackeline.castro@ufv.br](mailto:jackeline.castro@ufv.br) (J.S. Castro), [calijuri@ufv.br](mailto:calijuri@ufv.br) (M.L. Calijuri).

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120418>

Received 6 December 2023; Received in revised form 1 February 2024; Accepted 15 February 2024

0301-4797/© 2024 Elsevier Ltd. All rights reserved.